

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第6期

Vol.34 No.6

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2008 ~ 2010 年北京城区大气 BTEX 的浓度水平及其 O ₃ 生成潜势	曹函玉, 潘月鹏, 王辉, 谭吉华, 王跃思 (2065)
利用 SPAMS 研究上海秋季气溶胶污染过程中颗粒物的老化与混合状态	牟莹莹, 楼晟荣, 陈长虹, 周敏, 王红丽, 周振, 乔利平, 黄成, 李梅, 李莉, 王倩, 黄海英, 邹兰军 (2071)
沈阳市降水化学成分及来源分析	张林静, 张秀英, 江洪, 张清新 (2081)
秦皇岛大气污染物浓度变化特征	刘鲁宁, 申雨璇, 辛金元, 吉东生, 王跃思 (2089)
笼养鸡生长过程 NH ₃ 、N ₂ O、CH ₄ 和 CO ₂ 的排放	周忠凯, 朱志平, 董红敏, 陈永杏, 尚斌 (2098)
碳化硅协同分子筛负载型催化微波辅助催化氧化甲苯性能	王晓晖, 卜龙利, 刘海楠, 张浩, 孙剑宇, 杨力, 蔡力栋 (2107)
生物滴滤塔净化多组分废气的研究	张定丰, 房俊逸, 叶杰旭, 邱松凯, 钱东升, 戴启洲, 陈东之 (2116)
在氧化和还原氛围下脉冲电晕法降解二硫化碳废气	金圣, 黄立维, 李国平 (2121)
模拟大气 CO ₂ 水平升高对春季太湖浮游植物生理特性的影响	赵旭辉, 汤龙升, 史小丽, 杨州, 孔繁翔 (2126)
一种确定湖泊水质基准参照状态浓度的新方法	华祖林, 汪靛 (2134)
HSPF 径流模拟参数敏感性分析与模型适用性研究	李燕, 李兆富, 席庆 (2139)
基于非点源污染的水质监测方案研究	吴喜军, 李怀恩, 李家科, 李强坤, 董雯 (2146)
不同雨强下黄棕壤坡耕地径流养分输出机制研究	陈玲, 刘德富, 宋林旭, 崔玉洁, 张革 (2151)
春季东海赤潮发生前后营养盐及溶解氧的平面分布特征	李鸿妹, 石晓勇, 陈鹏, 张传松 (2159)
三峡库区大宁河枯水期藻细胞的时空分布	张永生, 郑丙辉, 王坤, 姜霞, 郑浩 (2166)
湖泊沉积物溶解性有机氮组分的藻类可利用性	冯伟莹, 张生, 焦立新, 王圣瑞, 李畅游, 崔凤丽, 付绪金, 甄志磊 (2176)
刚毛藻分解对上覆水磷含量及赋存形态的影响	侯金枝, 魏权, 高丽, 孙卫明 (2184)
反复扰动下磷在沉积物和悬浮物以及上覆水间的交换	李大鹏, 王晶, 黄勇 (2191)
三峡库区主要支流表层沉积物多溴联苯醚的分布特征	李昆, 赵高峰, 周怀东, 刘晓茹, 余丽琴, 文武, 张盼伟 (2198)
UV 和 H ₂ O ₂ 联合消毒灭活饮用水中大肠杆菌研究	张一清, 周玲玲, 张永吉 (2205)
臭氧降解水中邻苯二甲酸二甲酯的动力学及影响因素	于丽, 张培龙, 侯甲才, 庞立飞, 李越, 贾寿华 (2210)
硝酸根对水体中甲基汞光化学降解的影响	毛雯, 孙荣国, 王定勇, 马明, 张成 (2218)
快雌醇氯化反应的动力学和机制研究	王斌楠, 刘国强, 孔德洋, 陆勇鹤 (2225)
金属离子对 δ-MnO ₂ 去除对叔辛基酚抑制作用的研究	李非里, 牟华倩 (2232)
核-壳表面磁性印迹聚合物的制备及其对水中双酚 A 的特异性去除	刘建明, 李红, 熊振湖 (2240)
有机蒙脱石负载纳米铁去除溶液中四溴双酚 A 的研究	闫梦玥, 庞志华, 李小明, 退建宇, 罗隽 (2249)
纳滤预处理测定景观水体中溶解性有机氮质量浓度及其分布特征	于红蕾, 霍守亮, 杨周生, 席北斗, 咎逢宇, 张靖天 (2256)
改性水凝胶的制备及其对 Pb ²⁺ 、Cd ²⁺ 吸附性能研究	吴宁梅, 李正魁 (2263)
直接大红 4BE 的磷钨酸均相光催化还原脱色	魏红, 李克斌, 李娟, 陈经涛, 张涛 (2271)
基于微气泡曝气的生物膜反应器处理废水研究	张磊, 刘平, 马锦, 张静, 张明, 吴根 (2277)
Fenton 法处理竹制品废水生化出水出水的研究	郭庆稳, 张敏, 王炜, 杨治中, 吴东雷 (2283)
二价铁离子对 UASB 反应器厌氧发酵产氢效能的影响	李永峰, 王艺璇, 程国玲, 刘春妍 (2290)
进水底物浓度对蔗糖废水产酸合成 PHA 影响研究	陈志强, 邓毅, 黄龙, 温沁雪, 郭子瑞 (2295)
接种好氧颗粒污泥快速启动硝化工艺的过程研究	刘文如, 沈耀良, 丁玲玲, 丁敏 (2302)
聚磷污泥去除高浓度铅的影响因素研究	杨敏, 卢龙, 冯涌, 方超, 李雄清 (2309)
体积溶氧传递系数在好氧颗粒污泥系统中的变化特性初步分析	李志华, 范长青, 王晓昌 (2314)
我国淡水水体中双酚 A (BPA) 的生态风险评价	汪浩, 冯承莲, 郭广慧, 张瑞卿, 刘跃丹, 吴丰昌 (2319)
麦穗鱼物种敏感性评价	王晓南, 刘征涛, 闫振广, 张聪, 何丽, 孟双双 (2329)
不同评估方法得出的五氯酚的 PNEC 值的比较研究	雷炳莉, 文育, 王艺陪, 康佳, 刘倩 (2335)
桂林市交警头发 Hg、Pb 含量及分布研究	钱建平, 张力, 李成超, 黄栋 (2344)
直流电场处理后降线藻趋光性对 Cu ²⁺ 和 Hg ²⁺ 的响应	王飞祥, 袁玲, 黄建国 (2350)
UV-B 辐射对青冈凋落叶化学组成和分解的影响	宋新章, 卜涛, 张水奎, 江洪, 王志坤, 赵明水, 刘永军 (2355)
7 种树木的叶片微形态与空气悬浮颗粒吸附及重金属累积特征	刘玲, 方炎明, 王顺昌, 谢影, 杨聘聘 (2361)
溶解氧对碳氮硫共脱除工艺中微生物群落影响解析	于皓, 陈川, 张莉, 王爱杰 (2368)
不同耕地利用方式下土壤微生物活性及群落结构特性分析: 基于 PLFA 和 MicroResp TM 方法	陈晓娟, 吴小红, 刘守龙, 袁红朝, 李苗苗, 朱捍华, 葛体达, 童成立, 吴金水 (2375)
典型滨海湿地干湿交替过程氮素动态的模拟研究	韩建刚, 曹雪 (2383)
三峡库区巫山建坪地区土壤镉等重金属分布特征及来源研究	刘意章, 肖唐付, 宁增平, 贾彦龙, 黎华军, 杨菲, 姜涛, 孙昊 (2390)
北京市不同区位耕作土壤中重金属总量与形态分布特征	陈志凡, 赵焯, 郭廷忠, 王永峰, 田青 (2399)
季节变化对贵阳市不同功能区地表灰土重金属的影响	李晓燕 (2407)
东营市孤岛地区土壤中类二噁英类 PCBs 的污染特征	王登阁, 崔兆杰, 傅晓文, 殷永泉, 许宏宇 (2416)
模拟氮沉降对森林土壤有机物淋溶的影响	段雷, 马萧萧, 余德祥, 谭炳全 (2422)
甲基 β 环糊精对污染场地土壤中多环芳烃的异位增效洗脱修复研究	孙明明, 滕应, 骆永明, 李振高, 贾仲君, 张满云 (2428)
胶质芽孢杆菌对印度芥菜根际土壤镉含量及土壤酶活性影响	杨榕, 李博文, 刘微 (2436)
长期施用粪肥蔬菜基地蔬菜中典型抗生素的污染特征	吴小莲, 向垒, 莫测辉, 姜元能, 严青云, 李彦文, 黄献培, 苏青云, 王纪阳 (2442)
有机废弃物堆肥培肥土壤的氮矿化特性研究	张旭, 席北斗, 赵越, 魏自民, 李洋, 赵昕宇 (2448)
北京市生活垃圾转运站耗能和排污特征及其影响因素分析	王昭, 李振山, 冯亚斌, 焦安英, 薛安 (2456)
氨对垃圾焚烧灰渣浸出特性的影响及地球化学模拟	官贞珍, 陈德珍, Thomas Astrup (2464)
焚烧飞灰预处理工艺及其无机氯盐的行为研究	朱芬芬, 高冈昌辉, 大下和傲, 姜惠民, 北岛義典 (2473)
富含中孔与酸性基团的生物炭的制备与吸附性能	李坤彬, 李辉, 郑正, 张雨轩 (2479)
生物炭技术缓解我国温室效应潜力初步评估	姜志翔, 郑浩, 李锋民, 王震宇 (2486)
基于物质流分析的钾素流动与循环研究	白桦, 曾思育, 董欣, 陈吉宁 (2493)
《环境科学》征订启事 (2115) 《环境科学》征稿简则 (2224) 信息 (2217, 2289, 2349, 2398) 专辑征稿通知 (2478)	

核-壳表面磁性印迹聚合物的制备及其对水中双酚 A 的特异性去除

刘建明^{1,2}, 李红红^{1,2}, 熊振湖^{1,2*}

(1. 天津市水质科学与技术重点实验室, 天津 300384; 2. 天津城市建设学院环境与市政工程系, 天津 300384)

摘要: 采用表面印迹技术制备了核-壳结构的磁性分子印迹聚合物($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-MIPs}$), 在外磁场作用下该吸附剂很容易实现固-液分离. 采用 X-射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对产物的结构进行了表征. 通过平衡吸附实验与斯卡查德(Scatchard)分析证实了 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-MIPs}$ 对双酚 A 的吸附选择性. Freundlich 模型拟合吸附等温线的相关系数 $R^2 = 0.9952$; 准二级动力学模型很好地拟合了吸附动力学, 相关系数 R^2 达到了 0.9999. 在弱酸性条件下, 制备的印迹材料表现出高吸附效率和快速的吸附动力学, 达到 90% 的去除率仅需 40 min; 各种离子的存在不影响双酚 A 的吸附率; 与非印迹聚合物($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-NIPs}$)比较, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-MIPs}$ 对湖水中加标的双酚 A 表现出显著的亲和性; 7 次的重复使用而性能没有明显下降证明了 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-MIPs}$ 的可重复使用性.

关键词: 双酚 A; 分子印迹; 核-壳结构; 吸附选择性; 二级出水

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)06-2240-09

Removal of Bisphenol A in Aqueous Solutions by Core-shell Magnetic Molecularly Imprinted Polymers

LIU Jian-ming^{1,2}, LI Hong-hong^{1,2}, XIONG Zhen-hu^{1,2}

(1. Tianjin Key Laboratory of Water Quality Science and Technology, Tianjin 300384, China; 2. Department of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Institute of Urban Construction, Tianjin 300384, China)

Abstract: This paper reports the preparation of surface-imprinted polymer core-shell magnetic material as adsorbent for separating bisphenol A in the environmental water. The adsorbent prepared easily achieved the magnetic separation under an external magnetic field. The structures of the resulting composites were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared (FT-IR) analysis. The adsorption selectivity of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-MIPs}$ for bisphenol A was demonstrated by equilibrium rebinding experiments and Scatchard analysis. Freundlich adsorption model can well describe the adsorption isothermals of bisphenol A with the correlation coefficients $R^2 = 0.9952$. The dynamics of bisphenol A adsorbed by $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-MIPs}$ can be well described by the pseudo second-order model ($R^2 = 0.9999$). In the solutions with weak acidity, the $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-MIPs}$ showed higher removal rate and rapid adsorption dynamical process, requiring only 40 min to reach a removal rate of 90%; the presence of ions did not affect the adsorption rate of bisphenol A; when compared with the non-imprinted polymer ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-NIPs}$), the $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-MIPs}$ showed outstanding affinity toward bisphenol A; the performance of the resulting composites ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-MIPs}$) without obvious deterioration was demonstrated in seven repeated cycles.

Key words: bisphenol A; molecularly imprinting; core-shell structure; adsorption selectivity; MWTP effluents

双酚 A (BPA) 是一种可通过诱导内分泌系统的功能发生逆向变化而引发与激素相关人类癌症的环境污染物^[1~3]. 由于双酚 A 的化学性质活泼, 而且常用的吸附材料对双酚 A 的特异性不强, 常规处理方法不能将它们完全从水中去除^[4,5]. 因此, 有必要研究可高效和特异性地从水环境中去除双酚 A 的方法.

分子印迹聚合物 (MIPs) 是人工合成的具有三维空间结构的仿生聚合物, 可通过模拟天然受体的抗原-抗体间的识别方式而特异性地识别水中的有机污染物^[6,7]. 但是, 常用的本体聚合法制得的 MIPs 由于聚合物的高度交联而呈块状, 其内部模板

分子的洗脱比较困难^[8,9], 同时因印迹空穴包埋于聚合物本体之中, 受位阻影响可接近性差^[10,11], 而且在使用时一般是以固体颗粒悬浮在水中, 收集起来比较困难. 为克服这些缺点, 近年出现了以 Fe_3O_4 为基质、其上覆盖硅胶层制备 MIPs 的方法^[12~14]. 在保留 MIPs 识别能力基础上, 改善了 MIPs 的吸附性能, 还使得 MIPs 容易地从水介质中分离出来.

收稿日期: 2012-07-22; 修订日期: 2012-12-15

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50878138)

作者简介: 刘建明 (1978 ~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境材料制备与污染治理技术, E-mail: jimjmlu@hotmail.com

* 通讯联系人, E-mail: zhenhu.xiong@126.com

本研究目的是构建一种去除水中双酚 A 的高选择性、快速分离的新方法。通过将分子印迹与磁性分离相结合,制备核-壳结构且具磁性的分子印迹纳米复合体;检验吸附剂对双酚 A 的特异性识别能力与吸附容量,探讨影响吸附速率与动力学特性的因素。

1 材料与方法

1.1 药品与试剂

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、氢氧化铵(25%)是天津江天化学品有限公司产品,四乙氧基硅烷(TEOS)购于天津市化学试剂研究所,双酚 A (bisphenol A, BPA)、双酚 C (bisphenol C, BPC)、对硝基酚(*p*-NP)和对苯二酚(HQ)由天津市光复精细化工研究所提供, α -甲基丙烯酸(MAA)购于天津大学科威公司、二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)与偶氮二异丁腈(AIBN)分别购于四川西亚化工股份有限公司和天津基准化学试剂有限公司。其它试剂与药品均为分析纯。

1.2 核壳结构磁性分子印迹聚合物的制备

1.2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 微球的制备

首先根据常规方法制备 Fe_3O_4 ,而表面包覆二氧化硅层的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子是采用溶胶-凝胶法制备的^[15,16]。将 120 mg Fe_3O_4 、240 mL 异丙醇、18 mL H_2O 加入到 500 mL 三口瓶中,超声 15 min 后在 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 搅拌 2 min,再相继加入 21 mL 氨水和 4 mL TEOS,在室温下反应 14 h。用磁铁分离固体,弃上清液,产物用去离子水洗涤至中性,50℃ 真空干燥,备用。

1.2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -MIPs 的制备

根据文献[17,18]的方法,在一个盛有 50 mL 溶剂的 250 mL 四口烧瓶中,加入 2 mmol 双酚 A(模板分子)与 1 mmol α -甲基丙烯酸(功能单体),充分混合,陈化 0.5 h,加入 20 mmol EGDMA(交联剂)和 300 mg 包覆 SiO_2 的 Fe_3O_4 微球,混合陈化 1.5 h 后用氮气吹扫 5 min,加入 0.05 mmol AIBN(引发剂),将反应瓶密封并加热到 75℃,在此温度下聚合反应 22 h。反应完毕,施加外磁场从液相中分离 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -MIPs 产物,置于索式提取器中,相继用 250 mL V(甲醇)/V(冰乙酸)=7/3 与 200 mL 甲醇洗涤至液相检测不到双酚 A 为止,将得到的固体于 50℃ 下减压干燥备用。按照相同方法但不加入模板制备非印迹聚合物($\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -NIPs)。图 1 给出了分子印迹聚合物的制备过程。

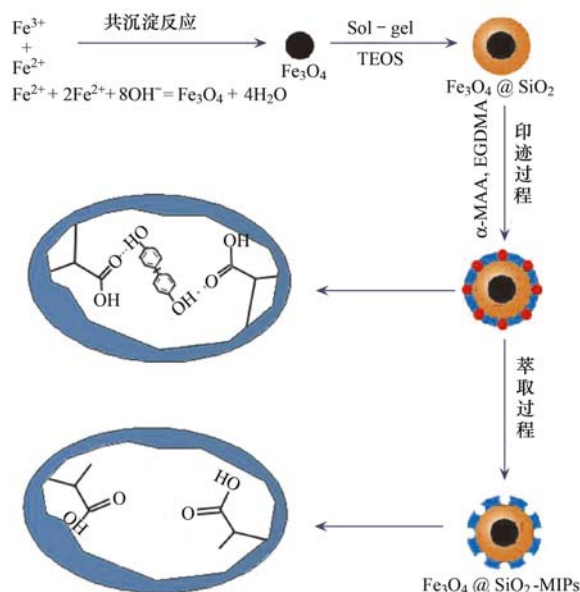


图 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -MIPs 的合成路线示意

Fig. 1 Scheme of the synthetic route for $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -MIPs

1.3 印迹聚合物的表征

吸附剂的热重分析在 Diamond TG/DTA 6300 型同步热分析仪进行;固体材料的物相分析在 Ultima IV 型 X-射线衍射仪(XRD)上完成;制备产物的微观结构用 JSM-6700F 扫描电镜(SEM)检测; Nicolet 380 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)用来记录 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -MIPs 的红外光谱。

1.4 间歇吸附实验

在动力学研究中,分别称取 150 mg 吸附剂($\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -MIPs、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -NIPs、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 、 Fe_3O_4)置于一系列 500 mL 具塞锥形瓶中,各自加入 100 mL 不同初始浓度的双酚 A 水溶液(5、10、15、20、25、30、40、50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),加入少量 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液将体系 pH 值调节到 6.0。将锥形瓶放置在一台卧式多用途振荡器上,在不同温度下振摇不同的时间(10、20、30、40、60、90、120、150、180、240 min)。吸附完毕后用磁铁从外部将吸附剂与溶液分离,UV-Vis 分光光度计(Shimadzu UV3100)在 276 nm 下测定双酚 A 的浓度。所有的实验都进行 3 次,数据取其平均值。

对于等温吸附实验,将 100 mL 不同初始浓度的双酚 A ($10 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液和 150 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -MIPs 混合,然后在恒温 298 K 下振摇至吸附平衡。达到要求时间后,用磁铁分离出 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -MIPs,UV-vis 分光光度计在 276 nm 处检测水介质中双酚 A 的残余浓度。

1.5 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -MIPs 对双酚 A 的选择性

取一系列浓度为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的双酚 A、双酚 C、对叔丁基酚、对苯二酚的 100 mL 水溶液,分别加入 150 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -MIPs,调节 pH 值为 6.0. 于 25°C 下振摇 3 h,取样,分别在 276、254、276、288 nm 波长下用 UV-Vis 分光光度计依次测定双酚 A、双酚 C、对叔丁基酚、对苯二酚的吸光度,并根据平衡前后溶液中双酚 A 的浓度计算单位质量吸附剂的平衡吸附量 Q_e .

为了进一步验证制备吸附剂对目标物的选择性,以对叔丁基酚(其分子结构一定程度上与双酚 A 相似)作为对照化合物,与双酚 A 混合在一起配置成二者浓度都是 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液,以平等竞争的方式评估 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -MIPs 对于双酚 A 的选择性吸附能力.

1.6 pH 的影响

在加标双酚 A 的水溶液($25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)中加入少量浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 或 NaOH 溶液,将水样的 pH 调节到 1.5、4.0、6.0、7.0、8.0、9.0、11.0,并且在体积为 100 mL 的不同 pH 值水样中分别加入 150 mg 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -MIPs. 室温下振摇 2 h 后,用磁铁分离出吸附剂,UV-Vis 检测溶液中的双酚 A 浓

度. 所有的实验平行进行 3 份.

1.7 干扰离子的影响

将不同量的 NaCl、 NaNO_2 、 Na_2HPO_4 、 NaHCO_3 、 CaCl_2 分别加入到加标双酚 A 的水样中,使达到 0、1.0、10.0、50.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的最终浓度,并且通过吸附实验来评价离子的种类与浓度对双酚 A 吸附率的影响.

1.8 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -MIPs 的再生性

将已吸附了双酚 A 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -MIPs 在 $V(\text{甲醇})/V(\text{乙酸}) = 9/1$ 中浸泡 24 h,过滤出 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -MIPs 之后,用蒸馏水洗涤至洗涤液在 276 nm 波长下无吸收为止,真空干燥,重新用于双酚 A 的吸附.

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的表征

图 2(a) 与图 2(b) 分别给出了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -MIPs 纳米微粒的 SEM 与 TEM 图像,根据图像中标注尺度,所得 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -MIPs 纳米微粒具备 100 ~ 400 nm 尺寸的规则形状,而 TEM 图像解揭示出硅胶层的外部被一层印迹聚合物均匀地包覆,其厚度约为 40 nm,说明大多数的识别位点分布在支撑体($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -MIPs 纳米微粒)的表面.

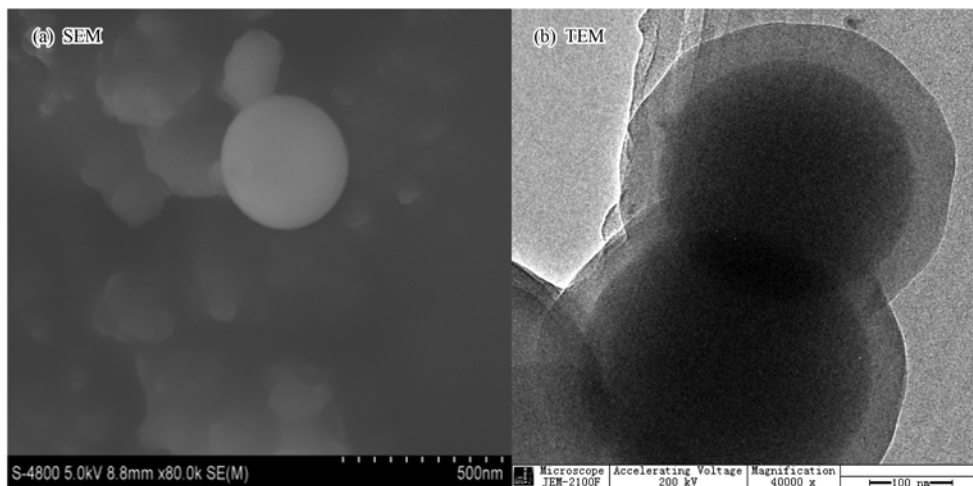


图 2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -MIPs 纳米微粒的 SEM 与 TEM 图像

Fig. 2 SEM and TEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -MIPs nanoparticles

图 3 给出了 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -MIPs 的傅里叶变换红外光谱. 如曲线(a)所示, Fe_3O_4 中的 Fe—O 特征吸收峰出现在 582 和 410 cm^{-1} 处,曲线(b)中 1 098 cm^{-1} 处的强峰归因于 Si—O—Si 的伸缩振动,而 3 318 cm^{-1} 处的吸收峰是 Si—OH 的振动. 曲线(c)中 1 732 cm^{-1} 处的强峰对应甲基丙烯酸(MAA)分子中的羰基伸缩振动,1 385

cm^{-1} 的吸收峰对应 C=C 键拉伸振动. 这些数据说明有 SiO_2 层覆盖在 Fe_3O_4 磁性微粒表面,而且证明 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 的表面成功接枝了 MIP 层.

图 4 是 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -MIPs 的 X-射线衍射(XRD)图谱. 曲线(a)在 2θ 为 30.2° 、 35.6° 、 43.3° 、 57.2° 、 62.8° 的峰是磁铁矿(Fe_3O_4)或赤铁矿(Fe_2O_3)的标准峰;包覆 SiO_2 之

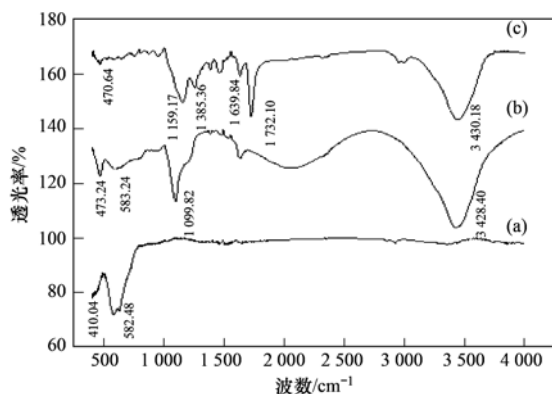
(a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIP}$

图 3 红外光谱图 (FT-IR)

Fig. 3 FT-IR spectra

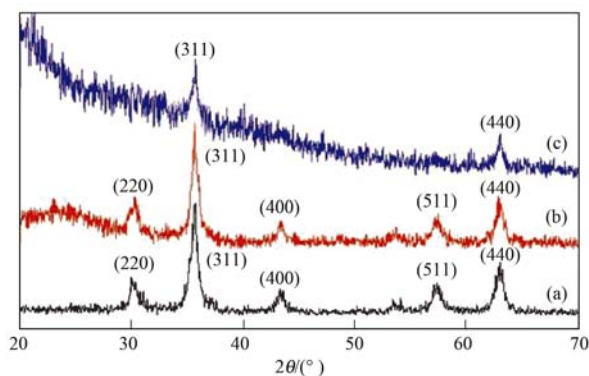
(a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$

图 4 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns

后[曲线(b)],代表磁性的几个主要峰仍然出现在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的图谱中;曲线(c)显示,在负载聚合物之后的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 图谱中,有关 Fe_3O_4 的几个较强的吸收峰被保留,表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 中 Fe_3O_4 和 MIP 的共同存在。

如图 5 所示,从室温到 700°C 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 的热重曲线呈现 3 个阶段的质量变化。第一阶段发生在室温至 298°C ,质量降低了 5.05%,是 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 中残余水分的蒸发造成的;第二阶段发生在 298°C 至 435°C ,减量最大为 83.14%,可能是印迹聚合物层在高温下的挥发所致;第三阶段是从 435°C 至 700°C ,相应质量减重 8.71%,这可能是 Fe_3O_4 表面残余的(未反应完全的)四乙氧基硅烷 [$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$]在高温下因硅氧键断裂而失掉乙氧基所致。总之,质量共计损失了 96.90%。最终的残留物应为更耐热的 Fe_3O_4 磁铁矿,约占总重量的 3.10%。

2.2 双酚 A 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 上的吸附

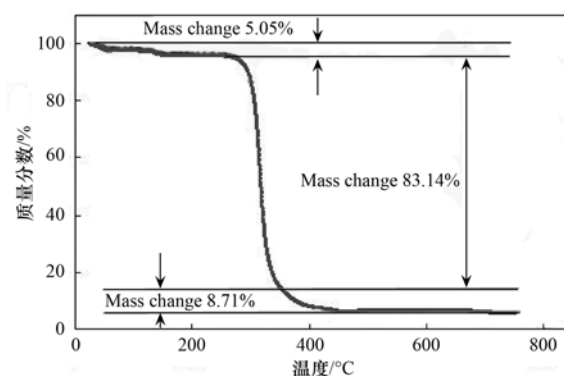
(a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$

图 5 热重分析曲线

Fig. 5 TGA curves

2.2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 的磁性

为证实制备的复合吸附剂具有磁性,将少量 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 样品悬浮在蒸馏水中,超声 5 min 后发现二者混合为深色悬浮液(图 6)。由图 6 可见,在外置磁铁吸引下 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 悬浮物很快沉积到玻璃瓶的侧壁或底部,这在一定程度上证实了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 的磁性。

图 6 外置磁铁从水溶液中分离 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ Fig. 6 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ separated from solution by an external magnetic field in different direction

2.2.2 吸附动力学

图 7 给出了双酚 A 在 4 种吸附材料($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NIPs}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 、 Fe_3O_4)上的吸附动力学曲线。可发现 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIP}$ 对双酚 A 的吸附容量远大于其它 3 种吸附剂。4 种吸附材料对双酚 A 的吸附率依次为 94%、57%、18%、5%,而且吸附过程可分为快速与慢速 2 个阶段^[19]。在第 1 阶段,吸附速度快,接触时间约在 40 min 达到平衡,而接触时间超过 40 min (第 2 阶段)则缓慢达到吸附平衡。总之,在较短时间内达到较快的吸附效率。

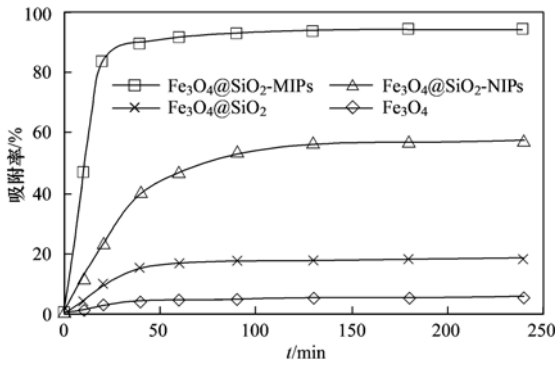


图7 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-NMIPs}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-MIPs}$ 对双酚 A 的吸附动力学曲线

Fig. 7 Adsorption kinetic curve of Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-NMIPs}$, and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-MIPs}$ for BPA

表 1 准一级动力学方程和准二级动力学方程拟合参数

Table 1 Fitting parameters of pseudo-first order and pseudo-second kinetics model

初始浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
	$k_1 \times 10^3$	Q_{e1}	R_1^2	$k_2 \times 10^3$	Q_{e2}	R_2^2
10	20	2.401 275	0.911 0	20.43	12.195 12	0.999 9
25	8	4.289 628	0.744 4	9.53	14.992 50	0.999 3
90	1.6	24.483 51	0.496 1	8.18	42.194 09	0.999 8
150	1.1	68.971 96	0.447 4	2.20	45.871 56	0.994 0

由表 1 可见,根据准二级动力学模型[方程(2)]对 t 绘图得到的相关系数均在 0.99 以上,表明二级动力学方程更适合描述双酚 A 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-MIPs}$ 上的吸附现象,而且化学吸附可能是控制吸附过程的速度限制步骤^[20].

2.2.3 等温吸附过程

一般来说,Langmuir 模型[公式(3)]与 Freundlich 模型[公式(4)]可以描述双酚 A 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-MIPs}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-NIPs}$ 上的等温吸附过程^[21]. Langmuir 吸附等温线模型是基于吸附剂的表面只能发生单分子层吸附的假设提出的,其液相吸附表达式为:

$$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{c_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \tag{3}$$

而 Freundlich 模型则提供了一种单组分吸附平衡的经验描述:

$$\lg Q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg c_e \tag{4}$$

式中, Q_e 是单位质量的吸附剂对双酚 A 的平衡吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); Q_m 是双酚 A 的饱和吸附容量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); C_e 是吸附平衡时溶液中双酚 A 的浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); K_L 是 Langmuir 常数,而 K_F 与 $1/n$ 是与吸附质和吸附剂有关的常数. 在 $0 \sim 12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的双

根据双酚 A 的不同初始浓度,采用准一级和准二级吸附动力学模型评价双酚 A 的吸附动力学.

准一级速度表达式如下:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \tag{1}$$

式中, t 是结合时间(min), Q_t 是不同时间的吸附容量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), Q_e 是平衡结合容量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), k_1 是一级动力学常数(min^{-1}).

准二级动力学方程如下:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \tag{2}$$

式中, k_2 是二级吸附的速度常数[$\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$].

将 $\ln(Q_e - Q_t)$ 和 t/Q_t 分别对时间 t (min) 绘图可得两条不同直线,它们在不同初始浓度下的线性相关系数各自为 R_1^2 与 R_2^2 (表 1).

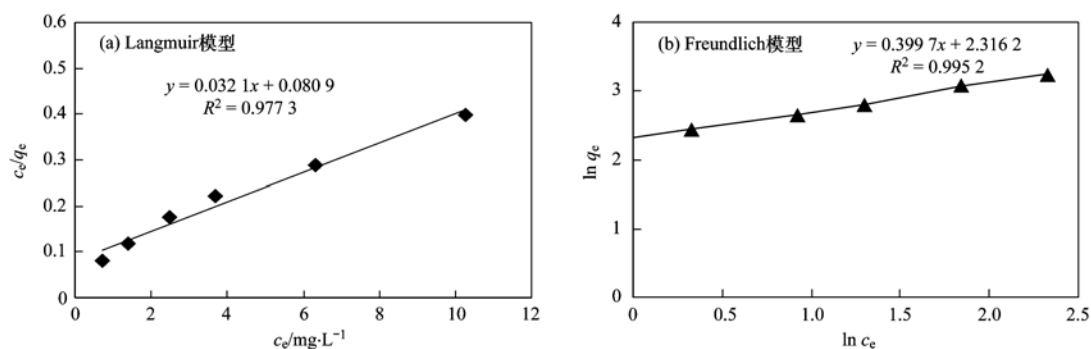
酚 A 浓度下,测定了室温下 ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) 的吸附等温线(图 8). 结果表明,两个模型均能很好地描述双酚 A 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-MIPs}$ 的吸附过程,但 Freundlich 模型 ($R^2 = 0.995\ 2$) 较之 Langmuir 模型 ($R^2 = 0.977\ 3$) 更为合适,说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-MIPs}$ 对双酚 A 的吸附不是简单的单分子层吸附,而更倾向于不均匀表面的多相吸附. 一般认为, Freundlich 吸附模型中的 $1/n$ 反映吸附过程进行的难易程度,当 $1/n > 200$ 时则吸附难以进行^[22]. 经计算本实验中的 $1/n$ 为 0.399 7,表明吸附容易进行,而且平衡吸附容量 (Q_e) 随平衡浓度 (c_e) 的变化较小.

为了检验 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-MIPs}$ 对双酚 A 的选择性吸附能力,采用 Scatchard 方程对平衡吸附数据进行评估, Scatchard 平衡方程式如下:

$$Q_e/[BPA] = (Q_{\max} - Q)/K_D \tag{5}$$

式中, Q_e 是双酚 A 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-MIPs}$ 上的平衡吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), $Q_{\max}$ 是表观最大吸附容量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), $[BPA]$ 是双酚 A 的平衡浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), K_D 是解离常数. 根据 Scatchard 方程绘制 $Q_e/[BPA]$ 对 Q_e 的直线(图 9),从直线的斜率与截距可得到 K_D 与 $Q_{\max}$ 值.

在印迹聚合物中,模板分子与功能单体之间存



吸附剂: $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; pH: 6; 温度: 25°C ; 时间: 40 min

图8 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 对双酚 A 的吸附等温线

Fig. 8 Adsorption isotherms of BPA binding onto $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$

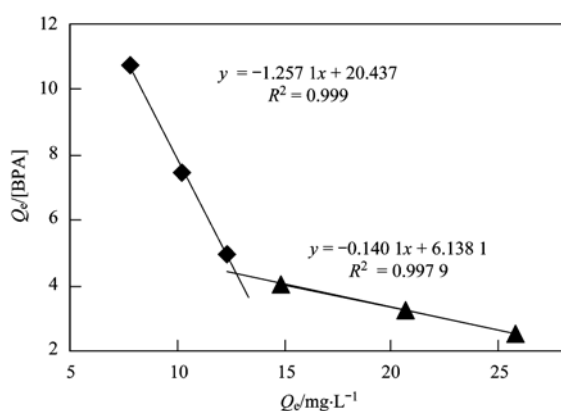


图9 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIP}$ 的 Scatchard 图

Fig. 9 Scatchard plot to estimate the binding nature of $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$

在多种相互作用,高亲和力结合位点优先结合模板分子,较弱的低亲和力结合位点与模板分子相互发生协同作用^[23]. 如果印迹孔穴中只存在着一种结合位点,在 Scatchard 图形就为一条直线,如果拟合直线多于一条,则表示在孔穴中存在着数种结合亲和力不同的位点. 很明显,图 9 中有两条直线,左边陡峭直线表示高亲和力结合位点(特异性结合位点),而右边平坦的直线表示低亲和力的位点(非特异结合位点). 根据直线的斜率与截距,可得特异性结合位点对应的结合常数值 ($1/K_D$) 和结合位点的最大表观结合量 ($Q_{\max}$),各自为 $1.26 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$ 与 $16.26 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 对双酚 A 的非特异结合位点对应的结合常数值 ($1/K_D$) 和结合位点的 $Q_{\max}$ 分别是 $0.14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $43.81 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 比较两组数据,印迹聚合物的特异性结合大于非特异性吸附,表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 对双酚 A 主要以特异性结合为主.

2.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 对双酚 A 的吸附选择性

以 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-NMIPs}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 和 Fe_3O_4 为吸附材料,将化学结构与双酚 A 相近的双酚 C、对硝基酚和对苯二酚作为潜在干扰物,分别进行静态吸附实验,评价 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 对于双酚 A 的选择性. 如图 10 所示, $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 对于双酚 A、双酚 C、对硝基酚和对苯二酚的吸附率分别是 89.45%、30.32%、16.34% 和 14.65%,表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 对双酚 A 的选择性最大. 另一方面, $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-NMIPs}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 和 Fe_3O_4 对于双酚 A 的吸附率分别为 35.43%、12.65% 和 4.36%,因此,3 种相关材料对双酚 A 的低吸附效率也在一定程度衬托出 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 对于双酚 A 的选择结合能力.

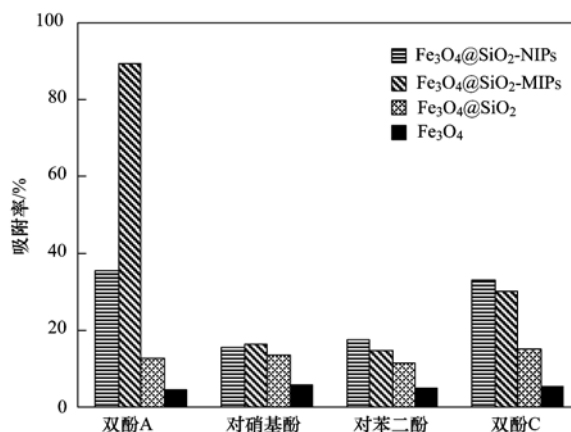


图10 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 与其它吸附剂对于双酚 A、对硝基酚、对苯二酚的吸附率

Fig. 10 Adsorption rates of $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIP}$ and other adsorbents to bisphenol A, p-nitrophenol and p-dihydroxybenzene

为了进一步评价 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 对双酚 A 的选择性,以叔丁基酚作为竞争试剂(双酚 A 的分子结构一定程度上与叔丁基酚相似),与双酚 A 在同一个溶液系统中进行吸附实验,以使得双酚 A 与叔

丁基酚有同等的机会竞争吸附位点. 双酚 A 和叔丁基酚的浓度同为 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、15、20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 的量为 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附介质的体积是 100 mL.

如图 11 所示, 双酚 A 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 上的吸附效率明显高于对叔丁基酚, 表明印迹聚合物对双酚 A 的选择性来源于特异性的结合位点. 此外, 还可发现, 在较低的吸附质浓度下双酚 A 和叔丁基酚二者都有较高的吸附率, 原因是 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 上有过量的结合位点 (特异性与非特异性结合位点), 即使全部双酚 A 都被结合, 结合位点仍有剩余, 所以二种吸附质不存在竞争. 然而, 随着底物浓度的增大, 双酚 A 的吸附率从 95% 降低到 65%, 而叔丁基酚的吸附率从 76% 降低到 15%. 在高底物浓度下, 双酚 A 与叔丁基酚浓度增加引发了竞争性吸附, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 上的结合位点优先被双酚 A 饱和, 此时叔丁基酚的吸附只是依靠非特性结合完成的, 而表现为吸附率的下降.

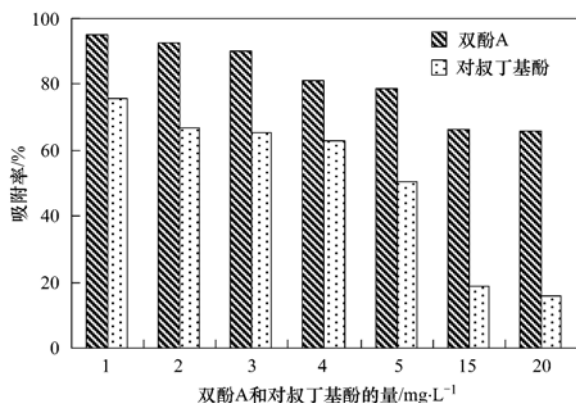


图 11 双酚 A 与叔丁基酚在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIP}$ 上的竞争性吸附

Fig. 11 Competitive adsorption between bisphenol A and butylphenol on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$

2.4 pH 对去除效率的影响

分别在 pH 1.5、4、6、7、8、9、11 下测定了水中 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 对于双酚 A 的去除率. 如图 12 所示, 在酸性条件下, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 对双酚 A 的吸附率很高, 达到 90% 左右, 随着 pH 的增加, 吸附率逐渐降低. 当 pH 值为中性或碱性时, 吸附率迅速下降并趋于平稳, 基本维持在 30% 左右.

pH 值从酸性到碱性, 吸附剂对双酚 A 的吸附效率下降了 3 倍. 原因可能是印迹聚合物与模板之间的氢键作用力^[24]. 随着溶液中 pH 值的增大, 吸附剂上质子化的羟基数量减少, 降低了对双酚 A 的吸附亲和力. 另外, H_2O 分子可通过分子间氢键形

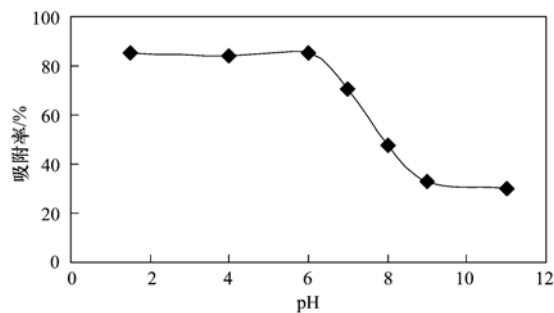


图 12 pH 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIP}$ 去除双酚 A 的影响

Fig. 12 Effect of pH on the removal efficiency of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIP}$

成团簇结构^[25], pH 值的增加意味着体系接纳质子的能力增大, 这将促进水分子团簇的形成, 不利于疏水性化合物双酚 A 在水中的溶解. 上述现象也可能与双酚 A 等电点 (pH 6) 有关. 当 $\text{pH} < 6$ 时, 溶液中的双酚 A 的羟基质子化为带正电荷的阳离子, 有利于与印迹聚合物中荷负电的羟基发生静电相互作用而增加去除率. 中性或碱性条件下双酚 A 发生阴离子化, 与印迹聚合物的羟基相互排斥, 使得去除率降低.

2.5 离子强度对去除效率影响

一般地, 水中的盐分对疏水化合物可产生盐析效应而影响吸附效果^[26]. 此外, 加入的离子可渗进围绕吸附剂颗粒表面的双扩散层, 使它们的体积更密、薄、小, 导致吸附剂的聚集状态发生改变. 为了验证水中常见的不同离子在吸附过程中的作用, 根据不同浓度的 NaCl 、 NaNO_2 、 Na_2HPO_4 、 NaHCO_3 、 CaCl_2 的水溶液, 研究离子强度的变化对双酚 A 去除率的影响, 结果见图 13.

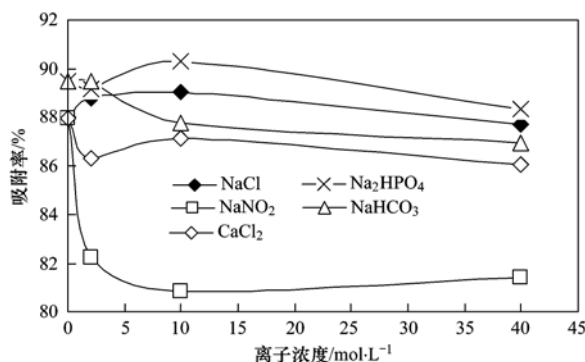


图 13 不同离子及强度对双酚 A 吸附率的影响

Fig. 13 Effect of various ions and the intensity on the adsorption rates of BPA

如图 13 所示, 含有 NaCl 、 Na_2HPO_4 、 NaHCO_3 、 CaCl_2 的去除率与未加入离子的水溶液基本相同, 而且没有随着这些离子浓度的增加 (从 0 ~ 40

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 而发生改变,表明在 $0 \sim 40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的离子浓度范围,盐析效应对双酚 A 的贡献抵消了引入离子对吸附剂双扩散层的紧凑效应,也有可能是盐析效应和紧凑效应二者太弱,不足以影响双酚 A 吸附过程. 但唯一的例外是 NaNO_2 ,其离子浓度的增加导致 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 对双酚 A 的吸附效率随之下落,出现这种情况的原因尚且不明,有待进一步探索.

2.6 不同吸附剂对湖水中双酚 A 的去除效率

为了验证制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 对天然水体中低浓度双酚 A 的吸附能力,利用采自校园景观湖水的样品,配置了低浓度的双酚 A 水溶液 ($20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$),并且以活性炭为对照吸附材料进行了双酚 A 的吸附实验(图 13). 具体实验过程如下:取两份(每份 100 mL)双酚 A 加标的湖水样品,分别投加 $5 \mu\text{g}$ 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 或活性炭,在室温下 ($20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$) 振摇 180 min 后,取样检测每份溶液中双酚 A 的浓度. 所得结果列于图 14 中.

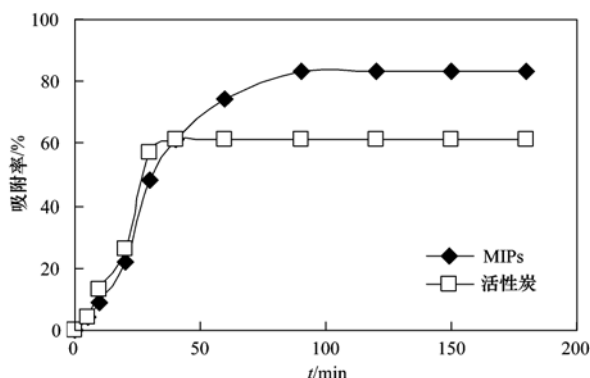


图 14 不同吸附剂对湖水样品中低浓度双酚 A 的吸附效率

Fig. 14 Adsorption efficiency of bisphenol A with low concentration in the lake water samples by different adsorbents

从图 14 可看出,在湖水中, $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 对双酚 A 的最大去除率为 84%, 比在单纯水介质中的去除率有所下降,但仍然远高于以活性炭为吸附材料的去除率. 一般来说,活性炭的吸附能力体现在它的孔结构上,活性炭以微孔(孔径 $< 2 \text{ nm}$) 为主,孔径越小,溶液中吸附质的扩散速率越慢^[27],而且湖水中富含的颗粒物和某些中分子量的有机质(腐殖质)容易将微孔堵塞,所以总体表现为活性炭对双酚 A 的吸附能力较低. 而 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 则不同,吸附位点的空间结构与双酚 A 分子互补,具备对双酚 A 天然的吸附亲和势,另一方面吸附位点在硅胶层的表面,溶液中的底物分子容易扩散到吸附位点附近,导致在复杂的水介质 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 比

活性炭和沸石具有更高的去除双酚 A 的能力.

2.7 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 再生

本实验对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 的再生与回用性能进行了评价. 如图 15 所示,经过 7 次的吸附-再生循环后, $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 对双酚 A 的吸附率仍然保持在 85% 以上.

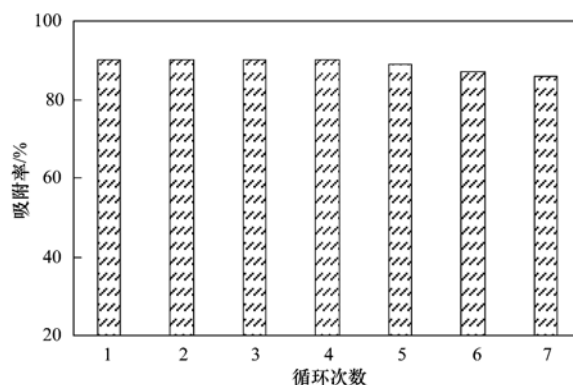


图 15 再生 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 在加标低浓度双酚 A 的湖水中对双酚 A 吸附效率

Fig. 15 Adsorption efficiency of the regenerated $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ on the BPA with low concentration in the spiked lake water

3 结论

(1) 采用溶胶-凝胶法和表面印迹技术在 Fe_3O_4 表面合成了以双酚 A 为模板的磁性分子印迹聚合物. 制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 容易从水相中分离,对于双酚 A 的吸附容量高达 $31.15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附等温线符合 Freundlich 模型. 水溶液中的吸附实验结果证实, $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 在酸性条件下双酚 A 的去除率达到 90%, 在 40 min 就可达到吸附平衡; 二级动力学模型很好地描述对于双酚 A 的吸附动力学,其拟合方程的偏差系数均在 0.99 以上; 水溶液中存在一定浓度的离子 (NaCl 、 Na_2HPO_4 、 NaHCO_3 、 CaCl_2) 不影响 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 对双酚 A 的去除率.

(2) 加标双酚 A 的二级出水的实验结果表明,经过 7 次重复使用之后, $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 没有损失对双酚 A 去除能力. 制备吸附材料对双酚 A 的高吸附率与选择性证实了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 有独特优点,可望为去除水中痕量酚类污染物提供一种可靠与有效的方法.

致谢:感谢周建国博士在材料表征方面提供的帮助.

参考文献:

- [1] Mohapatra D P, Brar S K, Tyagi R D, et al. Physico-chemical pre-treatment and biotransformation of wastewater and wastewater

- Sludge-Fate of bisphenol A [J]. *Chemosphere*, 2010, **78**(8): 923-941.
- [2] Xie Y T, Li H B, Wang L, *et al.* Molecularly imprinted polymer microspheres enhanced biodegradation of bisphenol A by acclimated activated sludge[J]. *Water Research*, 2011, **45**(3): 1189-1198.
- [3] Bloom M S, Von Saal F S, Kim D, *et al.* Serum unconjugated bisphenol A concentrations in men may influence embryo quality indicators during *in vitro* fertilization [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2011, **32**(2): 319-323.
- [4] Aghajanova L, Giudice L C. Effect of bisphenol A on human endometrial stromal fibroblasts *in vitro* [J]. *Reproductive BioMedicine Online*, 2011, **22**(3): 249-256.
- [5] LaFleur A D, Schug K A. A review of separation methods for the determination of estrogens and plastics-derived estrogen mimics from aqueous systems[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, **696**(1-2): 6-26.
- [6] Liu G F, Ma J, Li X C, *et al.* Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **164**(2-3): 1275-1280.
- [7] Son L T, Katagawa K, Kobayashi T. Using molecularly imprinted polymeric spheres for hybrid membranes with selective adsorption of bisphenol A derivatives[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, **375**(1-2): 295-303.
- [8] Lin Y, Shi Y, Jiang M, *et al.* Removal of phenolic estrogen pollutants from different sources of water using molecularly imprinted polymeric microspheres[J]. *Environmental Pollution*, 2008, **153**(2): 483-491.
- [9] Zhu R, Zhao W H, Zhai M J, *et al.* Molecularly imprinted layer-coated silica nanoparticles for selective solid-phase extraction of bisphenol A from chemical cleansing and cosmetics samples[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, **658**(2): 209-216.
- [10] Gao R X, Kong X, Su F H, *et al.* Synthesis and evaluation of molecularly imprinted core-shell carbon nanotubes for the determination of triclosan in environmental water samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, **1217**(52): 8095-8102.
- [11] Liang S, Wan J F, Zhu J L, *et al.* Effects of porogens on the morphology and enantioselectivity of core-shell molecularly imprinted polymers with ursodeoxycholic acid[J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, **72**(2): 208-216.
- [12] Gao R X, Su X Q, He X W, *et al.* Preparation and characterisation of core-shell CNTs@ MIPs nanocomposites and selective removal of estrone from water samples[J]. *Talanta*, 2011, **83**(3): 757-764.
- [13] Lu Y, Yan C L, Gao S Y. Preparation and recognition of surface molecularly imprinted core-shell microbeads for protein in aqueous solutions [J]. *Applied Surface Science*, 2009, **255**(12): 6061-6066.
- [14] Ding M J, Wu X L, Yuan L H, *et al.* Synthesis of core-shell magnetic molecularly imprinted polymers and detection of sildenafil and vardenafil in herbal dietary supplements [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **191**(1-3): 177-183.
- [15] Wang X, Wang L Y, He X W, *et al.* A molecularly imprinted polymer-coated nanocomposite of magnetic nanoparticles for estrone recognition[J]. *Talanta*, 2009, **78**(2): 327-332.
- [16] Lu Q, Chen X M, Nie L, *et al.* Tuning of the vinyl groups' spacing at surface of modified silica in preparation of high density imprinted layer-coated silica nanoparticles: A dispersive solid-phase extraction materials for chlorpyrifos[J]. *Talanta*, 2010, **81**(3): 959-966.
- [17] Peng X H, Wang Y J, Tang X L, *et al.* Functionalized magnetic core-shell Fe_3O_4 @ SiO_2 nanoparticles as selectivity-enhanced chemosensor for Hg (II) [J]. *Dyes and Pigments*, 2011, **91**(1): 26-32.
- [18] Jing T, Du H R, Dai Q, *et al.* Magnetic molecularly imprinted nanoparticles for recognition of lysozyme [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, **26**(2): 301-306.
- [19] Li Y, Li X, Chu J, *et al.* Synthesis of core-shell magnetic molecular imprinted polymer by the surface RAFT polymerization for the fast and selective removal of endocrine disrupting chemicals from aqueous solutions[J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(6): 2317-2323.
- [20] Yang Y Z, Liu X G, Guo M C, *et al.* Molecularly imprinted polymer on carbon microsphere surfaces for adsorbing dibenzothiophene[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, **377**(1-3): 379-385.
- [21] Guo W L, Hu W, Pan J M, *et al.* Selective adsorption and separation of BPA from aqueous solution using novel molecularly imprinted polymers based on kaolinite/ Fe_3O_4 composites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **171**(2): 603-611.
- [22] 熊振湖, 王璐, 周建国, 等. 磁性多壁碳纳米管吸附水中双氯芬酸的热力学与动力学[J]. *物理化学学报*, 2010, **26**(11): 2890-2898.
- [23] Yuan Y, Wang Y Z, Huang M D, *et al.* Development and characterization of molecularly imprinted polymers for the selective enrichment of podophyllotoxin from traditional Chinese medicines[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, **695**(1-2): 63-72.
- [24] Wu S Q, Xu Z G, Yuan Q H, *et al.* Recognition characteristics of molecularly imprinted microspheres for triazine herbicides using hydrogen-bond array strategy and their analytical applications for corn and soil samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, **1218**(10): 1340-1346.
- [25] Schwarz L J, Danylec B, Harris S J, *et al.* Preparation of molecularly imprinted polymers for the selective recognition of the bioactive polyphenol, (E)-resveratrol [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, **1218**(16): 2189-2195.
- [26] Saab J, Bassil G, Naccoul R A, *et al.* Salting-out phenomenon and 1-octanol/water partition coefficient of metalaxyl pesticide [J]. *Chemosphere*, 2011, **82**(6): 929-934.
- [27] 叶超, 巩前明, 卢方平, 等. 中分子毒素在碳纳米管上的吸附[J]. *物理化学学报*, 2007, **23**(9): 1321-1324.

CONTENTS

Concentrations and Ozone Formation Potentials of BTEX During 2008-2010 in Urban Beijing, China	CAO Han-yu, PAN Yue-peng, WANG Hui, <i>et al.</i> (2065)
Aging and Mixing State of Particulate Matter During Aerosol Pollution Episode in Autumn Shanghai Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	MU Ying-ying, LOU Sheng-rong, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (2071)
Chemical Characteristics and Source Assessment of Rainwater at Shenyang	ZHANG Lin-jing, ZHANG Xiu-ying, JIANG Hong, <i>et al.</i> (2081)
Variation of Atmospheric Pollutants in Qinhuangdao City	LIU Lu-ning, SHEN Yu-xuan, XIN Jin-yuan, <i>et al.</i> (2089)
NH ₃ , N ₂ O, CH ₄ and CO ₂ Emissions from Growing Process of Caged Broilers	ZHOU Zhong-kai, ZHU Zhi-ping, DONG Hong-min, <i>et al.</i> (2098)
Synergetic Effects of Silicon Carbide and Molecular Sieve Loaded Catalyst on Microwave Assisted Catalytic Oxidation of Toluene	WANG Xiao-hui, BO Long-li, LIU Hai-nan, <i>et al.</i> (2107)
Removal of Mixed Waste Gases by the Biotrickling Filter	ZHANG Ding-feng, FANG Jun-yi, YE Jie-xu, <i>et al.</i> (2116)
Decomposition of Carbon Disulfide by Pulse Corona Under Oxidizing and Reducing Atmosphere	JIN Sheng, HUANG Li-wei, LI Guo-ping (2121)
Effects of Simulated Elevation of Atmospheric CO ₂ Concentration on the Physiological Features of Spring Phytoplankton in Taihu Lake	ZHAO Xu-hui, TANG Long-sheng, SHI Xiao-li, <i>et al.</i> (2126)
A New Method for Estimation of the Lake Quality Reference Condition	HUA Zu-lin, WANG Liang (2134)
Parameter Sensitivity Analysis of Runoff Simulation and Model Adaptability Research Based on HSPF	LI Yan, LI Zhao-fu, XI Qing (2139)
Study on Water Quality Monitoring Scheme Based on Non-Point Source Pollution	WU Xi-jun, LI Huai-en, LI Jia-ke, <i>et al.</i> (2146)
Characteristics of Nutrient Loss by Runoff in Sloping Arable Land of Yellow-brown Under Different Rainfall Intensities	CHEN Ling, LIU De-fu, SONG Lin-xu, <i>et al.</i> (2151)
Distribution of Dissolved Inorganic Nutrients and Dissolved Oxygen in the High Frequency Area of Harmful Algal Blooms in the East China Sea in Spring	LI Hong-mei, SHI Xiao-yong, CHEN Peng, <i>et al.</i> (2159)
Temporal-Spatial Distribution of Algal Cells During Drought Period in Daning River of Three Gorges	ZHANG Yong-sheng, ZHENG Bing-hui, WANG Kun, <i>et al.</i> (2166)
Bioavailability of Dissolved Organic Nitrogen Components in the Lake Sediment to Algae	FENG Wei-ying, ZHANG Sheng, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2176)
Influence of Decomposition of <i>Cladophora</i> sp. on Phosphorus Concentrations and Forms in the Overlying Water	HOU Jin-zhi, WEI Quan, GAO Li, <i>et al.</i> (2184)
Phosphorus Exchange Between Suspended Solids Sediments Overlying Water Under Repeated Disturbance	LI Da-peng, WANG Jing, HUANG Yong (2191)
Distribution Characteristics of PBDEs in Surface Sediment from the Three Gorges Reservoir of Yangtze River	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2198)
Study on UV and H ₂ O ₂ Combined Inactivation of <i>E. coli</i> in Drinking Water	ZHANG Yi-qing, ZHOU Ling-ling, ZHANG Yong-ji (2205)
Kinetics and Influencing Factors of Dimethyl Phthalate Degradation in Aqueous Solution by Ozonation	YU Li, ZHANG Pei-long, HOU Jia-cai, <i>et al.</i> (2210)
Effects of Nitrate Ion on Monomethylmercury Photodegradation in Water Body	MAO Wen, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (2218)
Chlorination of Ethynyl Estradiol: A Kinetic and Mechanistic Study	WANG Bin-nan, LIU Guo-qiang, KONG De-yang, <i>et al.</i> (2225)
Metal Ions Restrained the Elimination of 4- <i>tert</i> -Octylphenol by δ -MnO ₂	LI Fei-li, MOU Hua-qian (2232)
Removal of Bisphenol A in Aqueous Solutions by Core-shell Magnetic Molecularly Imprinted Polymers	LIU Jian-ming, LI Hong-hong, XIONG Zhen-hu (2240)
Research on Removal of Tetrabromobisphenol A from Synthetic Wastewater by Nanoscale Zero Valent Iron Supported on Organobentonite	YAN Meng-yue, PANG Zhi-hua, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (2249)
Measurement of Dissolved Organic Nitrogen with Nanofiltration Pretreatment and Its Distribution Characteristics in Landscape Water	YU Hong-lei, HUO Shou-liang, YANG Zhou-sheng, <i>et al.</i> (2256)
Preparation of a Novel Modified Hydrogel and Study of Its Adsorption Performance	WU Ning-mei, LI Zheng-kui (2263)
Photocatalytic Reductive Degradation of Direct Red 4BE by Phosphotungstic Acid	WEI Hong, LI Ke-bin, LI Juan, <i>et al.</i> (2271)
Wastewater Treatment Using a Microbubble Aerated Biofilm Reactor	ZHANG Lei, LIU Ping, MA Jin, <i>et al.</i> (2277)
Research on Fenton Treatment of the Biochemical Processes Effluent of Bamboo Industry Wastewater	GUO Qing-wen, ZHANG Min, WANG Wei, <i>et al.</i> (2283)
Effect of Fe ²⁺ on Fermentation Hydrogen Production in an UASB	LI Yong-feng, WANG Yi-xuan, CHENG Guo-ling, <i>et al.</i> (2290)
Influence of Substrate Concentration on PHA Production Using Fermented Sugar Cane as Substrate	CHEN Zhi-qiang, DENG Yi, HUANG Long, <i>et al.</i> (2295)
Study on Rapid Start-up of a Nitrifying Process Using Aerobic Granular Sludge as Seed Sludge	LIU Wen-ru, SHEN Yao-liang, DING Ling-ling, <i>et al.</i> (2302)
Influencing Factors of High-Concentration Lead Removal Using the Phosphorus-Accumulating Sludge	YANG Min, LU Long, FENG Yong, <i>et al.</i> (2309)
Preliminary Study on Characteristics of Volumetric Oxygen Transfer Coefficient in Granular Sludge Systems	LI Zhi-hua, FAN Chang-qing, WANG Xiao-chang (2314)
Ecological Risk Assessment of Bisphenol A in Chinese Freshwaters	WANG Hao, FENG Cheng-lian, GUO Guang-hui, <i>et al.</i> (2319)
Species Sensitivity Evaluation of <i>Pseudorasbora parva</i>	WANG Xiao-nan, LIU Zheng-tao, YAN Zhen-guang, <i>et al.</i> (2329)
Comparison of Aquatic Predicted No-Effect Concentrations (PNECs) for Pentachlorophenol Derived from Different Assessment Approaches	LEI Bing-li, WEN Yu, WANG Yi-pei, <i>et al.</i> (2335)
Study on Hair Hg and Pb Content Distribution of Traffic Polices, Guilin	QIAN Jian-ping, ZHANG Li, LI Cheng-chao, <i>et al.</i> (2344)
Changes in Phototoxic Index of <i>Daphnia carinata</i> Under Electric Field of Direct Current in Response to Cr ⁶⁺ and Hg ²⁺	WANG Fei-xiang, YUAN Ling, HUANG Jian-guo (2350)
Effect of UV-B Radiation on the Chemical Composition and Subsequent Decomposition of <i>Cyclobalanopsis glauca</i> Leaf Litter	SONG Xin-zhang, BU Tao, ZHANG Shui-kui, <i>et al.</i> (2355)
Leaf Micro-morphology and Features in Adsorbing Air Suspended Particulate Matter and Accumulating Heavy Metals in Seven Tress Species	LIU Ling, FANG Yan-ming, WANG Shun-chang, <i>et al.</i> (2361)
Effect of Dissolved Oxygen on Microbial Community in Simultaneous Removal of Carbon, Nitrogen and Sulfur Process	YU Hao, CHEN Chuan, ZHANG Li, <i>et al.</i> (2368)
Microbial Activity and Community Structure Analysis Under the Different Land Use Patterns in Farmland Soils: Based on the Methods PLFA and MicroResp TM	CHEN Xiao-juan, WU Xiao-hong, LIU Shou-long, <i>et al.</i> (2375)
Effects of Drying-rewetting Alternation on Nitrogen Dynamics in a Typical Coastal Wetland: A Simulation Study	HAN Jian-gang, CAO Xue (2383)
Cadmium and Selected Heavy Metals in Soils of Jianping Area in Wushan County, the Three Gorges Region: Distribution and Source Recognition	LIU Yi-zhang, XIAO Tang-fu, NING Zeng-ping, <i>et al.</i> (2390)
Total Contents of Heavy Metals and Their Chemical Fractionation in Agricultural Soils at Different Locations of Beijing City	CHEN Zhi-fan, ZHAO Ye, GUO Ting-zhong, <i>et al.</i> (2399)
Influence of Season Change on the Level of Heavy Metals in Outdoor Settled Dusts in Different Functional Areas of Guiyang City	LI Xiao-yan (2407)
Characteristics of Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls Contamination in Soils of Gudao Region in Dongying	WANG Deng-ge, CUI Zhao-jie, FU Xiao-wen, <i>et al.</i> (2416)
Effects of Simulated Nitrogen Deposition on Organic Matter Leaching in Forest Soil	DUAN Lei, MA Xiao-xiao, YU De-xiang, <i>et al.</i> (2422)
<i>Ex-situ</i> Remediation of PAHs Contaminated Site by Successive Methyl- β -Cyclodextrin Enhanced Soil Washing	SUN Ming-ming, TENG Ying, LUO Yong-ming, <i>et al.</i> (2428)
Effects of <i>Bacillus mucilaginosus</i> on the Cd Content of Rhizosphere Soil and Enzymes in Soil of <i>Brassica juncea</i>	YANG Rong, LI Bo-wen, LIU Wei (2436)
Concentrations of Antibiotics in Vegetables from Manure-mended Farm	WU Xiao-lian, XIANG Lei, MO Ce-hui, <i>et al.</i> (2442)
Characteristics of Organic Nitrogen Mineralization in Organic Waste Compost-Amended Soil	ZHANG Xu, XI Bei-dou, ZHAO Yue, <i>et al.</i> (2448)
Characteristics and Influence Factors of the Energy Consumption and Pollutant Discharge of Municipal Solid Waste Transfer Stations in Beijing	WANG Zhao, LI Zhen-shan, FENG Ya-bin, <i>et al.</i> (2456)
Influence of Ammonia on Leaching Behaviors of Incineration Fly Ash and Its Geochemical Modeling	GUAN Zhen-zhen, CHEN De-zhen, Thomas Astrup (2464)
Pretreatment Technology for Fly Ash from MSWI and the Corresponding Study of Chloride Behavior	ZHU Fen-fen, Takaoka Masaki, Oshita Kazuyuki, <i>et al.</i> (2473)
Preparation, Characterization and Adsorption Performance of Mesoporous Activated Carbon with Acidic Groups	LI Kun-quan, LI Ye, ZHENG Zheng, <i>et al.</i> (2479)
Preliminary Assessment of the Potential of Biochar Technology in Mitigating the Greenhouse Effect in China	JIANG Zhi-xiang, ZHENG Hao, LI Feng-min, <i>et al.</i> (2486)
Research of Potassium Flow and Circulation Based on Substance Flow Analysis	BAI Hua, ZENG Si-yu, DONG Xin, <i>et al.</i> (2493)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年6月15日 34卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 6 Jun. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人