

文章编号 1000-5013(2005)01-0047-04

三苯基锡印迹聚合物的合成及吸附性能

刘 斌 张名楠 孙向英 徐金瑞

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要 以壳聚糖为聚合物单体,以三苯基锡(TPT)为模板分子,制备在空间结构和结合位点上与 TPT 完全匹配的 TPT 模板交联壳聚糖分子印迹聚合物(TMIPCLC).研究该分子印迹聚合物的吸附、交联和洗脱条件,以及对 TPT 的吸附能力.结果表明,所合成 TMIPCLC 对 TPT 具有良好的吸附选择性.

关键词 三苯基锡, 分子印迹聚合物, 壳聚糖, 吸附性能

中图分类号 TQ 264.2⁺2 TQ 314.24 X 783.1

文献标识码 A

三苯基锡(TPT)是一种常用的船舶防污涂料和防腐剂,能抑制水生生物在船体上的附着,从而延长船舶的使用寿命^[1].但 TPT 为剧毒物质,在水中的浓度达到 $10^{-9} \sim 10^{-12}$ 数量级时,即能对敏感水生生物产生负面影响.它可以导致海洋生物的性畸变(雌体雄性化),对海洋生态系统造成不可逆转的破坏^[2~3],而且在水生动物机体内的富集,会造成对动物和人体的危害^[4].因此,分离和测定水体中的 TPT 也就成了当前热门的研究课题,其分离方法一般有萃取、氢化物捕集、络合吸附和共沉淀等方法^[5].但是,这些方法繁琐,且不能将 TPT 和其它有机锡分离开.壳聚糖(CIS)是一种性能优良天然高分子材料,含有许多具有配位能力的 $-NH_2$, $-OH$ 等活性基团^[6],对许多金属离子具有较强的吸附或络合能力.本文采用分子印迹技术^[7],以壳聚糖为聚合物单体、TPT 为模板分子,通过静电吸附制备 CIS-TPT 复合物.然后,用戊二醛交联此复合物,再用碱性乙醇溶液洗脱 TPT,制得具有 TPT 孔穴的 TPT 交联壳聚糖分子印迹聚合物(TMIPCLC).实验结果表明,所合成的聚合物对 TPT 在空间上具有专一识别性和高效分离特异性,提高了对 TPT 的选择吸附能力.低浓度时,此聚合物吸附 TPT 的量为 $405 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,吸附率为 81%.其吸附后易于洗脱,可反复使用,没有软化及溶解流失现象.应用于海水样中痕量的 TPT 分离、富集,结果满意.

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

电化学综合分析仪(BAS100B/W,美国 BAS 公司);真空干燥箱(上海市仪器总厂);CREST 超声波;三电极系统(汞膜玻碳电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂丝电极为对电极). $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 三苯基锡标准液(称取 TPT 溶于丙酮中,将此储备液密封保存在 4°C 冰箱中,使用时以丙酮为溶剂用此标准液稀释而成);壳聚糖(浙江玉环县化工厂,脱乙酰度 90%);质量分数为 0.25 的戊二醛(BR 级,上海化学试剂公司);无水乙醇(广东汕头市西陇化工厂).实验所用试剂(除戊二醛外)均为分析纯,所用水为二次蒸馏水.

1.2 实验方法

1.2.1 TMIPCLC 的制备 (1) 称取 2 g 壳聚糖,加水溶胀 2 h,其间利用超声波振荡多次.抽滤后的壳聚糖加入 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀 HCl 质子化 8 h.同时,取 $100 \text{ mL} \cdot 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TPT 溶液,加入 0.2 mL

收稿日期 2004-10-21

作者简介 刘 斌(1963-),男,副教授,硕士,主要从事电化学分析方面的研究. E-mail: liumy @hqu.edu.cn

基金项目 福建省自然科学基金资助项目(D0310016)

饱和的 KCl 溶液阴离子化 8 h. 将溶胀酸化后的壳聚糖加入经阴离子化后的 TPT 溶液中, 超声波振荡 12 h 后, 用水洗涤、抽滤, 真空干燥, 制得 CTS-TPT 复合物. (2) 取 1.0 g 的 CTS-TPT 复合物, 加入 10 mL 水, 4 mL 戊二醛, 在室温条件下搅拌 10 h 进行交联. 交联后过滤并真空干燥, 制得交联 CTS-TPT 聚合物. (3) 称取 1.0 g 交联 CTS-TPT 聚合物置于烧杯中, 用 pH 值为 10 的乙醇洗脱其吸附的 TPT, 10 h 后过滤, 再洗脱. 直至洗脱液中不含有 TPT, 即制成了 TMIPCLC.

1.2.2 TMIPCLC 对三苯基锡的吸附实验 在一定的量的 TPT 溶液中, 加入适量的饱和 KCl 溶液进行阴离子化. 取 1.0 g 的 TMIPCLC 用水溶胀后加入稀 HCl 进行质子化. 然后, 过滤 TMIPCLC. 将其加入 TPT 溶液中浸泡吸附, 其间每隔 1 h 用超声波振荡 5 min, 以促进聚合物对 TPT 的吸附. 经过 10 h 后过滤、洗涤, 再用乙醇 (pH = 10) 洗脱分子印迹聚合物所吸附的 TPT. 最后, 用阳极溶出伏安法测定洗脱液中的 TPT.

1.2.3 洗脱液中 TPT 含量的测定 以 0.05 mol L^{-1} 的 HAc-NaAc 溶液为底液, 通氮除氧, 然后加入 Hg $(\text{NO}_3)_2$, 在 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 的底液中的浓度下进行预镀汞. 加入一定量的洗脱液, 于 -1.1 V 电位 (Vs. SCE, 下同略) 电解富集 50 s, 采用阳极溶出伏安法进行溶出扫描. 最后, 根据伏安曲线对 TPT 进行定量分析.

2 结果与讨论

2.1 TMIPCLC 合成条件的选择

2.1.1 交联剂用量对 TPT 印迹量的影响 制取 4 份 1.5 g 的 CTS-TPT 复合物, 分别加入 (mL) 2, 4, 6 和 8 的戊二醛 (质量分数为 0.25) 进行交联. 在相同条件下, 搅拌交联 10 h, 过滤, 制得交联 CTS-TPT 聚合物. 以乙醇 (pH = 10) 为洗脱剂, 将此分子印迹聚合物浸泡 10 h 进行洗脱, 按上述电化学方法测定洗脱液中 TPT 的含量. 计算 TPT 分子印迹吸附量 (M) 和吸附率 (η), 如表 1 所示. 由于戊二醛具有双官能团, 它与壳聚糖结构上的氨基发生 Schiff 碱反应, 把 TPT 固定下来. 待反应完毕, 将 TPT 洗脱, 从而得到具有 TPT 分子空穴的聚合物, 形成模板, 达到印迹效果. 从表 1 可见, 随着交联剂用量 (V) 的增加, 交联聚合物中 TPT 的洗脱量也随之增加. 当 4 mL 交联剂

表 1 交联剂用量对 TPT 印迹量的影响

V/mL	2	4	6	8
$M/\mu\text{g g}^{-1}$	26.10	61.78	33.42	26.83
η (%)	32.63	77.23	41.78	33.25

和壳聚糖反应时, 聚合物中的 TPT 洗脱量达到最大; 但交联剂的用量再增大, 洗脱量反而下降. 这是因为交联剂用量过多, 壳聚糖上的氨基与戊二醛的醛基形成的模板稳定, TPT 很难洗脱下来; 而用量过少, 交联不完全, 影响到模板分子印迹聚合物的专一识别, 使选择性降低, 也使吸附量降低. 实验证明, 每 1.5 g 的 CTS-TPT 复合物与 4 mL 质量分数为 0.25 的戊二醛交联聚合时, 交联度高, 能较好地形成交联 CTS-TPT 聚合物.

2.1.2 交联时间对 TPT 印迹量的影响

称取 6 份 1.0 g 的 CTS-TPT 复合物, 分别加入 4 mL 质量分数为 0.25 的戊二醛溶液, 在相同条件下, 让其交联, 交联时间 (h) 分别为 1, 3, 5, 10 和 12. 然后, 用无水乙醇 (pH = 10) 洗脱 TPT, 并测定洗脱液中的 TPT 含量. 图 1 显示了交联时间

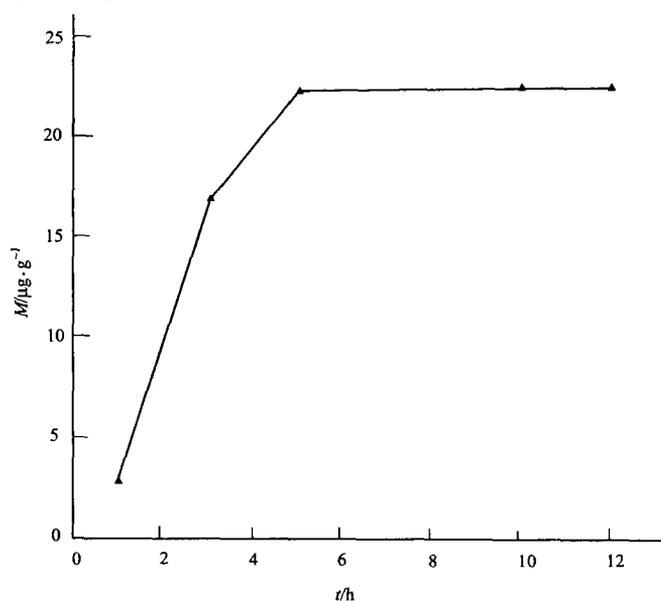


图 1 交联时间与印迹量的关系

(t) 和 TPT 印迹量 (M) 的关系. 由实验结果可知, 随着交联时间的增加, 交联 CTS-TPT 聚合物对 TPT 的洗脱量也随之增加, 交联 5 h 时得到 TPT 的氧化峰电流最大, 时间再增加, TPT 的洗脱量几乎不变. 但测

定过程中, 交联 10 h 比交联 5 h 的聚合物洗脱液电化学溶出峰位置稳定, 峰形较好. 所以, 本实验选用了 10 h 作为交联时间.

2.2 洗脱剂的选择

2.2.1 不同洗脱剂的选择 按上述实验方法, 称取 3 份 1.5 g 所合成的 CTS-TPT 聚合物, 分别用相同体积的甲醇、无水乙醇、丙酮等溶剂洗脱交联 CTS-TPT 聚合物中的 TPT. 实验结果得出, TPT 洗脱量 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) 分别为 4.78, 12.40 和 4.92. 由此可见, 乙醇的洗脱效果明显优于甲醇和丙酮. 这可能是阴离子化的三苯基锡的极性和乙醇的相似, 根据相似相容原理, 乙醇更容易把三苯基锡洗脱下来.

2.2.2 不同 pH 值洗脱剂的选择 取 6 份 CTS-TPT 聚合物, 以 NaOH 调节无水乙醇的 pH 值分别为 5, 7, 10, 12 和 14, 洗脱交联 CTS-TPT 聚合物中的 TPT. 实验结果得出, TPT 的洗脱量 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) 分别为 12.40, 23.42, 61.78, 30.70, 19.46. 由此可见, pH 值为 10 的乙醇洗脱剂的洗脱效果最佳. 因为本实验中 TPT 与壳聚糖是采用静电吸附的方式结合的, 即将壳聚糖质子化, TPT 阴离子化. 在洗脱时, 在碱性条件下可以使壳聚糖上的 $-\text{NH}_3^+$ 去质子化成 CTS-NH_2 , 从而促使 TPT 从壳聚糖上洗脱下来. 但 pH 值过高, 有可能会生成氢氧化物, 使 TPT 的量减少, 从而影响测定.

2.2.3 洗脱时间的选择 称取一定量的交联 CTS-TPT 聚合物, 以 pH 为 10 的乙醇为洗脱剂, 观察不同的洗脱时间对洗脱效果的影响. 实验结果显示, 不同的洗脱时间会影响交联 CTS-TPT 聚合物洗脱 TPT 的量. 洗脱时间越长, 洗脱效果越好. 原因可能是乙醇与 TPT 之间有一个洗脱平衡的过程. 如果时间太短, 乙醇与 TPT 不能充分接触, 洗脱的 TPT 的量少; 而洗脱时间太长, 乙醇容易挥发, TPT 分子印迹聚合物又重新吸附 TPT. 实验证明, 洗脱时间为 10 h 时 TPT 的洗脱量最大. 所以, 本实验的洗脱时间选定为 10 h.

2.3 TMIPCLC 对 TPT 的吸附实验

称取 1.0 g 的 TMIPCLC 溶于水中, 溶胀后质子化, 然后加入到 $50 \text{ mL } 10 \text{ mg L}^{-1}$ 阴离子化的 TPT 溶液中浸泡吸附. 其间每隔 1 h 用超声波振荡 5 min, 以促进 TMIPCLC 与 TPT 的吸附, 10 h 后过滤、洗涤. 用 pH 值为 10 的乙醇洗脱 TMIPCLC 所吸附的 TPT, 10 h 后抽滤. 取一定量的洗脱液于底液中, 用阳极溶出伏安法测定洗脱液中的 TPT 的浓度, 并计算其对 TPT 的吸附量, 结果如图 2 所示. 由图 2 可知, 加入洗脱液后在 -0.65 V 有明显的氧化峰信号. 当加入标准 TPT 后, 在原来的峰位置电流增大, 说明了所检测的是 TPT. 根据标准加入法可得, 洗脱液中 TPT 浓度为 81 mg L^{-1} , TPT 模板交联壳聚糖分子印迹聚合物能够吸附 TPT 的量为 $405 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附率为 81%. 实验结果表明, 此分子印迹聚合物能够吸附 TPT, 且可以被洗脱下来.

2.4 TMIPCLC 的吸附选择性

在上述实验条件和方法下, 称取一定量的 TMIPCLC, 试验一丁基锡 (MBT)、二丁基锡 (DBT)、三丁基锡 (TBT) 和几种金属离子与 TPT 共存时, 对 TMIPCLC 吸附 TPT 的干扰, 以及它们的标准溶液对 TPT 的干扰. 结果表明, 测定标准溶液时, 2 倍 MBT, 5 倍 DBT, 2 倍 TBT, 300 倍 Ca^{2+} , 10 倍的 Co^{2+} , 等倍的 Ni^{2+} , Cu^{2+} 对 TPT 已造成干扰, 而用 TMIPCLC 对其混合溶液吸附后, 则 1 000 倍的 MBT, 600 倍的 DBT, 100 倍的 TBT, 1 000 倍 Ca^{2+} , 100 倍 Co^{2+} , Ni^{2+} 和 10 倍 Cu^{2+} 对 TPT 的测定却没干扰. 这说明了 TMIPCLC 对其它的有机锡和一些金属离子的吸附很小或不吸附, 因此所合成的 TMIPCLC 有一定的识别能力, 对 TPT 有很高的选择性.

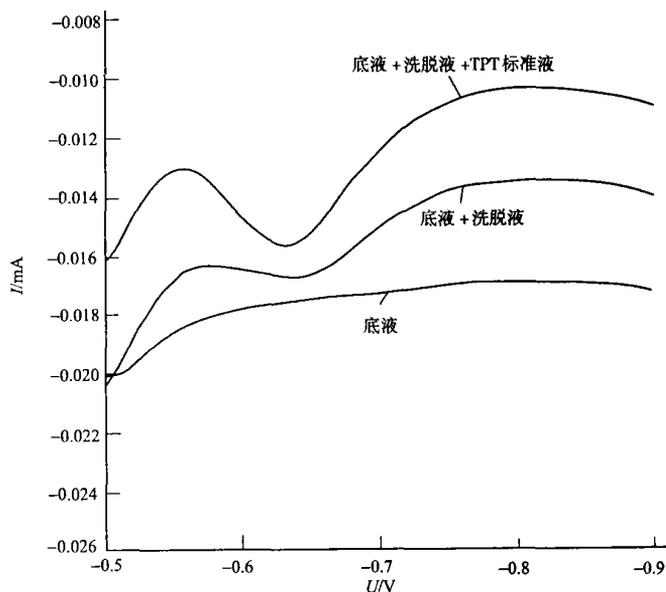


图 2 印迹聚合物对 TPT 的吸附

3 样品中 TPT 的分离与测定

取一定量的自来水,调节 pH 值为 7~8,加入一定量的标准 TPT 溶液.另取一定量的闽南某码头的海水,调节 pH 值为 7~8,一份空白,一份加入 0.05 mg L^{-1} 三苯基锡溶液(做样品回收率).它们先过装有壳聚糖的柱子(直径 1.2 cm,长 25 cm)以吸附干扰金属离子,然后分别过装有 TMIPCLC(先用乙醇浸泡,再用稀盐酸浸泡)的柱子,用 pH 值为 10 的乙醇洗脱 TMIPCLC 所吸附的 TPT.用 1:1(体积比)的正己烷和乙酸乙酯 10 mL 萃取两次、浓缩.洗脱液用电化学方法进行测定,测定结果如表 2 所示.

表 2 样品中的 TPT 的测定结果 ($n=2$)

样 品	$C_1/\text{mg L}^{-1}$	$C_2/\text{mg L}^{-1}$	$C/\text{mg L}^{-1}$	/ (%)
自来水	0	0.50	0.4640	93
1# 码头海水	0.044	0.05	0.0878	88
2# 码头海水	0.022	0.05	0.0679	92

由上表可见,采用此分子印迹聚合物可以达到分离、富集的效果.表明采用所合成的 TMIPCLC 用于海水中的 TPT 的分离、富集、测定等检测,能够反映沿海港口的污染状况.

4 结束语

在合成 TMIPCLC 的过程中,通过对溶剂选择、交联剂用量、交联时间和洗脱时间等因素的研究,得到最佳的实验条件.所合成的 TMIPCLC 在洗脱再生过程中,基本没有软化及溶解流失现象,并且对 TPT 具有良好的吸附和选择性.将此 TMIPCLC 应用于样品的测定,能够较好分离和富集 TPT.

参 考 文 献

- Hoch M. Organotin compounds in the environment: An overview[J]. Applied Geochemistry, 2001, 16: 719~743
- Dimitriou P, Castritsi-Catharios J, Miliou H. Acute toxicity effects of tributyltin chloride and triphenyltin chloride on gilthead seabream, *Sparus aurata* L., embryos[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2003, 54: 30~35
- Whalen M M, Wilson S, Guehorm C, et al. Brief exposure to triphenyltin produces irreversible inhibition of the cytotoxic function of human natural killer cells[J]. Environmental Research, 2003, 92: 213~220
- 石孝洪,魏世强,李 军.有机锡化合物的环境化学行为及效应[J].重庆大学学报(自然科学版),2003,26(7):104~107
- 秦晓光,张 经.天然水体有机锡的富集分离方法[J].海洋环境科学,2001,20(3):60~66
- 蒋挺大.壳聚糖[M].北京:中国环境科学出版社,2001.179~20
- Cormack P A G, Elorza A Z. Molecularly imprinted polymers: Synthesis and characterisation[J]. Journal of Chromatography (B), 2004, 804(1): 173~182

Synthesis and Adsorbability of the Engram Polymer of Triphenyltin

Liu Bin Zhang Mingnan Sun Xiangying Xu Jinrui

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China)

Abstract Taking chitosan as monomer of polymer and triphenyltin (TPT) as molecule of formwork, the authors prepare the molecular engram polymer of triphenyltin cross-linking chitosan which completely matches with TPT in space structure and binding site. A further study is made on the condition of adsorption, cross-linking and elution of this molecular engram polymer as well as its adsorbability on TPT. The results show that the molecular engram polymer so synthesized possesses good adsorptive selectivity on TPT.

Keywords triphenyltin, molecular engram polymer, chitosan