

温敏性水凝胶对金属离子 Y^{3+} , UO_2^{2+} 的浓集分离

张剑波

(北京大学技术物理系, 北京 100871, E-mail: jbzhang@ces.pku.edu.cn)

摘要 利用合成的 PNIPAAm/AAc 交联共聚温敏性水凝胶分别对水溶液中微量的 Y^{3+} , UO_2^{2+} 离子进行浓集分离研究. 实验结果表明, 凝胶能有效浓集 Y^{3+} , UO_2^{2+} 离子, 在 pH=1~4 范围内, 凝胶的溶胀比及对 Y^{3+} , UO_2^{2+} 的浓集率均随 pH 的增大而增大, 浓集率分别达到 80% 和 90%, 凝胶溶胀比的增大对离子的浓集有利; 随溶液中离子浓度的增加, 凝胶对离子的浓集率达最大值, 水凝胶对 Y^{3+} 和 UO_2^{2+} 的最大浓集量分别为 $5.293 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $36.16 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 凝胶的表面积也对浓集率有很大影响, 同样重量的凝胶, 表面积大的凝胶对离子的浓集率大; 利用其温敏性, 凝胶可重复用于离子的浓集.

关键词 温敏性水凝胶, Y^{3+} , UO_2^{2+} , pH 敏感性, 浓集.

Concentration of Y^{3+} , UO_2^{2+} Ions from Aqueous Solution by Temperature Sensitivity Poly (NIPAAm/AAc) Copolymer Hydrogel

Zhang Jianbo

(Department of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871, China E-mail: jbzhang@ces.pku.edu.cn)

Abstract It was investigated that concentration of Y^{3+} , UO_2^{2+} ions in dilute aqueous solution by Poly (NIPAAm/AAc) copolymer hydrogel. It was found that the hydrogel might concentrate Y^{3+} , UO_2^{2+} ions in weak acid solution efficiently. As pH value rise in aqueous solution, the concentration rate rise up to 80% and 90% for Y^{3+} and UO_2^{2+} respectively, which is similar to swelling rate did. Maximum amount of gel concentrating Y^{3+} and UO_2^{2+} are $5.293 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $36.16 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ separately. Increasing hydrogel surface area is favorable to concentration. It is possible that hydrogel was used repeatedly. The concentrating mechanism was discussed.

Keywords poly(NIPAAm/AAc) copolymer hydrogels, temperature sensitivity, Y^{3+} , UO_2^{2+} , pH sensitivity, concentration.

温敏性水凝胶作为一种新型功能高分子材料日益受到重视^[1,2]. 在水或其它溶液中, 当环境因素如温度、pH 值、溶剂组成、电场、磁场等发生微小变化, 其体积溶胀比会发生可逆性突变, 表现为溶胀 \rightleftharpoons 收缩; 这种可智能化的特性使其在生物大分子分离, 生物活性分子固定化和药物慢释放体系具有广泛的应用^[3], 但将其应用于水溶液中金属离子的浓集与分离方面的研究还不多见. 本工作采用辐射合成的 PNIPAAm/AAc 水凝胶对水中 Y^{3+} , UO_2^{2+} 进行浓集研究, 得到了比较满意的结果.

1 试验部分

1.1 主要仪器设备与试剂

(1) 仪器 Co-60 γ 辐射源(北京大学技术物理系); UV-VIS Spectrophotometer 756MC (上海第三分析仪器厂); pH-3 型酸度计(上海第二分析仪器厂).

(2) 主要试剂 N-isopropylacrylamide

作者简介: 张剑波(1962~), 男, 硕士, 副教授
收稿日期: 1999-01-15

(NIPAAm) (ACROS, 99%, newjersy, USA), Y_2O_3 (分析纯, 北京化工厂); $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (北京化工厂); 偶氮砷 (分析纯, 北京化工厂); 缓冲液(氯乙酸钠/ $NaOH$, $0.5 mol \cdot L^{-1} / 0.5 mol \cdot L^{-1}$, $pH = 2.5$); 丙烯酸(AAc), 使用前纯化, (北京化工厂); N, N' -亚甲基丙烯酰胺(MBAAM, 北京化工厂, 分析纯).

1.2 实验步骤

(1) 水凝胶的辐射合成 用蒸馏水配置总浓度为 5% (单体配比为 PNIPAAm/AAc = 90/10), 交联剂浓度 0.05% 单体溶液. 每次取此溶液 6ml 于内径 14mm 的辐照管中, 通高纯氮气 15min 除尽管中的氧气, 然后迅速封管, 置于 $Co-60$ 源中在剂量率 $50 Gy/min$, 总剂量 $5kGy$ 条件下使单体聚合^[4~8]. 辐照完后, 得到凝胶状聚合物, 用刀片切割成 4~5mm 厚的薄片, 然后放入 1000ml 的大烧杯中加入蒸馏水, 放在电磁搅拌器上低温 ($20 \sim 30$) 加热搅拌 24h, 并经常换水, 洗掉堵住凝胶网孔的 AAc 均聚物及一些有机小分子. 然后在 60 左右烘干至恒重, 置于干燥器中保存备用.

(2) 凝胶在水中溶胀比的测定 称重后干凝胶 (W_d) 置于 10ml 蒸馏水中室温下使其溶胀, 取出后用滤纸吸干凝胶表面的水分后称重 (W_s), 溶胀比 $S = W_s / W_d$.

(3) 对离子浓集率的测定 凝胶浓集水溶液中 Y^{3+} , UO_2^{2+} 离子: 称重后将干凝胶 0.03~0.05g 置于烧杯中, 分别加入浓度为 c_0 的 Y^{3+} , UO_2^{2+} 溶液 10ml, 调 pH 到一定值, 密封 48h 后以铀试剂 比色法测定经凝胶吸附后的 Y^{3+} , UO_2^{2+} 浓度 c , 则浓集率 = $(c_0 - c) / c_0 \times 100\%$.

2 结果与讨论

2.1 PNIPAAm/AAc 水凝胶对 Y^{3+} , UO_2^{2+} 的浓集率随时间的变化

PNIPAAm/AAc 共聚水凝胶能很好地浓集 Y^{3+} , UO_2^{2+} , 溶液中离子的浓度随时间变化逐渐减小直至达到平衡, 相应的水凝胶对 Y^{3+} , UO_2^{2+} 的浓集率随时间延长而增加 (图 1).

2.2 溶液 pH 对浓集率的影响

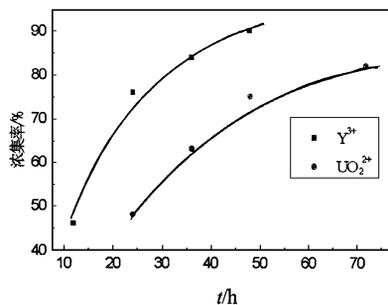


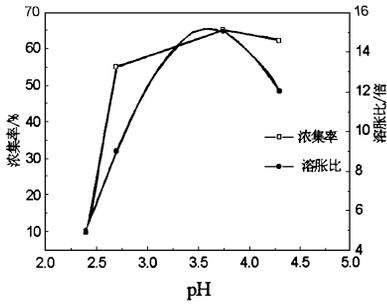
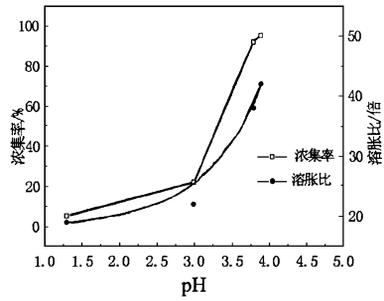
图 1 温敏性水凝胶对 Y^{3+} , UO_2^{2+} 的浓集率随时间的变化

引入酸性单体(AAc)与 NIPAAm 共聚后, 水凝胶溶胀比随 pH 值变化, 在碱性条件下其溶胀比急剧升高, 表明 PNIPAAm/AAc 水凝胶具有 pH 敏感性. 在低 pH 值时溶液中 H^+ 浓度较高, 抑制了 AAc 电离, 凝胶外的离子强度高于凝胶内的离子强度, 水分子很难向水凝胶内部扩散, 溶胀比较低; 在近中性条件水凝胶中 AAc 电离不受抑制, 此时溶液中离子强度很低, 水凝胶网络内外存在较强的渗透压, 水分子向水凝胶内部扩散趋势增大, 溶胀比增大; 在碱性条件下, 溶液中的 OH^- 携带水分子向凝胶内部扩散并与 AAc 发生中和反应, AAc 完全电离, 凝胶内部离子强度增大, 且 AAc 电离后, 水凝胶带负电荷, 固定在网络上不能向外扩散, 使得溶液中的正电荷由于静电作用也向凝胶内部扩散, 凝胶内外的离子强度差别进一步增大使渗透压增大, 导致水分子向其内部的扩散趋势增大, 表现为其溶胀比的急剧增大; 随着溶胀比的变化, 水凝胶对金属离子的吸附也必然发生变化. 考虑到金属离子在弱酸性及碱性条件下易发生水解, 故研究溶液的 pH 范围选在酸性条件 ($pH = 4.0$), 结果示于图 2 和图 3.

由图 2 和图 3 可见, 在所研究的 pH 范围内, 水凝胶对 Y^{3+} , UO_2^{2+} 的浓集率随 pH 升高而增加, 由于溶胀比随 pH 升高而增大, 可见溶胀比增大有利于对离子的浓集.

2.3 溶液离子浓度及水凝胶量对浓集率的影响

改变溶液的离子浓度和水凝胶用量, 研究不同离子浓度及不同凝胶用量对浓集率的影

图 2 水凝胶的溶胀比和对 Y^{3+} 的浓集率-pH 曲线图 3 水凝胶的溶胀比和对 UO_2^{2+} 的浓集率-pH 曲线

响,结果见表 1 和表 2.

表 1 和表 2 说明,水凝胶对金属离子的浓

表 1 不同 Y^{3+} 浓度及不同水凝胶量条件下水凝胶对 Y^{3+} 的浓集率

水凝胶/g	0.0691	0.0473	0.1078	0.0413	0.1351	0.0466	0.1185
$c_0/\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.91	9.84	9.84	53.19	53.19	126.4	126.4
浓集率/%	55.0	52.8	69.9	41.1	54.4	18.9	27.9
浓集量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	0.072	1.098	0.638	5.293	2.142	5.127	2.976

表 2 不同 UO_2^{2+} 浓度及不同水凝胶量条件下水凝胶对 UO_2^{2+} 的浓集率

水凝胶量/g	0.0462	0.0435	0.0990	0.0275	0.0615
$c_0/\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	2.349	24.48	21.73	224.0	230.9
浓集率/%	56.8	76.1	91.1	44.4	46.6
浓集量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	0.289	4.283	2.000	36.16	17.50

表 3 水凝胶表面积对浓集率的影响

干凝胶重/g	0.0703	0.0587	0.0557
分割方式	1 块	2 块	6 块
$c_0/\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	9.84	9.84	9.84
浓集率/%	75.7	82.6	91.7
溶胀比	21.0	22.3	23.7

集率与离子的初始浓度及水凝胶量有关,当离子浓度很低时水凝胶远未达到其最大浓集能力,但溶液中仍残留部分离子;随离子浓度上升,浓集率上升至最大值;若再加大离子的初始浓度,浓集率下降,说明此时水凝胶已接近其最大浓集能力.增大凝胶量,浓集率上升的幅度要低于凝胶量的增幅.水凝胶对 Y^{3+} 和 UO_2^{2+} 的最大浓集量分别为 $5.293\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $36.16\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

2.4 水凝胶表面积对凝胶浓集能力的影响

质量相当的凝胶采用不同的切割方式以获得不同的表面积,分别投入到 10mL 、 $\text{pH}=4$ 、 $c_0=9.84\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Y^{3+} 溶液中,测其对离子的浓集率,结果如表 3.

由表 3 可看出,在凝胶量相同,凝胶溶胀比

相同的条件下,表面积大的处理方式(6 块)浓集率大,说明表面积是影响凝胶对离子浓集率的重要因素,因此在实际应用中,可考虑将凝胶制成微球增大其表面积以提高浓集率.

2.5 水凝胶的重复利用

水凝胶的温敏性即其体积溶胀比随温度变化会发生可逆性变化,在临界温度以下,其在溶液中溶胀;在临界温度以上,其体积收缩(见图 4).取一块干凝胶投入 c_0 为 $126.4\mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $\text{pH}=4$ 、体积为 10mL 的 Y^{3+} 溶液中,24h 后取出用滤纸吸干凝胶表面的溶液,然后放入另一烧杯中,加入 10mL 蒸馏水,将烧杯加热到 60°C 使凝胶收缩后取出凝胶吸干表面放入另一干燥烧杯中烘干再用.并测其对离子的浓集率,结果见表 4.

由表 4 可看出,吸附过 Y^{3+} 离子的凝胶经

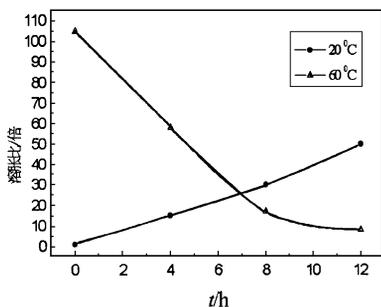


图 4 不同温度水凝胶溶胀比变化曲线

表 4 水凝胶重复利用对 Y^{3+} 离子的浓集率

项目	第 1 次	第 2 次	第 3 次
干凝胶重/g	0.0466	0.0466	0.0466
$c_0/\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	126.4	126.4	126.4
$c/\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	102.5	112.3	109.9
浓集量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	5.128	3.026	3.541
浓集率/%	18.9	11.1	13.1

烘干后可重复使用, 凝胶对 Y^{3+} 离子的浓集量虽比最大浓集量有所降低, 仍在 $3.0\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。

3 小结

实验表明 PNIPAA_m/AAc 共聚水凝胶对 Y^{3+} , UO_2^{2+} 离子的浓集效果良好, 水凝胶浓集金属离子主要是通过化学键合, 即离子与水凝胶的结构单元之间形成化学键。在水凝胶中引入 AAc 后, 水凝胶网络中形成了特定的含有 AAc 的结构单元, Y^{3+} , UO_2^{2+} 离子通过与 AAc 键合或与 AAc 和 NIPAA_m 构成的螯合结构形成螯合物而被键合在水凝胶网络上。水凝胶对 Y^{3+} , UO_2^{2+} 离子的浓集率随溶液 pH 值的上升

而增大, 其变化趋势与溶胀比的变化趋势一致; 水凝胶对金属离子的浓集率与凝胶表面积的大小, 凝胶用量, 溶液中离子的初始浓度等因素有关; 利用水凝胶的温敏特性, 可将凝胶重复用于金属离子的浓集。

参 考 文 献

- 1 Shunsuke Hirotsu, Yoshitsugu Hirokawa and Toyochi Tanaka. Volume-phase Transition of Ionized N-isopropyl-acrylamide Gel in Solution. J. Chem. Phys., 1987, **87**(2): 1392 ~ 1395
- 2 Allan S Hoffman. Applications of Thermally Reversible Polymers and Hydrogels in Therapeutics and Diagnostics. J. Controlled Release, 1989, **6**(1): 297 ~ 305
- 3 Levi Valuev, Olga N Iefirova et al. Targeted Delivery of Drugs Provided by Water-soluble Polymeric Systems with Low Critical Solution Temperature (LCST). Journal of Bioactive and Compatible Polymers, 1994, **9**(1): 55 ~ 65
- 4 Noriyasa Nagaoka, Agneza Safianj, Masaru Yoshida et al. Synthesis of Poly (N-isopropylamide) Hydrogels by Radiation Polymerization and Crosslinking. Macromolecules, 1993, **26**(26): 7386 ~ 7388
- 5 Hiroshi Inomata, Shuichi Goto, Katsuto Otake et al. Effect of Additives on Phase Transition of N-Isopropylacrylamide Gels. Langmuir, 1992, **8**(2): 687 ~ 690
- 6 McCormick C L and Blackmon K P. Water-soluble-copolymers XIX Copolymers of Acrylamide with Sodium 3-(N-propyl) acrylamido-3-Methylbutanoate: Synthesis and Characterization. J. Macromol. Sci. Chem., 1986, **A23**(12): 1451 ~ 1467
- 7 Shoemaker S G, Hoffman A S and Priest J H. Synthesis and properties of vinyl monomer/enzyme conjugates. Appl. Biochem. Biotechnol., 1987, **15**(1): 11 ~ 16
- 8 翟茂林, 伊敏, 哈鸿飞. 辐射技术在温度敏感性水凝胶的合成改性中的应用. 同位素, 1995, **8**(2): 124 ~ 128