

离子印迹聚合物的合成及其在碳酸铀酰铵溶液中的吸附性能

张红娟 陈庆德[†] 沈兴海[†]

北京大学化学与分子工程学院, 放射化学与辐射化学重点学科实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871;

[†] 通信作者, E-mail: xshen@pku.edu.cn (沈兴海), qdchen@pku.edu.cn (陈庆德)

摘要 以铀酰离子(UO_2^{2+})为模板, 与功能单体甲基丙烯酸-(1,3-二苯基-1,3-二羰基)-2-丙酯(DBM-MAA)、交联剂乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)和引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)在致孔剂 1,4-二氧六环中进行聚合后, 用 50 mmol/L 的 HCl 溶液洗脱模板 UO_2^{2+} , 制得可用于特异性吸附 UO_2^{2+} 的离子印迹聚合物(IIP)。当 UO_2^{2+} 与 DBM-MAA 为 1:3 时合成的 IIP 吸附效果最好。此 IIP 能从碳酸铀酰铵溶液中竞争吸附 UO_2^{2+} , 最大吸附容量为 9.4 mg U/g。此 IIP 能从含有 Li^+ , Na^+ , K^+ 和 Rb^+ 等金属离子的溶液中选择性吸附 UO_2^{2+} 。

关键词 印迹聚合物; 铀酰离子; 碳酸铀酰铵

中图分类号 O69

Synthesis of a New Ionic Imprinted Polymer for the Adsorption of Uranium from $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ Solution

ZHANG Hongjuan, CHEN Qingde[†], SHEN Xinghai[†]

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Fundamental Science on Radiochemistry and Radiation Chemistry Laboratory, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871;

[†] Corresponding author, E-mail: xshen@pku.edu.cn (Shen Xinghai); qdchen@pku.edu.cn (Chen Qingde)

Abstract The ionic imprinted polymer (IIP) of uranyl ion (UO_2^{2+}) was synthesized by the formation of binary complexes of UO_2^{2+} with 1,3-dioxo-1,3-diphenylpropan-2-yl methacrylate (DBM-MAA) as functional monomer followed by thermal copolymerization with ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as cross-linking monomer in the presence of 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiator and 1,4-dioxane as porogenic solvent. 50 mmol/L HCl solution was used to leach out UO_2^{2+} ions from the polymer. The IIP formed with 1:3 molar ratio of UO_2^{2+} to DBM-MAA showed better enrichment of uranyl ion from dilute aqueous solution than others and hence was chosen for detailed studies. The maximum adsorption capacities of IIP in $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ solution was 9.4 mg U/g. The prepared IIP could selectively separate UO_2^{2+} from other metal ions, such as Li^+ , Na^+ , K^+ and Rb^+ .

Key words imprinted polymer; uranyl ion; $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$

铀是目前核能利用中最主要的核燃料, 其开采、提取、分离对于核能的可持续发展意义重大。离子印迹聚合物(ionic imprinted polymer, IIP)是一种能特异识别目标离子的高分子材料, 有望用于从核废液或海水中富集分离铀。

目前, 文献报道的 IIP 用于富集分离铀主要是

针对其在 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液中吸附性能^[1]。不存在配体的水溶液中, 在 pH 值为 0~4 的酸性条件下, 铀以 UO_2^{2+} 的形式稳定存在; 而 pH 值较高时, UO_2^{2+} 因水解生成 UO_2OH^+ , $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 或 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^{5+}$ 等氢氧化物而不稳定^[2]。当溶液中存在与 UO_2^{2+} 配位能力比 OH^- 更强的配体时, UO_2^{2+} 将与配体结合

国家自然科学基金(91226112, 20871009)资助

收稿日期: 2013-05-23; 修回日期: 2014-02-25; 网络出版日期: 2014-08-26

而不水解为氢氧化物沉淀^[3]。能够与铀配位的配体种类很多, 如在含有 CO_3^{2-} 的溶液(如海水)中, UO_2^{2+} 以 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 形式稳定存在。因此, 研究 IIP 在 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 中的吸附性能对于进一步探索其在海水提铀中的应用具有重要意义。

β -二酮是一种常见的配体^[4-7], 与 UO_2^{2+} 配位的最佳 pH 在近中性范围。本文以甲基丙烯酸修饰的二苯甲酰甲烷为功能单体, 合成铀酰离子印迹聚合物(UO_2^{2+} -IIP), 并研究 IIP 在碳酸铀酰铵溶液中的吸附性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸铀酰($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, G.R., Chemapol, 捷克斯洛伐克)直接使用。乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA, 98%)和甲基丙烯酸(A.R.)分别购买自 Acros 公司和北京益利精细化学品有限公司, 使用前减压蒸馏提纯。碳酸铵(A.R.)从北京益利精细化学品有限公司购买。除特别说明外, 其余各种试剂均为分析纯。实验用水为超纯水。

用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES, Leeman, 美国)测量金属离子的浓度。¹H NMR 的测定在 Bruker AV400 MHz NMR 仪器上进行。元素分析在元素分析仪 Vario EL (Elementar Analysensysteme GmbH, 德国)上测定。高分辨质谱(HRMS)在傅立叶变换离子回旋共振质谱仪 APEX IV (Bruker, 美国)上进行。红外光谱(FTIR)在傅里叶变换红外光谱仪 NICOLET iN10 MX (Thermo-Fischer, 美国)上测定。

1.2 碳酸铀酰铵母液的配制

100 mL 6 mmol/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液在搅拌中逐滴加入 100 mL 2 mmol/L 的 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 溶液逐渐变黄。然后加入 40 mL 100 mmol/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液, 继续搅拌均匀后, 即制得 $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ 母液^[8]。此母液的 pH 为 9.0, 且其中含有过量的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 稀释过程中溶液的 pH 保持不变。ICP-AES 测得 $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ 母液中铀的浓度为 200 mg/L。

1.3 功能单体的合成

4.48 g 二苯甲酰甲烷(DBM, 20 mmol)和 3.56 g *N*-溴代丁二酰亚胺(NBS, 20 mmol)在 50 mL 二氯甲烷中室温搅拌反应 2 小时。反应结束后, 抽滤除去副产物, 旋蒸滤液得到白色粗产品, 石油醚重结晶

后得到白色针状晶体, 即为溴代二苯甲酰甲烷。

0.78 g (9 mmol) 甲基丙烯酸、0.72 g (12.6 mmol) 研细的 KOH 粉末在 10 mL DMSO 溶剂中室温搅拌 30 分钟, 然后加入 0.08 g 阻聚剂对苯二酚。将 1.82 g (6 mmol) 的溴代二苯甲酰甲烷溶解于 5 mL 的 DMSO 中, 在搅拌中快速滴加到反应液中, 搅拌反应 3 小时。反应结束后, 将反应液滴入 70 mL 冰水混合物中, 充分搅拌, 抽滤收集固体。粗产品在乙醚-石油醚(*v/v*=5:3)的混合溶剂中重结晶提纯, 得到浅黄色晶体, 即为甲基丙烯酸-(1,3-二苯基-1,3-二羰基)-2-丙酯(DBM-MAA)。¹H NMR 结果为 δ_{H} (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si): 1.98 (s, 3H, CH_3), 5.69 (s, 1H, C=CH), 6.24 (s, 1H, C=CH), 7.01 (s, 1H, CHO), 7.45~7.49 (d, 4H, ArH), 7.57~7.61 (d, 2H, ArH), 8.06~8.08 (t, 4H, ArH)。元素分析结果为 C: 74.03%; H: 5.23% (理论值为 C: 74.01%; H: 5.23%)。高分辨质谱 *m/z* (%): $[\text{M}+\text{H}]^+$: 309.11190; $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 331.09406; $[\text{M}+\text{K}]^+$: 347.06815。

1.4 UO_2^{2+} -IIP 的合成与表征

将 1 mmol 的 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (模板 UO_2^{2+}) 分别与 2, 3, 4 mmol 的功能单体 DBM-MAA 溶解于 10 mL 致孔剂 1,4-二氧六环中, 然后加入 16 mmol 交联剂乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)和 10 mg 引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)。上述混合溶液通高纯氮气 30 分钟, 以除去体系中的氧。封管, 于 70℃ 恒温水浴中聚合反应 24 小时, 得到块状聚合物。将块状聚合物磨碎, 用 50 mmol/L 的 HCl 溶液搅拌洗涤 24 小时, 以洗脱聚合物中的 UO_2^{2+} 。抽滤后的固体用丙酮、丙酮和水的混合物、水逐级洗涤, 除去残留的有机物, 最后用水洗至中性。70℃ 真空干燥箱中干燥后, 筛分出 80~200 目大小的聚合物固体颗粒, 即得到可用于吸附 UO_2^{2+} 的 IIP。不加模板 UO_2^{2+} , 在相同的实验条件下合成非印迹聚合物(control polymer, CP)。 UO_2^{2+} -IIP 的合成路线如图 1 所示。

IIP, CP 和未洗脱 IIP 的红外光谱如图 2 所示。由于聚合物中含有大量的交联剂 EGDMA, 因此这些聚合物的红外吸收峰基本一致, 为交联剂的红外峰。在波数为 1728 cm^{-1} 处的强振动峰为 EGDMA 中羰基的伸缩振动, 另外一个 1153 cm^{-1} 的特征峰为 EGDMA 中 C-O 键的伸缩振动^[9]。在 1637 cm^{-1} 处 C=C 的伸缩振动峰基本消失, 这是由于反应过程中双键发生聚合且基本反应完全的缘故^[10]。在未洗脱

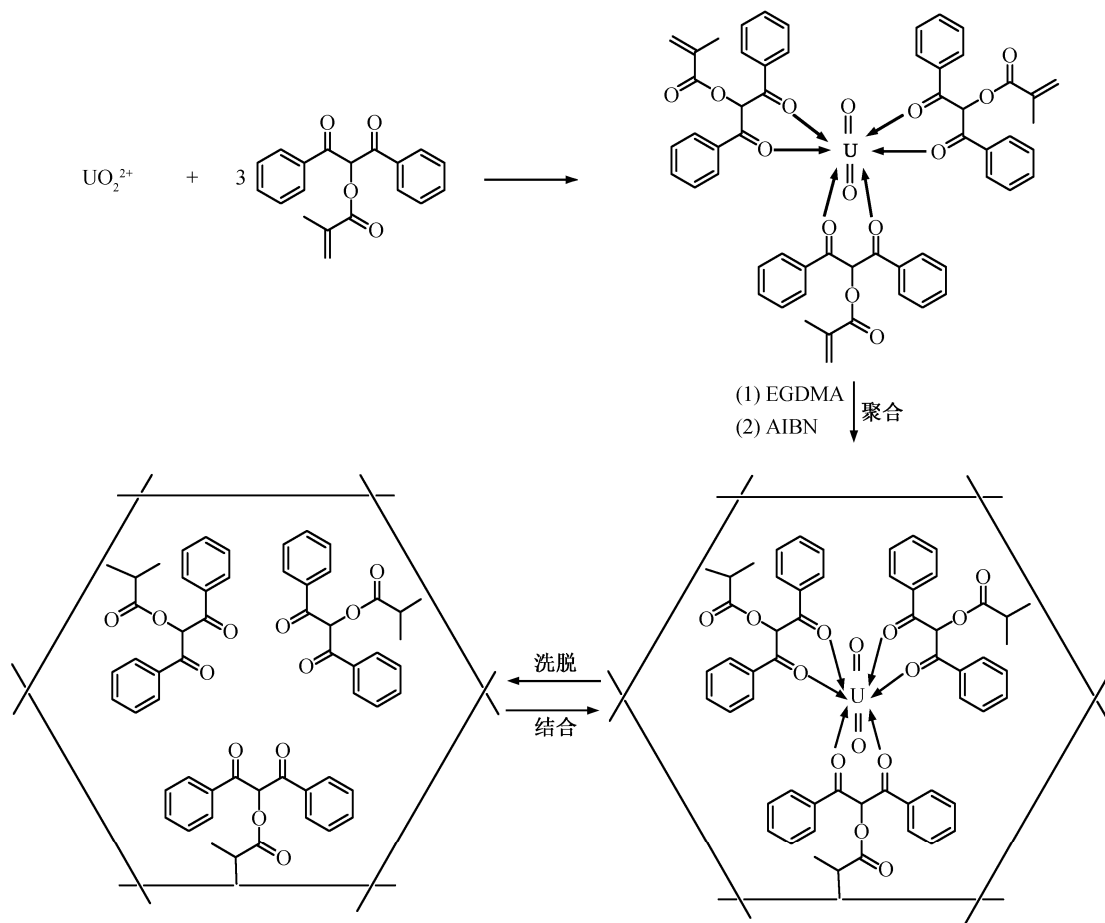
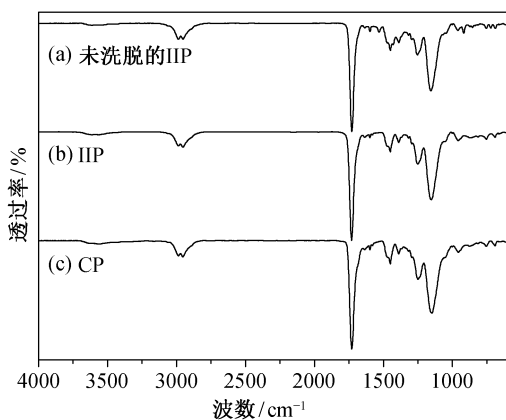


图 1 UO_2^{2+} -IIP 的合成示意图
Fig. 1 Scheme for the preparation of UO_2^{2+} -IIP



$n(UO_2^{2+}):n(DBM-MAA)$ 为 1:3 制备的聚合物

图 2 IIP, CP 和未洗脱 IIP 的红外图谱
Fig. 2 FT-IR spectra of (un)leached IIPs, and CP

的印迹聚合物(图 2 中曲线(a))中, 在 920 cm^{-1} 处有一小峰, 这是铀酰离子中 $U=O$ 双键的不对称伸缩振动, 此峰在洗脱后的印迹聚合物(图 2 中曲线(b))中消失。

2 结果与讨论

2.1 UO_2^{2+} -IIP 吸附效果对比

铀的萃取率 E (%)和聚合物吸附量 Q (mg/g)用下列两式求得:

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100,$$

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{M},$$

C_0 为溶液中铀的初始浓度(mg/L); C_e 为吸附后溶液中剩余铀的浓度(mg/L); V 为吸附液的体积(L); M 为聚合物的质量(g)。

模板 $UO_2^{2+}:DBM-MAA$ 功能单体摩尔比为 1:2, 1:3 和 1:4 制备的 UO_2^{2+} -IIP 以及相应的 CP 的吸附效果对比如图 3 所示。这 3 种配比合成的印迹聚合物都能从碳酸铀酰铵溶液中竞争吸附 UO_2^{2+} , 且 UO_2^{2+} -IIP 对铀的萃取率比相应 CP 的高。其中, $n(UO_2^{2+}):n(DBM-MAA)$ 为 1:3 合成的 IIP 对铀的萃

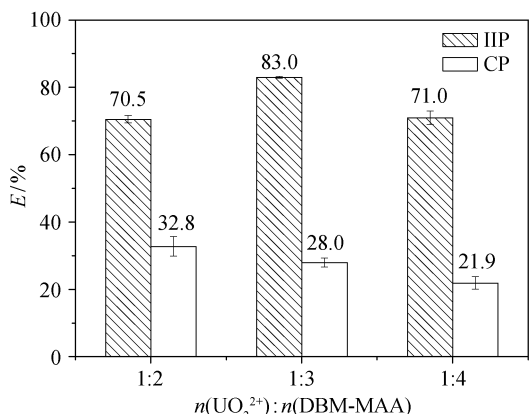


图 3 UO₂²⁺-IIP 对铀的萃取率
Fig. 3 Extraction percent of uranium using UO₂²⁺-IIP

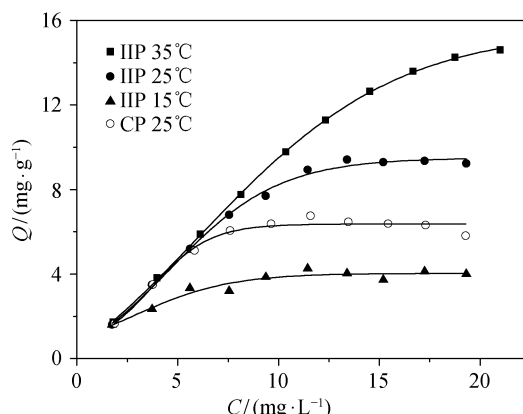


图 5 UO₂²⁺浓度对(NH₄)₄[UO₂(CO₃)₃]溶液中吸附铀的影响
Fig. 5 Effect of UO₂²⁺ concentration on the adsorption of UO₂²⁺ in (NH₄)₄[UO₂(CO₃)₃] solutions

取率最高,且比相应 CP 对铀的萃取率提高最多,其印迹效果好于其他配比合成的印迹聚合物。因此,选择 n(UO₂²⁺):n(DBM-MAA)为 1:3 合成的 IIP 及相应 CP 进行深入研究。

2.2 吸附动力学研究

UO₂²⁺-IIP 的吸附量 Q 随时间 t 增大,逐渐达到一个平台,即达到吸附平衡,IIP 和 CP 对铀的吸附量分别为 9.9 和 4.0 mg/g (图 4)。从图 4 可以看出,IIP 在 8 小时时基本达到吸附平衡。为使聚合物吸附更完全,后续研究的吸附时间选为 9 小时。

2.3 吸附容量

图 5 为 IIP 和 CP 在(NH₄)₄[UO₂(CO₃)₃]溶液中的吸附容量曲线。在研究的浓度范围内,聚合物的吸附量 Q 随浓度 C 而增大,最后达到一个平台,即达到饱和吸附。IIP 和 CP 在 25°C 对铀的最大吸附容量分别为 9.4 和 4.1 mg/g。印迹聚合物的吸附容

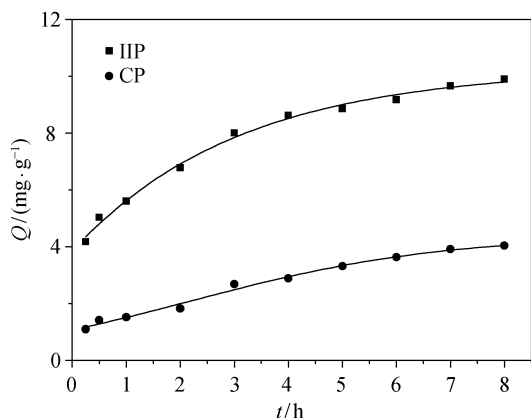


图 4 UO₂²⁺-IIP 的吸附动力学曲线
Fig. 4 Adsorption kinetics curve of UO₂²⁺-IIP

量均高于非印迹聚合物,IIP 具有明显的印迹效果。

UO₂²⁺-IIP 的吸附容量 Q 随温度 T 升高而增大,说明 IIP 从(NH₄)₄[UO₂(CO₃)₃]溶液中吸附 UO₂²⁺是一个吸热过程。由于[UO₂(CO₃)₃]⁴⁻离子太大,与印迹位点不吻合,不能被 IIP 吸附。IIP 吸附铀过程为溶液中的[UO₂(CO₃)₃]⁴⁻先解离,然后 IIP 中的 β-二酮与溶液中游离的 CO₃²⁻竞争配位 UO₂²⁺。其中,[UO₂(CO₃)₃]⁴⁻的解离是决定吸附速率的关键步骤^[11],温度高有利于[UO₂(CO₃)₃]⁴⁻解离,增大溶液中 UO₂²⁺的浓度,使 IIP 更易吸附 UO₂²⁺而提高吸附量。同时温度升高,有利于 UO₂²⁺通过外部边界层,使 UO₂²⁺更容易进入聚合物内部^[12],内部印迹位点得以吸附铀,从而提高 IIP 的吸附量。

2.4 吸附选择性

为考查 UO₂²⁺-IIP 从铀与其他金属离子共存的混合溶液中选择性吸附铀的能力,10 mg 聚合物固体在 10 mL 铀与其他金属离子浓度各为 10 mg/L 的混合溶液中振荡吸附 9 小时。ICP-AES 测吸附后溶液中剩余金属离子的浓度。其中,相对选择系数 k' 的计算公式为

$$k' = \frac{S(\text{IIP})}{S(\text{CP})}$$

S(IIP)和 S(CP)分别代表 UO₂²⁺-IIP 和 CP 的选择系数。选择系数 S 的计算公式为

$$S_{U/M} = \frac{D_U}{D_M}$$

D_U和 D_M分别是印迹或非印迹聚合物对 UO₂²⁺和其他无机离子(即 Li⁺, Na⁺, K⁺和 Rb⁺)的分配比。分配比 D 的计算公式为

$$D = \frac{(C_0 - C_e)V}{C_e M}$$

C_0 和 C_e (mg/L)分别为溶液中金属离子的初始浓度和平衡浓度。

IIP 和 CP 在吸附 UO_2^{2+} 过程中与碱金属离子竞争吸附的结果列于表 1。结果表明,合成的 UO_2^{2+} -IIP 能从 Li^+ , Na^+ , K^+ 和 Rb^+ 等离子中选择性地吸附铀。IIP 对 UO_2^{2+} 的分配比高,选择性好,能从这些金属离子中选择性地分离 UO_2^{2+} , 相比于 CP 具有明显的印迹效果。因此, IIP 的吸附位点是特异性的,能选择性地吸附 UO_2^{2+} 。

表 1 IIP 和 CP 的吸附选择性
Table 1 Selective adsorption properties of the IIP and CP

离子	D_U		D_M		S_{UM}		k'
	IIP	CP	IIP	CP	IIP	CP	
Li^+	7.5	1.1	0.13	0.13	58	8.5	6.8
Na^+	7.7	0.82	0.09	0.15	86	5.5	16
K^+	8.0	0.80	0.12	0.17	67	4.7	14
Rb^+	3.6	0.67	0.18	0.19	20	3.5	5.7

3 总结

以甲基丙烯酸修饰的二苯甲酰甲烷为功能单体制备的 UO_2^{2+} -IIP 能从碳酸铀酰铵溶液中竞争吸附 UO_2^{2+} , 其对铀的最大吸附容量为 9.4 mg/g。IIP 吸附铀为吸热过程, 温度高有利于提高 IIP 的吸附容量。IIP 能从含有 Li^+ , Na^+ , K^+ 和 Rb^+ 等金属离子的溶液中选择性吸附 UO_2^{2+} 。海水中的铀主要以 $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ 形式存在, 因此制备的 IIP 有望用于海水提铀, 以解决陆地铀资源短缺问题。

参考文献

[1] Rao T P, Metilda P, Gladis J M. Preconcentration techniques for uranium(VI) and thorium(IV) prior to analytical determination — an overview. *Talanta*, 2006, 68(4): 1047–1064

[2] Anirudhan T S, Radhakrishnan P G. Improved performance of a biomaterial-based cation exchanger for the adsorption of uranium(VI) from water and nuclear industry wastewater. *Journal of Environmen-*

tal Radioactivity, 2009, 100(3): 250–257

[3] Bae S Y, Southard G L, Murray G M. Molecularly imprinted ion exchange resin for purification, preconcentration and determination of UO_2^{2+} by spectrophotometry and plasma spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 397: 173–181

[4] Ji X Z, Liu H J, Wang L L, et al. Study on adsorption of Th(IV) using surface modified dibenzoylmethane molecular imprinted polymer. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2013, 295(1): 265–270

[5] Kim H, Kim Y, Chang J Y. Preparation of a molecularly imprinted polymer containing europium (III) ions for luminescent sensing. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2012, 50(23): 4990–4994

[6] Matsui J, Nicholls I A, Takeuchi T, et al. Metal ion mediated recognition in molecularly imprinted polymers. *Analytica Chimica Acta*, 1996, 335: 71–77

[7] 赖晓绮, 杨远奇, 薛珺. 钷(III)离子印迹聚合物的制备及性能研究. *化学学报*, 2009, 67(8): 863–868

[8] Cejka J, Sejkora J, Plasil J, et al. Raman spectroscopic study of the uranyl carbonate mineral cejkaite and its comparison with synthetic trigonal $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2010, 41(4): 459–464

[9] Pakade V E, Cukrowska E M, Darkwa J, et al. Simple and efficient ion imprinted polymer for recovery of uranium from environmental samples. *Water Science and Technology*, 2012, 65(4): 728–736

[10] Khajeh M, Sanchooli E. Development of a selective molecularly imprinted polymer-based solid-phase extraction for copper from food samples. *Biological Trace Element Research*, 2010, 135: 325–333

[11] Aihara T, Goto A, Kago T, et al. Rate of adsorption of uranium from seawater with a calix[6]arene adsorbent. *Separation Science and Technology*, 1992, 27(12): 1655–1667

[12] Pan J M, Yao H, Guan W, et al. Selective adsorption of 2,6-dichlorophenol by surface imprinted polymers using polyaniline/silica gel composites as functional support: Equilibrium, kinetics, thermodynamics modeling. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 172: 847–855