

(壳聚糖/ γ - Fe_2O_3)@C 磁性复合材料表面印迹聚合物选择性吸附 2,4,5-TCP 的研究

才洪美¹, 潘建明²

(1. 泰州出入境检验检疫局, 江苏泰州 225312) (2. 江苏大学化学化工学院, 江苏镇江 212013)

摘要: 本文采用乳液聚合法合成碳基磁性碳球(壳聚糖/ γ - Fe_2O_3)@C, 并在其表面上引入乙烯基, 以 2,4,5-三氯酚(2,4,5-TCP)为模板分子、甲基丙烯酸(MAA)为功能单体、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)为交联剂制备磁性碳球表面印迹聚合物。并利用扫描电子显微镜、紫外分光光度计、振动样品磁强计和热重分析仪等表征手段对其形貌、结构等物理化学性能进行表征, 研究其热稳定性和磁稳定性, 考察其作为吸附剂对 2,4,5-三氯酚的吸附性能及选择性能。研究表明, 磁性碳球和磁性碳球表面印迹聚合物(MMIPs)的饱和磁强度分别为 4.3 emu/g 和 1.7 emu/g。吸附平衡数据表明其符合 Freundlich 吸附等温模型, 平衡吸附量大约为 200 mg/g, 吸附符合准二级动力学方程, 平衡吸附时间大约为 10 min, 印迹吸附剂对模板分子吸附量最佳, 且存在明显特异性吸附。

关键词: 磁性复合材料; 智能印迹; 三氯酚; 选择吸附

文章编号: 1673-9078(2017)5-135-140

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.5.022

A Study on Preferential Adsorption of 2,4,5-Trichlorophenol by an Imprinted Polymer on the Surface of a (Chitosan/maghemite)@C Magnetic Composite

CAI Hong-mei¹, PAN Jian-ming²

(1. Taizhou Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Taizhou 225312, China)

(2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: A carbon-based magnetic carbon sphere of (chitosan/maghemite)@C was synthesized by emulsion polymerization, and vinyl groups were introduced into its surface. The imprinted polymer on the magnetic carbon sphere surface was prepared using 2,4,5-trichlorophenol (TCP) as a template molecule, methacrylic acid (MAA) as a functional monomer, and ethylene glycol dimethylacrylate (EGDMA) as the cross-linker. The morphology, structure, and other physicochemical properties of the formed material were characterized by means of a scanning electron microscope (SEM), ultraviolet (UV) spectrophotometer, vibration sample magnetometer (VSM), and thermogravimetric analyzer (TGA). Thermostability and magnetic stability of the material were studied, and the adsorption performance and selectivity of the material as an adsorbent for 2,4,5-TCP were investigated. The results indicated that saturation magnetization values of the magnetic carbon sphere and magnetic carbon sphere surface imprinted polymers (MMIPs) were 4.3 and 1.7 emu/g, respectively. The equilibrium adsorption data conformed to the Freundlich isotherm model, equilibrium adsorption capacity was ~200 mg/g, and the kinetics followed a second-order kinetic equation. The adsorption equilibrium time was approximately ten minutes, and the imprinted sorbent showed optimal adsorption on the template molecule, with significant specific adsorption.

Key words: magnetic composite material; intelligent imprinting; trichlorophenol; preferential adsorption

氯酚(Chlorophenols, CPs)是一种广泛使用的环境持久性有机污染物。研究报道发现 2,4,5-三氯酚(2,4,5-TCP)作为一种典型的氯酚, 有很大的毒性效应

收稿日期: 2016-07-06

基金项目: 国家质检总局科研项目(2015IK145)

作者简介: 才洪美(1980-), 女, 博士, 主要从事食品检测技术的研究和开发

以及致癌性, 已被美国环境保护局列为典型有毒污染物^[1]。目前去除水环境中 2,4,5-TCP 的技术包括生物降解、光化学法、膜分离以及吸附分离^[2-4]。在这些技术当中, 吸附分离法由于其相对简单的设计、操作方便、高吸附容量、去除速率快和低消耗等优点被广泛应用。分子印迹技术(Molecular Imprinting Technology, MIT)是类似于“缩孔-钥匙”关系的分子识别体系, 此聚合物

的结合位点具有对模板分子具有特异识别功能,利用此技术合成的聚合物即为分子印迹聚合物(Molecularly Imprinted Polymers, MIPs)。传统磁性印迹中的磁性粒子为 Fe_3O_4 纳米粒子,其存在分散性差、易团聚、漏磁等缺点。而将磁性纳米粒子固定于无机基质材料上能有效避免上述缺陷。目前磁性分子印迹技术已广泛应用于目标污染物的快速分离富集,如有机污染物的选择性分离^[5,6]。由于无毒性、低消耗以及生物相容性等优点,壳聚糖作为一种由天然甲壳素中获得的半合成多聚糖高分子材料,被广泛用于环境中有机污染物的吸附分离^[7]。

本文以葡萄糖为碳源制备碳基材料碳球,接着采用乳液法将磁性纳米粒子 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 固定于壳聚糖的交联结构里,制备成(壳聚糖/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)@C复合材料,并以其为基质材料应用表面分子印迹技术合成磁性分子印迹聚合物吸附剂。通过系统的测试手段分析了制备的材料形貌、磁性、热稳定性及pH值的影响等;结合静态吸附试验考察了吸附剂选择性吸附分离2,4,5-TCP的行为;探讨了识别机理,阐述了吸附分离的平衡和动力学性能。

1 材料与方法

1.1 试验材料

葡萄糖、壳聚糖、 γ -3 氨丙基三甲氧基硅烷(KH-570)、二甲亚砜(DMSO)、油酸、醋酸(HAC)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、甲基丙烯酸(MAA)、由国药集团化学试剂有限公司提供;液体石蜡、司班-80、戊二醛、氨水、正己烷、偶氮二异丁腈(AIBN)由上海第四化学试剂厂提供;双酚A(BPA)、2,4-二氯酚(2,4-DCP)、芝麻酚、麝香草酚、2,4,5-三氯酚(2,4,5-TCP)由阿拉丁试剂有限公司提供;实验用水为二次去离子水。

1.2 试验仪器

扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM), S-4800; 振动样品磁强计(Vibrating sample Magnetometer, VSM), Lakeshore 7300(美国); 热重分析仪(Thermogravimetric analyzer, TGA), Netzsch STA 449C 型(德国), 温度范围为25~800 °C, 升温速率为5.0 °C/min; Shimadzu UV-2450 型(日本); XH-700MF 型马弗炉; 紫外可见分光光度计(UV-vis spectrophotometer)(上海实研电炉有限公司); KQ 2200DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); 电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司);

DZF-6051 型真空干燥箱(上海一恒科技有限公司)。

1.3 磁性碳球表面印迹聚合物(MMIPs)的制备方法

1.3.1 碳球的合成

取 22.5 g 葡萄糖溶于 250 mL 去离子水中(0.5 mol/L), 分别平均装入三个 100 mL 的反应釜中, 180 °C 马弗炉中煅烧 7.0 h。得到的产物用乙醇多次洗涤, 抽滤后 60 °C 烘干研磨待用。

1.3.2 磁性碳球(壳聚糖/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)@C 复合材料的合成

制备(壳聚糖/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)@C 复合基质材料: 取 0.5 g 壳聚糖溶于 50 mL HAC 溶液中(0.1 mol/L), 室温搅拌 1.0 h, 随后加入上述制备的 0.8 g 碳球和 0.2 g 磁性纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 继续搅拌 1.5 h, 在搅拌下缓慢加入 100 mL 液体石蜡、4.0 mL 的司班-80, 乳化 0.5 h 后, 逐滴加入 5.0 mL 戊二醛, 在 40 °C 氮气保护的条件下引发交联反应 1.5 h, 接着反应体系的 pH 值用 1.0 mol/L 氨水调节到 8.0~9.0, 将水温调至 70 °C 后继续搅拌 1.0 h, 最后产物用正己烷、乙醇多次洗涤, 产物用 Nd-Fe-B 永磁铁收集, 并在 50 °C 真空下烘干备用。

1.3.3 磁性碳球(壳聚糖/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)@C 复合材料的修饰

将 1.2 g 磁性碳球溶解分散在 100 mL($\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}=1:1, V/V$)的水溶液中机械搅拌 0.5 h, 通 N_2 除氧后加入 1.2 mL KH-570, 在 50 °C 下反应 24 h。产物用 Nd-Fe-B 永磁铁收集, 并在 50 °C 真空下烘干备用。

1.3.4 MMIPs 的制备

首先, 将 1.0 mmol 2,4,5-TCP、2.0 mmol MAA 和 10 mL DMSO 均匀混合分散, 以上混合液置于黑暗条件下 12 h, 制备预组装溶液。0.3 g 乙烯基修饰过的磁性碳球加入 1.0 mL 油酸, 机械搅拌 10 min, 之后与预组装溶液混合机械搅拌 30 min, 然后 2.0 mL 的 EGDMA 加入混合体系中, 搅拌 30 min, 得到预聚合溶液。0.3 g PVP 作为分散剂溶于 100 mL DMSO:水溶液(9:1, V/V)中, 加入到以上混合液后以 300 r/min、在 N_2 保护下、60 °C 下搅拌 10 min, 最后加入 0.2 g AIBN, 在 N_2 保护、70 °C 下搅拌 24 h。得到的聚合物用乙腈/乙酸(95/5, V/V)在索氏提取器中洗涤以去除模板分子。最后, 得到的 MMIPs 在 50 °C 下真空烘干。为了比较, 制备没有加入模板分子的非印迹聚合物(MNIPs)作为平行空白样。

1.4 吸附实验

1.4.1 静态吸附研究

在 2,4,5-TCP 的静态吸附研究中包括的实验参数有: pH 值, 接触时间和初始浓度。因此, 在静态吸附实验中, 处理一系列不同模板分子浓度的水溶液, 调节溶液至最佳 pH 值, 将其置于室温下 12 h, 磁性分离吸附剂与上清液, 其中上清液中 2,4,5-TCP 的浓度用紫外分光光度计检测, 最大吸收波长为 293 nm。

1.4.2 选择性识别实验

为了研究合成的吸附剂材料对 2,4,5-TCP 的选择性识别能力, 引入了 2,6-二氯酚(2,6-DCP)、2,4,6-三氯酚(2,4,6-TCP)、双酚 A(BPA)、芝麻酚和麝香草酚五种竞争酚类化合物。分别配置浓度均为 100 mg/L 的水溶液, 由 MMIPs 和 MNIPs 作为吸附剂, 对比其选择性吸附值, 并画出柱形图以说明其选择性效果。

2 结果与讨论

2.1 MMIPs 的表征

2.1.1 SEM 分析

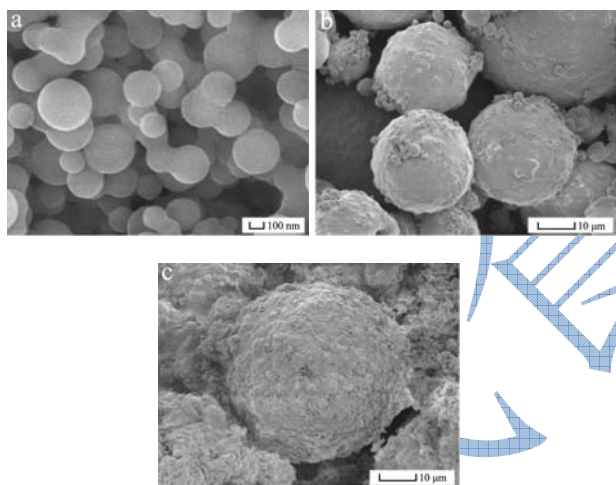


图1 碳球(a)、磁性碳球(b)和MMIPs(c)的扫描照片

Fig.1 SEM images of carbon microspheres (a), magnetic carbon microspheres (b), and MMIPs (c)

SEM 清晰地阐述了碳球(图 1a)、磁性碳球(图 1b)和 MMIPs 的形态学。由图可知, 碳球的粒径分布较为均一, 大约为 200 nm, 且分散性较好; 图 1b 是包覆了磁性壳聚糖层的磁性碳球, 其粒径明显增加, 大约为 20 μm; 图 1c 是印迹后的放大图片, 与磁性碳球相比, 其表面的印迹层清晰可见且粒径也相应增加。

2.1.2 热重分析

图 2 所示为不同样品的 TGA 曲线图。从图中可计算碳球在 0~800 °C 之间的质量损失为 35%。磁性碳球的质量损失速率比碳球要快, 这是由于壳聚糖层比碳球更容易受热分解。然而磁性碳球最终的质量比碳

球要多, 这部分差值可能是耐热的磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 没有被分解。MMIPs 的 TGA 曲线显示的质量损失是印迹聚合物层的分解导致的, 在 800 °C 只有 5.5% 的质量剩余, 这部分正是能够耐热分解的碳层以及铁粒子。表明合成的磁性印迹聚合物吸附剂在 300 °C 以下具有良好的热稳定性。

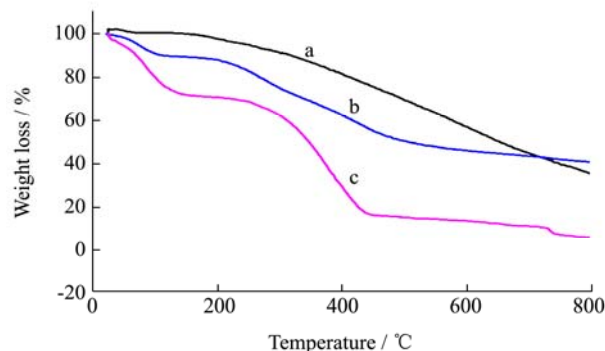


图2 碳球(a)、磁性碳球(b)和MMIPs(c)的TGA曲线

Fig.2 TGA curves of carbon spheres (a), magnetic carbon spheres (b), and MMIPs (c)

2.1.3 磁性能分析

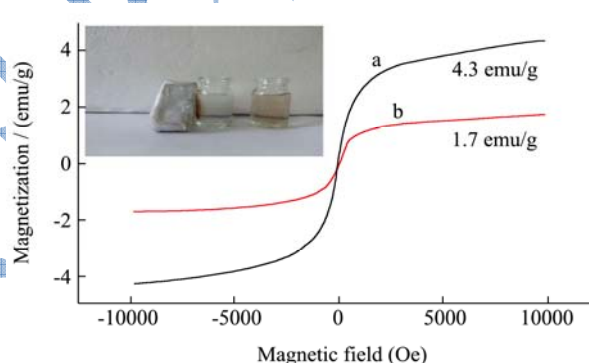


图3 磁性碳球(a)和MMIPs(b)的磁滞回线及MMIPs的水溶液在放置和去掉磁铁前后照片

Fig.3 Magnetization curves of magnetic carbon (a) and MMIPs (b), and the images of MMIPs resuspended in water in the absence and presence of an externally placed magnet (inset)

由图 3 可知, 磁性碳球和 MMIPs 的饱和磁强度分别为 4.3 emu/g、1.7 emu/g。由于印迹层的引入, 饱和磁强度值有所减少, 但从分离照片的效果图上可以清晰的发现 MMIPs 仍然具有足够的磁强度满足磁性分离的需要。如插图所示, 右边的玻璃瓶是经过搅拌后分散均匀的吸附剂水溶液, 左边的玻璃瓶是外加磁铁后的吸附剂水溶液。在很短的时间内, 所有的吸附剂即被吸到玻璃瓶壁上。

2.2 pH 值的影响

在吸附研究中, 选择最佳的 pH 值最做为以后所有溶液的调节标准, 对吸附效果有很重要的影响。静

态吸附实验条件为：温度为 25 ℃，吸附剂 0.01 g，2,4,5-TCP 初始浓度 100 mg/L，测试溶液体积 10 mL。pH 值对吸附 2,4,5-TCP 的影响如图 4 所示。

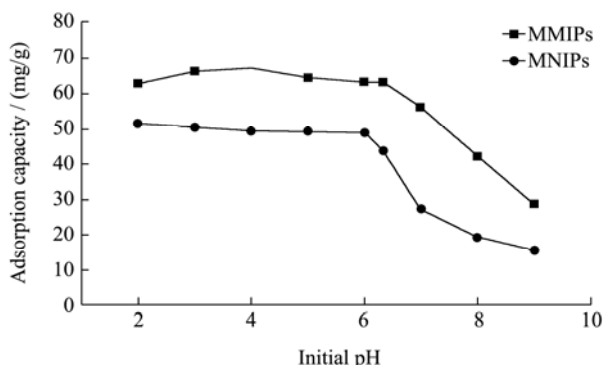


图 4 pH 值对吸附 2,4,5-TCP 的影响

Fig.4 Effects of pH on adsorptive removal of 2,4,5-TCP for MMIPs and MNIPs

从图 4 中可以看出，pH 值在 2.0~6.0 之间，印迹吸附剂与非印迹吸附剂的吸附容量均保持不变，pH>6.0 后，吸附量急剧下降。对于水溶液中酚类化合物的吸附，功能单体以及模板分子的离子化程度会随着溶剂的酸碱环境变化而变化，从而改变溶剂中各种分子的正负电性导致吸附质与吸附剂之间互相吸引或互相排斥。且在之前的研究报道中就提到，酚类化合物的分子在中性的时候容易形成氢键，即模板分子与 MAA 之间的氢键容易形成，使吸容量增加^[8,9]。2,4,5-TCP 和 MAA 的 pKa 值分别为 6.94 和 5.8^[10]，pH 值在 2.0~6.0 之间模板分子是中性分子状态，有利于吸附的进行，因此保持高的吸附容量；当溶液的 pH 值大于 6.0 时，分子发生去质子化，氢键从而被破坏，吸附量随之减少。考虑到实际水样的 pH 值常小于 7.0，因此在随后的实验中，选择 6.0 做为 MMIPs、MNIPs 吸附 2,4,5-TCP 的最佳 pH 值。

2.3 吸附等温线

MMIPs 和 MNIPs 的吸附平衡数据用 Langmuir^[11] 和 Freundlich^[12] 等温模型进行拟合。静态吸附实验条件：吸附剂为 0.01 g，溶液体积为 10 mL，pH 值为 6.0，吸附时间为 12 h，温度为 25 ℃。MMIPs 和 MNIPs 的吸附平衡常数列于表 1。MMIPs 和 MNIPs 吸附 2,4,5-TCP 的平衡数据，用 Freundlich 等温模型的非线性回归进行拟合，显示在图 5 中。通过判断相关系数 (R²) 和标准偏差 ΔQ(%) 来研究等温模型对吸附行为的适用性。

ΔQ(%) 通过方程 1 来计算：

$$\Delta Q(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum [(Q_{e,exp} - Q_{e,cal}) / Q_{e,exp}]^2}{N - 1}} \quad (1)$$

其中，Q_{e,exp} 和 Q_{e,cal} 分别为吸附剂吸附的吸附质的实验值和理论值(mg/g)。

Langmuir 吸附等温模型适用于单层吸附的吸附剂表面有一定数量的特征性吸附位点，且分子间没有相互作用。其线性方程如下^[13]：

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (2)$$

其中，C_e(mg/L) 为吸附质的平衡浓度，Q_e(mg/g) 平衡吸附容量，Q_m(mg/g) 为吸附剂的最大吸附容量，K_L(L/g) 代表 Langmuir 亲和常数，与吸附自由能有关。

实际应用中，只存在一种类型的结合位点且分子之间没有相互作用的吸附剂实际上是不现实的。与 Langmuir 吸附等温模型假设的相等机会的结合位点、单分子层表面覆盖、且被吸附物质之间没有相互作用相比，Freundlich 等温吸附模型是一种经验方程，其线性方程如下所示：

$$\lg Q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (3)$$

其中，K_F(mg/g) 为吸附剂吸附容量的指示常数，1/n 的值在 0.1~1.0 之间表明该吸附过程属于“优惠”吸附。

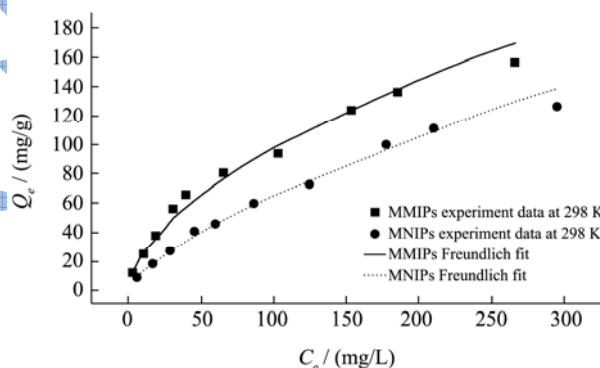


图 5 Freundlich 模型非线性回归拟合 MMIPs 和 MNIPs 吸附 2,4,5-TCP 的平衡数据

Fig.5 Freundlich isotherm models for 2,4,5-TCP adsorption onto MMIPs and MNIPs using nonlinear regression

表 1 MMIPs 和 MNIPs 对 2,4,5-TCP 的吸附平衡常数

Table 1 Adsorption isotherm constants for MMIPs and MNIPs toward 2,4,5-TCP

toward 2,4,5-TCP			
等温模型	常数	MMIPs	MNIPs
Langmuir	R ²	0.961	0.951
	Q _m /(mg/g)	200	200
	K _L /(L/mg)	0.013	0.006
Freundlich	K _F /(mg/g)	7.129	2.495
	R ²	0.991	0.995
	1/n	0.567	0.706
	ΔQ/%	9.267	5.193

吸附平衡的静态吸附实验中, 溶液初始浓度选取 15 mg/L、35 mg/L、55 mg/L、85 mg/L、105 mg/L、145 mg/L、195 mg/L、280 mg/L、320 mg/L 和 420 mg/L, 调节溶液的 pH 值到 6.0。MMIPs 和 MNIPs 的吸附等温常列于表 1 中, Freundlich 非线性等温模型回归拟合如图 5。

从表 1 中可以看出, Freundlich 等温模型相比于 Langmuir 等温模型有更好的相关性, 表明其对 2,4,5-TCP 的吸附符合实际情况。两种吸附剂 $1/n$ 的值都小于 1.0, 表明实验条件有利于吸附的进行。从图 5 中可以看出, Freundlich 等温模型能很好的模拟平衡吸附数据, 且随着平衡浓度的增加, 吸附量大幅度增加, 然后逐渐减缓, 平衡吸附量大约为 200 mg/g。

2.4 吸附动力学

利用准一级动力学^[14]和准二级动力学^[15]方程对实验所得的动力学数据进行拟合两种动力学方程如下:

$$Q_t = Q_e - Q_e e^{-k_1 t} \quad (4)$$

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (5)$$

其中, Q_e (mg/g)、 Q_t (mg/g)分别为平衡时和时间 t (min)时吸附剂对 TCP 的吸附容量; k_1 (L/min)、 k_2 [g/(mg·min)]为吸附速率常数。

基于二级速率方程的初始吸附速率 h [mg/(g·min)] 如下方程获得^[15]:

$$h = k_2 Q_e^2 \quad (6)$$

吸附速率常数以及回归系数列于表 2, 并由图 6 表示准二级动力学的非线性回归模拟图。

表 2 准一级动力学和准二级动力学方程的动力学参数

Table 2 Kinetic constants for the pseudo-first-order model and pseudo-second-order model

动力学模型	常数	MMIPs	MNIPs
准一级动力学模型	R^2	0.97551	0.90314
	$Q_{e,c1}$ /(mg/g)	17.2878	20.0254
	k_1 /(L/min)	0.171	0.316
准二级动力学模型	R^2	0.99985	0.99987
	$Q_{e,c2}$ /(mg/g)	72.8332	50.2008
	k_2 [g/(mg·min)]	0.0223	0.0406
	h [mg/(g·min)]	118.483	102.354

计算所得的动力学参数列于表 2 中, 对实验数据的非线性拟合图显示在图 6 中。从表 2 中可以看出, 相比于准一级动力学方程, 准二级动力学方程的相关

系数更高, 说明化学过程是吸附 2,4,5-TCP 的速控步。从 h 值可以得知, MMIPs 的初始吸附速率大于 MNIPs, 可能是由于特异性结合位点存在的原因。从图 6 可以看出, 实验所得的 Q_e 值和计算所得的 Q_e 值基本吻合。0~5.0 min, 两种吸附剂吸附模板分子的速率很快, 随后变得缓慢, 在大约 10 min 后达到平衡, 这可能是在吸附初始阶段, 吸附剂内有大量空的结合位点, 使得模板分子被快速吸附, 一段时间之后, 吸附剂上的吸附位点变少、且溶液浓度的降低, 从而使吸附速率降低最后达到平衡。

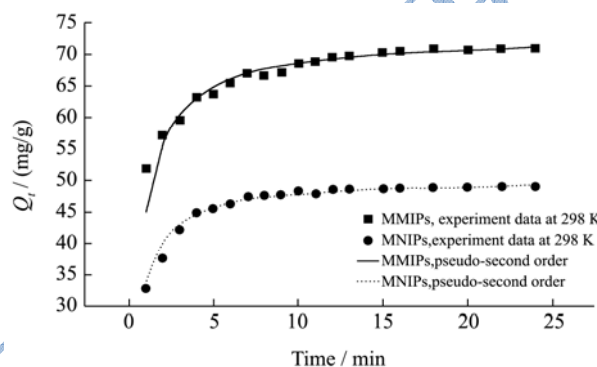


图 6 准二级动力学模型非线性回归拟合 MMIPs 和 MNIPs 吸附 2,4,5-TCP 的动力学数据

Fig.6 The fit of the kinetic data to a pseudo-second-order model via nonlinear regression for the adsorption of 2,4,5-TCP onto MMIPs and MNIPs

2.5 MMIPs 对 2,4,5-TCP 的选择性识别

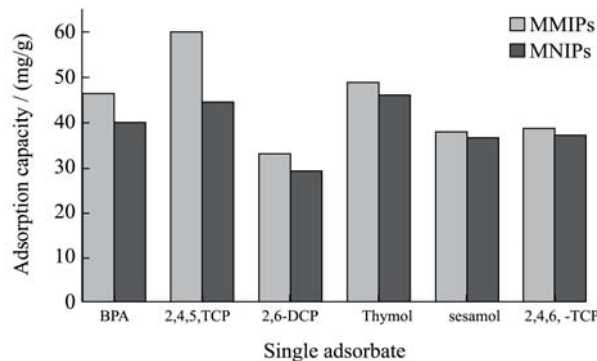


图 7 MMIPs 和 MNIPs 的吸附选择性

Fig.7 Adsorption selectivity of MMIPs and MNIPs

为了研究 MMIPs 对 2,4,5-TCP 的选择性吸附性能, 选择 5 种与模板分子结构类似的其他酚类化合物 (2,6-DCP、2,4,6-TCP、BPA、麝香草酚和芝麻酚) 分别配置浓度为 100 mg/L 的溶液作为选择性吸附实验的测试溶液。吸附实验中, 在 10 mL 混合溶液中加入 0.01 g MMIPs 或 MNIPs, 调节 pH 值 6.0, 将一系列溶液放置在 298 K 的水浴中静置 12 h。磁性分离后, 上清液中未被吸附的各种酚类化合物的浓度用紫外-可见分

光光度法测定。测定数据如图 7 所示。

从图 7 可以看出, 印迹吸附剂对六中酚类化合物的吸附量分别为 60.155 mg/g、48.696 mg/g、46.478 mg/g、38.563 mg/g、37.736 mg/g 和 33.27 mg/g (2,4,5-TCP>麝香草酚>BPA>2,4,6-TCP>芝麻酚>2,6-DCP); 印迹吸附剂与非印迹吸附剂吸附量的差值分别为 15.642 mg/g、6.298 mg/g、4.165 mg/g、2.751 mg/g、1.415 mg/g 和 1.222 mg/g (2,4,5-TCP>BPA>2,6-DCP>麝香草酚>2,4,6-TCP>芝麻酚)。由上述数据可知, 印迹吸附剂对模板分子吸附量最大, 且存在明显特异性吸附; 印迹吸附剂和非印迹吸附剂对其他酚类化合物的吸附量差别很小。说明合成的印迹吸附剂聚合物具有较好的特异性识别性能。

3 结论

首先合成纳米碳球基质材料, 接着通过乳液法在其表面合成一层包覆有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的壳聚糖层, 乙烯基改性后, AIBN 引发聚合反应, 2,4,5-TCP 为模板分子, 采用表面印迹技术成功地合成了磁性分子印迹聚合物, 并用于吸附水中的 2,4,5-TCP。对其结构特征、平衡数据、动力学和选择性都进行了探讨。MMIPs 吸附 2,4,5-TCP 的最佳 pH 值为 6.0, 可能的结合机理为氢键作用; 平衡数据用 Langmuir 和 Freundlich 等温模型拟合, 吸附平衡数据符合 Freundlich 等温模型; 动力学研究证明 MMIPs 说的吸附属于化学吸附, 符合第二动力学方程; 选择性研究表明 MMIP 相对于其他结构类似的酚类化合物对 2,4,5-TCP 有很好的特异性识别能力, 且对模板分子的吸附容量远大于 MNIPs。

参考文献

- [1] Field A J, Sierra-Alvarez R. Microbial degradation of chlorinated phenols [J]. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 2008, 7(3): 211-241
- [2] M Dilaver, F Kargi. 2,4-Dichlorophenol (DCP) containing wastewater treatment using a hybrid-loop bioreactor [J]. *Biores. Tech.*, 2009, 100(3): 1459-1462
- [3] S G Pouloupoulos, M Nikolaki, D Karampetsos, et al. Photochemical treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions using ultraviolet radiation, hydrogen peroxide and photo-fenton reaction [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2008, 153(1-2): 582-587
- [4] B H Hameed. Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay [J]. *Colloids Surf. A.*, 2007, 307(1-3): 45-52
- [5] Wenjing Zhu, Wei Ma, Chunxiang Li, et al. Magnetic molecularly imprinted microspheres via yeast stabilized Pickering emulsion polymerization for selective recognition of-cyhalothrin [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2014, 453: 27-36
- [6] Li-juan An, Jing Wang, Zhi-yuan Pang, et al. Magnetic molecularly imprinted silica gel for enrofloxacin recognition [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2014, 452(1): 125-128
- [7] Leceta I, Guerrero P, de la Caba K. Functional properties of chitosan based films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 93(1): 339-346
- [8] Pan J M, Zou X H, Wang X, et al. Selective recognition of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by uniformly sized molecularly imprinted microspheres with β -cyclodextrin/attapulgite composites as support [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162(3): 910-918
- [9] Grant T M, King C J. Mechanism of irreversible adsorption of phenolic compounds by activated carbons [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1990, 29(2): 264-271
- [10] Fernyhough C, Ryan A J, Battaglia G. pH controlled assembly of a polybutadiene-poly (methacrylic acid) copolymer in water: packing considerations and kinetic limitations [J]. *Soft Matter*, 2009, 5(8): 1674-1682
- [11] Allen S J, McKay G, Porter J F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 280(2): 322-333
- [12] Mazzotti M. Equilibrium theory based design of simulated moving bed processes for a generalized Langmuir isotherm [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1126(1): 311-322
- [13] Ho Y S, McKay G. The sorption of lead(II) ions on peat [J]. *Water Research*, 1999, 33(2): 578-584
- [14] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34(5): 451-465
- [15] Wu Z J, Joo H, Lee K. Kinetics and thermodynamics of the organic dye adsorption on the mesoporous hybrid xerogel [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 112(1): 227-236