

海藻酸钠/IPDI 凝胶微球的制备与性能

陈益清 孙多先* 刘 霞

(天津大学化工学院 天津 300072)

摘 要 以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)作交联剂,通过静电脉冲液滴技术制备了海藻酸钠/IPDI 凝胶微球。作为一种新型的离子吸附剂,海藻酸钠/IPDI 凝胶微球对 Pb^{2+} 具有较高的去除率(最大为 99.57%),很强的富集能力、较低的极限吸附浓度($0.434 \mu\text{mol/L}$)和较高的质量交换量(饱和交换量为: $\text{Pb } 382.6 \text{ mg/g}$ 在干海藻酸钠/IPDI 中)。其离子交换速率比传统离子交换树脂快得多。动态吸附实验结果表明,海藻酸钠/IPDI 微球对 Pb^{2+} 的吸附选择性远远大于 Ca^{2+} 。这些特性使它有望成为一种应用于临床金属中毒治疗的新型血液吸附剂。

关键词 海藻酸钠, 离子吸附剂, 微球, 性能

中图分类号: O636.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2003)02-0112-05

海藻酸是一种从海藻中提取的天然高分子多糖,它是由(1,4)- β -D-甘露糖醛酸(M)和(1,4)- α -L-古罗糖醛酸(G)2种结构单元组成的线性聚合物,包括由GG和MM形成的均聚物和GM形成的交替聚合物^[1]。海藻酸分子链上含有羧酸根和羟基,是一种聚阴离子电解质,能够用来吸附 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 以及 UO_2^{2+} 等重金属离子和放射性元素^[2~5]。由于海藻酸钠溶解于水,直接用作离子吸附剂时不易再生,形成的片状和块状凝胶会使得柱操作压力降大大降低。为此,将海藻酸钠与 Ca^{2+} 制备成球形海藻酸钙凝胶,用来吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} ^[6,7]。但是海藻酸钙微球用作离子吸附剂时不易再生,在强螯合剂如柠檬酸钠和磷酸三钠作用下,二价离子被解吸附,微球溶解,海藻酸的重复使用问题还是没有得到解决,而且海藻酸对 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等一些二价离子的选择性要低于 Ca^{2+} ^[8~11]。本文制备了一种新型的海藻酸钠/IPDI 凝胶微球,对其物理化学结构进行了表征,并考察了其离子吸附性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

海藻酸钠,分析纯(美国 Sigma 公司);异佛尔酮二异氰酸酯(Isophorone diisocyanate, IPDI),分析纯(日本大成化工株式会社);D418 大孔苯乙烯系螯合树脂,钠型;D113 大孔弱酸性丙烯酸系阳离子交换树脂,H型,使用前交换成 Na 型(南开大学化工厂);其它试剂为分析纯。高压静电液滴发生器,竖式微量注射泵(加拿大多伦多大学提供);PXS-215 型离子活度计,铅电极,甘汞电极(上海雷磁仪器厂);XTL-1 型摄影体视显微镜(南京江南光学仪器厂);18080 型原子吸收分光光度计(日本日立公司);XL30 型环境扫描电镜(荷兰 Philips 公司);FTS3000 型红外光谱仪(美国 BIO-RAD 公司)。

1.2 海藻酸钙凝胶微球的制备与表征

将海藻酸钠溶液通过高压静电液滴发生器(电压 3 kV,频率 50 Hz)喷射到 CaCl_2 溶液中,注射器(10 mL)流速 19.8 mL/h,平口钟头,制得海藻酸钙凝胶微球(A-Ca),用浓度递增的乙醇溶液脱水,80℃干燥,与 IPDI 反应,得到海藻酸钙/IPDI(A-Ca/IPDI)凝胶微球,用丙酮洗脱残余 IPDI,加入柠檬酸三钠溶出微球中的 Ca^{2+} ,得到海藻酸钠(A-Na)/IPDI 凝胶微球。用摄影体视显微镜观察并拍摄微球在湿态下的形貌,计算微球平均粒径;用扫描电镜观察微球在干态下的形貌。

2002-07-24 收稿,2002-11-21 修回

国家高技术航天领域 863-2 基金资助项目(863-2-7-2-11)

通讯联系人:孙多先 男,1937 年生 教授,博士生导师 E-mail: tdkun@eyou.com;研究方向:生物高分子、人工细胞和纳米水性树脂

1.3 离子吸附性能测定方法

离子选择性电极法测定 Pb^{2+} 浓度: 准确配制一定浓度的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 用离子活度计和铅离子选择性电极测定电势, 用电势对浓度的对数作图, 得到 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的标准曲线; 将一定质量的 A-Na/IPDI 微球加入硝酸铅溶液, 用搅拌反应瓶法^[9] 测定微球对 Pb^{2+} 的静态吸附, 25 °C, pH=6. 0, 离子强度为 0. 1 mol/L NaNO_3 , 每次测量前后均作校正曲线。

平衡浓度(c_e)和极限吸附浓度: 吸附达到平衡后, 测得平衡浓度 c_e (mmol/L), 微球远未达到饱和吸附时(即吸附剂交换量过量)测定的平衡浓度定义为极限吸附浓度(mmol/L)。

平衡交换量(Q_e): 吸附达到平衡后, 按照公式 $Q_e = 207. 2 \times V(c_0 - c_e)/m$ (mg/g) 计算平衡交换量; 式中, V 为溶液体积, m 为干 A-Na/IPDI 微球质量, c_0 、 c_e 分别是溶液初始浓度和平衡浓度。

平衡吸附率(E)和最大去除率: 平衡吸附率指吸附达到平衡时溶液中 Pb^{2+} 的减少程度, $E = (c_0 - c_e)/c_0$, 当微球远未达到饱和吸附时测得的平衡吸附率定义为最大去除率。

半交换时间($\tau_{1/2}$): 绘制溶液浓度(c)随时间(t)变化的动力学曲线。半交换时间是指吸附达到平衡交换量一半时所需的时间。

分配比(λ): $\lambda = q_e/c_e$, 式中, q_e 为吸附达到平衡时 Pb^{2+} 在凝胶中的浓度(mol/L)。

动态吸附测定: 将一定体积的 A-Na/IPDI 凝胶微球湿法装入内径为 10 mm 的玻璃管中后, 正向通入 Ca^{2+} 和 Pb^{2+} 的混合溶液, 每 5~20 mL 取样测定流出液中离子浓度。

2 结果与讨论

2.1 海藻酸钠/ IPDI 凝胶微球的制备与表征

海藻酸是聚阴离子电解质, 其结构单元中含有羟基和羧酸根, 异佛尔酮二异氰酸酯的分子活性很高, 其异氰酸根能够与羧基、羟基和水中的活泼氢反应。在海藻酸钠与 Ca^{2+} 反应形成海藻酸钙离子交联凝胶微球过程中, 同时将海藻酸的离子交换基团羧基充分保护起来, 然后 IPDI 的双官能团与海藻酸钙的羟基反应, 形成共价交联结构和离子交联结构共存的互穿网络聚合物。海藻酸钙/IPDI 凝胶微球中 Ca^{2+} 被柠檬酸三钠的 Na^+ 取代后, 便形成了 A-Na/IPDI 凝胶微球。

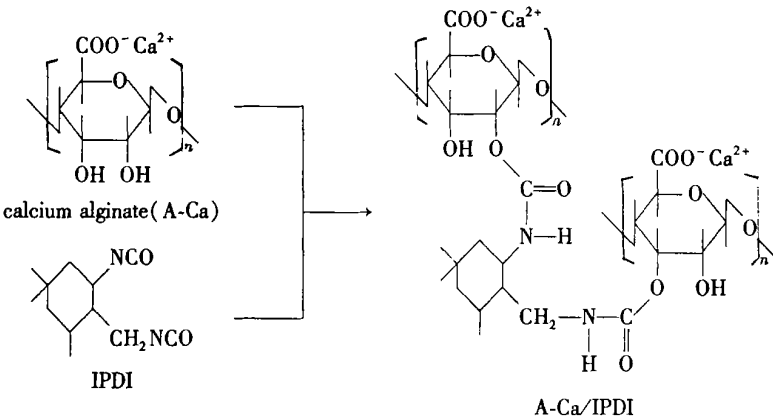


图 1 给出了 A-Ca 以及 A-Ca/IPDI 的红外谱图。A-Ca 的羧基中的 $\text{C}=\text{O}$ 反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰分别出现在 $1\ 580$ 和 $1\ 425\ \text{cm}^{-1}$ 处, 海藻酸钙与 IPDI 交联后, 这 2 个峰的位置和强度没有变化, 表明海藻酸钙中羧基没有与 IPDI 交联, 而 A-Ca/IPDI 的 $1\ 660\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰增强, 这是 IPDI 与海藻酸钙羟基形成的氨基甲酸酯中羰基的伸缩振动峰。

从静电脉冲技术制备的光学显微镜照片观察到, A-Na/IPDI 微球的平均粒径约为 $300\ \mu\text{m}$, 且分布较均匀。通过改变静电液滴发生器设备参数可以改变凝胶微球的大小。图 2a 和图 2b 分别是 A-Na/IPDI 凝胶微球吸附 Pb^{2+} 前和吸附后(转变成海藻酸铅 A-Pb/IPDI 微球)表面扫描电镜照片, 海藻酸钠/IPDI 凝胶微球表面孔径约为 $90\ \text{nm}$, 而海藻酸铅/IPDI 凝胶微球具有多孔结构, 干燥后表面孔径约为

140 nm。A-Na/IPDI 凝胶微球是通过有机小分子 IPDI 交联形成的,由于微球内海藻酸分子链的亲水性强,含水量很高,具有似液性,尽管微球形成了共价交联结构,微球内羧酸根的溶剂化能力很强,海藻酸分子仍然能够进行微观局部运动。微球吸附多价离子的过程中,海藻酸的羧酸根与多价金属离子配位形成离子交联结构,使电荷密度进一步减小,水合倾向变小,溶胶脱水继而凝胶化,凝胶化区域贯通溶胶时,生成毛细管,干燥后形成凝胶微球微孔,同时海藻酸微球形成了共价交联结构和离子交联结构共存的互穿网络聚合物。A-Na/IPDI 凝胶微球吸附多价离子的过程是微观上的溶胶-凝胶相转移过程,其解吸附过程则是微观上的凝胶-溶胶相转移过程。因此,它是一种离子移变凝胶型离子吸附剂。

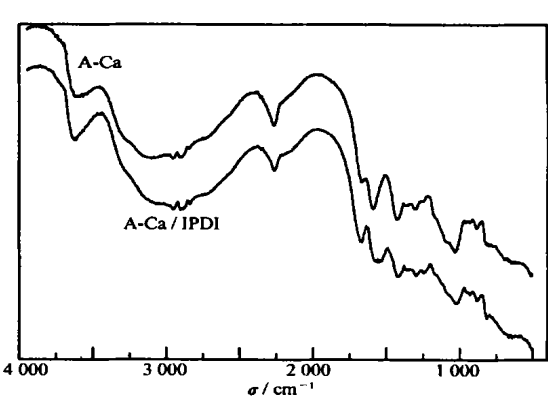


图 1 海藻酸钙和海藻酸钙/IPDI 红外谱图
Fig. 1 FTIR spectra of A-Ca and A-Ca/IPDI

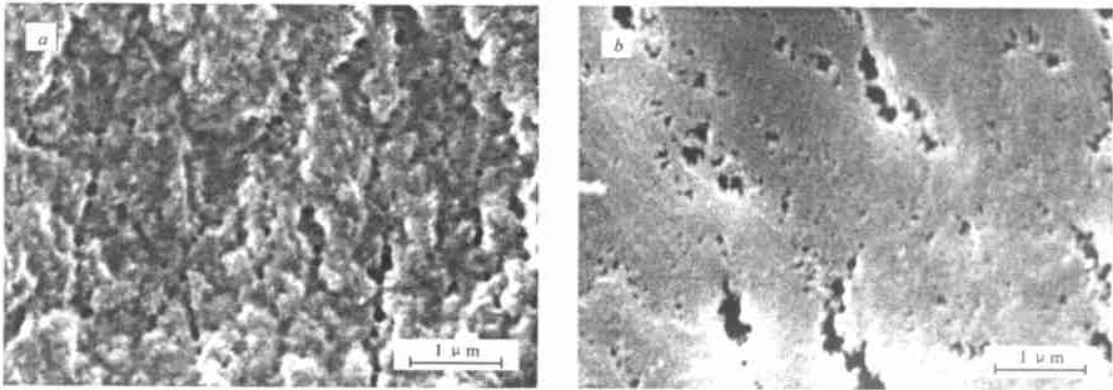


图 2 A-Na/IPDI(a)和 A-Pb/IPDI(b)凝胶微球表面 SEM 照片
Fig. 2 SEM microphotos of surface of (a)A-Na/IPDI and (b)A-Pb/IPDI gel microspheres

2.2 A-Na/IPDI 凝胶微球的离子吸附性能

表 1 是 A-Na/IPDI 凝胶微球对 Pb^{2+} 的静态吸附实验结果。其中,样品 D1 的凝胶微球过量,微球远未达到饱和吸附,此时测定的平衡浓度即极限吸附浓度为 $0.434 \mu\text{mol/L}$,其最大去除率为 99.57%,在此平衡浓度下, Pb^{2+} 在两相中的分配比高达 11 521,表明海藻酸钠对溶液中 Pb^{2+} 有相当强的富集能力。

表 1 海藻酸钠/IPDI 凝胶微球对 Pb^{2+} 的吸附

Table 1 The adsorption of A-Na/IPDI gel microspheres for Pb^{2+}

Sample	Adsorbent	$m(\text{adsorbent})/\text{g}$	$c_0/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c_e/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$\tau_{1/2}/\text{s}$
D1	A-Na/IPDI	0.020	0.1	0.000 434	207.2	
D2	A-Na/IPDI	0.020	1	0.261	382.6	59
R5	D418 resin	0.100	5	2.98	209.3	780
R6	D113 resin	0.491	5	2.30	275.0	1 674

Note: Volume of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ solution is 50 mL.
 c_0 : the initial concentration of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ solution; c_e : the equilibrium concentration of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ solution; Q_e : the amount of equilibrium adsorption; $\tau_{1/2}$: half exchange time.

A-Na/IPDI 对应于交换平衡浓度 0.26 mmol/L 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的质量交换量为 383 mg/g 。动力学测定结果表明, D418 和 D113 树脂的半交换时间分别是海藻酸钠/IPDI 的 13 和 28 倍。球形海藻酸离子吸附剂离子取代过程受粒内扩散控制^[19], A-Na/IPDI 吸附 Pb^{2+} 的溶胶-凝胶相转移过程中多孔结构的形成促进了离子在粒内的扩散速率,同时凝胶微球含水量高,也有助于离子在粒内扩散,使得海藻酸

钠/IPDI 具有相当快的离子交换速率。海藻酸钠/IPDI 凝胶微球经过多次吸附和解吸附, 微球完好, 6 次重复实验的质量交换量分别为 382. 6、375. 6、347. 4、345. 4、323. 4、302. 1 mg/g, 可见重复使用性能良好。

在凝胶微球动态性能测定中, 将相同浓度(0. 2 mmol/L)的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 CaCl_2 的溶液分别通入装有 0. 9 mL 等体积的 A-Na/IPDI 凝胶微球交换柱中, 每 5~20 mL 取样测定流出液中 2 种离子的浓度, 绘制出流出曲线(图 3)。结果表明, 在较高的操作流速以及较低的床高条件下, 凝胶微球在流出初期对 Pb^{2+} 的吸附完全, 其流出液中 Pb^{2+} 浓度低于 $1. 8 \mu\text{mol/L}$, 其贯穿体积为 65 mL, 而凝胶微球在流出初期对 Ca^{2+} 的吸附不完全, 流出体积在 65 mL 内的流出液浓度在 $43 \sim 46 \mu\text{mol/L}$ 左右, 可见 A-Na/IPDI 凝胶微球对 Pb^{2+} 的吸附速率更快。A-Na/IPDI 凝胶微球的吸附速率远远大于离子交换树脂, 在柱操作过程中, 能够在较快的操作流速和较低的床高下获得较好的吸附效果, 从而减少设备费用, 提高吸附效率, 在诸如血液灌流等特殊的应用领域中, 具有临床研究意义。

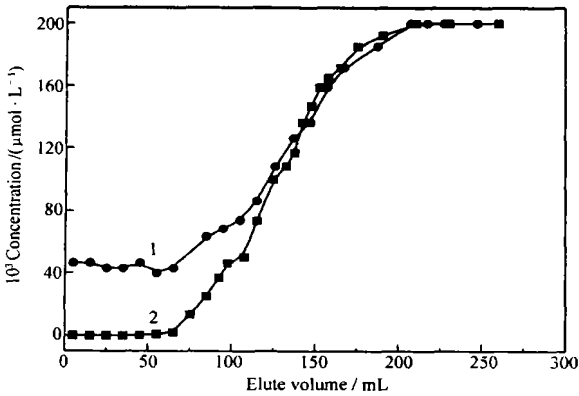


图 3 A-Na/IPDI 分别吸附 Ca^{2+} (1) 和 Pb^{2+} (2) 流出曲线

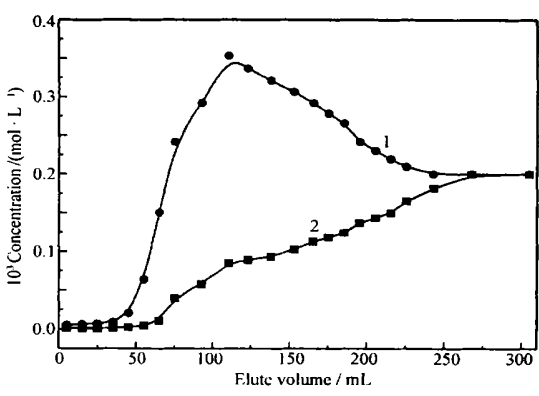


图 4 A-Na/IPDI 吸附 Ca^{2+} (1) 和 Pb^{2+} (2) 混合溶液流出曲线

Fig. 3 Breakthrough curves of A-Na/IPDI for solution of Ca^{2+} and Pb^{2+} respectively (Elute velocity: 300 mL/h)

Fig. 4 Breakthrough curves of A-Na/IPDI for mixed solution of (1) Ca^{2+} and (2) Pb^{2+} (Elute velocity: 100 mL/h)

图 4 是将相同浓度(0. 2 mmol/L)的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 CaCl_2 混合溶液通入装有 0. 9 mL 的 SA/IPDI 凝胶微球交换柱中得到的流出曲线。A-Na/IPDI 微球对 2 种金属离子有竞争吸附, 吸附初期对 2 种离子都有吸附, 但对 Pb^{2+} 的吸附较完全, 约 45 min 之后, Ca^{2+} 的出口浓度比进料浓度还高, 表明吸附初期 A-Na/IPDI 吸附的 Ca^{2+} 被 Pb^{2+} 所置换。可见, 凝胶微球对 Pb^{2+} 的吸附速率快, 吸附选择性高, 将其应用于血液灌流清除人体内金属离子时, 将优先吸附有毒的重金属离子。由于凝胶微球表面光滑, 在用作血液吸附剂时对人体血小板破坏小。因此, 海藻酸钠/IPDI 凝胶微球有望作为一种新型的血液吸附剂, 用于金属中毒等疾病的治疗。

参 考 文 献

1 Haung A, Larsen B, Smids^φd O. *Carbohydrate Res*[J \] 1974, **32**: 217

2 Figueira M M, Volesky B, Ciminelli V S T, *et al.* *Water Res*[J], 2000, **34**(1): 196

3 Aderhold D, Williams C J, Edyvean R G J. *Bioresource Tech*[J], 1996, **58**(1): 1

4 Hassan R M, Ikeda Y, Tomiyasu H. *J Mater Sci*[J], 1993, **28**(19): 5 143

5 Potter K, McFarland E W. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*[J], 1996, **6**(4): 323

6 CHEN Yi-Qing(陈益清), SUN Duo-Xian(孙多先), LIU Jing-Yi(刘静怡), *et al.* *Chem J Chin Univ*(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**(1): 117

7 Nestle N, Kimmich R. *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*[J], 1996, **115**: 141

8 Jodra Y, Mijangos F. *Water Sci Tech*[J], 2001, **43**(2): 237

- 9 JIANG Zhi-Xin(姜志新), CHEN Jing-Qing(谌竟清), SONG Zheng-Xiao(宋正孝)Edrs(编著). Ion Exchange Separation Engineering(离子交换分离工程)[M]. Tianjin(天津): Tianjin University Press(天津大学出版社), 1992: 6, 402
- 10 CHEN Yi-Qing(陈益清), SUN Duo-Xian(孙多先). *Acta Phys-Chim Sin*(物理化学学报)[J], 2002, 18(7): 609

Preparation and Properties of Sodium Alginate/IPDI Gel Microspheres

CHEN Yi-Qing, SUN Duo-Xian^{*}, LIU Jun

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Sodium alginate/IPDI (A-Na/IPDI) microspheres are prepared by exchanging calcium alginate (A-Ca)/IPDI gel microspheres prepared by crosslinking of calcium alginate with isophorone diisocyanate (IPDI), with sodium citrate. When used for adsorption of Pb^{2+} , the highest adsorption percentage of A-Na/IPDI gel microspheres is 99.57%. The limiting adsorption concentration is 0.434 $\mu\text{mol/L}$ and the mass exchange capacity is 383 mg/g. Ion exchange velocity of A-Na/IPDI gel microspheres is much greater than that of chelating resin D418 and polyacrylate resin D113. A-Na/IPDI gel microspheres have rapid adsorption velocity and high selectivity for Pb^{2+} , showing a promising application in adsorption of heavy metal ions in human blood.

Keywords sodium alginate, ion adsorbent, microsphere

启 事

本刊面向科研院所、大专院校和工矿企业, 发行面已覆盖全国包括港澳台地区, 并一直由中国国际图书贸易总公司向国外发行。在本刊刊登广告极有利于拓宽其产品的销售面。同时可以通过本刊代为厂家向用户单位在改进产品质量或开发新产品起咨询作用。

本刊自 1983 年创刊以来, 其文章即为国内外 13 种权威文摘刊物及数据库(如美国的 C. A.、俄罗斯的 P. Ж.、瑞士的 E. A. 等)逐期摘引, 有其广泛的影响。刊发广告, 有利于提高其产品及其厂家的知名度, 进一步开拓市场, 扩大销售量。

欢迎来函来电, 商定广告事宜。

《应用化学》编辑部

地址: 长春市人民大街 159 号, 邮编 130022

联系电话: (0431)5262016, 5262330

E-mail: yyhx @ciac.jl.cn