

铅(Ⅱ)离子印迹复合膜的制备及其性能研究*

郑细鸣^{1**} 范荣玉¹ 徐志康²

(¹绿色化工技术福建省高等学校重点实验室 武夷学院环境与建筑工程系 武夷山 354300)

(²高分子合成与功能构造教育部重点实验室 浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 以聚丙烯微孔膜(MPPM)为支撑,采用共价表面修饰和离子印迹技术,制备了 Pb(Ⅱ)离子印迹复合膜.首先通过紫外光引发丙烯酸接枝聚合,在 MPPM 表面引入羧基;然后基于羧基和氨基的反应,将壳聚糖共价接枝到 MPPM 表面;再以 Pb(Ⅱ)为模板离子、环氧氯丙烷为交联剂,通过配位键作用形成离子印迹位点.制备过程通过 ATR-FTIR 和 XPS 分析得到了证实.利用扫描电子显微镜(SEM)-能量色散 X 射线光谱仪(EDX)对膜表面及截面的形貌及元素分布进行了分析.静态水接触角和纯水通量实验结果显示,印迹复合膜具有良好的表面亲水性和渗透性,在离子印迹聚合物接枝率为 174.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时,水通量高达 $2659 \pm 58 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$.印迹复合膜对 Pb(Ⅱ)离子的吸附亲和性和渗透选择性分别通过平衡结合实验和竞争渗透实验进行评价.与非印迹复合膜相比,印迹复合膜对 Pb(Ⅱ)离子展现出更强的吸附亲和性,更快的吸附速率及更好的渗透选择性,以 Cu(Ⅱ)和 Zn(Ⅱ)作为竞争离子,其渗透选择性因子分别为 3.43 和 3.93.

关键词 离子印迹,聚丙烯微孔膜,壳聚糖,选择性分离, Pb(Ⅱ)

铅是一种对人体有严重危害的重金属,对神经系统、肾脏、造血系统等会产生明显的损害.铅离子不可生物降解,容易在环境或生物链中富集和扩大.因此,发展微量铅离子的选择性分离与检测方法一直受到人们的广泛关注^[1-4].采用高分子膜进行重金属离子的分离,具有效率高、无相变、节能环保、设备简单、操作简便等优点^[5-7].但高分子膜对结构相似、体积相近的金属离子的分离缺乏选择性^[8].虽然在高分子膜表面负载液膜或键接能与重金属离子产生络合作用的功能基团,均可赋予膜对特定金属离子的选择性^[9-11].但支撑液膜的稳定性不高,表面功能化修饰膜的选择性效果不太理想.

通过分子印迹技术制得的分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymers, MIPs)内部分布有大量模板分子的印迹孔穴,这些孔穴与模板分子在尺寸大小、空间结构、结合位点分布等方面高度匹配,因而对模板分子具有特异的识别能力^[12-14].以金属离子为模板的离子印迹聚合物(ion-imprinted polymers, IIPs)类似于 MIPs,其印迹孔穴能高效识别金属离子^[15-17].目前 IIPs 已在过渡金属离子^[18]、有毒金属离子^[19]、稀土金属

离子^[20]和重金属离子^[21]的选择性分离领域得到了广泛的应用研究.近年来一些学者及研究单位将离子印迹技术与膜技术相结合,试图开发出稳定性好、选择性高的分离膜,但制得的膜普遍存在吸附量小、渗透性能差等缺点.

多孔膜具有孔隙率高、比表面积大及通透性好等优点,因此利用印迹技术对多孔膜进行修饰,可在多孔膜表面引入识别位点,在保留多孔膜优点的基础上,赋予其对金属离子高选择性分离的能力.多孔膜表面印迹可采用 2 种方式:一是将印迹聚合物通过物理作用负载在膜的表面^[22-25];二是将印迹聚合物通过共价方式键合在膜的表面^[26-29].第一种方式虽然简单,但膜表面印迹聚合物分布不均匀,膜孔易被堵塞,且印迹层再生时易于脱落;第二种方式可获得分布均匀、稳定性高的印迹层.虽然在多孔膜表面共价接枝 IIPs 已有一些报道,但在多孔膜表面共价接枝 IIPs 并用于重金属离子的选择性分离却鲜见文献报道.

本文建立了一种离子印迹复合膜的制备方法,成功地在化学惰性多孔膜表面共价接枝 Pb(Ⅱ)离子印迹聚合物,赋予膜对 Pb(Ⅱ)离子选择性分离的能力.聚丙烯微孔膜(microporous

* 2011-09-05 收稿,2011-11-11 修稿;福建省自然科学基金(基金号 2009J01037)和福建省教育厅科技计划项目(基金号 JK2009050, JA11261)资助;** 通讯联系人, E-mail: zxm70@tom.com
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11284

polypropylene membrane, MPPM) 由于具有强的力学性能、良好的化学稳定性、低廉的价格等特点, 已在众多领域得到应用^[30]. 壳聚糖是一种天然螯合剂, 无毒、可生物降解、环境友好, 且分子链中含有大量能与重金属离子产生络合作用的羟基和氨基, 因而被广泛用于水中 Pb(II) 离子的吸附分离研究^[31, 32]. 本研究选用壳聚糖作为功能单体, 在 MPPM 表面共价接枝对 Pb(II) 离子具有特异识别性能的 IIPs. MPPM 是一种化学惰性膜, 表面没有可发生化学反应的活性基团, 本文通过丙烯酸接枝聚合、壳聚糖共价接枝、离子印迹过程, 成功地制得 MPPM 支撑-Pb(II) 离子印迹复合膜, 并考察了复合膜对 Pb(II) 离子的结合与渗透选择性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

MPPM 由德国 Membrana 公司生产, 平均孔径 0.2 μm , 孔隙率约 75%; 壳聚糖 (chitosan, CTS) 购于山东奥康生物科技有限公司; 1-(3-(2-甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐 (EDC · HCl)、N-羟基琥珀酰亚胺 (NHS) 购自上海共价化学科技有限公司; 丙烯酸 (acrylic acid, AA) 为上海凌峰化学试剂有限公司产品, 使用前减压蒸馏提纯; 二苯甲酮 (BP), 上海双香助剂厂生产; 环氧氯丙烷 (epichlorohydrin, ECH)、正庚烷购自上海化学试剂总厂; 冰醋酸、无水乙醇、盐酸、磷酸氢二钠、氢氧化钠、浓硫酸、丙酮、硝酸铅、七水合硫酸锌、无水硫酸铜购自国药集团化学试剂有限公司; 以上试剂均为分析纯.

PHI-5000C ESCA X-射线光电子能谱, 美国 Perkin Elmer 公司; Nexus 470 型衰减全反射红外光谱, 美国 Thermo Nicolet 公司; CTS-200 型接触角测定仪, 宁波迅高智能科技有限公司; AA-6300 型火焰原子吸收分光光度仪, 日本岛津公司; 场发射扫描电子显微镜 SIRION-100, 荷兰 FEI 公司; 紫外光接枝聚合装置 (功率 500 W, 主要工作波长 365 nm), 实验室自制.

1.2 Pb(II) 离子印迹复合膜的制备

按文献[33]方法在 MPPM 表面进行 AA 光引发接枝聚合. 具体过程是将经过丙酮清洗的 MPPM 在 25 mmol/L BP/正庚烷溶液中浸泡 60 min, 取出自然晾干, 使 BP 包埋到 MPPM 内. 用丙酮浸润 3~4 s 后, 将膜迅速用两张滤纸夹覆, 并

置于培养皿中, 注入约 2 mL 0.5 vol% ~4.0 vol% AA 溶液, 紫外光照射 15 min 后将膜取出, 用去离子水反复洗涤, 烘干后置于干燥器中备用. 制得的膜 (MPPM-g-PAA) 表面聚丙烯酸的接枝率 (G_{AA} , $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) 按方程式 (1) 进行计算:

$$G_{\text{AA}} = \frac{W_1 - W_0}{A_m} \quad (1)$$

式中, W_0 和 W_1 分别 MPPM 和 MPPM-g-PAA 的质量 (μg); A_m 为 MPPM 的面积 (cm^2).

将 MPPM-g-PAA 浸入 5 mg/mL EDC/NHS (EDC 与 NHS 的摩尔比为 1:1) 的柠檬酸缓冲溶液 (pH = 5.6) 中, 25℃ 下振荡反应 90 min. 取出后用柠檬酸缓冲溶液冲洗 4 次, 再浸入浓度为 15 mg/L 的 CTS 溶液中, 30℃ 下振荡反应 12 h. 反应后用去离子水反复清洗除去残留的 CTS, 40℃ 下真空干燥至恒重, 制得表面壳聚糖修饰的 MPPM (MPPM-g-CTS).

Pb(II) 离子印迹过程是将 MPPM-g-CTS 放入 10 mL 浓度为 250 mg/L 的 Pb(II) 离子溶液 (pH = 6.0) 中, 恒温振荡 24 h, 使络合吸附平衡, 然后用去离子水反复冲洗, 直至洗涤液中检测不到 Pb(II) 离子. 再将已经络合吸附 Pb(II) 离子的 MPPM-g-CTS 浸入到浓度为 4.0 vol% 的 ECH 乙醇溶液中, 室温下振荡反应 90 min, 然后将溶液 pH 值调至 9.0, 继续振荡反应 1 h. 反应结束后, 将膜用 1 mol/L HCl 反复洗涤, 除去模板 Pb(II) 离子. 最后用大量去离子水清洗, 以除去残留的盐酸, 40℃ 下真空干燥至恒重. 制得的 MPPM 支撑-Pb(II) 离子印迹复合膜 (MPPM-g-IIPs), 膜表面 IIPs 的接枝率 (G_{IIPs} , $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) 按方程式 (2) 进行计算:

$$G_{\text{IIPs}} = \frac{W_2 - W_1}{A_m} \quad (2)$$

式中, W_1 和 W_2 分别 MPPM-g-PAA 和 MPPM-g-IIPs 的质量 (μg); A_m 为 MPPM 的面积 (cm^2).

非印迹膜 (MPPM-g-NIPs) 的制备, 除了未将 MPPM-g-CTS 放入 Pb(II) 离子溶液中进行络合吸附外, 其余步骤与 MPPM-g-IIPs 的制备相同.

1.3 膜的表征

采用 ATR-FTIR 分析印迹复合膜制备过程中膜表面基团的变化, 扫描电子显微镜 (SEM)-能量色散 X 射线光谱仪 (EDX) 分析膜表面及截面的形态及元素分布, XPS 分析样品表面组成及各元素的相对含量, 座滴法测量膜表面的水接触角.

1.4 膜纯水通量的测定

将膜装入 Millipore 不锈钢过滤器中,在 0.5 MPa,25℃ 下用超纯水预压 30 min,然后降压至 0.1 MPa 继续运行,并监测水通量,待其稳定后,即得纯水通量 J_w (L/(m²·h))。

1.5 平衡结合实验

移取 10 mL 一定浓度 (50 ~ 500 mg/L) 的 Pb(Ⅱ) 离子溶液,置于具塞锥形瓶中,调节溶液的 pH 值 (3.0 ~ 8.0),加入 MPPM-g-IIPs (或 MPPM-g-NIPs),30℃ 下恒温振荡吸附,间隔一定时间取出溶液,采用原子吸收分光光度计测定溶液中 Pb(Ⅱ) 离子的浓度。膜对 Pb(Ⅱ) 离子的吸附量 Q (μg/cm²) 按公式 (3) 进行计算:

$$Q = \frac{V(c_0 - c_1) \times 1000}{A_m} \quad (3)$$

式中, c_0 和 c_1 分别为吸附前后溶液中 Pb(Ⅱ) 离子的浓度 (mg/L); V 为溶液的体积 (L); A_m 为 MPPM 的面积 (cm²)。

1.6 渗透选择性实验

自制 2 个完全相同的 100 mL 连通的玻璃池 (供给池和接受池),将 MPPM-g-IIPs (或 MPPM-g-NIPs) 固定于两个玻璃池中间,组成 H 型渗透装置,膜透过横截面直径为 2.5 cm。供给池中加入 50.0 mL Pb(Ⅱ) 与 Cu(Ⅱ) (或 Zn(Ⅱ)) 混合离子溶液 (浓度均为 1.0 mmol/L),接受池中加入 50.0 mL 去离子水,调节两池溶液的 pH 值为 7.0。在电磁搅拌下透过一定时间后取样,用原子吸收分光光度计测定接受池中各种离子的浓度,计算各种离子的透过量。

2 结果与讨论

2.1 MPPM 支撑-Pb(Ⅱ) 离子印迹复合膜的制备

MPPM 支撑-Pb(Ⅱ) 离子印迹复合膜的制备机理如图 1 所示。由于正庚烷能够轻微溶胀聚丙烯, MPPM 在光敏剂二苯甲酮 (BP)/正庚烷溶液中浸泡后, BP 分子能够渗透到 MPPM 的分子链间而被包埋固定下来。在紫外光的照射下, MPPM 上氢被包埋的 BP 夺取而生成自由基,进而引发 AA 在 MPPM 上的接枝聚合,使化学惰性的 MPPM 表面带上化学活性较强的羧基;膜表面的羧基在 EDC 和 NHS 的作用下,转化为能与氨基反应的酯,该酯与 CTS 中的氨基反应,使 CTS 以酰胺键的形式键合到 MPPM 表面,形成表面被 CTS 修饰

的 MPPM; MPPM 表面上的 CTS 在水中溶胀后,通过分子链上的氨基和羟基与 Pb(Ⅱ) 离子的络合作用^[31],使铅离子有规律地分布在膜表面的 CTS 中;加入交联剂 ECH,环氧基首先与 CTS 分子链上的氨基发生开环加成反应,在碱性条件下,氯原子与另一条 CTS 链上的氨基通过脱 HCl 而发生交联反应^[34],从而在 Pb(Ⅱ) 离子周围形成交联的聚合物;用 HCl 洗脱除去 Pb(Ⅱ) 离子后,便在聚合物中留下了与 Pb(Ⅱ) 离子在尺寸大小、空间结构、结合位点分布相互匹配的孔穴,从而获得 Pb(Ⅱ) 离子印迹复合膜。

MPPM 表面强的疏水性及缺乏功能基团,使其难于和 CTS 发生共价接枝反应。聚丙烯酸接枝后,不但能增强膜的表面亲水性,而且还能在膜表面引入能和 CTS 链上氨基发生反应的活性羧基。图 2 显示了聚丙烯酸接枝率 (G_{AA}) 与 G_{IIPs} 的关系。可见, G_{IIPs} 随着 MPPM 表面聚丙烯酸的引入明显增大,且随 G_{AA} 的增大而增大。这是因为随 G_{AA} 的增大, MPPM 表面活性羧基含量显著提高,进而促进更多的 CTS 接枝到膜的表面;当 G_{AA} 达到 448.6 μg/cm² 时, G_{IIPs} 可达到 357.7 μg/cm²。但继续增大 G_{AA} , G_{IIPs} 增大幅度明显减缓。

2.2 膜表面的化学组成与形态

采用 ATR-FTIR 对 MPPM-g-IIPs 制备过程中膜表面基团的变化进行了分析,结果如图 3 所示。MPPM-g-PAA 在 1720 cm⁻¹ 处出现了 C=O 伸缩振动吸收峰。CTS 修饰后,在 1641 cm⁻¹ 出现了伯胺弯曲振动吸收峰, 1558 cm⁻¹ 处出现酰胺 II 带的吸收峰,且由于酰胺键的形成, 1720 cm⁻¹ 处 C=O 的伸缩振动吸收峰明显减弱,并向低波数发生偏移至 1714 cm⁻¹ 位置, 3354 cm⁻¹ 处宽且强的吸收峰归属于 CTS 分子链中 N—H 和 O—H 的伸缩振动吸收峰^[35]。以上事实说明, CTS 通过分子链上的氨基与 MPPM-g-PAA 表面上的羧基反应而接枝到 MPPM 表面。加入 ECH 后, 1641 cm⁻¹ 伯胺弯曲振动吸收峰和 3354 cm⁻¹ 处 N—H 伸缩振动吸收峰减弱,这是因为 CTS 分子链上伯氨基中的氢原子部分被环氧氯丙烷的亚甲基所取代,证实了在碱性条件下, CTS 与 ECH 通过环氧键的开环和脱 HCl 发生交联反应。

为了进一步证实印迹过程中膜表面化学成分的变化,对其进行了 XPS 分析,结果见图 4。可以看到, MPPM 的谱图上仅在 284 eV 处出现 C1s 的发射峰。丙烯酸接枝聚合后,在 537 eV 处增加了

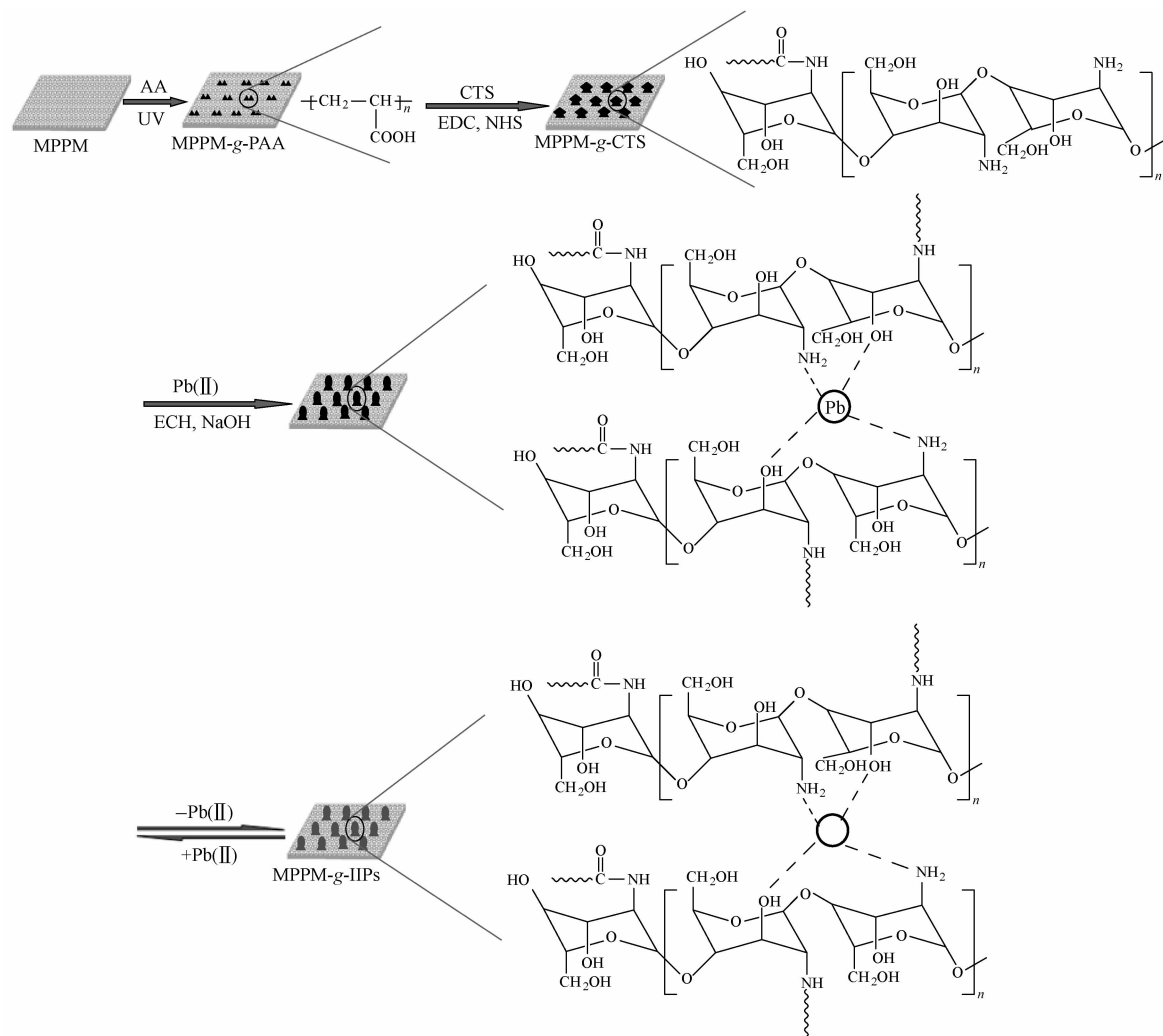


Fig. 1 Schematic representation of preparation and imprinting mechanism of the MPPM-g-IIPs

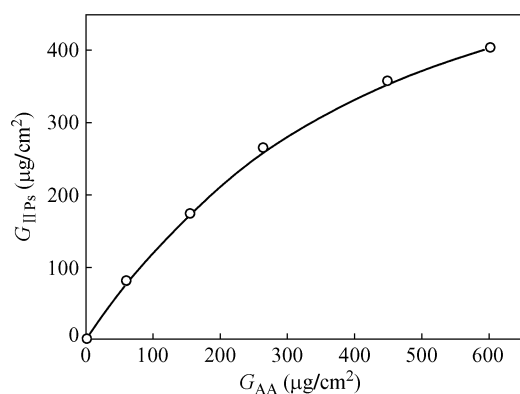


Fig. 2 Effects of G_{AA} on the grafting rate of IIPs

归属于 O1s 的发射峰;离子印迹聚合物接枝后,在 404 eV 处增加了归属于 N1s 的发射峰,说明膜表面覆盖了含氮的印迹层,且随着离子印迹聚合物接枝率的提高,N1s 发射峰的强度增大,N 元素的含量也相应提高,在接枝率从 $81.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 增

大到 $357.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时,N 元素含量从为 1.02% 提高到 2.43% .

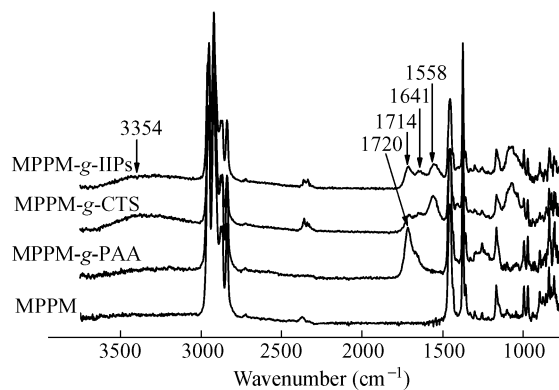


Fig. 3 ATR-FTIR spectra of the MPPM, MPPM-g-PAA, MPPM-g-CTS and MPPM-g-IIPs

采用 SEM 考察印迹前后膜表面形貌变化(图 5). 如图所示,MPPM 表面分布着大量的微孔,经

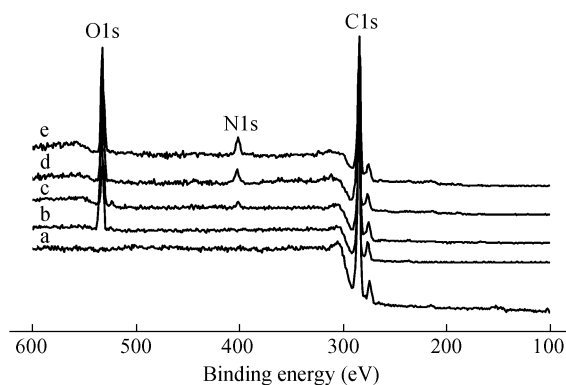


Fig. 4 XPS spectra of the membranes: (a) MPPM, (b) MPPM-g-PAA, (c) ~ (e) MPPM-g-IIPs with G_{IIPs} of 81.3, 174.4, 357.7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

过离子印迹聚合物接枝后,膜表面微孔减少,孔隙率降低,且接枝率越大,膜表面微孔减少越明显.图6为膜的截面扫描电镜图.从图可以看出,印迹复合膜内部拥有海绵状孔结构,与膜的内层相比,表层微孔较少,但仍具有丰富的孔结构,说明接枝反应发生在聚丙烯微孔膜的外表面及内部孔表面上,且印迹层较薄.

为了考察复合膜中印迹聚合物的分布情况,我们对印迹复合膜的表面和断面进行了EDX分析,并重点分析了N元素的分布.如前所述,印迹聚合物中含有N元素,而未接枝印迹聚合物的膜中不含有N元素,所以N元素的分布可以代表印迹聚合物在膜中的分布.图7中亮点分布的位

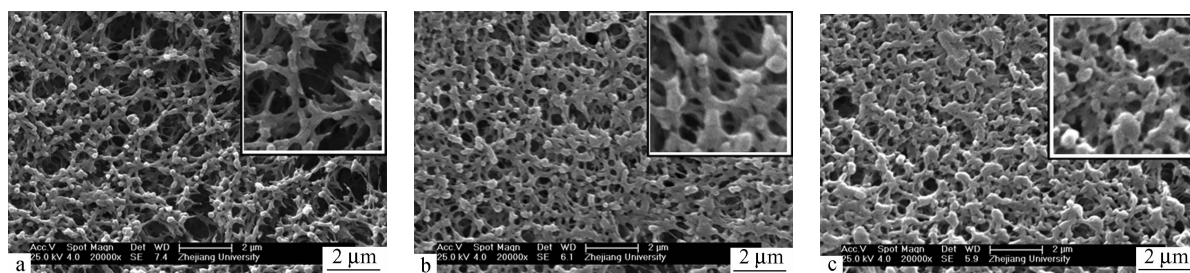


Fig. 5 SEM images of the membranes: (a) MPPM, (b) MPPM-g-IIPs ($81.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) and (c) MPPM-g-IIPs ($357.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)

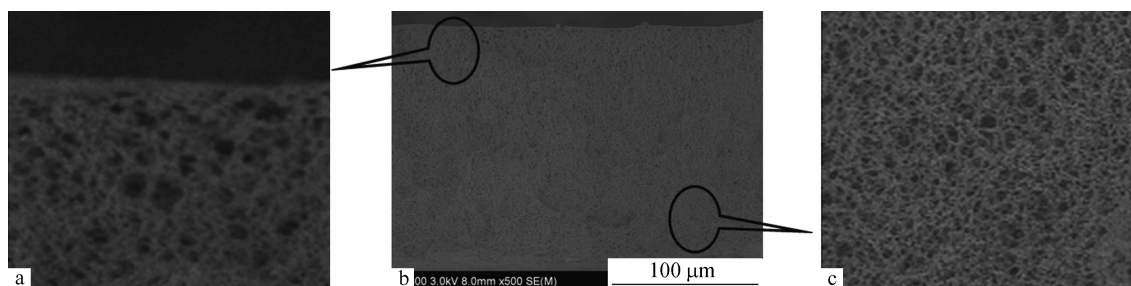


Fig. 6 Cross-sectional SEM images of (a) magnification of the upper part of (b); (b) the MPPM-g-IIPs ($174.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) and (c) magnification of the lower part of (b)

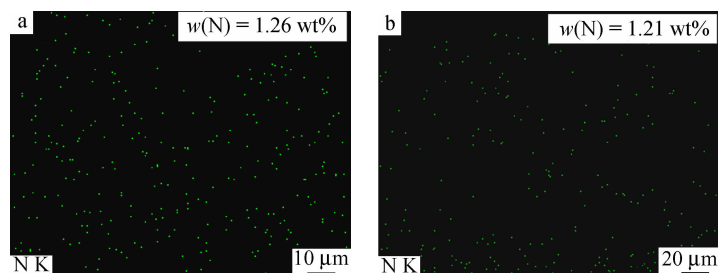


Fig. 7 EDX mapping images of nitrogen distribution of the surface (a) and cross-section (b) of the MPPM-g-IIPs ($174.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)

置和密度对应于复合膜表面和断面内N元素分布的位置和浓度,可以看出,N元素在膜的表面和断面内分布都较均匀,这说明印迹聚合物在复

合膜中的分布是比较均匀的.

2.3 膜的表面亲水性和渗透性能

通过水接触角表征膜表面的亲水性.图8显

示了膜表面的静态水接触角随 IIPs 接枝率的变化. 可见, MPPM 表面接枝 IIPs 后, 静态水接触角明显减小, 表明膜的表面亲水性明显得到改善, 这对水中金属离子与膜表面印迹位点的结合非常有利. 此外, 随着 IIPs 接枝率的增大, 印迹复合膜表面静态水接触角逐渐减小, 表明膜的亲水性逐渐增强.

进一步对 IIPs 接枝前后膜的水通量进行测定, 以考察膜的渗透性能. 如图 8 所示, 未修饰 MPPM 的水通量为 $(1030 \pm 41) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; 接枝 IIPs 后, 膜的水通量明显增大, 且随着接枝率的提高而迅速增大, 在接枝率为 $174.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时达到最大值 $(2659 \pm 58) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 为接枝前的 2.6 倍, 但继续增大接枝率, 反而引起水通量的下降. 在渗透过程中, 膜水通量的大小主要由两个因素决定, 即膜孔的孔径以及膜表面的亲水性^[36]. 膜孔减小, 水通量减小; 亲水性增强, 水通量增大. 随着接枝率的提高, 膜孔减小, 亲水性增强. 在接枝率较低时, 膜表面亲水性增强对水通量的影响超过膜孔减小的影响, 因此水通量增大; 但当接枝率增大到一定程度后, 膜亲水性导致的水通量增大不足以弥补膜孔减小的影响, 致使水通量减小.

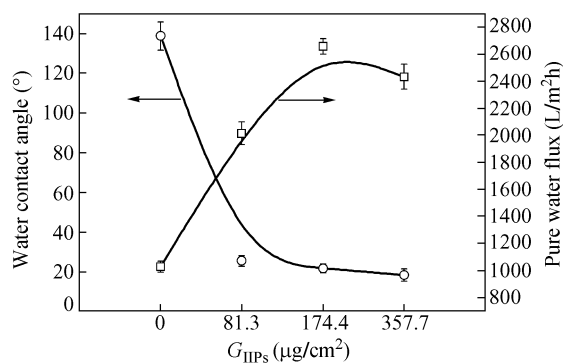


Fig. 8 Water contact angles and pure water fluxes of the MPPM-g-IIPs with different G_{IIPs}

2.4 膜对 Pb(II) 离子的吸附行为

图 9 显示印迹复合膜和非印迹复合膜对 Pb(II) 的吸附等温线. 从图可知, 2 种膜对 Pb(II) 的吸附量均随着 Pb(II) 浓度的增大而增加, 并逐渐趋于饱和, 属于 Langmuir 型单分子层化学吸附, 吸附作用力来源于 CTS 分子上氨基和羟基与 Pb(II) 的螯合作用^[31, 32]; 印迹复合膜对 Pb(II) 的吸附量明显比非印迹复合膜大, 这是由于印迹复合膜表面的聚合物层中拥有大量的与 Pb(II) 离子在尺寸大小、空间结构、结合位点分布相互匹

配的孔穴, 大大提高了膜对 Pb(II) 离子的亲和性, 故吸附量大幅提高; 印迹复合膜对 Pb(II) 的吸附量随着膜表面 IIPs 接枝率的增大而增加, 但接枝率超过 $357.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 后, 膜表面孔隙率明显减小, 导致膜对 Pb(II) 的吸附量减少.

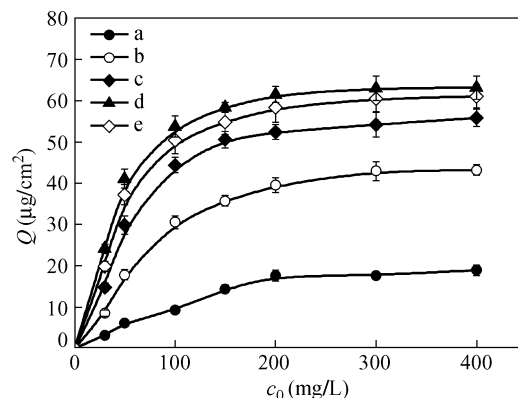


Fig. 9 Binding isotherms of the membranes towards Pb(II): (a) MPPM-g-NIPs, (b) ~ (e) MPPM-g-IIPs with G_{IIPs} of 81.3, 174.4, 357.7, 413.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

图 10 为印迹复合膜和非印迹复合膜对 Pb(II) 离子的吸附动力学曲线. 随着吸附时间的延长, 吸附速率逐渐减慢; 印迹复合膜对 Pb(II) 的吸附速率较快, 180 min 就基本达到吸附平衡, 而非印迹复合膜在 240 min 才基本达到吸附平衡, 说明印迹孔穴的存在有利于 Pb(II) 离子与功能基团的螯合, 同时也说明印迹复合膜表面 Pb(II) 离子印迹孔穴很浅, Pb(II) 离子扩散阻力小, 很容易进入印迹孔穴与结合位点接触.

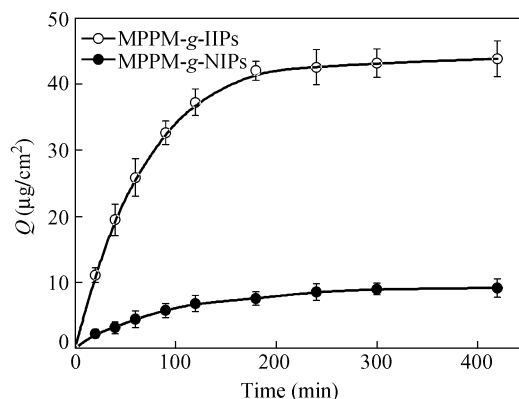


Fig. 10 Binding kinetic curves of the MPPM-g-NIPs and MPPM-g-IIPs ($174.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) towards Pb(II)

图 11 显示了印迹和非印迹复合膜在溶液 pH 3.0 ~ 8.0 范围内对 Pb(II) 离子的吸附量. 在 pH < 7.0 时, 随着 pH 值的增大, 膜对 Pb(II) 离子的

吸附量增大. 当 pH 值从 3.0 增大到 7.0 时, 印迹和非印迹复合膜对 Pb(II) 离子的吸附量分别从 $14.63 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 和 $4.65 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 增大到 $44.51 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 和 $9.19 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, 但进一步增大 pH 值, 吸附量反而减小. 在低 pH 条件下, CTS 分子中的氨基和羟基易发生质子化, 导致其难于和 Pb(II) 离子络合, 因此适当提高溶液 pH 值有利于膜对 Pb(II) 离子的吸附. 但当 $\text{pH} > 7.0$ 后, 溶液中的 Pb(II) 离子易产生 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀, 导致溶液中 Pb(II) 离子浓度降低, 膜对 Pb(II) 离子的吸附量减少, 而且沉淀物还易堵塞膜孔, 影响膜的渗透性能及离子在膜孔内的传质. 因此, 为了获得理想的分离效果, 溶液的 pH 值应控制在 6.0 至 7.0 范围内.

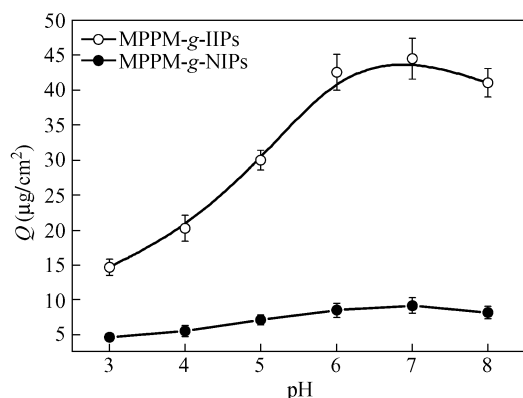


Fig. 11 Effect of pH on binding capacity of the MPPM-g-IIPs and MPPM-g-NIPs ($174.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)

2.5 膜的渗透选择性

为了考察印迹复合膜对 Pb(II) 离子的渗透选择性, 研究选择可与 CTS 形成稳定络合物的 Cu(II) 和 Zn(II) 作为竞争离子^[37, 38], 考察混合液中 Pb(II) 离子在印迹和非印迹复合膜中的渗透选择性情况. 从图 12 可以看出, Pb(II) 离子透过非印迹复合膜的量和速度与 Cu(II) 和 Zn(II) 离子相差不大, 说明非印迹复合膜对 Pb(II) 离子的渗透没有选择性. 但对于印迹复合膜, 在相同的时间内 Pb(II) 透过量 and 渗透速率都明显高于 Cu(II) 和 Zn(II) 离子 (见图 13). 通过比较相应的选择性因子 (见表 1) 可知, 印迹复合膜对 Pb(II) 离子的渗透选择性因子明显大于非印迹复合膜. 渗透时间为 48 h 时, 印迹复合膜对 Pb(II)/Cu(II) 和 Pb(II)/Zn(II) 的选择性因子分别为 3.43 和 3.93, 而非印迹复合膜的选择性因子却只有 0.84 和 1.09, 说明印迹复合膜对 Pb(II) 离子具有良好的渗透选择性. 这是因为印

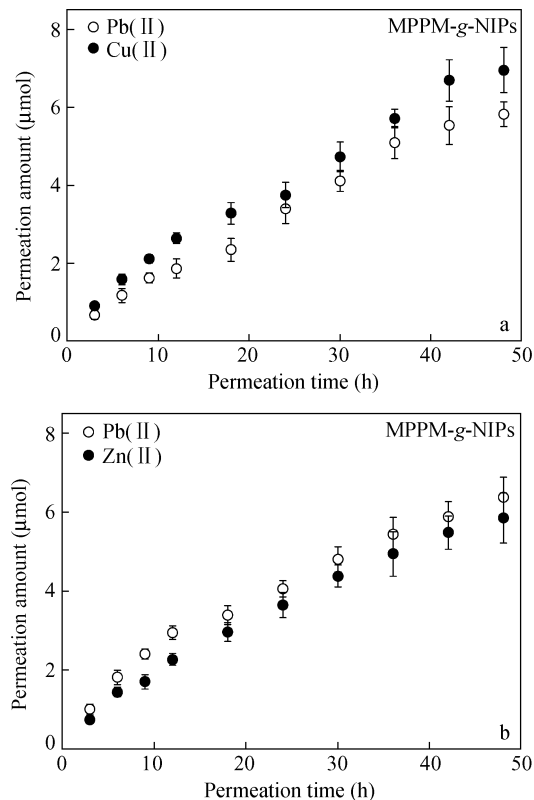


Fig. 12 Time-permeation curves of metal ions through the MPPM-g-NIPs: (a) Pb(II)/Cu(II) and (b) Pb(II)/Zn(II)

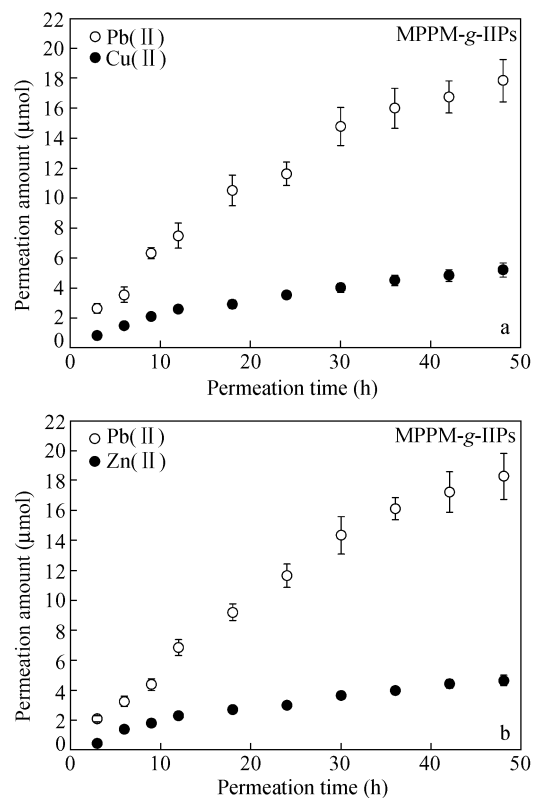


Fig. 13 Time-permeation curves of metal ions through the MPPM-g-IIPs ($174.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$): (a) Pb(II)/Cu(II) and (b) Pb(II)/Zn(II)

迹复合膜中存在与 Pb(II) 离子在尺寸大小、空间结构、结合位点分布相互匹配的孔穴,该孔穴能够优先吸附 Pb(II) 离子,然后通过离解、扩散、再结合、再离解、再扩散的循环过程进行渗透,使得 Pb(II) 离子能以较快的速度通过印迹复合膜. 虽然 Cu(II) 和 Zn(II) 离子与印迹孔穴中的功能基团也能产生络合作用,但这 2 种离子在尺寸大小及结合位点的分布上与印迹孔穴不相互补,使其仅能以较低的渗透速率透过印迹复合膜.

印迹膜的传质机理可分为两类:一类是溶解-扩散机理^[39],即模板分子(离子)与印迹位点相互作用,被牢牢地结合住,而竞争分子(离子)与印迹位点相互作用弱,则顺利透过印迹膜;另一类是 Piletsky 的“门”模型^[40],即在浓度梯度的作用下,

模板分子(离子)与竞争分子(离子)都有向同一方向扩散的可能,模板分子(离子)和印迹位点互相作用,从一个印迹位点移动到另一个印迹位点,最终通过印迹膜,而其它分子(离子)的扩散受到膜孔结构的阻挡.

膜的渗透选择性实验表明,模板离子 Pb(II) 透过印迹复合膜的速度明显高于 Cu(II) 和 Zn(II) 离子,该透过机理符合 Piletsky 的“门”模型. 首先,Pb(II) 离子靠近印迹复合膜表面并被结合位点吸附;然后,Pb(II) 离子离开结合位点并移动到相邻的结合位点;最后,Pb(II) 离子透过印迹层进而通过支撑膜. Cu(II) 和 Zn(II) 离子由于和印迹孔穴不相匹配,在扩散过程中受到膜的阻挡,因此透过印迹复合膜的速度较慢.

Table 1 Flux and separation factor of the MPPM-g-NIPs and MPPM-g-IIPs (174.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

Binary metal ions solutions	Membranes	Flux (nmol/($\text{cm}^2 \text{ h}$))		k	k'
		Pb(II)	X(II)		
Pb(II)/Cu(II)	MPPM-g-IIPs	75.89	22.11	3.43	4.08
	MPPM-g-NIPs	24.74	29.55	0.84	
Pb(II)/Zn(II)	MPPM-g-IIPs	77.76	19.77	3.93	3.61
	MPPM-g-NIPs	27.13	24.87	1.09	

* $k = \text{flux}_{\text{Pb(II)}} / \text{flux}_{\text{X(II)}}$; $k' = k_{\text{MPPM-g-IIPs}} / k_{\text{MPPM-g-NIPs}}$; X(II) = Cu(II) or Zn(II)

3 结论

以 MPPM 为支撑膜、壳聚糖为功能单体、Pb(II) 为模板离子,通过丙烯酸接枝聚合、壳聚糖共价接枝、离子印迹三步反应,已制备了微孔滤膜支撑-Pb(II) 离子印迹复合膜. 该复合膜具有良

好的表面亲水性和渗透性,对 Pb(II) 离子展现出优异的结合性能和渗透选择性. 以 Cu(II) 和 Zn(II) 作为竞争离子时,其渗透选择性因子分别达 3.43 和 3.93,能有效地将 Pb(II) 离子从混合离子中分离出来. 金属离子透过印迹复合膜符合 Piletsky 的“门”模型.

REFERENCES

- Liu Y, Liu Z C, Gao J, Dai J D, Han J, Wang Y, Xie J M, Yan Y S. J Hazard Mater, 2011, 186: 197 ~ 205
- Liu C K, Bai R B, Ly Q S. Water Res, 2008, 42: 1511 ~ 1522
- Luo Qiaofang(罗巧芳), Guan Ying(关英), Zhang Yongjun(张拥军). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (6): 793 ~ 796
- Li C X, Gao J, Pan J M, Zhang Z L, Yan Y S. J Environ Sci, 2009, 21: 1722 ~ 1729
- Zhai Y Y, Liu Y W, Chang X J, Ruan X F, Liu J L. React Funct Polym, 2008, 68: 284 ~ 291
- Bessbousse H, Rhlalou T, Verchère J F, Lebrun L S. J Membr Sci, 2008, 325: 997 ~ 1006
- Cheng Z H, Liu X S, Han M, Ma W. J Hazard Mater, 2010, 182: 408 ~ 415
- Zhang Y Q, Gao X Q, Xiang L, Zhang Y H, Diniz da Costa J C. J Membr Sci, 2010, 346: 318 ~ 326
- Molinari R, Argurio P, Poerio T. Sep Purif Technol, 2009, 70: 166 ~ 172
- Resina M, Macanas J, Fontas C, Palet C, Munoz M. Desalination, 2009, 240: 316 ~ 325
- Bessbousse H, Rhlalou T, Verchère J F, Lebrun L. J Membr Sci, 2008, 325: 997 ~ 1006
- Javanbakhta M, Fard S E, Mohammadi A, Abdouss M, Ganjali M R, Norouzi P, Safaraliev L. Anal Chim Acta, 2008, 612: 65 ~ 74
- Yang Y, Long Y Y, Cao Q, Li K A, Liu F. Anal Chim Acta, 2008, 606: 92 ~ 97
- Bergmann N M, Peppas N A. Prog Polym Sci, 2008, 606: 252 ~ 256
- Birlik E, Ersoz A, Acikalp E, Denizli A, Say R. J Hazard Mater, 2007, 140: 110 ~ 116

- 16 Singh D K, Mishra S. *Appl Surf Sci*, 2010, 256: 7632 ~ 7637
- 17 Hoai N T, Yoo D K, Kim D. *J Hazard Mater*, 2010, 173: 462 ~ 467
- 18 Otero-Romani J, Moreda-Pineiro A, Bermejo-Barrera P, Martin-Esteban A. *Anal Chim Acta*, 2008, 630: 1 ~ 9
- 19 Chouyyok W, Shin Y, Davidson J, Samuels W D, Lafemina N H, Rutledge R D, Fryxell G E, Sangvanich T, Yantasee W. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 6390 ~ 6395
- 20 Metilda P, Prasad K, Kala R, Gladis J M, Rao T P, Naidu G R K. *Anal Chim Acta*, 2007, 582: 147 ~ 153
- 21 Wang X, Zhang L, Ma C, Song R, Hou H, Li D. *Hydrometallurgy*, 2009, 100: 82 ~ 86
- 22 Araki K, Maruyama T, Kamiya N, Goto M. *J Chromatogr B*, 2005, 818: 141 ~ 145
- 23 Kobayashi T, Takeda K, Ohashi A, Makoto M, Sugiyama S. *Ther Apher Dial*, 2009, 13: 19 ~ 26
- 24 Zhang Chaohui(张朝晖), Hu Yufang(胡宇芳), Zhang Huabin(张华斌), Li Hui(李辉), Yao Shouzhub(姚守拙). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2009, 67(18): 2121 ~ 2126
- 25 Vatanpour V, Madaeni S S, Zinadini S, Rajabi H R. *J Membr Sci*, 2011, 373: 36 ~ 42
- 26 Kobayashi T, Reddy P S, Ohta M, Abe M, Fujii N. *Chem Mater*, 2002, 14: 2499 ~ 2505
- 27 Piletsky S A, Matuschewski H, Schedler U, Wilpert A, Piletska E V, Thiele T A, Ulbricht M. *Macromolecules*, 2000, 33: 3092 ~ 3098
- 28 Sergeyeva T A, Matuschewski H, Piletsky S A, Bendig J, Schedler U, Ulbricht M. *J Chromatogr A*, 2001, 907: 89 ~ 99
- 29 Hilal N, Kochkodan V. *J Membr Sci*, 2003, 213: 97 ~ 113
- 30 Yang Y F, Wan L S, Xu Z K. *J Membr Sci*, 2009, 337: 70 ~ 80
- 31 Jiang W, Su H J, Huo H Y, Tan T W. *Appl Biochem Biotechnol*, 2010, 160: 467 ~ 476
- 32 Varma A J, Deshpande S V, Kennedy J F. *Carbohydrate Polym*, 2004, 55: 77 ~ 93
- 33 Zheng Ximing(郑细鸣), Huang Xiaojun(黄小军), Xu Zhikang(徐志康). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2011, (7): 791 ~ 798
- 34 An Fuqiang(安富强), Gao Baojiao(高保娇), Li Gang(李刚). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2007, (4): 366 ~ 373
- 35 Ren D W, Bao D C, Wang W L, Ma X J. *Spectral Anal*, 2006, 26: 1217 ~ 1220
- 36 Yang Q, Xu Z K, Dai Z W, Wang J L, Ulbricht M. *Chem Mater*, 2005, 17: 3050 ~ 3058
- 37 Dalida M L P, Mariano A F V, Futralan C M, Kan C C, Tsai W C, Wan M W. *Desalination*, 275: 154 ~ 159
- 38 Chen A H, Liu S C, Chen C Y, Chen C Y. *J Hazard Mater*, 2008, 154: 184 ~ 191
- 39 Ulbricht M. *J Chromatogr B*, 2004, 804: 113 ~ 125
- 40 Piletsky S A, Alcock S, Turner A P F. *Trends Biotechnol*, 2001, 19: 9 ~ 12

PREPARATION AND PROPERTY EVALUATION OF Pb(II) ION-IMPRINTED COMPOSITE MEMBRANES

Xi-ming Zheng¹, Rong-yu Fan¹, Zhi-kang Xu²

(¹ Key Laboratory of Green Chemical Technology of Fujian Province University, Department of Environment and Architectural Engineering, Wuyi University, Wuyishan 354300)

(² MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract A novel Pb(II) ion-imprinted composite membrane with microporous polypropylene membrane (MPPM) as support was successfully prepared by covalent surface modification and ion-imprinted technology. First, carboxyl groups (—COOH) were introduced onto the MPPM surface by UV-induced grafting polymerization of acrylic acid (AA). Subsequently, chitosan (CTS) was immobilized onto the surface of MPPM based on the reaction of carboxyl groups with amino groups (—NH₂) of CTS. Finally, ion-imprinting was realized by coordination bond effects using Pb(II) as template ions and epichlorohydrin (ECH) as crosslinking agents. The preparation process was verified by attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The morphologies and elemental distribution of the surface and cross-section of membranes were analyzed by scanning electron microscopy (SEM)-energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Static water contact angle and pure water flux measurements were also conducted. Results show that the imprinted composite membranes have satisfactory surface hydrophilicity and water flux. When the grafting rate of the Pb(II) ion-imprinted polymer reaches 174.4 μg/cm², the water flux is (2659 ± 58) L/(m²·h). The adsorption affinity and permeation selectivity of the imprinted composite membranes were evaluated by equilibrium binding experiment and competitive permeation experiment, respectively. The imprinted composite membranes show higher adsorption affinity, faster adsorption rate and better permeation selectivity towards Pb(II) ions than the non-imprinted counterpart, and the permeation selectivity coefficients relative to Cu(II) and Zn(II) are 3.43 and 3.93, respectively.

Keywords Ion-imprinting, Microporous polypropylene membrane, Chitosan, Selective separation, Pb(II)