

β -环糊精-磁性纳米共聚物包合吖啶黄的特性研究

王中慧^{1*}, 张国帅¹, 王松柏²

(1. 吕梁学院 化工与材料工程系, 山西 离石 033001;

2. 山西大学 化学化工学院, 山西 太原 030006)

摘要: 本文采用层层组装方法制备了具有磁性纳米内芯和包合吸附活性外层的 β -环糊精/ Fe_3O_4 磁性纳米共聚物(β -cyclodextrin/ Fe_3O_4 Magnetic nanocopolymers, β -CD-MNPs), 磁性内芯使得分离更加方便, 而包合吸附活性层通过主客体超分子化学作用提高目标物的吸附选择性。首先, 采用化学共沉淀法制 Fe_3O_4 磁性纳米粒子(Fe_3O_4 Magnetic nanoparticles, MNPs), 然后制备得到3-氨基丙基-三乙氧基硅烷(3-Aminopropyl triethoxysilane, APTES)表面修饰的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子(APTES-MNPs)。接着, 采用合成的6-对甲苯磺酰基- β -环糊精(6-TsO- β -CD)与APTES-MNPs进行共价缩合反应, 得到 β -CD-MNPs, 共聚物的平均粒径为(10.91 \pm 2.41) nm。紫外-可见分光光度法检测在 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲介质(pH 10)中, β -CD-MNPs对致癌性的碱性荧光染料吖啶黄(AY)的包合情况。结果表明: β -CD-MNPs对AY的包合过程基本符合Langmuir单分子层吸附机理, 最大包合量28.9 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 包合剂 β -CD-MNPs回收率可达93%。

关键词: 磁性纳米粒子; β -环糊精; 共聚物; 吖啶黄; 包合量

中图分类号: O436

文献标志码: A

文章编号: 0253-2395(2024)04-0833-09

Study on Inclusion Interaction of β -Cyclodextrin/Magnetic Nanocopolymers to Acridine Yellow

WANG Zhonghui^{1*}, ZHANG Guoshuai¹, WANG Songbai²

(1. Department of Chemical and Material Engineering, Lyuliang University, Lishi 033001, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: This article adopts a layer by layer assembly method to synthesize β -cyclodextrin/ Fe_3O_4 nanocomposite (β -CD-MNPs) with magnetic core and inclusion adsorption active outer layer. The magnetic nanocore makes separation more convenient, while the active layer enhances the adsorption selectivity of the target analyte through host-guest supramolecular chemical interactions. First, Fe_3O_4 magnetic nanoparticles (MNPs) were prepared by chemical coprecipitation method; Second, Fe_3O_4 magnetic nanoparticles (APTES MNPs) with surface modification of 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES) were obtained; Next, the synthesized 6-p-toluenesulfonyl- β -cyclodextrin (6-TsO- β -CD) undergoes covalent condensation reaction with APTES-MNPs to obtain β -CD-MNPs. The average particle size of β -CD-MNPs copolymers is (10.91 \pm 2.41) nm. UV-Visible spectrophotometry was used to detect β -CD inclusion of carcinogenic alkaline fluorescent dye acridine yellow (AY) by β -CD-MNPs in $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ buffer medium (pH 10). The results indicate that the inclusion process of β -CD-MNPs for AY basically follows the Langmuir monolayer adsorption mechanism, with a maximum inclusion amount of 28.9 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and the recovery rate of the inclusion agent β -CD-MNPs can reach 93%.

收稿日期: 2023-10-08; 接受日期: 2024-04-08

基金项目: 山西省教育厅山西省高等学校科技创新计划项目(2023L370); 吕梁市重点研发计划(高新)项目(2021GXYP-2-63); 吕梁市高层次科技人才项目(2023RC23)

* 通信作者: 王中慧(1968-), 女, 山西柳林人, 大学本科, 副教授, 主要研究方向为分析化学和固体废弃物资源化。E-mail: 82315320@qq.com

引文格式: 王中慧, 张国帅, 王松柏. β -环糊精-磁性纳米共聚物包合吖啶黄的特性研究[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2024, 47(4): 833-841. DOI: 10.13451/j.sxu.ns.2024066

Key words: magnetic nanoparticles; β -cyclodextrin; copolymer; acridine yellow; inclusion amount

0 引言

环糊精(Cyclodextrin, CD)是由葡萄糖单元组成的环状分子,具有“内腔疏水,外壁亲水”的特殊锥桶形结构,可截留疏水性分子和有机污染物^[1-2]。此外,它还是一种无毒的助剂或药物赋剂,可生物降解。环糊精家族有 α -CD、 β -CD和 γ -CD三个主要成员,分别由6、7和8个 α -1,4-糖苷键首尾相连的葡萄糖单元组成,并在分子水平上可逆地包封尺寸匹配的疏水性客体分子^[3]。其中, β -CD由于价廉易得,被广泛应用。比如:可以制备 β -CD基的水相吸附材料,可与一系列有机分子,包括环境污染物,形成包合络合物,从而达到分离的目的等^[4-5];再如, β -CD也可以包合不溶性药物分子,是有效的药物载体^[6-7]。另外, β -CD可以包合以分析检测为目的的有机化合物,从而用于生物传感^[8-9]等。但是, β -CD有一个较大的缺点就是易溶于水,使得所构筑的CD超分子包合物很难回收重复利用,需要在大量丙酮的环境下才可以回收^[10],从而造成挥发性有机物二次污染。

磁性纳米颗粒具有粒径小、比表面积大、分散性能好等优点。更重要的是,因其拥有超顺磁性,在外加磁场中可被磁化而产生磁性,使得固-液相分离非常方便,可省去离心、过滤等复杂且费时的操作,且当外加磁场消失时,磁性纳米颗粒又可均匀地分散在液相中。常见的磁性纳米铁材料有:零价铁(Nanoscale zero-valent iron, NZVIs)、 α - Fe_2O_3 、 γ - Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 。其中,四氧化三铁磁性纳米粒子(Fe_3O_4 Magnetic nanoparticles, MNPs)因具有较高的饱和磁化率、特殊的超顺磁性、良好生物相容性、低毒、廉价、易制备、易与其他活性基团键联等优势^[11-12],并且在外加磁场的存在下,可以快速地从反应体系中定向分离,使其在催化、生物传感、磁分离、药物靶向、疾病的诊断和治疗等领域得到广泛应用^[13-18]。

吖啶黄(Acridine yellow, AY)是一种强荧光有机染料,通常用于光学器件作为荧光标记或用于光催化反应^[19]。但2017年10月27日,

AY被世界卫生组织国际癌症研究机构公布为致癌物,因此在有机染料废水处理中对含有AY的废水处理显得尤为重要。处理废水中有机染料的方法包括生物法、物理法、化学法等,这些方法普遍昂贵且在实施过程中会对环境造成二次污染。由CD功能化的超顺磁性 Fe_3O_4 纳米复合物所形成的AY等染料分子的包合物,可利用其优越的磁学性能易于和母液分离,操作简便,能很好解决处理废水后的超分子包结物回收利用问题。

采用化学共沉淀法制备MNPs,此后通过层层组装的方法^[20]得到 β -CD/ Fe_3O_4 磁性纳米共聚物(β -CD-MNPs)。如图1所示,利用3-氨基丙基-三乙氧基硅烷(3-Aminopropyl triethoxysilane, APTES)对磁性纳米粒子表面进行修饰,利用对甲苯磺酰氯(p-Toluenesulfonyl chloride, TsCl) β -CD磺化得到6-对甲苯磺酰基- β -环糊精(6-TsO- β -CD),进而使两种材料发生共价缩合反应得到 β -环糊精/ Fe_3O_4 磁性纳米共聚物(β -CD-MNPs)。 β -CD-MNPs既具有超分子主体 β -CD独特的包合作用,又能响应外加磁场便于分离,大大提高了其应用范围^[21-23]。作者前期研究了在 NH_3 - NH_4Cl 缓冲介质(pH 10)中, β -CD对一系列染料的包合作用,其中注意到在研究条件下 β -CD对潜在致癌物AY的包合常数最大,包合效果最好^[24]。因此,基于环境有机染料废水处理和易于分离的目的,本文进一步研究共聚物 β -CD-MNPs对AY的包合反应,利用紫外-可见吸收光谱法检测其包合程度,这对于改善自然环境和贯彻绿水青山就是金山银山的理念具有重要的科学和现实意义。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

85-1型恒温磁力搅拌器(常州国华电器有限公司);KQ-100E型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);DZF-1型真空干燥箱(上海福玛实验设备有限公司);JEM-1011透射电子显微镜(日本电子公司);FTIR-850型傅里叶变

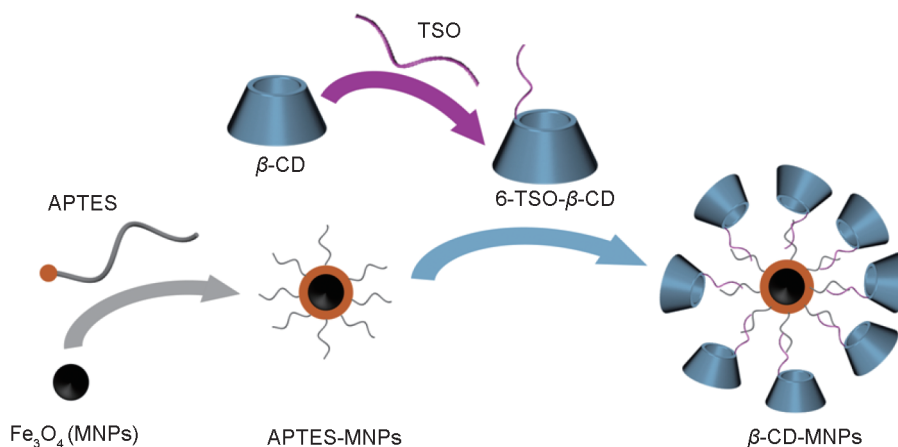


图1 β-CD-MNPs 的结构及合成示意图

Fig. 1 Schematic structure and synthesis diagram of β-CD-MNPs

换红外光谱仪(天津港东科技发展股份有限公司);PERKIN ELMER TGA6热重分析仪(珀金埃尔默上海有限公司);VersaLab 振动磁强计(美国 Quantum Design 公司);UV-1801 型紫外可见分光光度计(北京瑞利分析仪器);PHS-3B 型酸度计(上海雷磁仪器厂)。

七水合硫酸亚铁(分析纯(A analytical reagent, AR),上海源叶科技有限公司),六水合三氯化铁(AR,天津北辰方正试剂厂);3-氨丙基三乙氧基硅烷(AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),N-甲基吡咯烷酮(AR,迈奇化学股份有限公司),咪唑(AR,麦克林试剂),对甲苯磺酰氯(AR,麦克林试剂),二氯甲烷(AR,麦克林试剂),β-环糊精(AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);吡啶黄(AR,北京化工试剂厂);氨水(AR,25%~28%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);氯化铵(AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

1.2 β-CD-MNPs 的制备

1.2.1 APTES-MNPs 的制备

三颈烧瓶中加入 200 mL 蒸馏水,在氮气气氛下加热至 85 °C,随后加入 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.919 g, 0.010 8 mol) 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1.502 g, 0.005 4 mol),迅速加入 6.5 mL 氨水。85 °C 恒温反应 25 min,停止加热,将混合液冷却至室温,转移至 250 mL 烧杯中,通过磁倾注弃去上清液,棕黑色沉淀依次用水洗涤 2 次、无水乙醇洗涤 1 次后在 60 °C 下真空干燥 3 d,即得 MNPs。

在氮气保护下将 150 mg MNPs 粉末加入盛

有 300 mL 乙醇和 2 mL 水的三颈烧瓶中,再加入 60 μL APTES,机械搅拌 7 h 后将混合液离心分离(1 200 r/min, 30 min),所得沉淀在超声条件下溶于无水乙醇,并通过磁倾注洗涤 5 次后在室温下真空干燥 3 d,即得 APTES-MNPs。

1.2.2 6-TsO-β-CD 的制备

在 250 mL 圆底烧瓶中,将 13.0 g 咪唑(Im)溶于 50 mL 二氯甲烷,冷却至 0 °C;将 16.0 g 对甲苯磺酰氯(TsCl)溶于 50 mL CH_2Cl_2 后逐滴加入上述圆底烧瓶,室温下磁力搅拌 2 h,抽滤处理液体悬浮物,将所得滤液经旋转蒸发器浓缩至一半后,加入 10 mL 乙酸乙酯和 100 mL 环己烷混合液,即得对甲苯磺酰基咪唑(Ts-Im)白色沉淀,抽滤后置于真空干燥箱,室温干燥。

称取 Ts-Im (7.109 4 g) 和 β-CD (2.650 4 g) 置于盛有 60 mL 水的圆底烧瓶中,磁力搅拌 2 h,放置 20 min 后再加入 NaOH 浓溶液 ($8.59 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 继续反应 10 min,将未反应的固体用玻璃漏斗过滤除去,再将 NH_4Cl (3.215 8 g) 加入过滤后的混合液中,用旋转蒸发器将混合液的体积浓缩为原来的一半,再用玻璃漏斗过滤悬浮液,将沉淀用冰水洗涤之后再用丙酮洗涤得到产物 6-TsO-β-CD,置于真空干燥箱(室温)中干燥后备用。

1.2.3 β-CD-MNPs 的合成

称取上述制备好的 6-TsO-β-CD (0.189 3 g) 和 APTES-MNPs (0.120 7 g) 置于 6.0 mL 无水 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,超声 15 min 后,加入 KI (0.004 g),将混合液加热到 70 °C 并磁力搅

拌6 h。然后将混合液冷却至室温并加入体积分数30%的乙醇稀释,再用30%的乙醇重复磁倾注洗涤3次,即得 β -CD-MNPs,在真空干燥箱(室温)中进行干燥后备用。

1.3 MNPs和 β -CD-MNPs的结构表征

采用透射电镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、热重分析法以及振动磁强计对MNPs和 β -CD-MNPs进行形貌、结构表征、磁性能和粒度分析。

1.4 β -CD-MNPs对AY染料包含量的测定

1.4.1 AY工作曲线

准确称取0.100 2 g AY粉末,在室温下用二次蒸馏水将其溶解,用100 mL容量瓶配成 $1.002 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的储备液;移取10.00 mL储备液于100 mL容量瓶中,并用二次蒸馏水定容,配制成 $0.100 2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的样液待用。

移取一定体积的样液,分别稀释到0.016 0、0.020 0、0.024 0、0.028 0、0.032 0和0.036 0 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$,选择AY最大吸收波长(442 nm)为测量波长,分别测其吸光度A,制得标准曲线如图2所示,吡啶黄在0.016 0~0.036 0 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 浓度范围线性关系良好,线性方程为 $A=19.0c + 0.039$ (相关系数 r 为0.999 7)。

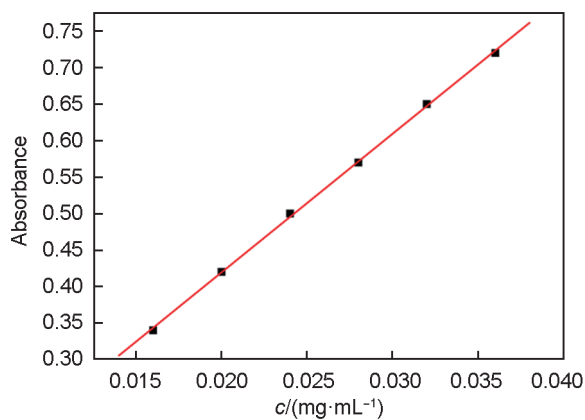


图2 AY的工作曲线

Fig. 2 The calibration curve of AY

1.4.2 β -CD-MNPs对AY染料包含量的测定

在25 mL比色管中,将0.063 3 g β -CD-MNPs粉体于超声条件下溶于12.5 mL, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液(pH 10),再加入二次蒸馏水定容至25 mL,摇匀备用。分别移取1.4.1中的AY标准溶液各5 mL置于6支10 mL比色管中,依次加入上述 β -CD-MNPs溶液各2 mL,

室温(25 $^{\circ}\text{C}$)超声1.5 h,磁吸8 h后分离上清液;上清液分别通过分光光度法进行测定,得出上清液中AY的吸光度值A。根据标准曲线得到上清液中AY染料的浓度 c_e ,代入式(1)中,计算出每克 β -CD-MNPs粉体所包含染料AY的量,即包含量 Q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$):

$$Q_e = \frac{(c_i - c_e)V}{m}, \quad (1)$$

式中 c_i 为AY染料起始质量浓度($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), c_e 为包含反应平衡后上清液中AY染料的质量浓度($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), V 为包含溶液体积(7 mL), m 为包含剂(β -CD-MNPs)质量(g)。

1.5 包含剂 β -CD-MNPs回收率的测定

采用磁倾注法分离包合物与母液回收 β -CD-MNPs-AY包合物,再用无水乙醇淋洗脱附5次,置于真空干燥箱(室温)中干燥后,称量并计算包含剂 β -CD-MNPs回收率。

2 结果与讨论

2.1 MNPs和 β -CD-MNPs的合成

采用化学共沉淀法^[25]合成MNPs,反应式为:



用APTES氨基硅烷偶联剂对MNPs进行表面修饰,得到表面含有丰富氨基的APTES-MNPs,再与6-TsO- β -CD共价缩合反应后生成 β -CD-MNPs^[20]。合成的MNPs和 β -CD-MNPs分别采用磁倾注法进行分离,如图3。在这些过程中,首先在 Fe_3O_4 表面包裹APTES,然后进一步包裹6-TsO- β -CD,体现了层层组装。

2.2 MNPs和 β -CD-MNPs的表征

2.2.1 粒度分析

MNPs与 β -CD-MNPs透射电子显微镜及粒径分布图分别如图4(a)、图4(b)、图4(c)和图4(d)。由图可见,MNPs与 β -CD-MNPs外形基本相似,且呈近球状,而且分布较为均匀,颗粒间稍有局部团聚。颗粒平均粒径分别在 $(11.41 \pm 2.20) \text{ nm}$ 和 $(10.91 \pm 2.41) \text{ nm}$,说明 β -CD对MNPs核的平均粒径影响不太大,这可能是因为 β -CD的腔体直径仅约为1 nm~2 nm^[26]不足以包含纳米粒子的缘故。颗粒间的局部团聚现象,可能是因为干燥或打磨处理不

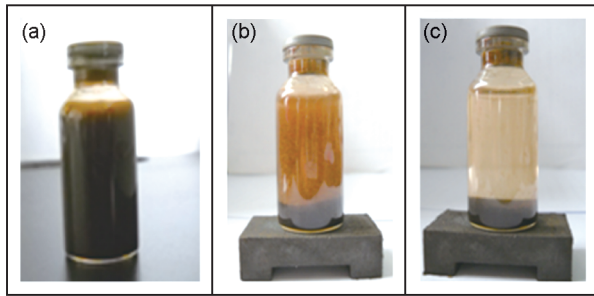


图3 磁倾注法进行分离过程

(a) β -CD-MNPs 与乙醇混合物; (b) β -CD-MNPs 与乙醇混合物在磁铁上分离过程; (c) β -CD-MNPs 与乙醇混合物在磁铁上静置分离

Fig. 3 Separation process by magnetic pouring method
(a) β -CD-MNPs and ethanol mixture; (b) separation process of β -CD-MNPs and ethanol mixture on magnet; (c) β -CD-MNPs and ethanol mixture standing and separated on magnet

够均匀。

2.2.2 红外光谱分析

图 5 为 β -CD、ATPES、MNPs、APTES-MNPs 和 β -CD-MNPs 的傅里叶变换红外光谱图,由 MNPs 的红外光谱图 5(c) 得出, 570 cm^{-1} 和 624 cm^{-1} 处的峰归属为 Fe—O 键伸缩振动吸

收峰, $3\ 420\text{ cm}^{-1}$ 处强而宽的峰归属为羟基的伸缩振动吸收峰。图 5(d) 为 MNPs 由 APTES 修饰后的红外光谱图, Fe—O 键的特征吸收峰在 $500\text{ cm}^{-1}\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 范围内略有一些变化, $2\ 820\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 900\text{ cm}^{-1}$ 归属为丙氨基中的 C—H 键伸缩振动, 830 cm^{-1} 和 $1\ 050\text{ cm}^{-1}$ 是分别归属为 Si—O—H 和 Si—O—Si 基团的伸缩振动峰, $1\ 650\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\ 430\text{ cm}^{-1}$ 分别归属于—NH 和—NH₂ 的伸缩振动峰, 可见 APTES 成功修饰了 MNPs。图 5(e) 中, $1\ 010\text{ cm}^{-1}$ 归属为 β -CD 的 R-1, 4-键的骨架的伸缩振动峰, $1\ 130\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 β -CD 的反对称糖苷键(C—O—C) 的伸缩振动峰, 表明 β -CD 成功链接到 APTES-MNPs 表面^[27-28]。

2.2.3 热重分析

图 6 中 a、b、c 曲线分别为 MNPs、APTES-MNPs 以及 β -CD-MNPs 的失重曲线。由图可见, 三种粒子在低于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 均出现了一次较弱的失重, 失重率大小顺序依次为 β -CD-MNPs > APTES-MNPs > MNPs, 是由于粒子表面吸附的一些溶剂(如水或是乙醇)蒸发所致, β -CD-MNPs 失重率最大, 是因为环糊精空腔中残余

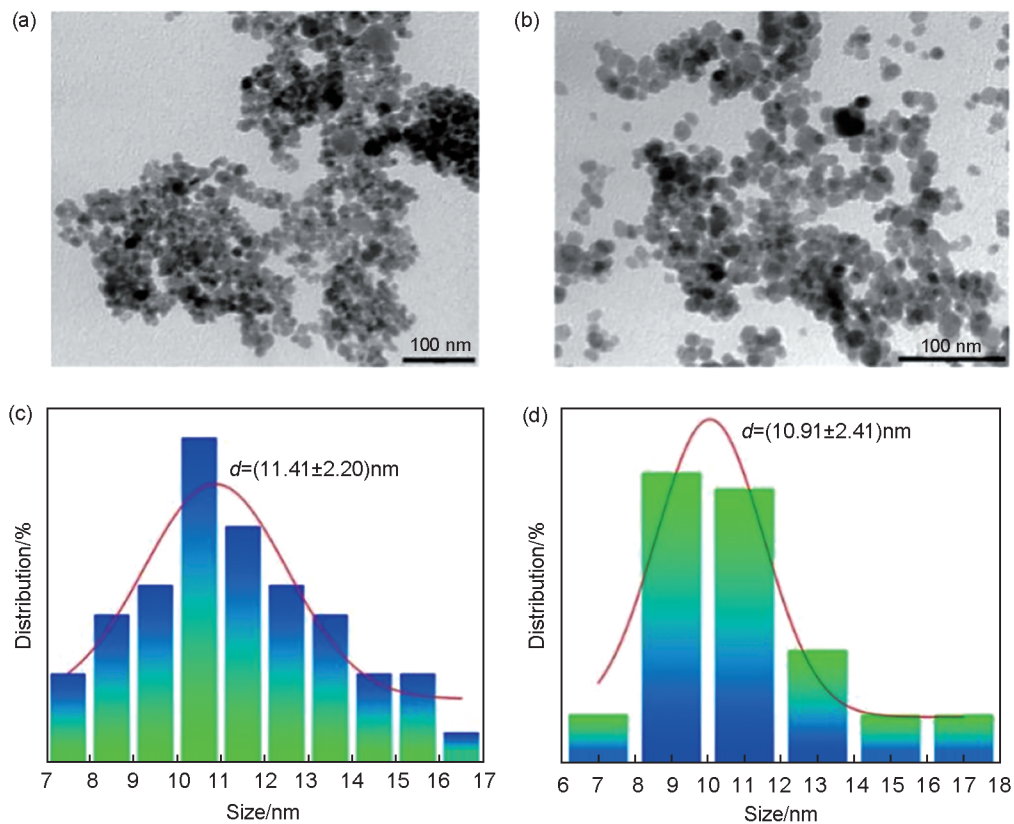


图4 MNPs (a) 和 β -CD-MNPs (b) 的 TEM 图; MNPs (c) 和 β -CD-MNPs (d) 的粒径分布图

Fig. 4 TEM micrographs for MNPs (a) and β -CD-MNPs (b); Particle size distribution diagram of MNPs (c) and β -CD-MNPs (d)

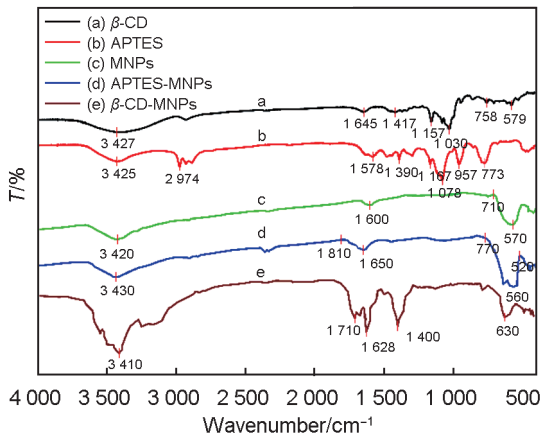


图5 (a) β -CD, (b) APTES, (c) MNPs, (d) APTES-MNPs 和 (e) β -CD-MNPs 的红外光谱图

Fig. 5 FTIR spectra of (a) β -CD, (b) APTES, (c) MNPs, (d) APTES-MNPs and (e) β -CD-MNPs

水分在这一温度范围内也有部分蒸发; MNPs (a 曲线) 在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内, 出现第二次失重, 作用时间短, 失重率约有 1.2%, 可能是由于粒子表面羟基分解所致; APTES-MNPs (b 曲线) 的第二次失重在 $240\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 560\text{ }^{\circ}\text{C}$ 这一范围内, 失重率约 2%, 作用时间较长, 是由 3-氨丙基的热分解导致。 β -CD-MNPs (c 曲线) 的第二次失重在 $220\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 560\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内, 作用时间较长, 失重率约 5.7%, 是由于部分 β -CD 和其他一些有机物的分解所致。从这个角度也可以表明 β -CD 成功地链接到了磁性纳米粒子表面。

2.2.4 磁性能分析

图 7 为 MNPs, APTES-MNPs 和 β -CD-

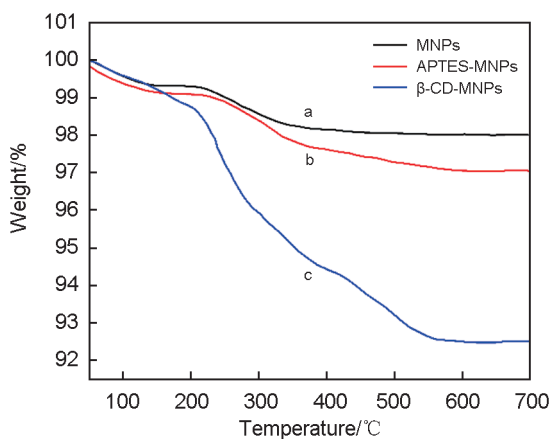


图6 MNPs (a), APTES-MNPs (b) 和 β -CD-MNPs (c) 的热重分析曲线

Fig. 6 TG curves of (a) MNPs, (b) APTES-MNPs and (c) β -CD-MNPs

MNPs 的室温磁滞回线。结果表明, 合成的三种物质的矫顽力都为零, 由此得出这三种物质都具有磁性并且都呈现顺磁性^[29]。经过测试得出, MNPs 的饱和磁化率为 65 emu/g, 在通过 APTES 和 β -CD 对其进行修饰之后, 饱和磁化率分别为 60 emu/g 和 45 emu/g。饱和磁化率的降低主要是由于 APTES 和 β -CD 都不具有磁性, 它们的引入减弱了 MNPs 的磁性, 并且随着修饰量的增加, 其磁学性能的影响增大。

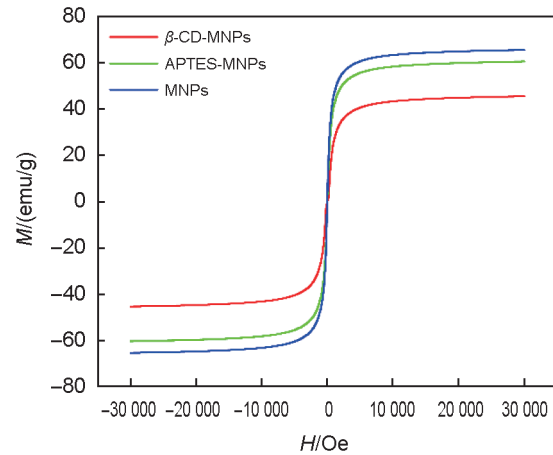


图7 室温条件下 MNPs, APTES-MNPs 和 β -CD-MNPs 的磁化率曲线

Fig. 7 Susceptibility curves of MNPs, APTES-MNPs and β -CD-MNPs

2.3 β -CD-MNPs 对 AY 的包含量及包合机理探讨

CD 与客体分子的包合作用主要是源于其分子疏水内腔与客体分子的相互作用力, 主要包含范德瓦尔斯力、氢键、静电作用力、色散力等。在 pH 10 的氨性缓冲溶液中, AY 结构如图 8 所示, 此时, β -CD 和 AY 都是以中性分子形体存在, 较它们的其他形体更具疏水性, 有利于包合作用。按照 1.4.2 测定方法和式 (1) 计算得到 β -CD-MNPs 对不同浓度 AY 的包含量如表 1。

由表 1 中 Q_c 对 c_c 作图得到图 9。由此可见,

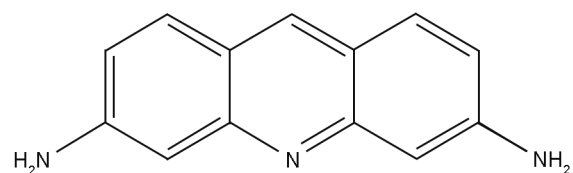


图8 AY 的分子结构式

Fig. 8 Molecular structural of AY

A 在 0.003 90 mg·mL⁻¹~0.007 80 mg·mL⁻¹ 浓度范围内曲率大,变化快,说明在该浓度范围内 β-CD-MNPs 对 AY 的包合没有饱和。此后,随着 AY 浓度的逐渐增大,曲线趋向于平缓,说明 AY 浓度在 0.007 80 mg·mL⁻¹ 之后,β-CD-MNPs 对其包合逐渐趋于饱和。

表1 β-CD-MNPs 对AY的包含量与不同AY染料浓度的相关性

Table 1 The correlation between the inclusion capacity of AY by CD-MNPs and the concentration of AY dyes

序号	$c_e/(mg \cdot mL^{-1})$	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$
1	3.90×10^{-3}	14.0
2	4.90×10^{-3}	16.7
3	6.00×10^{-3}	19.3
4	7.80×10^{-3}	20.9
5	10.8×10^{-3}	21.0

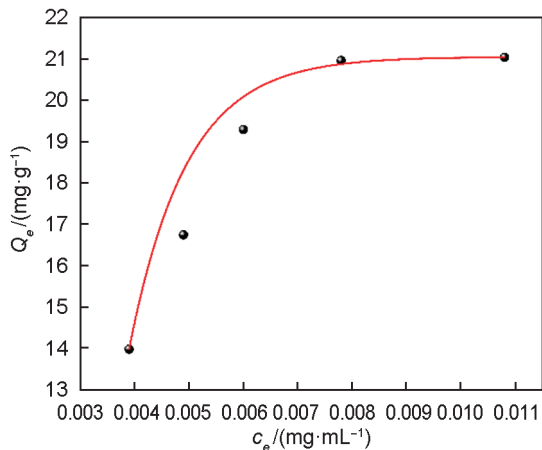


图9 β-CD-MNPs对AY的包含量 Q_e 随AY浓度 c_e 的变化关系曲线

Fig. 9 The curve of the relationship between the inclusion capacity Q_e of AY by β-CD-MNPs and the concentration c_e of AY

β-CD-MNPs 对 AY 的包合机理可借助 Langmuir 和 Freundlich 吸附平衡理论进行探讨^[30]。吸附平衡公式分别为:

$$\text{Langmuir: } Q_e = \frac{Q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e}, \quad (2)$$

$$\text{Freundlich: } Q_e = K_f c_e^{\frac{1}{n}}, \quad (3)$$

式中 Q_e : β-CD-MNPs 对 AY 的平衡吸附量 (mg·g⁻¹), c_e : 吸附平衡后溶液中 AY 的浓度 (mg·g⁻¹), Q_m : β-CD-MNPs 的最大吸附量 (mg·g⁻¹), K_L : Langmuir 吸附常数 (mL·mg⁻¹)。

K_f 和 n 是与吸附剂、吸附物质种类和吸附

温度有关的 Freundlich 吸附常数,其中 n 反映了吸附剂的吸附能力,一般认为,当 $1 \leq n \leq 10$ 时,容易发生吸附。

式(2)和式(3)可分别变换为:

$$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{c_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L}, \quad (4)$$

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln c_e. \quad (5)$$

根据式(4)由 $\frac{c_e}{Q_e}$ 对 c_e 作图如图 10(a),根据式(5)由 $\ln Q_e$ 对 $\ln c_e$ 作图得图 10(b)。

图 10(a)的线性相关系数 r 为 0.944 4,线性方程 $\frac{c_e}{Q_e} = 3.46 \times 10^{-2} c_e + 1.28$ 。与图 10(b)相比较,该包合作用更接近于 Langmuir 吸附平衡模型,而不符合 Freundlich 吸附模型。由式(4)和线性方程计算可得 β-CD-MNPs 最大包含量为 Q_m 28.9 mg·g⁻¹, Langmuir 吸附常数 K_L 为 2.82×10^2 mL·mg⁻¹。可见,β-CD-MNPs 对 AY 的吸附过程基本符合单分子层吸附机理^[31]。

2.4 包合剂β-CD-MNPs的回收率

由实验 1.5 可得,包合剂 β-CD-MNPs 的回收率为 93%,说明该聚合物具有良好的回收性能,这也是磁性纳米材料和主体 β-CD 强-强结合的突出特点。

3 结论

本文采用层层组装的方法得到平均粒径为 (10.91±2.41) nm 的 β-环糊精/Fe₃O₄ 磁性纳米共聚物(β-CD-MNPs)。磁性纳米材料和环糊精有机结合,研制具有磁分离特征的有机污染物载体,突破了传统超分子体系主客体分子一一对应的包合模式,赋予了有机污染物载体独特的磁分离功能,将其应用于特定有机污染废水处理,建立磁分离机制,简单易行。吡啶黄 (AY) 是一种具有潜在致癌性的碱性荧光染料,以此为模型化合物,在 NH₃-NH₄Cl 缓冲介质 (pH 10) 中利用紫外-可见分光光度法分析了 β-CD-MNPs 对 AY 的包合反应,研究发现,包合过程基本符合 Langmuir 单分子层吸附模型,最大包含量为 28.9 mg·g⁻¹,β-CD-MNPs 的回收率达 93%,回收性能良好。

本文研究为废水处理中科学评价磁性纳米

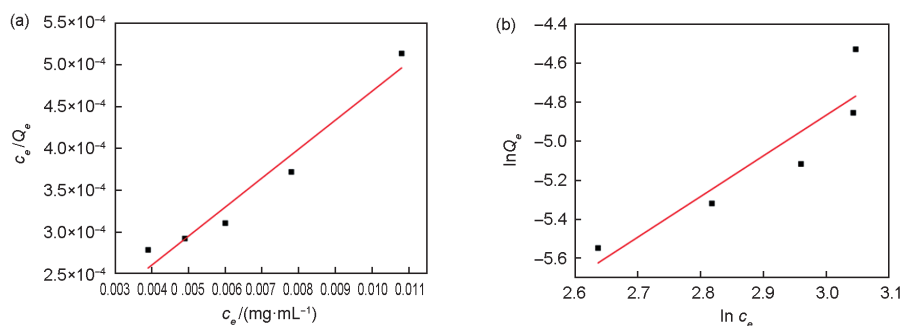


图10 吸附平衡线性相关关系图

(a) c_e/Q_e 对 c_e 的Langmuir吸附; (b) $\ln Q_e$ 对 $\ln c_e$ 的Freundlich吸附

Fig. 10 The figures of adsorption equilibrium linear relationship

(a) The Langmuir adsorption equilibrium linear relationship for c_e/Q_e on c_e ; (b) The Freundlich adsorption equilibrium linear relationship for $\ln Q_e$ on $\ln c_e$

共聚物对有机染料的吸附和去除性能具有重要的意义。但是,该方法存在共聚物 β -CD-MNPs合成路线长,条件相对苛刻,全程要求惰性气体保护等缺点,以后需要进一步优化合成路线,改善合成条件。

参考文献:

- [1] ABDEL-NABY M A, EL-REFAI H A, ABDEL-FATTAH A F. Biosynthesis of Cyclodextrin Glucosyltransferase by the Free and Immobilized Cells of *Bacillus cereus* NRC7 in Batch and Continuous Cultures[J]. *J Appl Microbiol*, 2011, **111**(5): 1129-1137. DOI: 10.1111/j.1365-2672.2011.05136.x.
- [2] WANG Y L, WANG M L, XIE Q, *et al.* Developments of Cyclodextrin-coated $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ Nanoparticles to both Efficiently Activate Persulfates and Rapidly Access Hydrophobic PAHs in Water[J]. *Chem Eng J*, 2023, **468**: 143510. DOI: 10.1016/j.cej.2023.143510.
- [3] FENYVESI E, GRUIZ K, VERSTICHEL S, *et al.* Biodegradation of Cyclodextrins in Soil[J]. *Chemosphere*, 2005, **60**(8): 1001-1008. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.01.026.
- [4] TAO C F, XU J Y, SHI S L, *et al.* Environmental-friendly Nanocomposite Attapulgite Modified by B-cyclodextrin and Ionic Liquid for the Adsorption of Thiamethoxam[J]. *J Water Process Eng*, 2023, **53**: 103838. DOI: 10.1016/j.jwpe.2023.103838.
- [5] BANDURA L, BIAŁOSZEWSKA M, MALINOWSKI S, *et al.* Adsorptive Performance of Fly Ash-derived Zeolite Modified by B-cyclodextrin for Ibuprofen, Bisphenol a and Caffeine Removal from Aqueous Solutions - Equilibrium and Kinetic Study[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, **562**: 150160. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.150160.
- [6] ESCOBAR K, GARRIDO-MIRANDA K A, PULIDO R, *et al.* Coatings of Cyclodextrin/Citric-acid Biopolymer as Drug Delivery Systems: a Review[J]. *Pharmaceutics*, 2023, **15**(1): 296. DOI: 10.3390/pharmaceutics15010296.
- [7] 刘小英, 陈方敏, 张惠娟, 等. 基于环糊精的抗肿瘤药物主客体递送系统研究进展[J]. *应用化学*, 2023, **40**(7): 964-975. DOI: 10.19894/j.issn.1000-0518.230055. LIU X Y, CHEN F M, ZHANG H J, *et al.* Advancement of Cyclodextrin-based Host-guest Drug Delivery System for Antitumor Therapy[J]. *Chin J Appl Chem*, 2023, **40**(7): 964-975. DOI: 10.19894/j.issn.1000-0518.230055.
- [8] AIDLI W, PIFFERI V, MARS A, *et al.* β -cyclodextrin Based Platform for Bimodal Detection of O-toluidine and Cholesterol: Electrochemical and Fluorescence Sensing [J]. *Electrochim Acta*, 2023, **464**, 142936. DOI: 10.1016/j.electacta.2023.142936.
- [9] CHEN X, LI N, RONG Y Q, *et al.* B-cyclodextrin Functionalized 3D Reduced Graphene Oxide Composite-based Electrochemical Sensor for the Sensitive Detection of Dopamine[J]. *RSC Adv*, 2021, **11**(45): 28052-28060. DOI: 10.1039/D1RA02313F.
- [10] SHEN H M, JI H B. Application of Cyclodextrin Derivatives in Metal-catalyzed Organic Synthesis[J]. *Chin J Org Chem*, 2012, **32**(6): 975. DOI: 10.6023/cjoc1110243.
- [11] MA Z H, MOHAPATRA J, WEI K C, *et al.* Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Anisotropy, and Applications [J]. *Chem Rev*, 2023, **123**(7): 3904-3943. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00860.
- [12] FALCIGLIA P P, GAGLIANO E, SCANDURA P, *et al.* Physico-magnetic Properties and Dynamics of Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles (MNPS) Under the Effect of Permanent Magnetic Fields in Contaminated Water Treatment Applications[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, **296**: 121342. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.121342.
- [13] HAMED I, ZENDEHBOUDI S, REZAEI N, *et al.*

- Application of Functionalized Fe_3O_4 Magnetic Nanoparticles Using CTAB and SDS for Oil Separation from Oil-in-water Nanoemulsions[J]. *Langmuir*, 2023, **39** (23): 7995–8007. DOI: 10.1021/acs.langmuir.2c03266.
- [14] TAHERKHANI H, RAMAZANI A, SAJJADIFAR S, *et al.* Design and Preparation of Copper(II)-mesalamine Complex Functionalized on Silica-coated Magnetite Nanoparticles and Study of Its Catalytic Properties for Green and Multicomponent Synthesis of Highly Substituted 4-H-chromenes and Pyridines[J]. *ACS Omega*, 2022, **7**(17): 14972–14984. DOI: 10.1021/acsomega.2c00731.
- [15] PULVIRENTI L, MONFORTE F, PRESTI F L, *et al.* Synthesis of MIL-modified Fe_3O_4 Magnetic Nanoparticles for Enhancing Uptake and Efficiency of Temozolomide in Glioblastoma Treatment[J]. *Int J Mol Sci*, 2022, **23**(5): 2874. DOI: 10.3390/ijms23052874.
- [16] NETO D M A, DA COSTA L S, SOUSA C P, *et al.* Functionalized Fe_3O_4 Nanoparticles for Electrochemical Sensing of Carbendazim[J]. *Electrochim Acta*, 2022, **432**: 141193. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.141193.
- [17] STANICKI D, VANGIJZEGEM T, TERNAD I, *et al.* An Update on the Applications and Characteristics of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Drug Delivery [J]. *Expert Opin Drug Deliv*, 2022, **19**(3): 321–335. DOI: 10.1080/17425247.2022.2047020.
- [18] TIZRO N, MONIRI E, SAEB K, *et al.* Preparation and Application of Grafted B-Cyclodextrin/Thermo-sensitive Polymer Onto Modified $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ Nano-particles for Fenitrothion Elimination from Aqueous Solution[J]. *Microchem J*, 2019, **145**: 59–67. DOI: 10.1016/j.microc.2018.09.005.
- [19] ARQUES A, AMAT A M, SANTOS-JUANES L, *et al.* Abatement of Methidathion and Carbaryl from Aqueous Solutions Using Organic Photocatalysts[J]. *Catal Today*, 2009, **144**(1/2): 106–111. DOI: 10.1016/j.cattod.2008.11.013.
- [20] CAO H N, HE J, DENG L, *et al.* Fabrication of Cyclodextrin-functionalized Superparamagnetic Fe_3O_4 /Amino-silane Core-Shell Nanoparticles via Layer-by-layer Method[J]. *Appl Surf Sci*, 2009, **255**(18): 7974–7980. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.04.199.
- [21] JIANG L W, JIA F G, HAN Y L, *et al.* Development and Characterization of Zein Edible Films Incorporated with Catechin/B-cyclodextrin Inclusion Complex Nanoparticles [J]. *Carbohydr Polym*, 2021, **261**: 117877. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.117877.
- [22] CHRISTAKI S, KELESIDOU R, PARGANA V, *et al.* Inclusion Complexes of B-cyclodextrin with *Salvia officinalis* Bioactive Compounds and Their Antibacterial Activities[J]. *Plants*, 2023, **12**(13): 2518. DOI: 10.3390/plants12132518.
- [23] JIANG L W, WANG P Z, KOU L H, *et al.* Preparation and Physicochemical Properties of Catechin/B-cyclodextrin Inclusion Complex Nanoparticles[J]. *Food Biophys*, 2021, **16**(3): 317–324. DOI: 10.1007/s11483-021-09672-0.
- [24] 王中慧, 潘景浩. 用电化学分析法研究碱性染料与 β -环糊精的包结作用[J]. *分析化学*, 2004, **32**(7): 889–892. DOI: 10.3321/j.issn: 0253-3820.2004.07.011.
- WANG Z H, PAN J H. Study on the Inclusion Interaction of Basic Dyes with B-cyclodextrin by Oscillopolarographic Method[J]. *Chin J Anal Chem*, 2004, **32**(7): 889–892. DOI: 10.3321/j.issn: 0253-3820.2004.07.011.
- [25] LIAO M H, CHEN D H. Preparation and Characterization of a Novel Magnetic Nano-adsorbent[J]. *J Mater Chem*, 2002, **12**(12): 3654–3659. DOI: 10.1039/B207158D.
- [26] WANG H, ZHOU Y, GUO Y, *et al.* β -Cyclodextrin/ Fe_3O_4 Hybrid Magnetic Nano-composite Modified Glassy Carbon Electrode for Tryptophan Sensing[J]. *Sens Actuators B Chem*, 2012, **163**(1): 171–178. DOI: 10.1016/j.snb.2012.01.031.
- [27] BADRUDDOZA A Z M, HIDAJAT K, UDDIN M S. Synthesis and Characterization of β -cyclodextrin-conjugated Magnetic Nanoparticles and Their Uses as Solidphase Artificial Chaperones in Refolding of Carbonic Anhydrase Bovine[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2010, **346** (2): 337–346. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.03.004.
- [28] TANG S, KONG L, OU J, *et al.* Application of Cross-linked β -cyclodextrin Polymer for Adsorption of Aromatic Amino Acids[J]. *J Mol Recognit*, 2006, **19**(1): 39–48. DOI: 10.1002/jmr.7561.
- [29] CARUNTU D, CARUNTU G, CHEN Y, *et al.* Synthesis of Variable-size Nanocrystals of Fehigh Surface Reactivity[J]. *Chem Mater*, 2004, **16**(25): 5527–5534. DOI: 10.1021/cm0487977.
- [30] STROMER B S, WOODBURY B, WILLIAMS C F. Tylosin Sorption to Diatomaceous Earth Described by Langmuir Isotherm and Freundlich Isotherm Models[J]. *Chemosphere*, 2018, **193**: 912–920. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.11.083.
- [31] SAN MARTIN F, KRACHT W, VARGAS T. Attachment of Acidithiobacillus Ferrooxidans to Pyrite in Fresh and Saline Water and Fitting to Langmuir and Freundlich Isotherms[J]. *Biotechnol Lett*, 2022, **42**: 957–964. DOI: 10.1007/s10529-020-02842-z.1.