

铅离子印迹聚合物的制备及吸附性能研究

江悦¹, 尚宏周², 王皓卿¹, 袁飞¹, 韩利华¹, 孙晓然^{1*}

(1. 华北理工大学化学工程学院, 河北唐山 063210;
2. 华北理工大学材料科学与工程学院, 河北唐山 063210)

摘要:以磁性碳纳米管($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-COOH}$)为基质,壳聚糖(CS)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)为功能单体,戊二醛为交联剂, Pb^{2+} 为模板,采用反相悬浮聚合法制得一种新型铅离子印迹材料(IIPs)。利用FT-IR、XRD、TG、SEM对其进行结构表征,通过UV-Vis和AAS研究了IIPs的吸附特性。结果表明,IIPs对 Pb^{2+} 平衡吸附量为33.60 mg/g,该吸附过程符合准二级动力学模型,在竞争离子 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 存在时, $\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 的选择系数分别为7.62和6.04。

关键词:铅离子;多壁碳纳米管;离子印迹聚合物;吸附

中图分类号:O647.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)05-0143-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.05.029

Preparation of lead ion-imprinted polymer and its adsorption properties

JIANG Yue¹, SHANG Hong-zhou², WANG Hao-qing¹, YUAN Fei¹, HAN Li-hua¹, SUN Xiao-ran^{1*}

(1. College of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China; 2. College of Material Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: A novel kind of lead ion-imprinted polymers (IIPs), based on magnetic carbon nanotubes ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-COOH}$), is prepared by reverse suspension polymerization with using chitosan (CS), methyl methacrylate (MMA) as monomers, glutaraldehyde as crosslinking agent and Pb^{2+} as template. IIPs are characterized by Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric Analysis (TG), and scanning Electron Microscope (SEM). Adsorption characteristics of IIPs are evaluated by ultraviolet spectrophotometer (UV-Vis) and atomic absorption spectrophotometer (AAS). Results indicate that the equilibrium adsorption capacity of IIPs to Pb^{2+} is 33.60 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. The adsorption process conforms to a pseudo-second-order kinetic model. In the presence of competitive ions including Cu^{2+} and Cd^{2+} , the selection coefficients of $\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ and $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ are 7.62 and 6.04, respectively.

Key words: lead ion; multi-wall carbon nanotubes; ion-imprinted polymer; adsorption

随着工业社会的快速发展,冶金、电池、陶瓷、电镀等行业每年都排放大量的重金属污染物^[1-2]。广泛分布在水、土壤、空气中,并最终成为食物链的一部分,因此重金属离子造成的环境污染是全世界关注的问题^[3]。铅是人体非必需元素,可引起贫血、腹泻和智力低下,导致肾脏、肝脏、大脑和中枢神经系统功能障碍,严重危害人体健康^[4-5]。在过去的几十年中,采用了多种分离方法来吸收 Pb^{2+} ,如离子交换法、化学沉淀法、电化学处理和膜过滤技术^[6-7]。然而,这些传统方法对 Pb^{2+} 选择性较差、可重用性低且需要后处理,因此分离效果并不理想^[8]。离子印迹法是一种简便有效的分离方法,可用于多种金属离子的选择性吸附^[9]。利用离子印迹技术制备的离子印迹聚合物(IIPs)具有与目标离子互补的特异性结合位点,可用于目标离子在其他竞争离子和复杂基质存在下的特异识别^[10-11]。迄

今为止,离子印迹技术在废水处理、传感器、固相萃取、色谱分离等领域已得到广泛地应用^[12-13]。

传统离子印迹聚合物存在制备过程较为繁琐、对模板离子包覆过深、脱除困难等问题^[14]。磁性碳纳米管具有表面积大、机械强度高、在酸性条件下稳定、不溶胀、易分离等优势,将聚合物包覆在磁性碳纳米管表面形成的离子印迹聚合物通过外加磁场易于分离、无需过滤或离心等步骤^[15-16]。壳聚糖(CS)是一种从几丁质的脱乙酰化中获得天然高分子,由于其含有大量的氨基和羟基功能性结合位点,可通过静电或螯合机制与不同金属离子结合,在制造各种类型的IIPs去除重金属离子方面显示出良好的发展前景^[17-20]。

在本研究中,笔者以磁性碳纳米管($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-COOH}$)为基质,壳聚糖(CS)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)为功能单体, Pb^{2+} 为模板,制备了新型

收稿日期:2020-06-30;修回日期:2021-03-06

基金项目:河北省教育厅项目(JYG2019003)

作者简介:江悦(1995-),女,硕士研究生,研究方向为功能新材料,yueyue195@163.com;孙晓然(1966-),女,博士,教授,研究方向为绿色功能高分子及天然腐植酸类物质的改性与应用,通讯联系人,xiaoranhb@sohu.com。

铅离子印迹聚合物(IIPs),并对其进行了结构表征和吸附性能测试。

1 实验部分

1.1 主要试剂

羧基化碳纳米管(MWCNTs-COOH),外径为20~30 nm,北京德科岛金科技有限公司生产;壳聚糖(CS),脱乙酰度 $\geq 95\%$,陕西鑫之康生物科技有限公司生产;甲基丙烯酸甲酯、硝酸铅、过硫酸铵、亚硫酸氢钠,AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;戊二醛、硫酸亚铁、三氯化铁、环己烷、乙二胺四乙酸二钠(EDTA),AR,上海麦克林生化科技有限公司生产。

1.2 离子印迹聚合物的制备

采用共沉淀法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-COOH}$ ^[21]。首先将50 mL环己烷和3 mL span-80 乳化剂加入到三口烧瓶中,30℃下搅拌20 min,制成油相。然后称取0.4 g $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-COOH}$ 、1.5 mL MMA 以及1.5 mL $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液(0.1 mol/L),加入到装有250 mg壳聚糖与50 mL醋酸溶液的烧杯中,再用玻璃棒搅拌均匀,制成水相。将水相溶液加入到油相体系中,在 N_2 保护下,将引发剂125 mg NaHSO_3 、125 mg $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 加入到溶液中,搅拌反应2 h。再滴加氨水调节pH至碱性,然后加入2 mL戊二醛进行交联,继续回流搅拌4 h。反应结束后,冷却至室温,粗产物用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤数次,随后用EDTA溶液(0.1 mol/L)浸泡24 h脱除 Pb^{2+} ,真空干燥至恒重,即得离子印迹聚合物(IIPs)。

非离子印迹聚合物(NIIPs)的制备过程中,除了不加模板离子外,其他步骤同上,离子印迹聚合物的制备过程如图1所示。

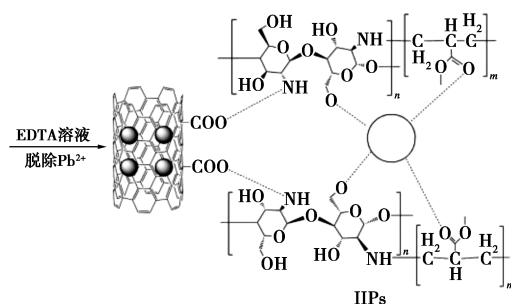
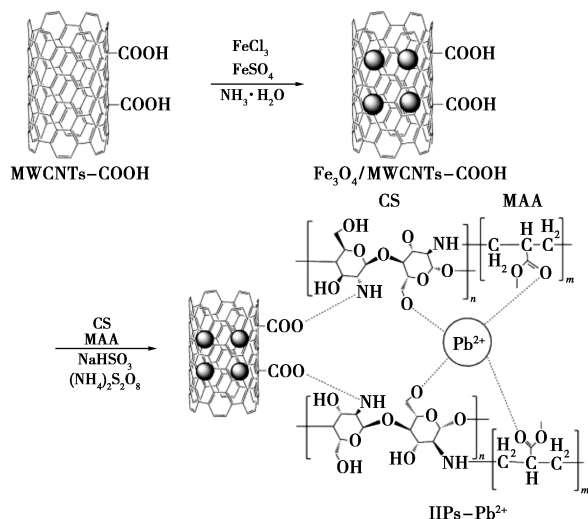


图1 Pb^{2+} 印迹聚合物的制备过程

1.3 离子印迹聚合物的吸附性能

将20 mg IIPs投入到20 mL不同浓度 Pb^{2+} 标准溶液中,搅拌吸附2 h,过滤分离,取一定量上清液用PAR(4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚)显色溶液测定 Pb^{2+} 浓度,计算印迹聚合物的吸附量和脱附率,并绘制相关曲线。

平衡吸附量和脱除率计算式如下^[22]:

$$q_e = [V(\rho_0 - \rho_e)]/m \quad (1)$$

$$E/\% = [(\rho_0 - \rho_e)/\rho_0] \times 100 \quad (2)$$

式中: q_e 为平衡吸附量,mg/g; E 为脱除率,%; ρ_0 为 Pb^{2+} 的初始质量浓度,mg/L; ρ_e 为 Pb^{2+} 的平衡质量浓度,mg/L; m 为离子印迹聚合物的质量,mg; V 为 Pb^{2+} 溶液的体积,L。

1.4 测试与表征

AVATAR 360 红外光谱仪,美国 Nicolet 公司生产,溴化钾压片法,测试范围为 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$;D/MAX2500PC X 射线衍射仪,日本 Rigaku 公司生产,测试角度范围 $5 \sim 90^\circ$;ZRT-B 型热重分析仪,北京精仪高科仪器有限公司生产,氮气保护,温度为 $20 \sim 800^\circ\text{C}$;UV-1600PC 型紫外-可见分光光度计,上海美普达仪器有限公司生产;S-4800 型扫描电子显微镜,日本 Hitachi 公司生产;AA-6500 型原子吸收光谱仪,日本 Shimadzu 公司生产。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

MWCNTs-COOH 和 IIPs 的红外光谱(FT-IR)如图2所示。

由图2可知,对比谱线1发现,谱线2在 545 cm^{-1} 处出现了吸收峰,归属于 Fe_3O_4 中的Fe—O伸缩振动吸收峰,表明 Fe_3O_4 成功地与羧基化碳纳米管相结合。在 $3\,446 \text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰为CS上—OH与—NH₂的伸缩振动吸收峰的重叠峰, $2\,926 \text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,852 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰分别为聚合物结构中由于MMA引入的—CH₃不对称和对称伸缩振

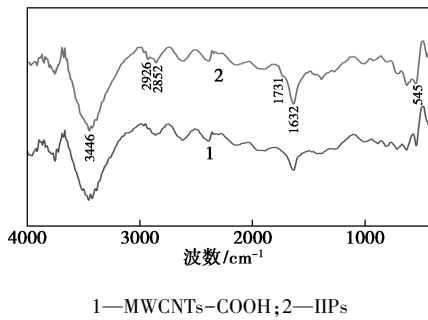
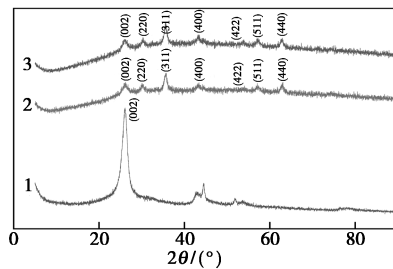


图2 MWCNTs-COOH和IIPs的FT-IR图

动峰。在 1731 cm^{-1} 处出现较为微弱的吸收峰,为印迹聚合物结构中引入少量 MMA 结构单元的 —C=O 特征吸收峰,在 1632 cm^{-1} 处的吸收峰归属为 CS 的 N—H 弯曲振动吸收峰。红外光谱分析结果表明,聚合物被成功修饰在羧基化碳纳米管的表面。

2.2 X-射线衍射分析

利用 X 射线衍射仪 (XRD) 对 MWCNTs-COOH、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-COOH}$ 和 IIPs 进行晶形结构分析,结果如图 3 所示。

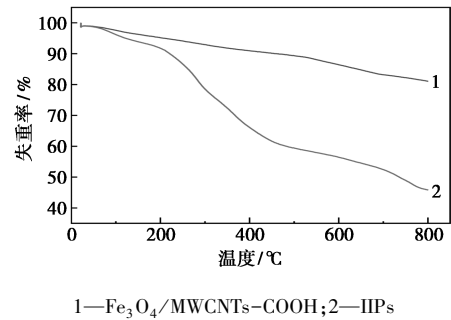
图3 MWCNTs-COOH、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-COOH}$ 和IIPs的XRD图

由图 3 可知, $2\theta = 26.1^\circ$ (002) 处为 MWCNTs-COOH 中碳的衍射峰。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-COOH}$ 在 30.28° 、 35.57° 、 43.18° 、 53.73° 、 57.15° 和 62.81° 处出现衍射峰与 Fe_3O_4 尖晶石结构中 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面对应。IIPs 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-COOH}$ 出峰位置相同,因此 IIPs 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-COOH}$ 均表现出典型的 Fe_3O_4 立方结构,表明聚合物包裹在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-COOH}$ 表面上,并且不会对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-COOH}$ 的晶型产生影响。

2.3 热重分析

利用热重分析仪对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-COOH}$ 和 IIPs 进行 TG 分析,结果如图 4 所示。

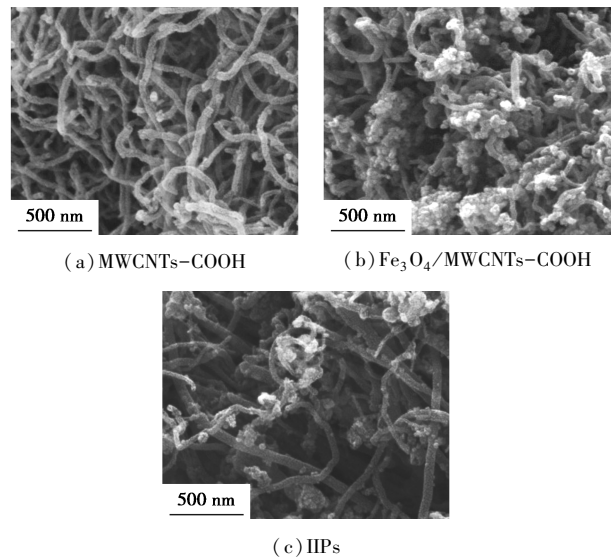
由图 4 可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-COOH}$ 的 TG 曲线分为 2 个阶段:在 $20\sim 530^\circ\text{C}$ 内,分解较为缓慢,其

图4 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-COOH}$ 、IIPs 的 TG 图

主要原因是磁性碳纳米管表面水分以及羧基化部分受热挥发所致,失重约为 11%;当温度到达 $530\sim 800^\circ\text{C}$ 后,质量逐渐减少,这是由于碳纳米管开始剧烈分解,失重约为 8%。观察 IIPs 的 TG 曲线可知,随着温度升高,分解较为明显,大致可以分为 3 个阶段:在 $20\sim 200^\circ\text{C}$ 失重较为缓慢,这主要是印迹材料中的水分及残留溶剂受热蒸发,约占 8%;在 $200\sim 470^\circ\text{C}$ 质量损失较为明显,这主要是由于磁性碳纳米管表面包覆的壳聚糖、甲基丙烯酸甲酯共聚物发生热分解,失重约占 31%; $470\sim 800^\circ\text{C}$ 后碳纳米管开始降解和碳化,质量损失约为 15%。

2.4 扫描电镜分析

利用扫描电子显微镜 (SEM) 分别对 MWCNTs-COOH、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-COOH}$ 以及 IIPs 进行形貌观察,结果如图 5 所示。

图5 MWCNTs-COOH、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-COOH}$ 、IIPs 的 SEM 图

从图 5(a)、图 5(b) 的对比可以看出,在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-COOH}$ 中有大量颗粒附着在碳纳米管的表面上,因此可以证明 Fe_3O_4 颗粒成功修饰到羧基化碳纳米管上;从图 5(c) 中可以看出,碳纳米管表

面粗糙度增加,管径明显变粗,其表面覆盖了许多具有凝胶状的聚合物,证明聚合物已成功包裹在碳纳米管表面。

2.5 吸附性能研究

2.5.1 平衡吸附性能研究

称取 20 mg IIPs、NIIPs 分别加入 20 mL 初始质量浓度不同的 Pb^{2+} 溶液 (10、20、30、40、50、60、70、80、90 mg/L 和 100 mg/L), 在恒温水浴振荡器上振荡吸附 3 h 后, 利用 PAR 分光光度法测定其平衡吸附量, 结果如图 6 所示。

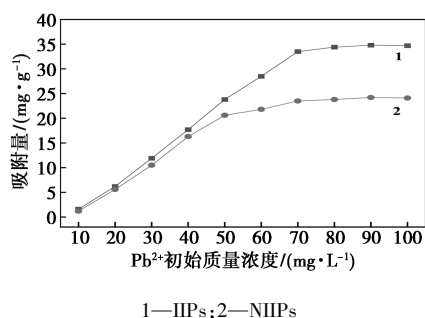


图 6 IIPs 和 NIIPs 平衡吸附量曲线

由图 6 可知, 在 10~70 mg/L 的 Pb^{2+} 质量浓度范围内, IIPs、NIIPs 的吸附量随着 Pb^{2+} 质量浓度逐渐增加而不断增大, 当 Pb^{2+} 质量浓度为 90 mg/L 时, IIPs、NIIPs 的吸附量达到饱和, 此时吸附量分别为 34.8、24.2 mg/g。对比 IIPs 和 NIIPs 的饱和吸附量, 通过计算可以得知 IIPs 吸附量约为 NIIPs 的 1.44 倍, 证明 IIPs 吸附能力明显优于 NIIPs。这主要是在 IIPs 表面形成了印迹空穴, 空穴的活性位点易于和 Pb^{2+} 结合, 因此 IIPs 对于 Pb^{2+} 的吸附量相较于 NIIPs 有了明显的提升。

2.5.2 IIPs 对 Pb^{2+} 的吸附动力学研究

称取 20 mg 的 IIPs 加入到装有 20 mL 90 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液的样品瓶中, 在振荡器上震荡。在不同的时间间隔取出样品过滤, 用 PAR 分光光度法测定溶液中 Pb^{2+} 质量浓度。考察吸附时间对吸附量的影响, 并绘制出吸附动力学的曲线, 结果如图 7 所示。

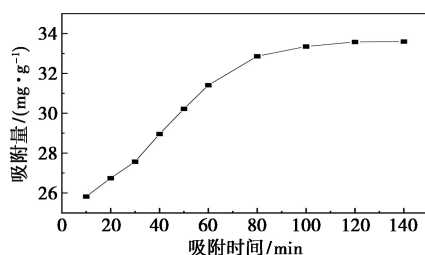


图 7 IIPs 的吸附动力学曲线

由图 7 中可以看出, 随着吸附时间的延长, IIPs

的吸附量逐渐增加, 当吸附 120 min 后, 吸附速率减慢, 最终达到吸附平衡。这是因为在吸附初期, IIPs 表面存在大量印迹位点, 吸附速度较快, 随着时间的推移, 印迹聚合物表面未被 Pb^{2+} 占据的印迹位点数量逐渐减少, 并且溶液中 Pb^{2+} 质量浓度也有所下降, 因此, 吸附 Pb^{2+} 的增加量不断放缓, 最终吸附达到饱和。为了进一步研究 IIPs 对 Pb^{2+} 的吸附机理, 采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对实验数据进行拟合, 其拟合曲线分别如图 8、图 9 所示, 吸附动力学参数如表 1 所示。2 个模型的吸附动力学方程如下:

准一级吸附动力学方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_{ei} - k_1 t \quad (3)$$

准二级吸附动力学方程:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_{ei}^2) + t/q_{ei} \quad (4)$$

式中: q_t 为 t 时刻时的吸附量, mg/g; q_{ei} 为吸附平衡时的理论吸附量, mg/g; q_e 为吸附平衡时的实际吸附量, mg/g; k_1 为准一级速率方程平衡常数, min^{-1} ; k_2 为准二级速率方程平衡常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; t 为吸附时间, min。

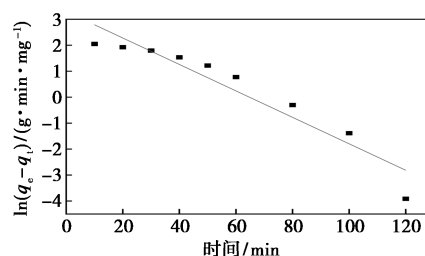


图 8 IIPs 对 Pb^{2+} 准一级吸附动力学拟合曲线

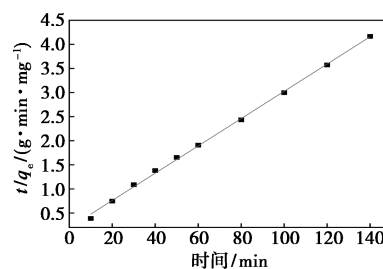


图 9 IIPs 对 Pb^{2+} 准二级吸附动力学拟合曲线

表 1 吸附动力学参数

参数	准一级动力学			准二级动力学		
	$q_{ei}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	k_1	R^2	$q_{ei}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	k_2	R^2
数值	27.04	0.0509	0.9093	35.31	0.0042	0.9988

由图 8 可知, $k_1 = 0.0509$, 相关系数 $R^2 = 0.9093$, $q_{ei} = 27.04 \text{ mg/g}$; 由图 9 可知, $k_2 = 0.0042$, 相关系数 $R^2 = 0.9988$, $q_{ei} = 35.31 \text{ mg/g}$ 。结果表明, IIPs 的

准二级动力学模型的相关系数明显大于准一级动力学模型,根据实验结果得出该离子印迹复合材料的饱和吸附量为 33.60 mg/g。由表 1 可知,动力学吸附过程更接近准二级动力学吸附模型,由此推测该离子印迹复合材料的吸附过程为准二级动力学吸附模型。

2.5.3 选择性吸附性能考察

准确称取 20 mg IIPs 加入到 20 mL 8 mg/L 的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 3 种等质量浓度混合重金属离子溶液中进行吸附测试,过滤后收集上清液,通过原子吸收光谱仪检测 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度,吸附结果如表 2 所示。

表 2 IIPs 的选择吸附性能

金属离子	IIPs			
	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$E/\%$	K_d	K
Pb^{2+}	6.48	81.00	4.263	—
Cu^{2+}	2.87	35.88	0.559	7.62
Cd^{2+}	3.31	41.38	0.706	6.04

静态分配系数 (K_d) 和选择性系数 (K) 的计算式如下:

$$K_d = q_e / \rho_e \quad (5)$$

$$K = K_{d[M^{n+}]} / K_{d[N^{n+}]} \quad (6)$$

式中: K_d 为静态分配系数; K 为选择性系数; $K_{d[M^{n+}]}$ 为模板离子的分配系数; $K_{d[N^{n+}]}$ 为竞争离子的分配系数。

由表 2 可知,在竞争离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 共同存在下,IIPs 对 Pb^{2+} 的去除率高达 81.00%, Pb^{2+}/Cu^{2+} 、 Pb^{2+}/Cd^{2+} 的选择性系数分别为 7.62 和 6.04,数值均大于 1,说明 IIPs 对 Pb^{2+} 有较强的选择吸附能力。这可以从离子半径的角度来解释,由于 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的半径均小于 Pb^{2+} ,虽然容易进入印迹空穴中,但是由于离子半径过小,进入印迹孔穴后不易形成稳定络合物,故吸附量较低。

3 结论

(1) 采用反相悬浮法成功制备出新型离子印迹复合材料,通过 FT-IR 光谱分析证明在碳纳米管上包覆了磁性颗粒 Fe_3O_4 ,并且在此基础上成功地被壳聚糖、甲基丙烯酸甲酯等功能单体所修饰。通过 XRD 测试发现,IIPs 的 XRD 谱图中有 Fe_3O_4 6 个特征衍射峰,并且位置没有发生改变,证明在制备过程中没有破坏 Fe_3O_4 晶型结构,仍然保持尖晶石结构。通过 TG 测试可得出,MWCNTs-COOH 上覆盖的有

机物约占 31%,通过 SEM 测试可知,MWCNTs-COOH 已成功被磁性颗粒 Fe_3O_4 覆盖,随着管径变粗、表面粗糙,进一步的证明聚合物成功修饰在其表面。

(2) IIPs 对 Pb^{2+} 具有较高的吸附能力。IIPs 吸附平衡时间为 2 h,饱和吸附量为 33.60 mg/g,吸附过程符合准二级动力学模型,属于单分子层化学吸附。

(3) 在共存离子竞争情况下,IIPs 对 Pb^{2+}/Cu^{2+} 、 Pb^{2+}/Cd^{2+} 选择性系数分别为 7.62 和 6.04,表明 IIPs 对 Pb^{2+} 具有良好的选择吸附能力,为复杂水环境样品中 Pb^{2+} 的分离或去除提供新思路。

参考文献

- [1] Zhang X, Wang H, Sun X, *et al.* Preparation and properties of thermo-sensitive surface Pb (II) ion-imprinted polymers [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 577: 138-146.
- [2] Nchoe O B, Klink M J, Mtunzi F M, *et al.* Synthesis, characterization, and application of β -cyclodextrin-based ion-imprinted polymer for selective sequestration of Cr(VI) ions from aqueous media: Kinetics and isotherm studies [J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 298: 111991.
- [3] Abdullah, Balouch A, Talpur F N, *et al.* Synthesis of ultrasonic-assisted lead ion imprinted polymer as a selective sorbent for the removal of Pb^{2+} in a real water sample [J]. Microchemical Journal, 2019, 146: 1160-1168.
- [4] Wang H, Shang H, Sun X, *et al.* Preparation of thermo-sensitive surface ion-imprinted polymers based on multi-walled carbon nanotube composites for selective adsorption of lead (II) ion [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 585: 124139.
- [5] Gatabi J, Sarrafi Y, Lakouraj M M, *et al.* Facile and efficient removal of Pb(II) from aqueous solution by chitosan-lead ion imprinted polymer network [J]. Chemosphere, 2020, 240: 124772.
- [6] Mishra S, Verma N. Surface ion imprinting-mediated carbon nanofiber-grafted highly porous polymeric beads: Synthesis and application towards selective removal of aqueous Pb (II) [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 313: 1142-1151.
- [7] Msaadi R, Ammar S, Chehimi M M, *et al.* Diazonium-based ion-imprinted polymer/clay nanocomposite for the selective extraction of lead (II) ions in aqueous media [J]. European Polymer Journal, 2017, 89: 367-380.
- [8] Tamahkar E, Bakhshpour M, Andaç M, *et al.* Ion imprinted cryogels for selective removal of Ni (II) ions from aqueous solutions [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 179: 36-44.
- [9] Yuan G, Tu H, Liu J, *et al.* A novel ion-imprinted polymer induced by the glycyglycine modified metal-organic framework for the selective removal of Co (II) from aqueous solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 333: 280-288.

(下转第 152 页)

的增加,产物收率下降,因此较佳反应时间为 4 h。

3 结论

(1)微波是一种高效的加热方式,可以加快卤素交换氟化反应的速度,提高原料转化率和氟代产物收率,具有普适性。

(2)以邻氯苯腈与 KF 为原料、DMPU 作为反应介质、四苯基溴化磷为相转移催化剂,通过卤素交换合成邻氟苯腈。合适的工艺条件: n (邻氯苯腈): n (KF)=1:3、 n (邻氯苯腈)=50 mmol、溶剂 V (DMPU)=20 mL、微波功率为 300 W、反应温度为 210℃、反应时间为 4 h,此时,邻氯苯腈转化率达 85.8%,邻氟苯腈收率达 71.5%。

参考文献

- [1] Berger R, Resnati G, Metrangolo P, *et al.* Cheminform abstract: Organic fluorine compounds: A great opportunity for enhanced materials properties[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(7): 3496-3508.
- [2] 吕早生, 胡亚, 赵金龙, 等. 卤素交换氟化合成氟乙酸甲酯[J]. 化学与生物工程, 2012, 29(11): 18-20.
- [3] 丁兴成, 陶彬彬, 秦汉锋, 等. 邻氟基对硝基苯胺合成路线的改进[J]. 印染助剂, 2019, 36(12): 42-45.
- [4] 朱含, 罗晓燕. 复配相转移催化体系催化的芳香化合物卤素交换氟化反应[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2017, 43(2): 203-206.
- [5] 朱计划, 陈姚, 丘秀莲, 等. 微波辅助溶剂热法制备 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 正极材料[J]. 化工学报, 2019, 70(7): 2775-2785.
- [6] 张敬畅, 曹维良, 林彦军, 等. 溴化四苯基磷合成的研究[J]. 有机化学, 2001, 21(8): 614-617.
- [7] 帅清昱. 在超临界条件下用卤素交换氟化制备对氟苯甲醛[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2014.
- [8] 李成龙, 徐珍, 吕早生, 等. 杯芳冠醚的合成及其催化合成对氟硝基苯化工进展[J]. 化工进展, 2016, 35(35): 2109-2113.
- [9] 杨晓庆. 微波与化学反应体系相互作用过程中的特殊效应研究[D]. 成都: 四川大学, 2006.
- [10] 陈毕峰, 陈超. 基于对环芳烷骨架的邻碘苯磺酸类催化剂的合成及其催化氧化性能[J]. 合成化学, 2018, 26(7): 474-478.
- [11] Finger G C, Kruse C W. Replacement of aromatic —Cl and —NO₂ groups by —F[J]. Journal of the American Chemical Society, 1956, 78(23): 6034-6037.
- [12] Adams D J, Clark J H, Nightingale D J. Tetramethylammonium hydrogendifluoride: a convenient source of nucleophilic fluoride[J]. Synth Commun, 1998, 28(2): 4295-4301.
- [13] Shipilov A I, Bykova A B, Elokhova L I, *et al.* Synergism in catalytic halogen-exchange fluorination of 4-chloronitron and dichloro tetrafluorobenzenes[J]. Russian Chemical Bulletin, 2003, 52(2): 487-490.
- [14] 罗军, 蔡春, 吕春绪. 微波促进聚乙二醇催化卤素交换氟化反应[J]. 精细化工, 2002, 19(10): 593-595. ■
- [15] Dinu M V, Dinu I A, Lazar M M, *et al.* Chitosan-based ion-imprinted cryo-composites with excellent selectivity for copper ions[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 186: 140-149.
- [16] Huang R, Ma X, Li X, *et al.* A novel ion-imprinted polymer based on graphene oxide-mesoporous silica nanosheet for fast and efficient removal of chromium(VI) from aqueous solution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 514: 544-553.
- [17] Wang L, Li J, Wang J, *et al.* Green multi-functional monomer based ion imprinted polymers for selective removal of copper ions from aqueous solution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 541: 376-386.
- [18] Zhou Z, Liu X, Zhang M, *et al.* Preparation of highly efficient ion-imprinted polymers with Fe₃O₄ nanoparticles as carrier for removal of Cr(VI) from aqueous solution[J]. Science of The Total Environment, 2020, 699: 134334.
- [19] 尚宏周, 赵敬东, 何俊男, 等. 离子印迹聚合物的最新研究进展[J]. 现代化工, 2016, 36(9): 32-35.
- [20] 尚宏周, 张兴, 孙晓然, 等. 温敏型表面离子印迹聚合物的制备及性能[J]. 精细化工, 2019, 36(2): 308-315.
- [21] Taghizadeh M, Hassanpour S. Selective adsorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions using a Cr(VI)-imprinted polymer supported by magnetic multiwall carbon nanotubes[J]. Polymer, 2017, 132: 1-11.
- [22] Xie C, Huang X, Wei S, *et al.* Novel dual-template magnetic ion imprinted polymer for separation and analysis of Cd²⁺ and Pb²⁺ in soil and food[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 262: 121387.
- [23] Monier M, Bukhari A A H, Elsayed N H. Designing and characterization of copper(II) ion-imprinted adsorbent based on isatin functionalized chitosan[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 155: 795-804.
- [24] He J N, Shang H Z, Zhang X, *et al.* Synthesis and application of ion imprinting polymer coated magnetic multi-walled carbon nanotubes for selective adsorption of nickel ion[J]. Applied Surface Science, 2018, 428: 110-117.
- [25] Miao Y, Zhang H, Xie Q, *et al.* Construction and selective removal of Cd ion based on diatom-based Cd(II) ion-imprinted composite adsorbent[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 598: 124856. ■

(上接第 147 页)