# 银离子印迹 CTS/TEA 膜的制备及表征

杨淑玮,张 良\*,钟吕玲,陈双莉,马彩莲 (西安建筑科技大学 理学院 化学系,西安 710055)

摘 要:介绍了一种银离子壳聚糖(CTS)/三乙醇胺(TEA)印迹膜[Ag(I)-IICTM]的制备方法:CTS 溶液中加入交联剂与银盐,形成均一溶液,流延成膜之后浸泡入有机碱 TEA 凝固浴中,凝固成 CTS/TEA/Ag(I),进行处理,洗脱 Ag(I)之后形成 Ag(I)-IICTM。制备印迹膜的优化条件为:CTS 2.0%、 AgNO<sub>3</sub> 0.6%、交联剂 3.0%、TEA 10.0%。FT-IR 显示 Ag(I)-IICTM 吸附 Ag<sup>+</sup>具有配位作用;SEM 结 果显示 Ag(I)-IICTM 与 CTS/TEA/Ag(I)膜相比,表面明显粗糙,且出现均匀的纹理,再吸附银离子 后有覆层;XRD 结果表明制备 Ag(I)-IICTM, TEA 作为凝固浴比 NaOH 更适合。 关键词:冶金物理化学;离子印迹膜;银;壳聚糖;三乙醇胺 中图分类号: O647.33 文献标识码:A 文章编号:1004-0676(2013)01-0046-05

#### Preparation and Characterization of Silver Ion-imprinted CTS/TEA Membrane

YANG Shuwei, ZHANG Liang<sup>\*</sup>, ZHONG Lvling, CHEN Shuangli, MA Cailian (Department of Chemistry, College of Science, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** A preparation method of silver ion imprinted chitosan(CTS)/triethanolamine(TEA) membrane [Ag(I)-IICTM] was proposed: crosslinker agent and silver salt were added into CTS solution, then the solution was stirred to form homogeneous solution. After deaeration, the casting solution was coated on the glass, then dipped into TEA coagulation bath to achieve CTS/TEA/Ag(I) membrane. After Ag(I) was eluted, Ag(I)-IICTM was obtained. The optimized condition of preparing Ag(I)-IICTM: 2.0% CTS, 0.6% AgNO<sub>3</sub>, 3.0% crosslinker, 10.0% TEA. FT-IR spectra showed that Ag(I)-IICTM adsorbs Ag<sup>+</sup> by coordination action. SEM analysis showed compared with CTS/TEA/Ag(I) membrane, the surface of Ag(I)-IICTM is clear rough, and homogeneous texture appears on the surface, and after adsorbing Ag<sup>+</sup>, a cladding layer is formed. XRD results showed that TEA is more suitable than NaOH as coagulation bath in preparing Ag(I)-IICTM.

Key words: physical chemistry in metallurgy; ions imprinted membrane; silver; chitosan; triethanolamine

Ag 是一种重要的贵金属,应用十分广泛<sup>[1]</sup>。随 着资源日益稀缺,对 Ag 的再利用就显得非常必要。 常用的银回收技术包括电解法、沉淀法、置换法、 离子交换法与吸附法等<sup>[2]</sup>。吸附法具有能耗低,吸 附量大等优点,近些年备受关注。其关键是吸附材 料的研究与开发。壳聚糖类材料(Chitosan, CTS)对 重金属离子具有良好的吸附作用,作为一种新型的 吸附材料已经应用于去除和回收废水中的重金属离 子<sup>[3-6]</sup>。在此类吸附材料中,戊二醛、甲醛、环氧氯 丙烷<sup>[7-9]</sup>等交联剂经常被使用以便使材料获得好的 强度,但是其吸附性能随着交联剂的量增加会降低。 离子印迹技术是改善吸附性能的一种有效方法<sup>[10]</sup>。 该技术以目标离子为模板剂,尽可能地保护吸附址 不被交联反应所破坏。

银离子的印迹材料也有一些报道<sup>[11-12]</sup>,但是以 CTS 为基体的印迹材料存在一些问题<sup>[11]</sup>,主要为:

收稿日期: 2012-09-25

第一作者:杨淑玮,女,硕士研究生,研究方向:离子印迹材料的制备。E-mail: motianlun54@163.com

<sup>\*</sup>通讯作者:张 良,男,副教授,研究方向:功能高分子材料。E-mail: zl98zl@hotmail.com

在碱性(NaOH 溶液)条件下,CTS 溶液中的模板 Ag<sup>+</sup> 易被还原为单质银,而失去印迹的意义,因此,会 影响吸附量及选择性的提升。本研究采用有机碱 TEA 作为凝固浴,以银离子为模板剂,CTS 为成膜 基材,利用分子印迹的原理和方法<sup>[13-14]</sup>,以戊二醛 为交联剂,制备出性能良好的 CTS/TEA 银离子印 迹 膜 [Ag(I)-IICTM] 材料,同时使用红外光谱 (FT-IR)、扫描电镜(SEM)以及 X 射线衍射对 Ag(I)-IICTM 结构及性能进行表征。

#### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与仪器

壳聚糖(脱乙酰度≥90.0%,国药集团化学试剂有限公司);戊二醛(纯度 50.0%,pH=3.7,成都金山化学试剂有限公司),其他常用试剂均为分析纯。

722 型分光光度计(上海精密科学有限公司); DGF 25003C 电热鼓风干燥箱(重庆华茂仪器有限公司); KTQ-II型可调式涂膜器(上海普电化工机械有限公司);岛津 IR-21 红外分光光度计;D/MAX-2400 X 射线粉末衍射仪(日本理学);Quanta 钨灯丝扫描 电子显微镜(美国 FEI)。

#### 1.2 实验内容

1.2.1 混合交联剂的配制

移取 5 mL 戊二醛, 用蒸馏水稀释 20 倍; 20 mL 无水甲醇稀释到 50%(V/V); 2 mL 冰醋酸稀释成 10%的乙酸(HAc)溶液; 2 mL 的浓硫酸稀释成 20% 的硫酸稀溶液; 将以上配制好的溶液按顺序依次混 合即得混合交联剂。

1.2.2 膜的制备

称取一定量 CTS 溶解于 2.0%的 HAc 溶液中, 搅拌完全后,静置脱泡,用涂膜器均匀的涂抹在干 净的玻璃板上,放入一定浓度的 TEA 溶液中,固化 30 min 后脱膜,形成 CTS/TEA 膜。

称取一定量 CTS 溶解于 2.0%的 HAc 溶液中, 在室温下搅拌至完全溶解后,加入一定量硝酸银固 体与混合交联剂,搅拌直至溶液均匀,之后静置 1 h 得到黄色透明凝胶。用涂膜器将该溶液均匀地涂抹 在玻璃板上,放入一定浓度 TEA 溶液中固化 30 min 后脱膜,用去离子水冲洗,干燥,形成 CTS/TEA/Ag(I) 膜。然后,用 20 g/L 硫代硫酸钠洗脱银离子。使用 水合联氨检测银离子是否洗脱干净:取少量洗脱后 CTS/TEA/Ag(I) 膜浸泡入水合联氨中,膜变灰变黑 即银离子未洗脱完全;如果膜颜色没有发生变化即洗脱完全,多组平行检测确保准确性。干燥,形成CTS/TEA印迹膜Ag(I)-IICTM,热处理备用。

按上面的制备方法,用一定浓度的 NaOH 溶液 替换 TEA 溶液,对膜进行凝固,用去离子水冲洗, 热处理备用,形成 CTS/NaOH/Ag(I)凝胶膜。 1.2.3 吸附容量的测定

称取一定质量的凝胶膜,置入 25 mL,1.0000 g/L 的 AgNO<sub>3</sub>溶液中,置于恒温磁力搅拌器上,避 光震荡 6 h,吸附完毕后,用单宁酸分光光度法测定 溶液中的 Ag<sup>+</sup>含量,按照下式计算吸附容量 *O*:

 $Q=(c_0 - c)V/m$  (1) 式中: Q 为吸附容量(mg/g),  $c_0$  和 c 分别为吸附前 后 Ag<sup>+</sup>的质量浓度(mg/mL), V 为吸附液体积(mL), m 为干印迹膜质量(g)。

1.2.4 膜的表征

将制备的CTS、CTS/TEA、CTS/TEA/Ag(I)、 Ag(I)-IICTM以及吸附银离子后的Ag(I)-IICTM,利 用红外谱仪进行分析。

将制备的 CTS、CTS/TEA/Ag(I)、CTS/NaOH/ Ag(I)用 X 射线粉末衍射仪进行表征分析。

将制备的 CTS/TEA/Ag(I)、Ag(I)-IICTM 以及吸 附银离子后的 Ag(I)-IICTM 经过喷金制样后,用扫 描电子显微镜进行表征分析。

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 Ag(I)-IICTM 的制备

以银离子吸附量为主要评价标准,主要考查膜制备过程中的4个主要影响因素,分别是CTS含量、 AgNO3含量、交联剂含量、TEA浓度。

2.1.1 CTS 含量的影响

在成膜液中添加 1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、 3.0%的 CTS,研究不同 CTS 含量对 Ag(I)-IICTM 吸 附量(Q)的影响,实验结果见图 1。从图 1 可以看出, CTS 含量的增加,导致吸附址(即吸附位点,CTS 中与金属离子发生配位作用的基团,如-NH<sub>2</sub>和-OH) 的增加,以此提高 Ag(I)-IICTM 的吸附量。CTS 浓 度过低,成膜效果差,并且膜中的活性位点减少, 吸附量降低;当 CTS 浓度达到 2.5%以上,虽然对 吸附量有所提高,但是成膜液的黏度过大,不易成 膜,故选用 2.0% CTS 进行 Ag(I)-IICTM 的制备。





#### 2.1.2 AgNO3含量的影响

在成膜液中添加含量分别为 0.2%、0.4%、0.6%、 0.8%、 1.0%的 AgNO<sub>3</sub>,研究不同 AgNO<sub>3</sub>含量对 Ag(I)-IICTM 吸附量的影响。实验结果见图 2。





从图 2 可以看出,随着成膜液中 AgNO<sub>3</sub> 含量的 增加,Ag(I)-IICTM 对银离子的吸附量呈现出先升 高后降低的变化趋势。这是由于印迹离子过多,造 成识别位点的叠加,反而降低了吸附位点,并且浪 费银资源;当印迹离子用量过少,交联反应会占据 一些吸附址,导致吸附量降低。综合上述情况,选 择 AgNO<sub>3</sub> 含量为 0.6%进行 Ag(I)-IICTM 的制备。 2.1.3 交联剂含量的影响

在成膜液中分别添加 1.0%、3.0%、5.0%、7.0%、 9.0%的交联剂,研究不同交联剂含量对Ag(I)-IICTM 吸附量的影响。实验结果见图 3。



图 3 交联剂含量对 Ag(I)-IICTM 吸附量的影响 Fig.3 Effect of crosslinker concentration on the adsorption capacity of Ag(I)-IICTM

由图 3 可以看出,随着交联剂浓度的增加, Ag(I)-IICTM对银离子的吸附量呈现先升高后降低的趋势。在交联剂含量在 3.0%时,吸附量达到最大; 但是随着交联剂量的增加,吸附量逐渐降低。这是由于交联反应占据一定的-OH和-NH<sub>2</sub>,并且交联形成的网状结构限制了离子扩散,使金属离子只能与吸附剂表层的吸附基团接触,因此导致Ag(I)-IICTM 对银离子的吸附量下降。综合上述情况,交联剂含量选定为 3.0%进行Ag(I)-IICTM的制备。

# 2.1.4 TEA 浓度的影响

在成膜液中添加 5.0%、10.0%、15.0%、20.0%、 25.0%、30.0%的 TEA 作为凝固浴, 使 CTS 混合溶 液在碱性条件下凝固成膜,研究不同 TEA 含量对 Ag(I)-IICTM 吸附量的影响,实验结果见图 4。



# 图 4 TEA 浓度对 Ag(I)-IICTM 吸附量的影响 Fig.4 Effect of TEA concentration on the adsorption capacity of Ag(I)-IICTM

图 4 可以看出,随着 TEA 含量的增加,Ag(I)-IICTM 对银离子的吸附量呈现先增加后趋于平衡的 趋势。在 TEA 含量为 5.0%时,凝胶膜不易成型,

49

不适宜作为吸附材料。随着凝固浴的浓度升高,使 得成膜效果变好,膜的机械强度也增强,但从吸附 量来看,凝固浴中 TEA 的含量变化对吸附量没有太 大的影响,因此TEA 选定为10.0%进行 Ag(I)-IICTM 的制备。

#### 2.2 膜的表征分析

#### 2.2.1 XRD 分析

对 CTS、CTS/TEA/Ag(I)、CTS/NaOH/Ag(I)膜 进行 X 射线表征见图 5。图 5 中, a 为纯 CTS 的 X 射线衍射图谱, CTS 在 20=10.9°、20.2°处有较强的 结晶峰<sup>[15]</sup>; b、c 分别为 TEA 和 NaOH 作为凝固浴 形成 CTS/TEA/Ag(I)和 CTS/NaOH/Ag(I)凝胶膜的 X 射线衍射图谱。可以看出,在b和c曲线中,壳聚 糖在两处的结晶峰强度同样减弱,且10.9°处的结晶 峰消失,表明它们的结晶性能下降,其衍射峰减弱 或变宽。但是,以NaOH 溶液为凝固浴形成的凝胶 膜,在 20=38.8°(111)(较强峰)、64.7°(220)(微弱峰) 和 77.4°(311)(微弱峰)处产生了新的衍射峰,与银衍 射峰位置[16]相符,表明有单质银的存在。原因可能 是:在 NaOH 凝固浴中,银离子在成膜过程中被还 原为银单质。而以 TEA 溶液为凝固浴形成的凝胶 膜,并未发现上述银峰的存在。因此,对于银离子 印迹壳聚糖类生物材料的制备, TEA 作为凝固浴其 效果更佳。



#### 2.2.2 红外分析

CTS、CTS/TEA、CTS/TEA/Ag(I)、Ag(I)-IICTM 膜以及吸附银离子后的 Ag(I)-IICTM 的红外光谱如 图 6。图 6 曲线 a 为纯壳聚糖的红外光谱, 3441 cm<sup>-1</sup> 处是-NH<sub>2</sub>和-OH 的伸缩振动耦合峰, 1059 cm<sup>-1</sup> 处是 伯羟基的 C-O 的伸缩振动峰, 1623 cm<sup>-1</sup> 处是 N-H 的变形振动。



#### 图 6 傅立叶变换红外图谱



e. 再吸附 Ag<sup>+</sup>后的 Ag(I)-IICTM)

#### Fig.6 FT-IR spectra

# ( a. CTS; b. CTS/TEA; c.CTS/TEA/ Ag(I); d. Ag(I)-IICTM; e. Ag(I)-IICTM after adsorbing Ag^+)

对比曲线 a 与 b 可发现, 3441 cm<sup>-1</sup> 处峰与三乙 醇胺反应后偏移到了 3430 cm<sup>-1</sup>, 强度发生了变化, 可能是三乙醇胺上的醇羟基与-NH<sub>2</sub> 和-OH 发生了 作用; 1059 cm<sup>-1</sup> 处的伯羟基的 C-O 伸缩振动峰也偏 移至 1080 cm<sup>-1</sup>,并且峰型发生了变化,说明 CTS 中的-OH 与 TEA 中的 C-O 键相互作用发生了反应; 其余峰未发生偏移,因此与 TEA 作用的主要基团应 是 CTS 上的伯羟基。

对比曲线 b 和 c 可发现, 加入交联剂和 Ag<sup>+</sup>后, 3430 cm<sup>-1</sup> 处的-NH<sub>2</sub> 和-OH 伸缩振动耦合峰偏移至 3350 cm<sup>-1</sup>, 1623 cm<sup>-1</sup> 处的 N-H 变形振动移至 1644 cm<sup>-1</sup>, 吸收峰均移向高波数,所有吸收峰均变弱, 这是由于 CTS 中富含的-NH<sub>2</sub>, 其中 N 有一对孤对 电子,而 Ag<sup>+</sup>最外层构型为 4d<sup>10</sup>5s<sup>0</sup>5p<sup>0</sup>, N 的孤对电 子占据 Ag<sup>+</sup>的空轨道,形成 N-Ag 配位键,使得-NH<sub>2</sub> 弯曲振动受到空间位阻的影响,导致弯曲振动所需 能量变大,致使吸收峰向高波数移动,表明 CTS 与 Ag<sup>+</sup>具有配位作用。

对比曲线 c 和 d, 1644 cm<sup>-1</sup> 处的 N-H 变形振动 峰移至 1623 cm<sup>-1</sup>, 与 b 相吻合; 3450 cm<sup>-1</sup> 处的吸收 峰恢复至未加入银离子的状态,显示出模板离子去 除后恢复至未加入银离子的状态。

对比曲线 e 和 c, -NH<sub>2</sub>和-OH 伸缩振动耦合峰 移至 3452 cm<sup>-1</sup>, 1059 cm<sup>-1</sup> 处的伯羟基的 C-O 伸缩 振动峰移至 1069 cm<sup>-1</sup>, 类似于曲线 b 中具有模板离 子的情形。说明 Ag<sup>+</sup>被吸附剂吸附。

#### 2.2.3 扫描电镜分析

对 CTS/TEA/Ag(I)、Ag(I)-IICTM 膜以及吸附银 离子后的 Ag(I)-IICTM 经过喷金制样后的扫描电镜 图像见图 7。

图 7 中, (a)、(b)和(c)分别为放大 20000 倍后的 CTS/TEA/Ag(I)、Ag(I)-IICTM 和再吸附银离子后 Ag(I)-IICTM 膜的表面形貌。(a) CTS/TEA/Ag(I)的 表面光滑平整,表面结构致密; (b) Ag(I)-IICTM 膜 表面产生均匀的纹理,这是由于 Ag<sup>+</sup>先印迹后洗脱 留下的空穴;(c) 再吸附银离子后 Ag(I)-IICTM 膜表 面的纹路被覆盖,与(a)相比表面变粗糙。



## 图 7 CTS/TEA/Ag(I) (a)、Ag(I)-IICTM (b)和吸附 Ag<sup>+</sup>后 Ag(I)-IICTM (c)的扫描电镜照片 Fig.7 SEM image of CTS/TEA/Ag(I) (a), Ag(I)-IICTM (b) and Ag(I)-IICTM after adsorbing Ag<sup>+</sup> (c)

### 3 结论

在制备 Ag(I)-IICTM 过程中获得如下结论:

(1) Ag(I)-IICTM 的优化制备条件为: 2.0% CTS、0.6%AgNO<sub>3</sub>、3.0%交联剂、10.0%TEA。

(2) FT-IR 说明 TEA 与 CTS 发生了相互作用; -NH<sub>2</sub>与-OH 的重合峰移向高波数,吸收峰变弱,说 明 Ag<sup>+</sup>与壳聚糖中-NH<sub>2</sub>发生了配位作用;再吸附后 有类似的 Ag<sup>+</sup>与-NH<sub>2</sub>的作用峰出现,显示不仅表面, 而且内部同样进行着化学吸附。

(3) SEM 中 CTS/TEA/Ag(I)表面光滑,没有孔隙,膜结构致密; Ag(I)-IICTM 中出现均匀的纹理, 再吸附银离子后 Ag(I)-IICTM 膜表面纹理被覆盖。

(4) X 射线衍射谱图表明 NaOH 作为凝固浴, 银离子会还原为银单质,影响 Ag(I)-IICTM 的印迹 效果,因此有机碱 TEA 更适合作为 Ag(I)-IICTM 的 凝固浴。

通过以上结论可知,以本方法制备的印迹膜 Ag(I)-IICTM 具有较好的吸附效果。

#### 参考文献:

- [1] 霍丽娜. 银在工业领域的新应用[J]. 世界有色金属, 2012, 1(2): 52-53.
- [2] 黄美荣,李振宇,李新贵. 含银废液来源及其回收方法[J]. 工业用水与废水, 2005, 36(1): 9-12.
- [3] Wan Ngah W S, Endud C S, Mayanar R. Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and

cross-linked chitosan beads[J]. Reactive and Functional Polymer, 2002, 50(2): 181-190.

- [4] Huang Chihpin, Chung Yingchien, Liou Mingren. Adsorption of Cu(II) and Ni(II) by pelletized biopolymer[J]. Journal of Hazardous Materials, 1996, 45(2/3): 265-277.
- [5] Liu Xiangdong, Tokura Seiichi, Haruki Masahiro, et al. Surface modification of nonporous glass beads with chitosan and their adsorption property for transition metal ions[J]. Carbohydrate Polymer, 2002, 49(2): 103-108.
- [6] Chu K H. Removal of copper from aqueous solution by chitosan in pawn shell: adsorption equilibrium and kinetics[J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 90(1): 77-95.
- [7] 袁彦超,章明秋,荣敏智. 交联壳聚糖树脂对 Ni(II)的 吸附行为研究[J]. 化学学报,2005,63(18):1753-1758.
- [8] 黄国林,陈中胜,梁喜珍.磁性交联壳聚糖对水溶液中铀 (VI)离子的吸附行为[J].化工学报,2012,63(3):834-840.
- [9] 张玉红,张爱丽,周集体,等. Cu(II)印迹壳聚糖交联膜的表征及其吸附热力学特性[J].环境科学, 2012, 33(7): 2403-2409.
- [10] 朱琳琰, 张荣华, 朱志良. 金属离子印迹技术研究进展[J]. 化学通报, 2010, 73(4): 326-331.
- [11] Huo Hongyan, Su Hanjia, Tan Tianwei. Adsorption of Ag<sup>+</sup> by a surface molecular-imprinted biosorbent[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 150(1): 139-144.

(下转第54页)