

亚硝酸根离子在 P(DMAEMA/HEMA) 水凝胶中的 吸附和扩散性能

田 昀^{1*} 冯 刚²

(1 天津大学理学院; 2 天津大学建筑学院, 天津, 300072)

摘 要 研究亚硝酸根离子在 P(DMAEMA/HEMA) 水凝胶中的吸附和扩散行为. 结果表明, P(DMAEMA/HEMA) 水凝胶可以有效地除去水溶液中的亚硝酸根离子, 且在 pH 4—6 的范围内具有较高的选择性和吸附容量. 阴离子和季胺基团之间的吸附反应符合 Langmuir 吸附等温线. 使用 Fick 第二定律计算出亚硝酸根离子的扩散系数. 在 pH 4.0 时, 扩散初期和晚期的扩散系数范围为 $(2-4) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 并考察了单体浓度、温度、HEMA/DMAEMA 比率及溶液浓度对扩散系数的影响.

关键词 P(DMAEMA/HEMA) 水凝胶, 亚硝酸根离子, 吸附, 扩散系数.

甲基丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯(DMAEMA)具有聚合性的丙烯酸类衍生物单体, 分子中含有碱性的氨基, 在酸性介质中可被质子化, 使它的均聚物或共聚物在低 pH 值时呈现阳离子性, 甲基丙烯酸 2-羟乙酯(HEMA)是一种性能优异的高聚物, 其分子中含有亲水基—OH, 有较好的亲水性, 通过共聚, 加强了凝胶亲水性, 进而提高了吸附能力^[1].

本文以 P(DMAEMA/HEMA) 共聚物水凝胶为吸附剂, 对其吸附水溶液中亚硝酸根离子的行为进行了研究, 并对扩散动力学进行了初步探讨.

1 实验部分

1.1 P(DMAEMA/HEMA) 水凝胶的制备

将甲基丙烯酸 2-羟乙酯(HEMA)和甲基丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯(DMAEMA)和去离子水以一定的质量比混合, 然后加入 N,N 亚甲基双丙烯酰胺作为交联剂, 过二硫酸钾和亚硫酸氢钠为引发剂, 在 40°C 恒温水浴中静置反应 24h, 得到 P(DMAEMA/HEMA) 水凝胶.

将水凝胶用水萃取出未交联的聚合物以及残余的单体和交联剂, 萃取 24h, 再将凝胶浸泡于 $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 盐酸溶液中 48h, 使其充分质子化. 然后用去离子水进行洗涤, 以除去表面多余的 HCl.

1.2 阴离子浓度的测定

不同样品的阴离子浓度采用硫酸亚铁法测定. 酸性介质中亚铁离子将亚硝酸根离子还原为一氧化氮, 过剩的亚铁离子与一氧化氮结合为棕色的配离子 ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$), $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$ 浓度使用紫外—可见分光光度计在 330nm 处测定.

2 结果与讨论

2.1 吸附方程的模拟

称取 0.05g 质子化的 P(DMAEMA/HEMA) 水凝胶, 置于 $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的溶液中, 用聚四氟乙烯棒搅拌. 每隔 5min 测定一次溶液中亚硝酸根离子的浓度, 30min 后, 改为 10min 测量一次, 90min 后, 改为 30min 测量一次. $\text{NO}_2\text{-N}$ 吸附量随时间的变化如图 1 所示. 由图 1 可以看出, 60min 内溶液约 96.9% 的亚硝酸根离子被除去. 100min 后达到吸附平衡. P(DMAEMA/HEMA) 水凝胶可以快速、有效地除去水样中的亚硝酸根离子.

2008 年 3 月 2 日收稿.

* 通讯作者, E-mail: tianyunty@sina.com

采用 Langmuir 模型对 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的实验数据进行处理. 以 C_e 表示溶液中离子的平衡浓度, q_e 表示平衡时单位吸附剂所吸附的吸附质, q_m 表示饱和吸附量, K_L 为 Langmuir 系数. 以 C_e/q_e 对 C_e 作图(图 2), 根据所得直线的斜率和截距计算 q_m 和 K_L 值. q_m 和 K_L 值分别为 $2912.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 9.26×10^{-4} .

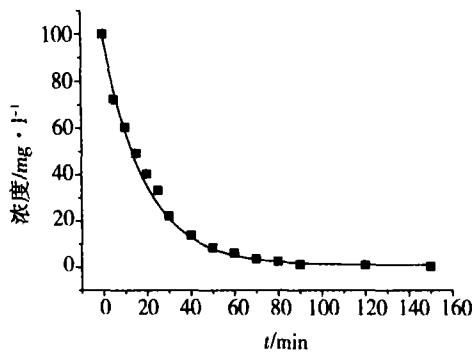


图 1 水凝胶对亚硝酸盐溶液的吸附曲线

Fig. 1 Adsorption kinetic curve of nitrite solution to P(DMAEMA/HEMA)

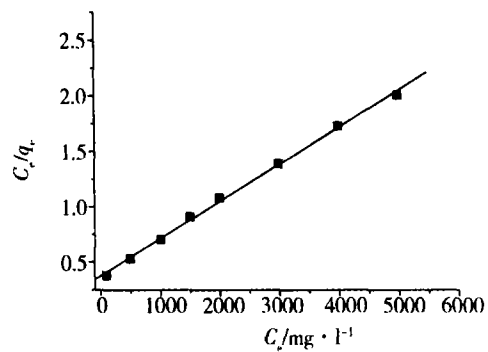


图 2 NO_2^- 在水凝胶上吸附的 Langmuir 等温线

Fig. 2 Langmuir isotherm for nitrite ion sorption on P(DMAEMA/HEMA)

2.2 P(DMAEMA/HEMA) 水凝胶对亚硝酸根离子吸附的选择性

在凝胶的质子化过程中, 会带人 Cl^- , 在实际水系中, 也往往存在大量干扰离子, 如 SO_4^{2-} 等. 本文对 Cl^- 和 SO_4^{2-} 进行了考察. 由图 3 可以看出, 随着溶液酸度的降低, 水凝胶的质子化程度减弱, 对亚硝酸根离子的吸附能力减小. 同时, Cl^- 和 SO_4^{2-} 的存在对亚硝酸根离子的吸附容量的影响也随着溶液酸度的减小而减小, 在 $\text{pH} > 4$ 时, P(DMAEMA/HEMA) 水凝胶对亚硝酸根离子的吸附有很好的选择性. 因此, 可以将吸附反应的酸度范围确定在 $\text{pH} 4\text{--}6$.

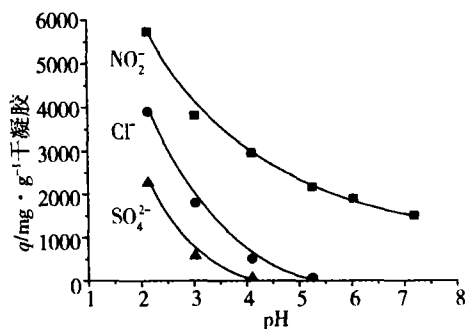


图 3 干扰离子对饱和吸附量的影响

Fig. 3 Effect of pH on NO_2^- , Cl^- and SO_4^{2-} ions adsorptions

2.3 扩散系数的确定

由于溶质在凝胶中的扩散非常复杂, 因此, 很难有一种万能模型适用于所有的情况^[2-4]. 描述扩散过程的模型均基于 Fick 第二定律:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (1)$$

式中, t 为时间, C 为亚硝酸根离子浓度, x 为凝胶中的位置, D 为扩散系数.

由于凝胶直径远远大于凝胶厚度 δ , 所以可假设为一维扩散:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[\frac{-D(2n+1)\pi^2 t^2}{\delta^2} \right] \quad (2)$$

$$M_t/M_\infty = 4(Dt/\pi\delta^2)^{1/2} \quad (3)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp \left(\frac{-D\pi^2 t}{\delta^2} \right) \quad (4)$$

$$W = \frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (5)$$

式中, M_t , M_∞ 为 t 时和饱和时溶质的质量. k 是凝胶特征常数, n 是分子传递模式的特征指数.

凝胶吸附收溶质的过程主要是以下两个现象的串联过程: (1) 溶质分子向高分子网络中扩散; (2) 高分子链的松弛. 当第一步过程决定反应速率时, 高分子链几乎不松弛, 或非常快的松弛, 吸附过程由溶质分子向网络中扩散控制 (Fickian 扩散), W 和 $t^{1/2}$ 成正比, $n = 0.5$; 若第二步过程决定反应速率, 即高分子链松弛产生影响时, 吸附行为偏离 Fickian 扩散, 为 non-Fickian 扩散, n 取值范围为 0.5—1. 根据式(5)计算的 k 和 n 值列于表 1. 在 $W < 0.6$ 时, 扩散系数可用公式(3)计算, 根据该式, M_t/M_∞ 和 $t^{1/2}$ 成正比; 在 $W > 0.6$ 时, 扩散系数可用公式(4)计算.

根据图 4 和图 5 分别计算出 $W < 0.6$ 和 $W > 0.6$ 时的扩散系数 D , 从表 1 可以看出, 根据公式(3)和公式(4)计算得到的扩散系数比较接近, 并没有数量级上的差别.

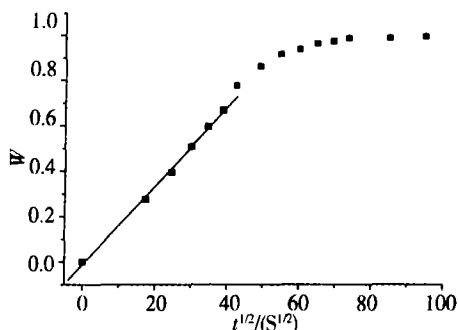


图 4 以 W 对 $t^{1/2}$ 做图 (公式 3)

Fig. 1 The plots of W versus $t^{1/2}$

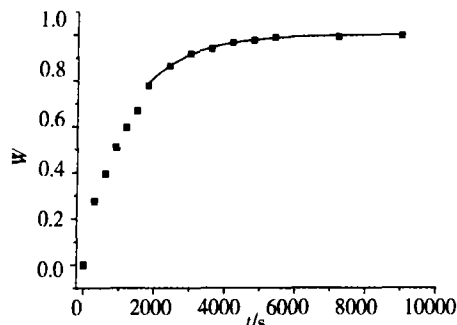


图 5 以 W 对 t 做图 (公式 4)

Fig. 5 The plots of W versus t

表 1 阴离子在 P(DMAEMA/HEMA) 水凝胶中的扩散参数

Table 1 Parameters of diffusion of anions into the P(DMAEMA/HEMA) hydrogels

DMAEMA 浓度/ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	k	n	$D_1 / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}^*$	$D_2 / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}^*$	
2.13	0.0113	0.558	2.43×10^{-6}	3.24×10^{-6}	Fickian 扩散
1.53	0.0241	0.622	3.06×10^{-6}	4.21×10^{-6}	Fickian 扩散
1.02	0.0286	0.860	4.36×10^{-6}	5.66×10^{-6}	non-Fickian 扩散

* D_1 根据式(3)得到的扩散系数, D_2 : 根据式(4)得到的扩散系数.

凝胶对溶质的吸附取决于溶质在凝胶内部的传递和凝胶大分子链的松弛. 由表 1 可以看出, 随着单体浓度的降低, 扩散指数 n 由 0.558 升高到 0.860, 同时扩散系数 D 增大, 这说明, 随着单体浓度的增加, 扩散过程由 Fickian 扩散向 non-Fickian 扩散转化, 即大分子链松弛速率减慢. 这可能是由于单体浓度降低, 聚合物结构更加松散, 因而溶质在凝胶内扩散加快, 扩散系数增大.

2.4 温度对扩散系数的影响

随着温度的升高, 扩散系数(D)增大, 温度和扩散系数之间的关系遵循 Arrhenius 方程:

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad (6)$$

式中, D_0 : 扩散系数在浓度为零时的极限值; E_D : 扩散过程的表现活化能.

以 $\ln D$ 对 $1/T$ 作图为一一直线, $\ln D$ 和 $1/T$ 成反比, 根据直线斜率计算出表现活化能 $E_D = 9.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 该数值和在水中的数值 ($15.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 比较接近, 证实了扩散主要是在溶剂相.

2.5 HEMA/DMAEMA 比率对扩散系数的影响

在 DMAEMA 浓度相同的情况下, 增加 HEMA 比率, 扩散系数 D 增大(图 6). 这是由于 HEMA 具有很好的亲水性, 加强了水凝胶对离子的吸附能力. 但是, 如 HEMA/DMAEMA 比率过大, 扩散系数反而下降, 这是由于过高的 HEMA 浓度导致聚合物结构过于紧密, 从而阻碍了溶质在凝胶内的扩散, 使扩散过程由 Fickian 扩散向 non-Fickian 扩散转化.

2.6 单体浓度对扩散系数的影响

在 DMAEMA 单体浓度为 $2.13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 交联度为 1%, 温度为 40°C , HEMA/DMAEMA 比率为 0.4:1 时, 不同初始浓度下的扩散系数基本上不随溶液浓度的改变而改变(图 7).

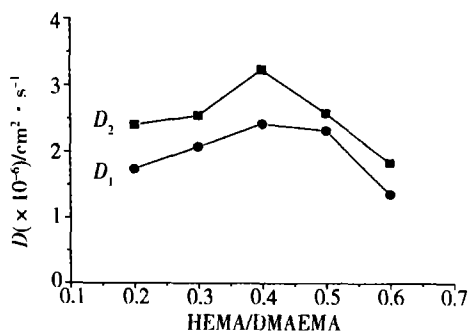


图6 HEMA/DMAEMA 比率对扩散系数的影响

Fig. 6 Effect of HEMA/DMAEMA on diffusion coefficient

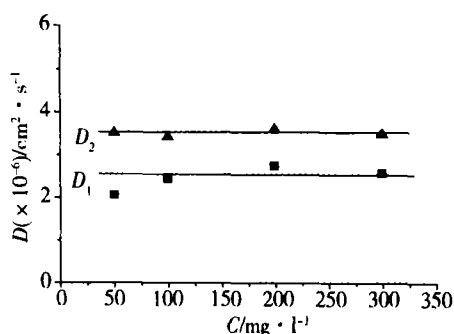


图7 溶液浓度对扩散系数的影响

Fig. 7 Effect of solution concentration on diffusion coefficient

3 结论

(1) P(DMAEMA/HEMA)水凝胶对亚硝酸根离子具有较高的吸附容量和吸附选择性,且吸附能力随酸度的减小而降低. P(DMAEMA/HEMA)水凝胶对亚硝酸根离子的吸附符合 Langmuir 等温线, pH4.0 时,根据 Langmuir 模型计算出饱和吸附量为 $2812.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

(2) 亚硝酸根离子在 P(DMAEMA/HEMA)水凝胶中的扩散过程可近似地看作 Fickian 扩散,扩散系数范围为 $(2-4) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 扩散系数与溶液浓度无关,但随温度、单体浓度和 HEMA/DMAEMA 比率的变化而改变.

参 考 文 献

- [1] David J T Hill, McKenzie C H Lim, Andrew K Whittaker, Water Diffusion in Hydroxyethyl Methacrylate (HEMA) -based Hydrogels Formed by γ -Radiolysis, [J]. *Polym Int*, 1999. **48**: 1046—1052
- [2] Dimitri R Kioussis, Peter Kofinas, Characterization of Anion Diffusion in Polymer Hydrogels Used for Wastewater Remediation [J]. *Polymer*, 2005. **46**: 9342—9347
- [3] Yankov D, Diffusion of Glucose and Maltose in Polyacrylamide Gel [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2004. **34**: 603—610
- [4] Murali Y Mohan, Joseph P Dickson, Kurt E Geckeler, Swelling and Diffusion Characteristics of Novel Semi-interpenetrating Network Hydrogels Composed of Poly[(acrylamide)-co-(sodium acrylate)] and Poly[(vinylsulfonic acid), Sodium Salt] [J]. *Polym. Int.*, 2007, **56**: 175—185

ADSORPTION AND DIFFUSION OF NITRITE IONS BY P(DMAEMA/HEMA) HYDROGELS

TIAN Yun¹ FENG Gang²

(1 College of Science; 2 College of Architecture, Tianjin University, Tianjin, 300072, China)

ABSTRACT

In the article, the adsorption and diffusion behavior of nitrite ions into polycationic (P(DMAEMA/HEMA)) hydrogels is analyzed. During pH 4—6, nitrite ions can be removed efficiently with high selectivity. The results of the adsorption studies showed that the interaction between anions and quaternized amine groups agree with the Langmuir-type isotherm. At the same time, the diffusional behavior of nitrite anions from hydrogels was investigated. Fick's second law is used here to evaluate the diffusion coefficient of the nitrite into the hydrogels. At pH 4.0, early-time and late-time diffusion coefficients ranged from $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ to $4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. The influence of different factors, such as monomer concentration, temperature, concentration of the solution, and the ratio of HEMA/DMAEMA were tested.

Keywords: P(DMAEMA/HEMA) hydrogel, nitrite, adsorption, diffusion coefficient.