

硅胶表面铜(Ⅱ)离子印迹聚乙烯亚胺的制备 及结合特性研究*

安富强 高保娇** 李 刚

(中北大学化学工程系 太原 030051)

摘 要 通过 γ -氯丙基三甲氧基硅烷的媒介,将聚乙烯亚胺(PEI)偶合接枝到硅胶微粒表面,形成了化学键联的复合材料 PEI/SiO₂。以 Cu²⁺ 为模板离子,以环氧氯丙烷为交联剂,通过配位键作用,对化学键合在硅胶表面的 PEI 大分子链进行了离子印迹,制备了复合型 Cu²⁺ 印迹材料 IIP-PEI/SiO₂。采用静态与动态两种方法研究了 IIP-PEI/SiO₂ 对 Cu²⁺ 的结合特性,并考察了主要印迹条件 Cu²⁺ 浓度及环氧氯丙烷用量对印迹材料吸附性能的影响。结果表明, Cu²⁺ 印迹材料 IIP-PEI/SiO₂ 对 Cu²⁺ 具有强的记忆识别能力,主要表现在两个方面, (1) 对 Cu²⁺ 的结合量大, IIP-PEI/SiO₂ 对 Cu²⁺ 的吸附容量比印迹前复合材料 PEI/SiO₂ 提高了近 2 倍; (2) 对 Cu²⁺ 的选择性高, 相对于 Cd²⁺, IIP-PEI/SiO₂ 对 Cu²⁺ 的选择性系数为 83.79, 相对于 Zn²⁺, IIP-PEI/SiO₂ 对 Cu²⁺ 的选择性系数为 80.21。另外印迹材料 IIP-PEI/SiO₂ 具有优良的洗脱与再生性能。

关键词 聚乙烯亚胺, 硅胶, 离子印迹, 铜离子印迹材料, 表面印迹

分子印迹聚合物(molecular imprinted polymer, MIP)是一种具有分子识别能力的聚合物材料。制备分子印迹聚合物的传统方法是包埋法,即在模板分子的存在下,功能单体和交联剂发生共聚合(或可交联的功能大分子发生交联作用),由于模板分子和功能单体(或功能大分子)之间存在共价或非共价(氢键、金属配位键、静电引力等)作用,功能单体便会按照一定的顺序排列在模板分子周围,聚合后除去模板分子,在聚合物中便留下与模板分子空间结构与作用位点互补的空穴,从而使印迹聚合物对模板分子产生强的记忆与识别功能^[1~3],表现在对模板分子特异的亲和性与优良的吸附选择性能^[4~6]。离子印迹聚合物(ion-imprinted polymer, IIP)的制备过程与 MIP 类似,只不过是离子为模板物种。近年来, Ersöz^[7] 与 Rao^[8] 两个研究组分别对离子印迹聚合物进行了较深入的研究。分子(离子)印迹聚合物对模板分子(离子)卓越的识别性能,使其在众多科技领域发挥了重要作用,比如用于固相萃取、色谱分离、膜分离、生物传感器、药物释放、模拟过渡态催化剂及模拟酶催化等^[9~15]。

传统方法制备的分子印迹聚合物对模板分子

包埋过深或过紧,不但洗脱困难,而且由于孔道深,模板分子扩散阻力大,传质速度慢,不易与识别位点结合,使有效空间量降低。为有效地克服上述缺点,近几年人们大力发展了表面印迹技术,主要有两个重要的研究领域, (1) 基于硅胶表面修饰的分子印迹技术^[16]; (2) 基于乳液(悬浮)聚合法制备印迹聚合物微粒的分子印迹技术^[17]。基于硅胶表面修饰的分子印迹技术也有多种工艺,其中利用硅胶颗粒表面含有活泼基团,从而进行表面接枝聚合(指的是‘graft from’法,即‘接枝于’法)形成 MIP 薄膜的技术备受关注^[16],由于印迹空穴分布在硅胶表面的聚合物薄层中,有利于模板分子与识别位点的快速结合。本文依据在硅胶表面分子印迹技术的基本思路,提出了一种新的基于硅胶表面修饰的制备离子印迹聚合物的方法,采用‘graft to’的接枝方法,即‘接枝到’法,先将聚乙烯亚胺(PEI)大分子偶合接枝到硅胶微粒表面,然后以铜(Ⅱ)离子为模板离子,以环氧氯丙烷为交联剂,通过配位键作用,实施了离子印迹聚胺,制备了复合型离子印迹材料 IIP-PEI/SiO₂,并深入考察了印迹材料对 Cu²⁺ 的结合特性。

PEI 是一种水溶性聚胺,线型大分子链中拥

有大量的胺基 N 原子(伯、仲、叔胺基的比例为 1:2:1),对金属离子能产生很强的螯合作用^[18~20],是一种新型的重金属离子捕集剂,其特性已引起国内外学者的广泛关注,正在开拓研究其在重金属离子的吸附分离领域的应用,比如有人将 PEI 涂在离子交换树脂及硅胶表面^[21~23],从水介质中螯合吸附重金属离子。前期本研究依据对吸附材料化学结构设计的构想,通过偶联剂 γ -氯丙基三甲氧基硅烷的媒介,将 PEI 偶合接枝到硅胶表面,将 PEI 对重金属离子的强螯合特性与硅胶的高比表面、优良的机械性能相结合,形成了复合型螯合吸附材料 PEI/SiO₂^[24]。研究结果表明,该复合型螯合吸附材料对 Cu²⁺、Ni²⁺、Cd²⁺ 及 Cr³⁺ 等重金属离子具有优良的吸附性能。因此,采用功能性大分子对无机微粒进行表面接枝改性,使功能基团的浓集效应与无机微粒的机械强度及低成本相结合,是制备复合型功能微粒材料的重要途径之一。本文在前期研究的基础上,进一步开拓制备功能复合材料的新方法,以 Cu²⁺ 为模板离子,在硅胶表面实施了离子印迹聚胺 PEI,即以 Cu²⁺-PEI/SiO₂ 为模型体系制备硅胶表面离子印迹聚胺,以期制备硅胶表面重金属离子印迹聚合物提供理论参考,类似的研究鲜见报道。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硅胶(120~160 目,青岛海洋化工有限公司),试剂级 γ -氯丙基三甲氧基硅烷(南京永超化工有限公司),分析纯 聚乙烯亚胺(分子量 $2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$,武汉强龙化工新材料有限责任公司);甲烷磺酸(北京金龙化学试剂有限公司),化学纯 环氧氯丙烷(ECH,北京化工厂),分析纯 硫酸铜、硝酸锌、硝酸镍等其它试剂均为市售分析纯试剂。

8400S 型傅立叶红外光谱仪(日本岛津公司);DDS-11Ar 数字电导率仪(上海雷磁新汀仪器有限公司);UV-2602 分光光度计(上海尤尼柯公司);PHS-2 型酸度计(上海第二分析仪器厂);TG16-WS 台式高速离心机(长沙湘仪离心机仪器有限公司);JHZ-92C 型气浴恒温振荡器(上海博迅实业有限公司医疗设备厂)。

1.2 复合材料 PEI/SiO₂ 的制备及表征

按照文献[24]的步骤制备了复合材料 PEI/SiO₂,并通过盐酸电导滴定法测定出复合载体上的胺基含量,进一步计算出硅胶上 PEI 的接枝量

(g/100 g)。

1.3 Cu(Ⅱ)离子印迹材料 IIP-PEI/SiO₂ 的制备及表征

称取 5 g PEI 接枝量为 3.07 g/100 g 的 PEI/SiO₂ 与浓度为 100 mg·L⁻¹ 的 Cu²⁺ 溶液混和,用 NaAc-HAc 缓冲溶液调节体系的 pH = 6,在恒温振荡器中恒温振荡一定时间,使螯合吸附达平衡,然后用蒸馏水反复洗涤,直至滤液中检测不到 Cu²⁺,在真空烘箱中烘干备用。将一定量的螯合吸附了 Cu²⁺ 的 PEI/SiO₂ 置于无水乙醇中,加入一定量的环氧氯丙烷与氢氧化钠溶液,在室温下搅拌反应 60 min。反应结束后,用盐酸反复洗涤,除去模板离子 Cu²⁺,抽滤,制得 Cu²⁺ 印迹吸附材料 IIP-PEI/SiO₂。分别测定 PEI/SiO₂ 印迹前后的红外吸收光谱,确定硅胶表面离子印迹前后化学结构的变化。

实验考察了主要印迹条件(模板离子 Cu²⁺ 的浓度、交联反应物料配比)对 IIP-PEI/SiO₂ 性能的影响。

1.4 静态法测定 IIP-PEI/SiO₂ 对 Cu²⁺ 的结合性能

1.4.1 结合动力学曲线的测定 移取 100 mL 浓度为 100 mg·L⁻¹ 的 Cu²⁺ 溶液,置于具塞锥形瓶中,加入 0.1035 g 的 IIP-PEI/SiO₂,在气浴恒温振荡器中恒温振荡,间隔一定时间取出溶液,用高速离心机离心分离后测定上清液中 Cu²⁺ 的浓度,按照公式(1)计算 IIP-PEI/SiO₂ 对 Cu²⁺ 的结合量,绘制结合量对时间的关系曲线,考察 IIP-PEI/SiO₂ 与 Cu²⁺ 的结合速度,确定结合达到平衡的时间。

$$Q = \frac{V(c_0 - c_t)}{m} \quad (1)$$

式中, Q (mg·g⁻¹) 是 IIP-PEI/SiO₂ 对 Cu²⁺ 的结合量; V (L) 是 Cu²⁺ 溶液的体积; c_0 (mg·L⁻¹) 是 Cu²⁺ 溶液的初始浓度; c_t (mg·L⁻¹) 是 t 时间 Cu²⁺ 的浓度; m (g) 是 IIP-PEI/SiO₂ 的质量。

1.4.2 结合等温线的测定 将体积相同但浓度系列变化的 Cu²⁺ 溶液分别置于具塞锥形瓶中,调节各溶液的 pH,使 pH = 6,再加入相同质量的 IIP-PEI/SiO₂,然后在气浴恒温振荡器中于恒温振荡,结合达平衡后,离心分离,测定上清液中 Cu²⁺ 的平衡浓度,按照公式(2)计算 IIP-PEI/SiO₂ 对金属离子的平衡结合量,并绘制平衡结合量对平衡浓度关系曲线。

$$Q_e = \frac{V(c_0 - c_e)}{m} \tag{2}$$

式中, $Q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 是 IIP-PEI/SiO₂ 对 Cu²⁺ 的平衡结合量; $c_e(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 是 Cu²⁺ 的平衡浓度.

1.4.3 结合选择性的考察 分别配置 Cu²⁺ 与 Cd²⁺ 及 Cu²⁺ 与 Zn²⁺ 两种金属离子的混和溶液,使 IIP-PEI/SiO₂ 对金属离子混合溶液进行静态结合,结合平衡后测定溶液中各种金属离子的浓度,按照公式(3)计算各金属离子的分配系数 $K_d^{[25]}$,按照公式(4)计算 IIP-PEI/SiO₂ 对 Cu²⁺ 离子的选择性系数 $k^{[25]}$.

$$K_d = \frac{Q_e}{c_e} \tag{3}$$

$$k = \frac{K_d(\text{Cu}^{2+})}{K_d(\text{B})} \tag{4}$$

1.5 动态法测定 IIP-PEI/SiO₂ 对 Cu²⁺ 的结合性能及脱附性能的考察

将 1.3376 g 的 IIP-PEI/SiO₂ 装在玻璃填充柱内,使床体积 (bed volume, BV) 为 2 mL,将浓度为 1000 mg·L⁻¹ 的 Cu²⁺ 溶液以 5 BV·h⁻¹ 的流速逆流

通过填充柱,以 1 BV 的间隔收集流出液,测定流出液中 Cu²⁺ 的浓度,绘制动态结合曲线,确定 IIP-PEI/SiO₂ 对 Cu²⁺ 的泄漏结合量与饱和结合量.

用浓度 0.1 mol·L⁻¹ 的盐酸溶液,以 1 BV·h⁻¹ 的流速逆流通过饱和吸附了 Cu²⁺ 的 IIP-PEI/SiO₂ 填充柱进行解吸,以 1 BV 的间隔收集洗出液,测定洗出液中 Cu²⁺ 离子的浓度,绘制动态解吸曲线,考察洗脱的难易程度.

2 结果与讨论

2.1 PEI/SiO₂ 与 IIP-PEI/SiO₂ 两种材料的制备过程

本文选用 γ-氯丙基三甲氧基硅烷作为连接硅胶和功能性大分子 PEI 的偶联剂,经活化反应,硅胶表面带有了大量可反应的硅羟基,γ-氯丙基三甲氧基硅烷与硅羟基反应形成氯丙基化学修饰的硅胶.通过氯丙基与聚乙烯亚胺大分子链上的胺基反应,PEI 大分子链被偶合接枝到硅胶表面,形成复合材料 PEI/SiO₂,依据 PEI 大分子链的化学结构,偶合反应可能有如下两种类型(图 1).

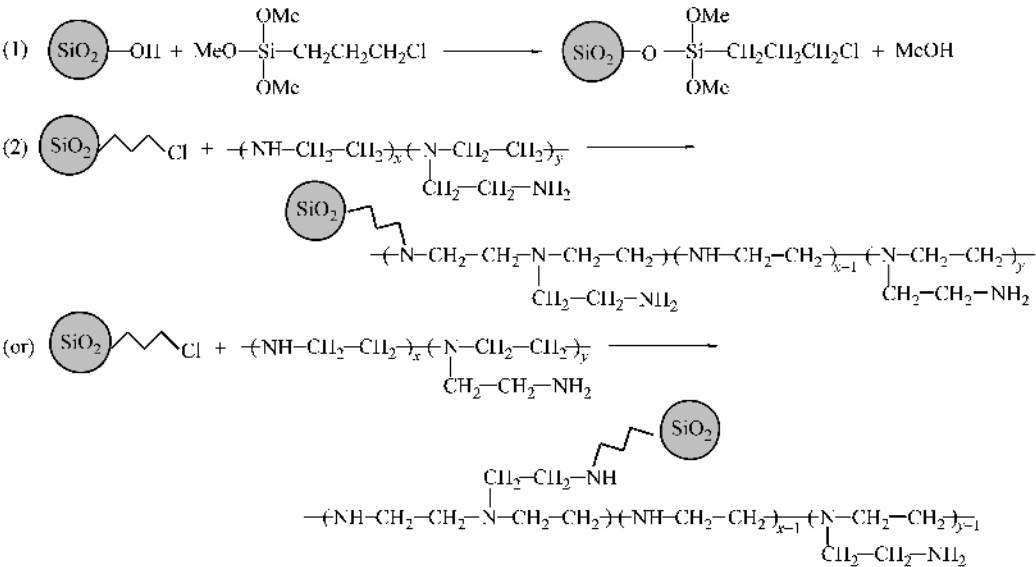


Fig. 1 Synthesis route of composite material PEI/SiO₂

接枝在复合材料 PEI/SiO₂ 表面上的 PEI 在水介质中充分溶胀后,对 Cu²⁺ 等重金属离子会产生强的螯合作用^[24],这时若加入交联剂环氧氯丙烷,先发生环氧键的开环反应(胺基作用),然后在 NaOH 存在下,环氧氯丙烷与 PEI 上的胺基发生脱 HCl 的反应,与另一条 PEI 大分子链发生交联反应,然后洗去模板离子 Cu²⁺,即在硅胶表面的聚

合物层中留下 Cu²⁺ 的空穴,形成了印迹材料 IIP-PEI/SiO₂,其制备过程如图 2 所示.

2.2 PEI/SiO₂ 印迹前后的红外光谱

图 3 为 PEI/SiO₂ 在 Cu²⁺ 印迹前后的红外吸收光谱.从图 3 中看到,对 PEI/SiO₂ 实施表面离子印迹以后,1201 cm⁻¹ 处叔胺基 C—N 键的振动吸收峰明显增强,而原来 3641 cm⁻¹ 处胺基的 N—H 伸

缩振动吸收峰与 1701、807 cm^{-1} 处的变形振动吸收峰均消失,说明 PEI 大分子链中的伯胺基与仲胺基 N—H 键的 H 原子均已被环氧氯丙烷的亚甲基所取代(通过脱 HCl 的反应及环氧键的开环反应),即伯、仲胺基都已变成了叔胺基;而 3312 cm^{-1} 处出现了羟基 O—H 的振动吸收峰,说明环氧氯丙烷发生了开环反应.印迹后的 IIP-PEI/SiO₂ 在 2958 cm^{-1} 处的 C—H 伸缩振动峰与 1488 cm^{-1}

处的 C—H 弯曲振动峰均向低波数发生微小的位移,可能是环氧氯丙烷发生开环交联反应后,C—H 键周围的化学环境发生变化,使吸收峰位置产生微小变化之故.以上的分析充分说明,通过脱 HCl 的反应与开环反应,环氧氯丙烷已与 PEI 大分发生了交联反应,在硅胶表面形成了离子印迹聚合物,即形成了印迹材料 IIP-PEI/SiO₂.

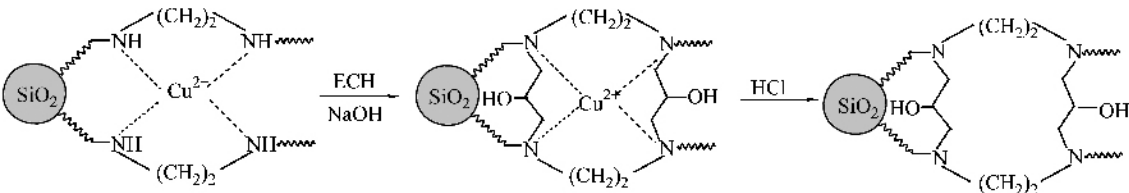


Fig. 2 Schematic representation of preparing process of composite material IIP-PEI/SiO₂

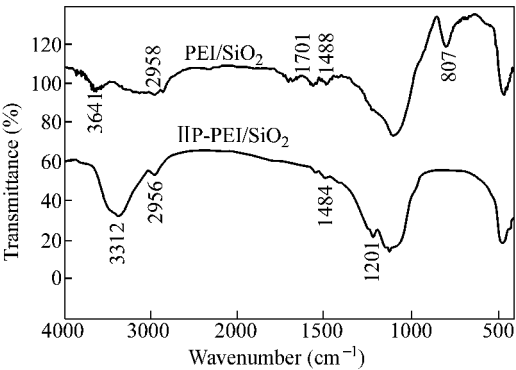


Fig. 3 FTIR spectra of PEI/SiO₂ and IIP-PEI/SiO₂

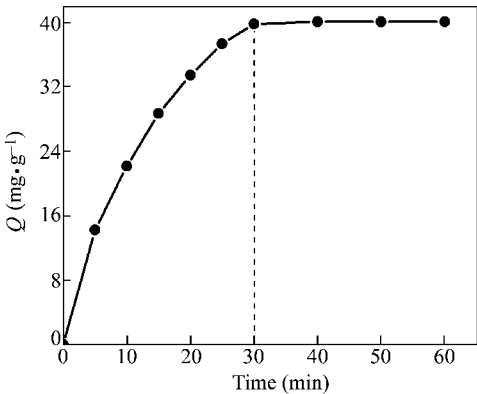


Fig. 4 Binding kinetic curve of Cu²⁺ on IIP-PEI/SiO₂
Temperature :17℃ ; pH = 6

2.3 静态法测定 IIP-PEI/SiO₂ 对 Cu²⁺ 的结合特性

2.3.1 结合动力学曲线 图 4 为 IIP-PEI/SiO₂ 对 Cu²⁺ 的结合动力学曲线.从图 4 可以看出,IIP-PEI/SiO₂ 对 Cu²⁺ 的结合速率比较快,30min 就基本达到了平衡,与 PEI/SiO₂ 对 Cu²⁺ 的结合速率几乎相同^[24],说明 IIP-PEI/SiO₂ 表面的 Cu²⁺ 离子印迹孔穴孔道很浅,Cu²⁺ 离子扩散阻力小,很容易进入印迹孔穴与结合位点相接触,充分显示了硅胶表面修饰的分子印迹技术的优势所在.

2.3.2 结合等温线 图 5 为 PEI/SiO₂ 对 Cu²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺ 3 种重金属离子的结合等温线,图 6 为 IIP-PEI/SiO₂ 对 Cu²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺ 3 种重金属离子的结合等温线.

从两图中看出,(1)当 Cu²⁺ 离子的平衡浓度达到一定值时,平衡结合量几乎不再发生变化,即

结合达到饱和,是典型的 Langmuir 型单分子层化学吸附,吸附作用力是 PEI 大分子上胺基 N 原子

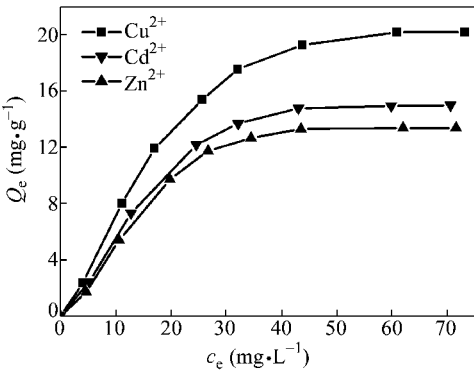


Fig. 5 Binding isotherms of Cu²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ on PEI/SiO₂
Grafting amount of PEI on SiO₂ :3.07 g/100 g ; Temperature :17℃ ;
Time 30 min ; pH = 6

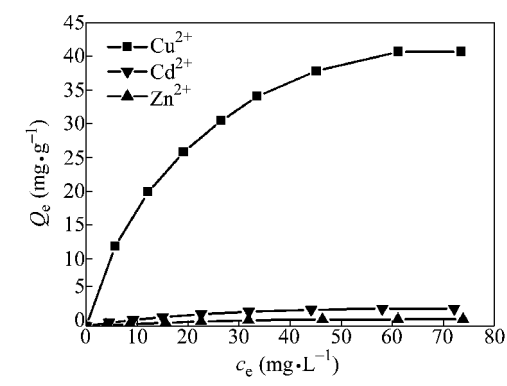


Fig. 6 Binding isotherms of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} on IIP-PEI/ SiO_2
Grafting amount of PEI on SiO_2 3.07 g/100 g; Temperature :17℃ ;
Time 30 min ; pH = 6

对 Cu^{2+} 的螯合作用 ;(2) 印迹前 PEI/ SiO_2 对 Cu^{2+} 的饱和结合量为 20.25 mg/g,经 Cu^{2+} 印迹后,IIP-PEI/ SiO_2 对 Cu^{2+} 的饱和结合量为 40.69 mg/g,提高了 2 倍,清楚地表明经 Cu^{2+} 印迹后,由于在硅胶表面的聚合物层中形成了大量的与 Cu^{2+} 空间结构与作用位点互补的空穴,大大提高了复合材料对 Cu^{2+} 的亲 and 性,故结合容量大幅度提高 ;(3) PEI/ SiO_2 对 Cd^{2+} 与 Zn^{2+} 的结合容量要比 Cu^{2+} 小,但相差不是很大 ;而 IIP-PEI/ SiO_2 对 Cd^{2+} 与 Zn^{2+} 的结合量都很小,充分显示出它对 Cu^{2+} 的识别选择性,关于选择性问题,还可由表 1 进一步得出分析.

表 1 给出了 3 种离子在 IIP-PEI/ SiO_2 及 PEI/ SiO_2 两种材料上的分配系数,也给出了相对于 Cd^{2+} 与 Zn^{2+} ,IIP-PEI/ SiO_2 及 PEI/ SiO_2 两种材料对 Cu^{2+} 的选择性系数.

Table 1 Distribution coefficient and selectivity coefficient data						
Adsorb material	$K_d (\text{L}^* \text{g}^{-1})$		k	$K_d (\text{L}^* \text{g}^{-1})$		k
	Cu^{2+}	Cd^{2+}		Cu^{2+}	Zn^{2+}	
IIP-PEI/SiO ₂	2.765	0.033	83.79	2.246	0.028	80.21
PEI/SiO ₂	0.432	0.162	2.67	0.441	0.113	3.90

从表中数据可以看到,(1) 相对于 Cd^{2+} 与 Zn^{2+} ,未印迹的 PEI/ SiO_2 对 Cu^{2+} 的选择性系数不高,分别为 2.67 与 3.90.PEI/ SiO_2 对重金属离子的结合作用力为螯合吸附作用,没有空间的束缚,只是由于 3 种离子电子轨道的结构不同,引起 PEI 大分子上 N 原子对它们的螯合作用力有所不同,故结合容量相差不大,PEI/ SiO_2 对 Cu^{2+} 的选择性较差 ;(2) 相对于 Cd^{2+} 与 Zn^{2+} ,IIP-PEI/ SiO_2 对

Cu^{2+} 的选择性系数则很高,分别为 83.79 与 80.21. 前期的研究表明^[24],线型 PEI 与 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 3 种离子均形成四配位的螯合物,IIP-PEI/ SiO_2 对 Cd^{2+} 与 Zn^{2+} 的结合能力较小的原因主要是由于模板离子 Cu^{2+} 印迹的空穴,无论是空间大小还是作用位点都与 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 不匹配, Cu^{2+} 的半径是 0.69 (pauling $\times 10^2$), Cd^{2+} 与 Zn^{2+} 半径分别是 0.94 与 0.74 (pauling $\times 10^2$),显然, Cd^{2+} 与 Zn^{2+} 很难进入 Cu^{2+} 印迹的空穴,而印迹空穴对 Cu^{2+} 则具有优良的识别记忆能力,能高选择性地 进行结合.

2.4 IIP-PEI/ SiO_2 与 Cu^{2+} 的动态结合特性

图 7 为 PEI/ SiO_2 与 IIP-PEI/ SiO_2 对 Cu^{2+} 离子的动态(吸附)结合曲线.

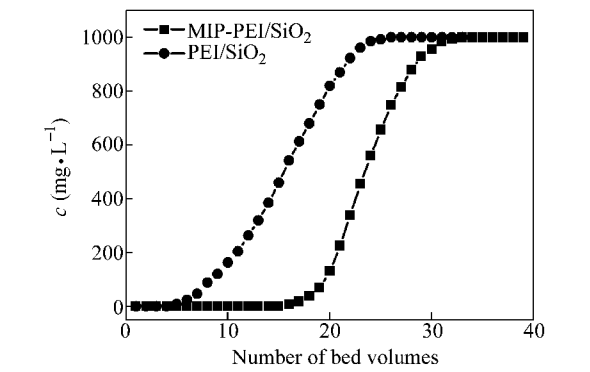


Fig. 7 Breakthrough curves of Cu^{2+} ion on PEI/ SiO_2 and IIP-PEI/ SiO_2 column
BV of IIP-PEI/ SiO_2 2 mL ; At room temperature ; Initial concentration of ion 1 g/L ; Flow rate 5 BV/h

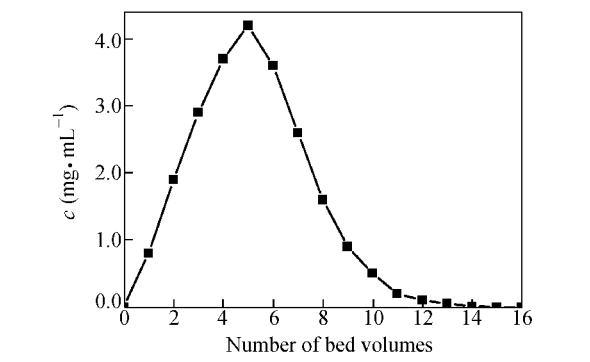


Fig. 8 Elution curves of Cu^{2+} ion on IIP-PEI/ SiO_2 column
Eluent :1 mol/L of hydrochloric acid aqueous solution ; BV :2 mL ;
Flow rate 1 BV/h ; At room temperature

从图 7 中可以看出,对于 PEI/ SiO_2 填充柱,当 Cu^{2+} 溶液以 5 BV/h 的流速逆流通过填充柱时,在 5 BV 开始泄漏,经计算,泄漏吸附量为 5.54 mg/g,

饱和吸附量为 20.47 mg/g,而对于 IIP-PEI/SiO₂ 填充柱,在 16 BV 时 Cu²⁺ 才开始泄漏,泄漏结合量为 22.43 mg/g,饱和结合量为 34.68 mg/g. 显然,PEI/SiO₂ 经 Cu²⁺ 印迹后,对 Cu²⁺ 的亲性能显著增强,动态结合量大幅度提高.

图 8 是 Cu²⁺ 的动态脱附曲线,浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 的盐酸溶液作为洗脱液,以 1 BV·h⁻¹ 的流速逆流通过饱和吸附了 Cu²⁺ 的 IIP-PEI/SiO₂ 填充柱.从图中看出,脱附曲线尖锐无拖尾,经计算,10 个床体积内解吸率达到 97.87%,14 个床体积内解吸率达到 99.42%. 上述实验数据充分说明被结合在印迹材料 IIP-PEI/SiO₂ 上的 Cu²⁺ 具有优良的解吸性能.

2.5 印迹条件对 IIP-PEI/SiO₂ 与 Cu²⁺ 结合特性的影响

2.5.1 交联反应前 Cu²⁺ 与 N 原子物质质量比值的影响 图 9 为当 Cu²⁺ 与 N 原子物质质量比值浓度固定,IIP-PEI/SiO₂ 对 Cu²⁺ 的平衡结合量与交联反应前 Cu²⁺ 离子物质的量与 N 原子物质的量比值之间的关系曲线.

从图中可以看出,起初随着交联反应前 Cu²⁺ 数量的增多,最终制得的 IIP-PEI/SiO₂ 对 Cu²⁺ 的平衡结合量随之提高.这是由于随着模板离子 Cu²⁺ 数量的增多,印迹后 PEI/SiO₂ 的聚合物层中 Cu²⁺ 的空穴数也增多,故提高了结合量.当 $n(\text{Cu}^{2+}):n(\text{N}) > 0.33$,即 Cu²⁺ 过量时,IIP-PEI/SiO₂ 的结合量不再提高,说明在 $n(\text{Cu}^{2+}):n(\text{N}) = 0.33$ 条件下进行印迹,PEI/SiO₂ 上的 N 原子已经全部与 Cu²⁺ 发生了螯合作用,形成了一定数量的 Cu²⁺ 空穴,若再增加 Cu²⁺ 的数量也不会再增加 Cu²⁺ 空穴的数量,因此结合量不再改变.从理论上讲,看, $n(\text{Cu}^{2+}):n(\text{N}) = 0.25$ 时 PEI/SiO₂ 上的 N 原子即可全部与 Cu²⁺ 发生螯合作用(PEI 与 Cu²⁺ 形成四配位结构的螯合物),但是当螯合反应处于平衡状态时,除结合在 IIP-PEI/SiO₂ 上的 Cu²⁺ 外,在溶液中还有平衡的 Cu²⁺,故表观上显示出在 $n(\text{Cu}^{2+}):n(\text{N}) = 0.33$ 的制备条件下,印迹材料 IIP-PEI/SiO₂ 对 Cu²⁺ 的结合量达极值.

2.5.2 交联反应配比的影响 图 10 为当印迹前 Cu²⁺ 溶液浓度固定,印迹材料 IIP-PEI/SiO₂ 对 Cu²⁺ 的平衡结合量与交联反应时环氧氯丙烷物质质量与 N 原子物质质量比值之间的关系曲线.

从图中可以看出,起初随着交联剂环氧氯丙

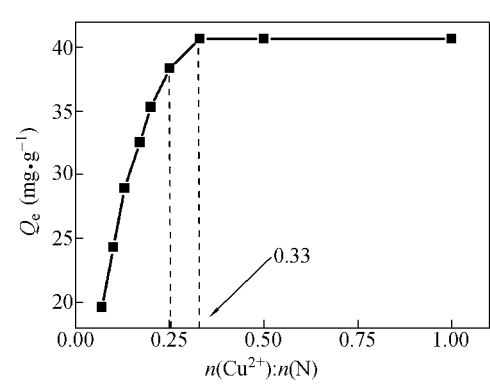


Fig. 9 Plot of Q_e versus ratio of $n(\text{Cu}^{2+}):n(\text{N})$
Crosslinking reaction: $n(\text{ECH}):n(\text{N}) = 0.49$; Reaction temperature: 25℃; Reaction time: 60 min; Binding process: Time: 30 min; Temperature: 17℃

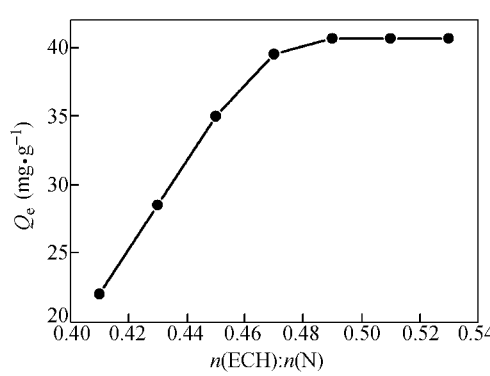


Fig. 10 Plot of Q_e versus ratio of $n(\text{Cu}^{2+}):n(\text{N})$
Crosslinking reaction: $n(\text{Cu}^{2+}):n(\text{N}) = 0.33$; Reaction temperature: 25℃; Reaction time: 60 min; Binding process: Time: 30 min; Temperature: 17℃

烷用量的增多,IIP-PEI/SiO₂ 对 Cu²⁺ 的结合量先升高,然后保持基本不变,转折点出现在 $n(\text{ECH}):n(\text{N}) = 0.49$ 处.随着交联剂用量的增多,在 IIP-PEI/SiO₂ 的制备过程中所形成的 Cu²⁺ 空穴数目增多,故对 Cu²⁺ 的结合量增大;当 PEI/SiO₂ 上所有的伯仲胺 N 原子都与环氧氯丙烷发生交联反应时(红外光谱已经证实全部的伯仲胺 N 原子都与环氧氯丙烷发生了反应)此时形成的空穴数目最多,IIP-PEI/SiO₂ 对 Cu²⁺ 的结合量也最大,转折点处的比值 0.49 与理论比值($n(\text{ECH}):n(\text{N}) = 0.5$)十分接近.此后再继续加入交联剂,也不会再发生交联反应,Cu²⁺ 的空穴数目不会再增多,故结合量不再增高.

综上所述,本文以 Cu²⁺ 为模板离子,环氧氯丙烷为交联剂,在硅胶表面制得了 Cu²⁺ 离子印迹聚乙烯亚胺,即制得了复合型离子印迹材料 IIP-

PEI/SiO₂ . 由于 IIP-PEI/SiO₂ 印迹空穴的孔道较浅, Cu²⁺ 扩散阻力小,能快速与结合位点接触,故 IIP-PEI/SiO₂ 对 Cu²⁺ 的结合速度快 ;IIP-PEI/SiO₂ 对 Cu²⁺ 具有很强的亲合性,对 Cu²⁺ 的静态结合量是

PEI/SiO₂ 的 2 倍 ;IIP-PEI/SiO₂ 对 Cu²⁺ 也具有优良的结合选择性,对 Cd²⁺ 与 Zn²⁺ 离子的结合量很低 结合在 IIP-PEI/SiO₂ 上的 Cu²⁺ ,洗脱性能良好,有利于印迹材料的再生与重复使用 .

REFERENCES

1 Baaggiani C,Giraudi G,Giovannoli C,Tozzi C,Anfossi L. Anal Chim Acta,2004,504 43 ~ 52
2 Shinkai S,Takeuchi M. Biosens Bioelectron,2004,20 1250 ~ 1259
3 Kubo T,Hosoya K,Watabe Y,Ikegami T,Tanaka N,Sano T,Kaya K. J Chromatogr A,2004,1029 37 ~ 41
4 Rachkov A,Minoura N. Biophysica Acta,2001,1544 255 ~ 266
5 Castro B,Whitcombe M J,Vulfson E N,Vazquez-Duhalt R,Búrzana E. Anal Chim Acta,2001,435 83 ~ 90
6 Khasawneh M A,Vallano P T,Remcho V T. J Chromatogr A,2001,922 87 ~ 97
7 Büyüktiryaki S,Say R,Ersöz A,Birlik E,Denizli A. Talanta,2005,67 640 ~ 645
8 Daniel S,Rao P P,Rao T P. Anal Chim Acta,2005,536 197 ~ 206
9 Brüggemann O,Visnjeviski A,Burch R,Patel P. Anal Chim Acta,2004,504 81 ~ 88
10 Vallano P T,Remcho V T. J Chromatogr A,2000,887 125 ~ 135
11 Araki K,Mariyama T,Kamiya N,Goto M. J Chromatogr B,2005,818 141 ~ 145
12 Yano K,Karube I. Trac-Trend Anal Chem,1999,18(3) 199 ~ 204
13 Brüggemann O. Biomol Eng,2001,18 1 ~ 7
14 Tada M,Iwasawa Y. J Mol Catal A-Chem,2003,199 115 ~ 137
15 Alvarez-Lorenzo C,Concheiro A. J Chromatogr B,2004,804 231 ~ 245
16 Sulitzky C,Ruckert B,Hall A J,Lanza F,Unger K,Sellergren B. Macromolecules,2002,35(1) 79 ~ 83
17 Yoshida M,Hatate Y,Uezu K,Goto M,Furusaki S. Colloid Surface A,2000,169 259 ~ 269
18 Bisset W,Jacobs H,Koshti N,Stark P,Gopalan A. React Funct Polym,2003,55 109 ~ 119
19 Radi S,Ramdani A,Lekchiri Y,Morcellet M,Crini G,Janus L,Martel B. J Appl Polym Sci,2000,78 2495 ~ 2499
20 Chanda M,Rempel G L. React Polym,1995,25 25 ~ 36
21 Amara M,Kerdjoudj H. Desalination,2004,168 195 ~ 200
22 Amara M,Kerdjoudj H. Hydrometallurgy,2002,65 59 ~ 68
23 An Fuqiang(安富强),Gao Baojiao(高保娇),Liu Qing(刘青). Chemistry(化学通报),2006,69(3) 201 ~ 205
24 Ersöz A,Say R,Denizli A. Anal Chim Acta,2004,502 91 ~ 97

**STUDIES ON PREPARATION OF ION-IMPRINTED
POLYETHYLENEIMINE ON SILICA GEL PARTICLES AND
BINDING PROPERTIES FOR METAL IONS**

AN Fuqiang, GAO Baojiao, LI Gang

(Chemical Engineering Department, North University of China, Taiyuan 030051)

Abstract Polyethyleneimine (PEI) was grafted onto the surface of silica gel particles *via* the coupling effect of γ -chloropropyltrimethoxysilane (CP), and the novel composite material PEI/SiO₂ with chemical bond linkage was prepared. Then the molecular imprinted polyethyleneimine on the surface of silica gel was prepared using Cu²⁺ as template ions and epichlorohydrin (ECH) as crosslinking agent *via* coordination bond effects, and composite ionic imprinted material IIP-PEI/SiO₂ was obtained. Both static and dynamic methods (*i. e.* batch and column methods) were adopted to study the binding properties of IIP-PEI/SiO₂ for Cu²⁺, and the effects of main imprinting conditions, the concentration of Cu²⁺ and the used amount of epichlorohydrin, on the binding properties of IIP-PEI/SiO₂ were examined. The experiment results show that the ionic imprinted material IIP-PEI/SiO₂ possesses strong recognizing ability for Cu²⁺, and the ability is displayed in two aspects: (1) IIP-PEI/SiO₂ has high selectivity for Cu²⁺, in relation to Cd²⁺ the selectivity coefficient of IIP-PEI/SiO₂ for Cu²⁺ is 83.79, and in relation to Zn²⁺ the selectivity coefficient of IIP-PEI/SiO₂ for Cu²⁺ is 80.21; (2) The binding amount of Cu²⁺ on IIP-PEI/SiO₂ is much greater than that on PEI/SiO₂, which was not ion-imprinted, and the former is two times greater than the latter. Besides, the ionic imprinted material IIP-PEI/SiO₂ has excellent elution property, and it is easy to be regenerated and reused.

Key words Polyethyleneimine, Silica gel, Ion imprint, Copper ion-imprinted material, Surface imprint