

铀酰离子印迹聚合物的合成及在分析中的应用

肖静水¹, 刘慧君^{1,*}, 肖锡林¹, 黄生力²

(1. 南华大学 化学化工学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 核工业天水地质矿产分析测试中心, 甘肃 天水 741000)

摘要:以 UO_2^{2+} 为印迹离子, 偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂, 邻苯二酚- UO_2^{2+} -4-乙烯基吡啶三元配合物为模板, 与苯乙烯单体、交联剂二乙烯基苯在甲醇溶液中通过共聚反应制备了 UO_2^{2+} 印迹聚合物微球。该印迹聚合物微球经 6 mol/L HCl 处理后留下与铀酰离子大小相匹配的空穴, 对水溶液中微量铀有富集作用, 在 pH=5~7 及吸附时间在 20 min 以上时, 该印迹聚合物微球对水溶液中微量铀的吸附率可达 99% 以上, 且具有良好的选择性; HCl 浓度在 1.0 mol/L 以上, 淋洗体积为聚合物体积的 5 倍以上, 淋洗时间在 20 min 以上时洗脱率可达 99% 以上。将其应用于卤水中微量铀的测定, 与标准方法相比较, 所得结果令人满意。

关键词: 铀酰离子; 三元配合物; 印迹聚合物; 卤水

中图分类号: O647.32 文献标志码: A 文章编号: 1000-6931(2011)03-0267-05

Synthesis of Uranyl Ion Imprinted Polymer and Its Application In Analysis

XIAO Jing-shui¹, LIU Hui-jun^{1,*}, XIAO Xi-lin¹, HUANG Sheng-li²

(1. Chemistry & Chemical Engineering College, University of South China, Hengyang 421001, China;
2. Tianshui Analytical Center for Geology & Mineral, CNNC, Tianshui 741000, China)

Abstract: Uranyl ion imprinted polymer beads were prepared by the copolymerization of styrene monomer and divinyl benzene as crosslinking agent in methanol solution, with the UO_2^{2+} -o-dihydroxybenzene-4-vinyl pyridine ternary complex as template, the 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile as initiator and UO_2^{2+} as the imprinting ion. The uranyl ions were removed from the polymer beads by treating with 6 mol/L HCl, leaving behind cavities that match uranyl ion in size. The treated polymer beads can preconcentrate uranyl ions from dilute aqueous solutions. The adsorption efficiency can reach 99% or above with good selectivity when pH is in the range of 5-7 and the adsorption time is more than 20 min. The elution rate can reach above 99% under the conditions of concentration of HCl being above 1.0 mol/L, elution time more than 20 min and the elution volume more than 5 times the volume of ion imprinted polymer. The uranyl ion imprinted

收稿日期: 2010-01-06; 修回日期: 2010-05-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20707008); 湖南省自然科学基金资助项目(07JJ5004)

作者简介: 肖静水(1972—), 男, 湖南衡东人, 讲师, 应用化学专业

* 通信作者: 刘慧君, E-mail: liuhuijun@vip.sina.com

ted polymer beads have been successfully applied to determine micro-uranium in brine samples. The results are satisfactory compared with NBS method.

Key words: uranyl ion; ternary complex; ion imprinting polymer; brine

分子印迹学是近年发展起来的一门新学科,利用分子印迹技术可制备具有期望结构和性质的分子组合体。功能单体通过聚合反应使体系中的模板分子以互补形式固定下来,聚合后,再通过一定方式除去其中的模板分子,即可获得能专一性键合模板分子及类似物的分子组合体,分子印迹技术现已在诸多领域,如色谱分离、固相萃取、仿生传感、模拟酶催化、临床药物分析、吸附、膜分离等^[1],展现了良好的应用前景。

铀是核动力和制造核武器的主要原料,又是放射性元素。铀的生产、分析及含铀废水的处理均涉及到铀的富集,传统的铀的富集方法大多操作繁琐且选择性不高^[2-5]。分子印迹技术为铀的分离提供了一种更新颖的方法,近几年已有不少学者在这一领域开展了研究,并已取得一定研究成果^[6-11]。制备出对铀具有高选择性的印迹聚合物对于微量铀的富集与检测、发展海水提铀均具有重要意义。

邻苯二酚作为铀的促排剂^[12],可与铀酰离子形成稳定的配合物,价格低廉易得,本文利用 UO_2^{2+} 与邻苯二酚和 4-乙炔基吡啶形成的三元配合物为模板分子,与苯乙烯单体、交联剂二乙炔基苯在甲醇溶剂中通过共聚反应制备 UO_2^{2+} 印迹聚合物,对印迹聚合物微球的吸附淋洗性能及其应用于卤水中微量铀的测定进行研究。

1 实验

1.1 试剂与仪器

邻苯二酚、偶氮胂Ⅲ、无水甲醇,分析纯,购自天津科密欧公司;铀标准溶液,称取 0.524 7 g $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于 150 mL 烧杯中,用小量水溶解,加入 3~4 滴浓硝酸酸化,转入 250 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释到 250 mL,此溶液铀的浓度为 1 mg/mL;0.1% 偶氮胂Ⅲ溶液,0.1 g 偶氮胂Ⅲ溶解在 100 mL 蒸馏水中制得;苯乙烯、二乙烯苯及 4-乙炔基吡啶均购自北京百灵威化学技术公司,使用前均通过减压蒸馏进行提纯,偶氮二异丁腈通过重结晶进行提纯;实验用水均为二次蒸馏水。

FA/JA 电子天平,上海明桥设备公司;TD4 型台式离心机,湖南凯达有限公司;Lamder35 型紫外可见光度计,Perkin Elmer Instruments;USHA-C 型水浴恒温振荡器,江苏恒丰公司;真空干燥箱 DZ-3BC 型,天津泰斯特公司;PHS-3C 型酸度计,上海雷磁仪器厂。

1.2 铀酰离子印迹聚合物的合成

合成分两步进行,步骤如下。

1) 邻苯二酚- UO_2^{2+} -4-乙炔基吡啶三元配合物的形成

称取 250 mg $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于安瓿瓶中,加入 10 mL 甲醇、80 mg 邻苯二酚、110 mg 4-乙炔基吡啶,密封搅拌 10 min。

2) 聚合

往上述溶液中加入 1.05 g 苯乙烯(约 1.2 mL)、1.3 g 二乙烯苯(约 1.2 mL),最后加入 25 mg 偶氮二异丁腈,冷却至 0 °C,充氮气除氧 10 min,密封,在水浴振荡器中恒温 60 °C 下振荡反应 24 h。所得白色聚合物用去离子水洗净,于真空干燥箱中 60 °C 下干燥,然后用 150 mL 6 mol/L HCl 洗涤,除去聚合物中的铀酰离子。研磨过筛得到 1.8 g UO_2^{2+} 印迹聚合物微球。

在相同条件下制备非印迹聚合物微球(不加 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。

1.3 铀酰离子印迹聚合物微球的吸附性能

取聚合物微球于试管中,加入 10 mL 吸附实验溶液(铀含量为 10 mg/L),进行印迹聚合物微球的吸附性能研究实验,吸附后在离心机上离心 1 min,聚合物微球用 5 mL 2 mol/L HCl 淋洗,淋洗液加入 10 mL pH=2.2 的柠檬酸- Na_2HPO_4 缓冲溶液和 2.5 mL 0.1% 偶氮胂Ⅲ溶液后用去离子水稀释至 25 mL,在波长 655 nm 处测其吸光度,用标准曲线法计算铀含量。

1.4 铀酰离子印迹聚合物微球的淋洗性能

分别取吸附饱和后印迹聚合物微球 0.8 g 装入内径 0.5 cm 的自制交换柱中,加淋洗剂,进行印迹聚合物微球的淋洗性能研究实验,淋洗液中铀含量以偶氮胂Ⅲ光度法测定。

1.5 卤水中微量铀的富集与测定

取适量卤水样品,在 pH=6 下加入 0.5 g 印迹聚合物微球,搅拌吸附 20 min,离心 1 min,将聚合物微球用 5 mL 2 mol/L HCl 淋洗,淋洗液加入 10 mL pH=2.2 的柠檬酸- Na_2HPO_4 的缓冲溶液和 2.5 mL 0.1% 偶氮胂 III 溶液后用去离子水稀释至 25 mL,在波长 655 nm 处测其吸光度。

2 结果与讨论

2.1 紫外分光光谱分析

实验中以甲醇为溶剂,配制了下述 4 种溶液,即邻苯二酚(80 mg)- UO_2^{2+} (130 mg)-4-乙炔基吡啶(110 mg)甲醇溶液(25 mL)(溶液 1); UO_2^{2+} (130 mg)-邻苯二酚(80 mg)甲醇溶液(25 mL)(溶液 2);邻苯二酚(80 mg)甲醇溶液(25 mL)(溶液 3);4-乙炔基吡啶(110 mg)甲醇溶液(溶液 4)。用紫外-可见光度计分别测定了上述溶液在 220、240、260、280、300、320、340 nm 处的吸光度,结果如图 1 所示。

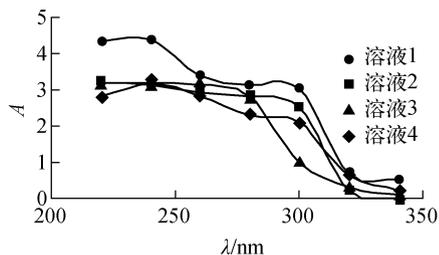


图 1 紫外吸收光谱图

Fig. 1 UV absorption spectra

从图 1 可看出,溶液 1 的吸光度比溶液 2 大很多,说明在甲醇溶剂中邻苯二酚与 UO_2^{2+} 和 4-乙炔基吡啶间产生了相互作用,即由于在甲醇溶剂中邻苯二酚和 4-乙炔基吡啶作为配体与 UO_2^{2+} 形成了三元配位化合物而导致了上述现象的产生。

2.2 印迹聚合物的合成路线

以 UO_2^{2+} 与邻苯二酚和 4-乙炔基吡啶形成的三元配合物为模板,与苯乙烯单体、交联剂二乙烯基苯在甲醇溶剂中通过共聚反应制备 UO_2^{2+} 印迹聚合物。制备过程如图 2 所示。

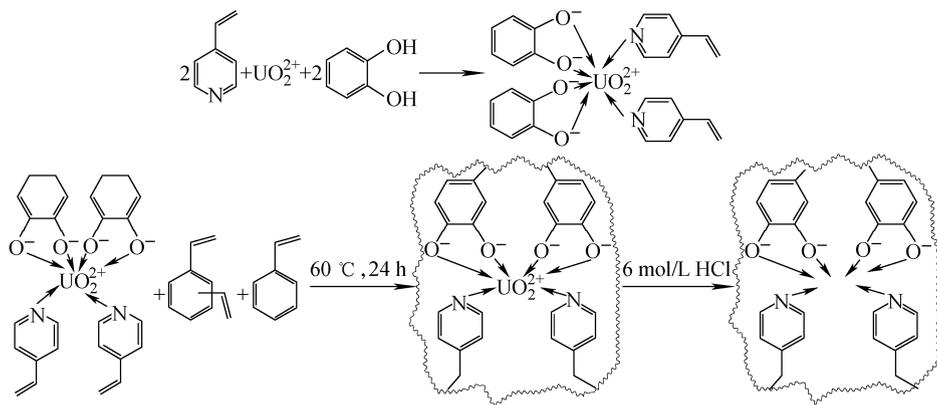


图 2 铀酰离子印迹聚合物的制备过程示意图

Fig. 2 Schematic representation of preparation for uranyl ion imprinted polymer

2.3 吸附性能

1) 印迹聚合物吸附选择性

为考察印迹聚合物对铀吸附是否具有选择性,选取钍作印迹聚合物的吸附对比实验,结果列于表 1。从表 1 可看出,印迹聚合物对 U 和 Th 的吸附分配比 $D_{\text{U/Th}}$ 较非印迹聚合物高出十几倍,这说明印迹聚合物对铀的吸附表现出明显的选择性。

表 1 印迹聚合物吸附选择性($n=5$)

Table 1 Adsorptive specificity of imprinted polymer ($n=5$)

元素	吸附率/%		$D_{\text{U/Th}}$	
	非印迹聚合物	印迹聚合物	非印迹聚合物	印迹聚合物
U	0.95	>99	8.6	94.3
Th	0.11	1.05		

2) pH 和吸附时间的影响

pH 为 2、3、4、5、6、7、8、9 时印迹聚合物对铀吸附率的影响结果(图 3a)表明:当吸附溶液的 pH 在 5~7 间时,印迹聚合物对铀的吸附率可达 99% 以上;而 pH 小于 5 时吸附率降低,可能与 H^+ 的竞争有关;pH 大于 7 时吸附率的降低则可能与铀酰离子在碱性溶液中易发生水解等化学行为有关。后述实验中选择 pH=6。

维持吸附溶液 pH=6,印迹聚合物用量为 0.5 g,改变吸附时间进行吸附效果影响实验,结果示于图 3b。可看出:吸附时间在 20 min 以上时即可获得满意的吸附效果,说明印迹聚合物对铀的键合速度较快。这与其结合机理属非共价型作用相关。

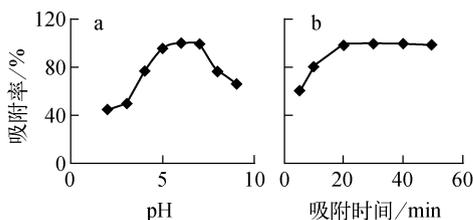


图 3 pH 和吸附时间对吸附的影响

Fig. 3 Influence of pH and time on adsorption

3) 印迹聚合物质量的影响

维持吸附溶液 pH=6,吸附时间 20 min,印迹聚合物用量对吸附效果的影响示于图 4。可看出,印迹聚合物用量达 0.3 g 以上即可获得很好的吸附效果。

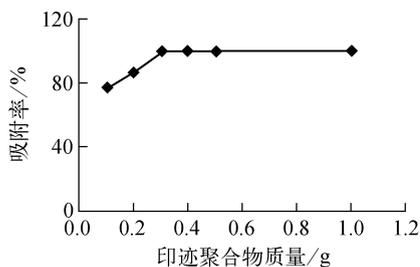


图 4 印迹聚合物质量对吸附的影响

Fig. 4 Influence of polymer mass on adsorption

2.4 淋洗性能

1) 淋洗剂的选择及淋洗剂浓度的影响

采用 HCl 作淋洗剂时的实验结果示于图 5。可见,HCl 的浓度达 1.0 mol/L 以上即可

获得很好的洗脱效果。选用其他试剂如 H_2SO_4 、 HNO_3 、 $NaNO_3$ 作为淋洗剂时,0.5 mol/L 以上 HNO_3 及 pH=2 以下 $NaNO_3$ 也具有很好的淋洗效果,但同时印迹聚合物的再生吸附性能下降较多。这一现象与 HNO_3 的强氧化性有关(导致聚合物结构的改变)。实验中采用 2.0 mol/L HCl 作为淋洗剂。

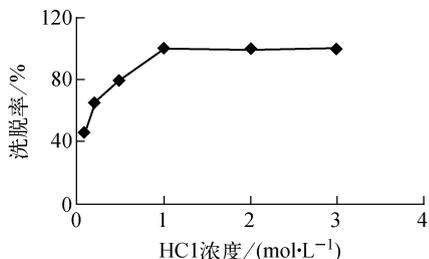


图 5 HCl 浓度对淋洗的影响

Fig. 5 Influence of concentration of HCl on elution

2) 淋洗时间及淋洗体积的影响

采用 5 mL 2.0 mol/L HCl 作淋洗剂时,淋洗时间在 5 min 时即可达到 70% 以上的洗脱率,在 20 min 时便可将印迹聚合物吸附的铀酰离子完全洗脱下来,实验中选择淋洗时间为 20 min(图 6a)。维持淋洗时间 20 min 不变,淋洗剂体积为印迹聚合物体积(N)5 倍以上时,洗脱率可达 95% 以上。考虑到淋洗液中铀含量分析方便性,实验中淋洗剂总体积控制在 20 mL 以内(图 6b)。

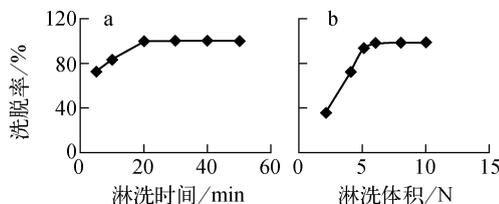


图 6 淋洗时间及淋洗体积对淋洗的影响

Fig. 6 Influence of time and volume on elution

2.5 卤水中微量铀的富集与测定

本法对卤水样品铀的测得结果为 $(30.5 \pm 1.3) \mu\text{g/L}$,而国家标准法^[13]测得的结果为 $(30.7 \pm 1.2) \mu\text{g/L}$,二者结果基本一致,故利用本法所制备的铀酰离子印迹聚合物对卤水样中微量铀进行富集并测定,所得结果是可靠和

令人满意的,而与国家标准方法相比,本方法操作更简单、使用试剂更少。

3 结论

以 UO_2^{2+} 为模板离子,利用其与邻苯二酚和4-乙烯基吡啶形成的三元配合物作为模板,与苯乙烯单体、交联剂二乙烯基苯在甲醇溶剂中通过非共价印迹法制备了 UO_2^{2+} 印迹聚合物。与非印迹聚合物相比,印迹聚合物对水溶液中铀的吸附表现出明显的选择性,当 $\text{pH}=5\sim 7$ 及吸附时间在 20 min 以上时,该印迹聚合物微球对水溶液中铀的吸附率可达 99% 以上;选用浓度大于 1.0 mol/L 的 HCl 作淋洗剂,淋洗体积大于 5 倍及淋洗时间在 20 min 以上时,印迹聚合物吸附的铀可被完全洗脱下来。将其应用于卤水样中微量铀的测定,与国家标准方法相比较,所得结果令人满意。本法所制备的铀酰离子印迹聚合物可应用于卤水样中微量铀富集与检测。

参考文献:

[1] 小宫山真,竹内俊文,务川高志,等. 分子印迹学——从基础到应用[M]. 北京:科学出版社,2006.

[2] 罗明标,李伯平,杨枝,等. 铀(VI)分析中的分离富集技术[J]. 铀矿地质,2008,24(1):57-61.

LUO Mingbiao, LI Boping, YANG Zhi, et al. Preconcentration techniques for uranium (VI) prior to analytical determination: An overview [J]. Uranium Geology, 2008, 24(1): 57-61 (in Chinese).

[3] 任俊树,牟涛,张惟,等. 废水组分对离子交换树脂处理含铀废水的影响[J]. 原子能科学技术,2008,42(1):38-42.

REN Junshu, MU Tao, ZHANG Wei, et al. Effect of ingredients in waste water on property of ion exchange resin for uranium-contained waste water treatment [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2008, 42(1): 38-42 (in Chinese).

[4] 杜阳,邱咏梅,但贵萍,等. 海藻吸附水中铀离子初步研究[J]. 原子能科学技术,2007,41(4):416-419.

DU Yang, QIU Yongmei, DAN Guiping, et al. Study of algae's adsorption to uranium ion in wa-

ter solution [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2007, 41(4): 416-419 (in Chinese).

[5] 赵宝生,蔡青. 离子浮选法处理放射性废水[J]. 原子能科学技术,2004,38(4):382-384.

ZHAO Baosheng, CAI Qing. Treatment of radioactivity liquid waste with ion froth flotation [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2004, 38(4): 382-384 (in Chinese).

[6] GLADIS J M, RAO T P. Quinoline-8-ol-immobilized amberlite XAD-4: Synthesis, characterization, and uranyl ion uptake properties suitable for analytical applications [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2002, 373(8): 867-872.

[7] GLADIS J M, RAO T P. Synthesis and analytical applications of uranyl ion imprinted polymer particles [J]. Analytical Letters, 2003, 36(10): 2 107-2 121.

[8] METILDA P, GLADIS J M, VENKATESWARAN G, et al. Investigation of the role of chelating ligand in the synthesis of ion-imprinted polymeric resins on the selective enrichment of uranium(VI) [J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 587(2): 263-271.

[9] PREETHA C R, GLADIS J M, RAO T P. Removal of toxic uranium from synthetic nuclear power reactor effluents using uranyl ion imprinted polymer particles [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(9): 3 070-3 074.

[10] ROACH J D, ZAPIEN J H. Inorganic ligand-modified, colloid-enhanced ultrafiltration: A novel method for removing uranium from aqueous solution [J]. Water Res, 2009, 43(18): 4 751-4 759.

[11] YOUSEFI S R, AHMADI S J, SHEMIRANI F, et al. Simultaneous extraction and preconcentration of uranium and thorium in aqueous samples by new modified mesoporous silica prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination [J]. Talanta, 2009, 80(1): 212-217.

[12] 吴福丽,王建营,延玺,等. 铀促排化合物的研究进展[J]. 化学进展,2004,16(3):438-442.

WU Fuli, WANG Jianying, YAN Xi, et al. Advances in uranium chelating agents [J]. Progress in Chemistry, 2004, 16(3): 438-442 (in Chinese).

[13] GB 6768—86 水中微量铀的分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,1987.