

测定高分子聚合物-金属配合物稳定常数及平均配位数的新方法

杨士凤^{1,2} 段华玲² 林继军² 朱建颖² 弓振斌^{*,1,3}

(¹ 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门 361102)

(² 厦门大学海洋与地球学院, 厦门 361102)

(³ 厦门大学环境与生态学院, 厦门 361102)

摘要: 建立了基于化学平衡理论模型以及凝胶过滤色谱(GFC)-电感耦合等离子体质谱(ICPMS)联用技术的高分子聚合物-金属配合物稳定常数、平均配位数测定新方法。以聚乙烯亚胺(PEI)和 Cu^{2+} 为例, 对形成的 PEI-Cu 配合物稳定常数、平均配位数进行测定, 以 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc-NaAc 为流动相, 凝胶色谱柱分离大分子 PEI-Cu 配合物以及 Cu 的小分子配合物、游离态离子, 最后用 ICPMS 测定不同形态金属元素的浓度; 利用建立的化学平衡理论模型, 计算 PEI 与金属离子形成配合物的稳定常数、平均配位数, 测得 25°C , pH4.1~5.3 时, PEI-Cu 配合物稳定常数为 $10^{9.6} \sim 10^{10.7}$, 平均配位数为 1.0~1.3。建立的在线分离、测定方法具有快速、准确的特点, 为高分子聚合物-金属配合物的研究提供新的技术手段。

关键词: 凝胶过滤色谱; 电感耦合等离子体质谱; 高分子聚合物-金属配合物; 配合物稳定常数; 平均配位数

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)04-0853-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.102

A New Method for the Measurement of Complexation Stability Constant and Average Coordination Number of Metallic Element with Polymer

YANG Shi-Feng^{1,2} DUAN Hua-Ling² LIN Ji-Jun² ZHU Jian-Ying² GONG Zhen-Bin^{*,1,3}

(¹State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361102, China)

(²College of Ocean and Earth Sciences, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361102, China)

(³College of the Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361102, China)

Abstract: A new method using gel filtration chromatography (GFC) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) was developed for the measurement of complexation stability constant and average coordination number of the complex of metallic ion with polymer. As an example, the binding of PEI with Cu^{2+} was shown and investigated. The macromolecular PEI-Cu complex and micromolecular species of Cu(II) were firstly separated by a low efficiency GFC column with a mobile phase of $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc-NaAc buffer, and then directly introduced into ICPMS for elemental analysis. The results of complexation stability constant and average coordination number characterized by putting the concentration of different species of metallic element into the equations of the novel chemical equilibrium model which was developed in this study. The results shown that the complexation stability constants ($K_{\text{PEI-Cu}}$) were between $10^{9.6}$ and $10^{10.7}$ and the average coordination numbers (n) were in the range of 1.0~1.3 when pH was changed from 4.1 to 5.3 at 25°C . This online, rapid and accurate method of GFC-ICPMS is a novel technique for the research of polymer-metallic complex.

Key words: gel filtration chromatography; inductively coupled plasma mass spectrometry; PEI-Cu complex; complexation stability constant; average coordination number

收稿日期: 2013-09-15。收修改稿日期: 2013-11-05。

厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室自主创新项目(MELRI0703)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zbgong@xmu.edu.cn

配合物稳定常数、平均配位数是表征高分子聚合物与金属离子配合反应的重要参数,也是研究高分子聚合物应用于金属离子分离、富集过程或工艺参数优化的理论基础^[1-3]。水溶性聚合物因其具有良好的化学稳定性、大量的配位基团以及与金属离子较好的配位能力^[4-5],得到广泛应用^[6-9]。聚乙烯亚胺(PEI)是最常用的水溶性高分子聚合物,其分子链上大量的胺基^[4,10]可与金属离子形成稳定的配合物,广泛应用于地下水处理^[11]、工业废水中金属离子的去除及回收^[12],以及海水中痕量/超痕量金属离子与基体分离研究^[13]。

水溶性高分子聚合物-金属离子配合物稳定常数、配位数的测定方法有电化学法^[14-17]、分光光度法^[18-19]、超滤法^[3,20-22]等。电化学法是基于配合物形成导致溶液电化学性质的改变进行测定,主要有电位滴定法^[14-15]、pH 电位法^[16]和极谱法^[17]等,但测定和计算过程较繁琐。分光光度法基于金属离子与配位体形成有色配合物,根据溶液吸光度的变化,确定配合物化学组成及稳定常数,适用于摩尔吸收系数较大且与配位体的摩尔吸收系数有明显差别的配合物^[18-19]。超滤法则通过超滤技术将聚合物-金属离子配合物与金属离子的其它形态分离,然后计算稳定常数和平均配位数;黄佳华等^[22-23]利用离心超滤技术,结合化学平衡理论模型,测定了 PEI-Cd 配合物的稳定常数和平均配位数;该方法具有模型简单、通

用的特点,但离心超滤过程费时、繁琐,容易造成玷污进而影响结果的准确性。为此,本文在研究组建立的化学平衡理论模型基础上^[22-23],建立一种快速、准确的在线分离、测定技术,提高聚合物与金属离子配合物稳定常数、平均配位数测定的准确性。

凝胶过滤色谱(GFC)因其操作简单、分离条件温和、重现性好、应用范围广^[24],在多肽、蛋白质等生化组分的分离、纯化及分子量的测定中得到广泛应用^[25-27]。本文尝试将 GFC 技术与电感耦合等离子体质谱(ICPMS)结合,建立水溶性高分子聚合物-金属离子配合物稳定常数和平均配位数测定的新方法。文中以 PEI 和 Cu^{2+} 为例,介绍了测定 PEI-Cu 配合物稳定常数、平均配位数的过程,并研究了溶液 pH 值对测定结果的影响。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 1100HPLC(美国 Agilent Technologies 公司),TSK-GEL PWH 柱(7.5 mm×7.5 cm, 12 μm , 日本 Tosoh 公司);Agilent 7700x ICPMS (美国 Agilent Technologies 公司);THZ-82 型水浴恒温振荡器(金坛市富华仪器有限公司)。仪器优化后的操作条件如表 1。

聚乙烯亚胺质量分数为 50%的水溶液,平均分子量 $M_n=750$ kD(美国 Sigma-Aldrich 公司),用超纯

表 1 GFC-ICPMS 工作参数
Table 1 Optimum operating conditions for GFC-ICPMS

GFC parameter	Condition
Chromatographic column	TSK-GEL PWH (7.5 mm×7.5 cm, 12 μm)
Column oven temperature	25 $^{\circ}\text{C}$
Mobile phase/flow rate	0.02 mol·L ⁻¹ HAc-NaAc/0.5 mL·min ⁻¹
Sample injection volume	100 μL
ICPMS parameter	Condition
Spray chamber temperature	2 $^{\circ}\text{C}$
RF power	1 580 W
Plasma gas flow	15.0 L·min ⁻¹
Auxiliary gas flow	1.0 L·min ⁻¹
Carrier gas flow	0.8 L·min ⁻¹
Make up gas flow	0.3 L·min ⁻¹
Sampling depth	7.8 mm
He gas flow	4.4 mL·min ⁻¹
Data acquisition mode	TRA(Time-resolved analysis)
Integral time	0.5 s
Isotope monitored	⁶³ Cu

水稀释后得到 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的工作液; $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cu^{2+} 标准储备溶液(国家标准物质中心);硝酸、醋酸和醋酸钠为优级纯(德国 Merck 公司);HAc-NaAc 缓冲溶液浓度为 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 值分别为 4.1、4.5、4.9、5.3;实验用水为超纯水($18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, 美国 Millipore 公司);低密度聚乙烯(LDPE)瓶、聚四氟乙烯(PTFE)瓶(美国 Nalgene 公司)。

1.2 实验过程

实验中使用的 LDPE 瓶、PTFE 瓶等器皿的洗涤步骤^[28]:1%洗洁液浸泡 1 d,超纯水清洗 3 次;然后用 30% $\text{HNO}_3(\text{V}/\text{V})$ 浸泡 7 d,超纯水淋洗 3 次;最后用 10% $\text{HNO}_3(\text{V}/\text{V})$ 浸泡 7 d,超声 3 次,超纯水淋洗 3 次,于洁净工作台上风干备用。

移取 20 mL pH=4.1 的 HAc-NaAc 缓冲溶液于 30 mL LDPE 瓶中,加入 $100\text{ }\mu\text{L}$ $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PEI 溶液和 $20\text{ }\mu\text{L}$ $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cu^{2+} 标准溶液,置于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴恒温振荡器中振荡反应 25 min,直至溶液反应完全;反应后的混合溶液用 GFC 分离及 ICPMS 测定,流动相为 pH 值与上述反应液一致的 HAc-NaAc 缓冲液,流速为 $0.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样量 $100\text{ }\mu\text{L}$;分离后的流出物直接引入 ICPMS 进行测定。改变溶液的 pH 值分别为 4.5、4.9、5.3,研究溶液酸度对 PEI 与 Cu^{2+} 配合反应平衡的影响,流动相为相应 pH 值的 HAc-NaAc 缓冲液。

2 结果与讨论

2.1 溶液中的配合反应-化学平衡理论模型

若溶液中仅含 Cu^{2+} ,加入 PEI 后,溶液中发生的反应主要有 PEI 与 Cu^{2+} 的配合、PEI 的质子化以及 Cu-氢氧配合物的形成;实验中使用 HAc-NaAc 缓冲液控制溶液 pH 值,溶液中还存在 Cu^{2+} 与 Ac^- 的配合反应。在上述所有反应中,PEI 与 Cu^{2+} 的配合反应为主反应,其它反应均为副反应。

溶液中的主反应方程式为:



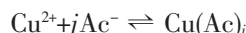
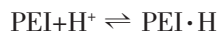
为简单起见,反应方程式中忽略了电荷平衡。当溶液的反应达到平衡时,反应常数即为形成 PEI-Cu 配合物的稳定常数($K_{\text{PEI-Cu}}$):

$$K_{\text{PEI-Cu}} = \frac{c_{\text{Cu}(\text{PEI})_n}}{c_{\text{Cu}^{2+}} \cdot c_{\text{PEI}}^n} \quad (1)$$

式中, $c_{\text{Cu}^{2+}}$ 和 $c_{\text{Cu}(\text{PEI})_n}$ 为配合反应达到平衡时,溶液中分别以自由离子和高分子配合物形式存在的浓

度; c_{PEI} 为反应达到平衡时,未形成 PEI-Cu 配合物的中性胺基基团的浓度; n 为溶液中 Cu^{2+} 与 PEI 分子中配位的胺基基团的个数,即 PEI-Cu 配合物的平均配位数。

溶液同时还存在副反应,即 PEI 的质子化、 Cu^{2+} 与 OH^- 或 Ac^- 的配合等副反应,反应方程式为:



上述各副反应方程式中,同样忽略了电荷平衡。PEI·H 表示 PEI 分子中的一个胺基基团与 H^+ 的质子化反应,其浓度 $c_{\text{PEI} \cdot \text{H}}$ 是 PEI 分子中质子化胺基的浓度。各副反应的反应常数分别为:

$$K_{\text{PEI} \cdot \text{H}} = \frac{c_{\text{PEI} \cdot \text{H}}}{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{PEI}}} \quad (2)$$

$$K_{\text{Cu}(\text{OH})_i} = \frac{c_{\text{Cu}(\text{OH})_i}}{c_{\text{Cu}^{2+}} \cdot c_{\text{OH}^-}^i} \quad (3)$$

$$K_{\text{Cu}(\text{Ac})_j} = \frac{c_{\text{Cu}(\text{Ac})_j}}{c_{\text{Cu}^{2+}} \cdot c_{\text{Ac}^-}^j} \quad (4)$$

变换式(1)~(4)并取对数,可得:

$$\lg \frac{c_{\text{Cu}(\text{PEI})_n}}{c_{\text{Cu}^{2+}} + c_{\text{Cu}(\text{OH})_i} + c_{\text{Cu}(\text{Ac})_j}} = n \lg c_{\text{PEI}} + \lg K_{\text{Cu}(\text{PEI})_n} - \lg(K_{\text{Cu}(\text{OH})_i} c_{\text{OH}^-}^i + K_{\text{Cu}(\text{Ac})_j} c_{\text{Ac}^-}^j + 1) \quad (5)$$

设 $Y = \frac{c_{\text{Cu}(\text{PEI})_n}}{c_{\text{Cu}^{2+}} + c_{\text{Cu}(\text{OH})_i} + c_{\text{Cu}(\text{Ac})_j}}$, 则上式可简化为:

$$\lg Y = n \lg c_{\text{PEI}} + \lg K_{\text{Cu}(\text{PEI})_n} - \lg(K_{\text{Cu}(\text{OH})_i} c_{\text{OH}^-}^i + K_{\text{Cu}(\text{Ac})_j} c_{\text{Ac}^-}^j + 1) \quad (6)$$

上式中, $c_{\text{Cu}^{2+}} + c_{\text{Cu}(\text{OH})_i} + c_{\text{Cu}(\text{Ac})_j}$ 表示溶液中主、副反应达到平衡时,未形成 PEI-Cu 配合物的其它形态的总浓度,即 Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})_i$, $\text{Cu}(\text{Ac})_j$ 等形态浓度之和; c_{PEI} 、 c_{OH^-} 、 c_{Ac^-} 为已知值;而 $K_{\text{Cu}(\text{OH})_i}$ 和 $K_{\text{Cu}(\text{Ac})_j}$ 在物理化学手册^[28]中查得。 Y 值可通过 GFC-ICPMS 色谱图中对应组分的色谱峰面积求得。

式(6)中,仅有 n 、 $K_{\text{Cu}(\text{PEI})_n}$ 是未知的。实验设计时,通过改变溶液中参与反应的 Cu^{2+} 和 PEI 初始浓度的比值,得到不同的 $\lg Y$ 值;而 $\lg Y$ 与 $\lg c_{\text{PEI}}$ 之间呈线性关系,待测的平均配位数 n 为直线的斜率,而 $K_{\text{Cu}(\text{PEI})_n}$ 则包含在直线的截距中。此即为本文实验中使用的化学理论模型。

上述理论模型中,以下过程影响测定结果的准确性,实验中进行控制:

(1) 色谱柱材料与溶液中的 PEI-Cu 及 Cu 的其它化学形态不能发生化学反应,且在分离过程中没有化学形态的改变^[29-30];实验选择聚甲基丙烯酸酯填料的分离柱,并控制流动相的离子强度大于 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,可达到此要求^[29]。

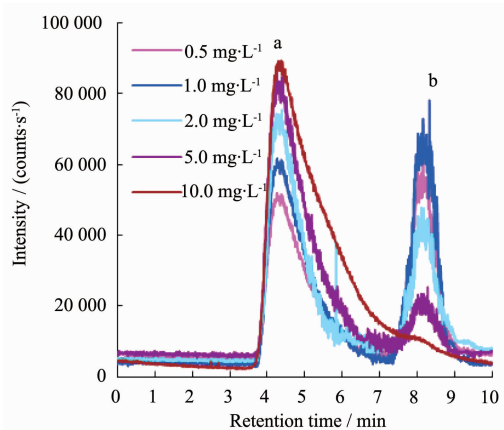
(2) 控制溶液的 pH 值在合适范围,以减少 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的形成,降低由于其形成沉淀影响测定结果的准确性。实验中控制 $\text{pH} < 6.0$,可以认为没有 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 形成^[31]。

(3) PEI-Cu 配合物与溶液中 PEI 中性分子、质子化的 $\text{PEI} \cdot \text{H}^+$ 的保留时间相同^[3]; Cu^{2+} 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 的保留时间也相同。实验中选择极低分离能力的 GFC 保护柱进行,仅能将大分子量的聚合物、聚合物-金属配合物与小分子量金属配合物及自由态 Cu^{2+} 分离开,而分子量相差 1~2 个数量级的化合物保留时间近似。

2.2 PEI-Cu 配合物稳定常数的测定

依照上述化学平衡理论模型及 GFC-ICPMS 测定方法,实验中采用以下 2 种实验方案测定 PEI-Cu 配合物的稳定常数:

(1) 在 $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 溶液中加入浓度分别为 0.5 、 1.0 、 2.0 、 5.0 、 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PEI 溶液,得到一系列不同 Cu^{2+} 、PEI 浓度比的混合溶液,待配合反应达到平衡后,测定溶液中 $c_{\text{Cu}(\text{PEI})_n}$ 与 $c_{\text{Cu}^{2+}} + c_{\text{Cu}(\text{OH})_2} + c_{\text{Cu}^{2+}}$ 的浓度比值,依照式(6)处理数据并进行线性拟合,求得 PEI-Cu 配合物的稳定常数和平均配位数。图 1、图 2 分别为该方案得到的 GFC-ICPMS 谱图及数据线性



a: PEI-Cu complex; b: micromolecular Cu complex and Cu^{2+}
($\text{pH}=4.1$, the concentration of Cu^{2+} was $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

图 1 不同 PEI 浓度时的 GFC-ICPMS 色谱图
Fig.1 GFC-ICPMS chromatogram at different concentration of PEI

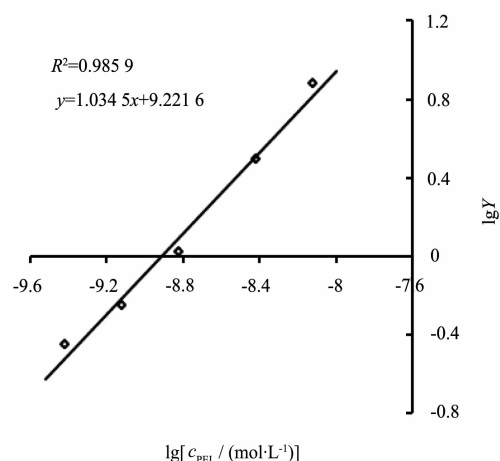
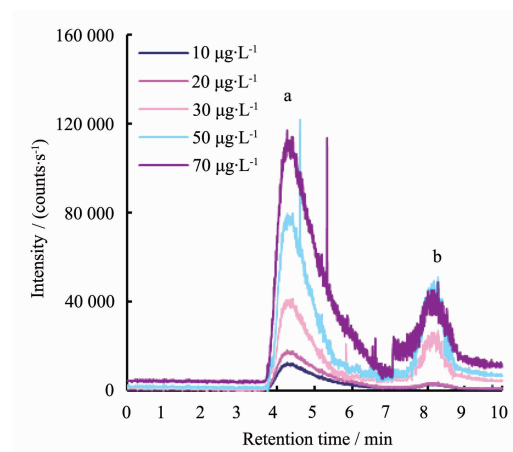


图 2 $\lg Y$ 与 $\lg c_{\text{PEI}}$ 的线性拟合曲线

Fig.2 Linear Regression curve of $\lg Y$ and $\lg c_{\text{PEI}}$

拟合结果。

(2) 在 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ PEI 溶液中加入浓度分别为 10 、 20 、 30 、 50 、 $70 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} , 得到一系列不同 Cu^{2+} 、PEI 浓度比的混合溶液,测定配合反应达到平衡时溶液中 $c_{\text{Cu}(\text{PEI})_n}$ 与 $c_{\text{Cu}^{2+}} + c_{\text{Cu}(\text{OH})_2} + c_{\text{Cu}(\text{Ac})_2}$ 的浓度比值,利用方案(1)得到的平均配位数和式(6)计算得到 PEI-Cu 配合物的稳定常数。图 3 为该方案得到的 GFC-ICPMS 谱图。



a: PEI-Cu complex; b: micromolecular Cu complex and Cu^{2+}
($\text{pH}=4.1$, the concentration of PEI was $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

图 3 不同 Cu^{2+} 浓度时的 GFC-ICPMS 色谱图

Fig.3 GFC-ICPMS chromatogram at different concentration of Cu^{2+}

在 $25 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4.1$ 时,依据上述 2 种方案测定了 PEI-Cu 配合物的稳定常数及平均配位数,如表 2 示。实验结果表明,上述 2 种方案测得 PEI-Cu 稳定常数基本一致,可采用其中任一种方法测定稳定常数。

表 3 列出了 $25 \text{ } ^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=4.1 \sim 5.3$ 时,本法测得

表 2 PEI-Cu 配合物的稳定常数及平均配位数(25 °C, pH=4.1, I=0.003 mol·L⁻¹)Table 2 Complexation stability constant and coordination number of PEI-Cu complex (25 °C, pH=4.1, I=0.003 mol·L⁻¹)

Initial concentration		Concentration at equilibrium(measured or calculated)				Reference data ^[14,30]			Calculated value	
$c_{(\text{Cu}^{2+})_0} /$ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$c_{(\text{PEI})_0} /$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$c_{\text{PEI}} /$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\lg Y$	$c_{\text{OH}^-} /$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$c_{\text{Ac}^-} /$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$K_{\text{Cu}(\text{OH})_2}^i c_{\text{OH}^-}^i$	$K_{\text{Cu}(\text{Ac})_2}^j c_{\text{Ac}^-}^j$	$K_{\text{PEI}\cdot\text{H}} c_{\text{H}^+}$	n	$\lg K_{\text{Cu}(\text{PEI})_n}$
10	0.5	3.77×10^{-10}	-0.448	1.0×10^{-99}	0.003	0	1.54	$10^{4.48}$	1.03	9.62
10	1.0	7.54×10^{-10}	-0.252	1.0×10^{-99}	0.003	0	1.54	$10^{4.48}$	1.03	9.62
10	2.0	1.51×10^{-9}	-0.019	1.0×10^{-99}	0.003	0	1.54	$10^{4.48}$	1.03	9.62
10	5.0	3.77×10^{-9}	0.496	1.0×10^{-99}	0.003	0	1.54	$10^{4.48}$	1.03	9.62
10	10.0	7.54×10^{-9}	0.878	1.0×10^{-99}	0.003	0	1.54	$10^{4.48}$	1.03	9.62
10	5.0	3.77×10^{-9}	0.523	1.0×10^{-99}	0.003	0	1.54	$10^{4.48}$	1.03	9.60
20	5.0	3.77×10^{-9}	0.534	1.0×10^{-99}	0.003	0	1.54	$10^{4.48}$	1.03	9.61
30	5.0	3.77×10^{-9}	0.502	1.0×10^{-99}	0.003	0	1.54	$10^{4.48}$	1.03	9.58
50	5.0	3.77×10^{-9}	0.513	1.0×10^{-99}	0.003	0	1.54	$10^{4.48}$	1.03	9.59
70	5.0	3.77×10^{-9}	0.509	1.0×10^{-99}	0.003	0	1.54	$10^{4.48}$	1.03	9.59

表 3 PEI-Cu 配合物的稳定常数和平均配位数

Table 3 Complexation stability Constants and coordination numbers of PEI-Cu

Condition / system	pH	n	$\lg K$	Method
1.0 mol·L ⁻¹ KCl, 25 °C / Cu(NO ₃) ₂	—	4	16.6	Potentiometric titration ^[32]
1.0 mol·L ⁻¹ KCl, 25 °C / CuCl ₂	—	4	12.1	Potentiometric titration ^[14]
1.0 mol·L ⁻¹ KCl, 25 °C / Cu(NO ₃) ₂	—	4	12.8	
1.0 mol·L ⁻¹ KCl	—	4	15	Ultrafiltration ^[33]
1.0 mol·L ⁻¹ KCl, 25 °C / CuSO ₄	3.0~3.8	0.9	6.72	Ultrafiltration ^[3]
1.0 mol·L ⁻¹ KCl, 25 °C / CuSO ₄	3.0~3.8	1.7	14.1	
0.15 mol·L ⁻¹ NaNO ₃ , 25 °C	3.0	1.58	8.27	Ultrafiltration ^[20]
	4.0	1.65	7.88	
	5.0	1.86	7.34	
	6.0	4.90	5.88	
0.02 mol·L ⁻¹ NaAc-HAc	4.0	0.9	9.03	Ultrafiltration ^[23]
	4.5	1.1	9.62	
	5.0	1.1	9.85	
0.02 mol·L ⁻¹ NaAc-HAc	4.1	1.0	9.6	GFC-ICPMS(this study)
	4.5	1.1	9.9	
	4.9	1.1	10.5	
	5.3	1.3	10.7	

PEI-Cu 配合物的稳定常数与文献报道结果的比较。尽管本文使用的 PEI 的平均分子量、采用的测定方法以及使用的化学理论模型等与已有报道存在差异,但实验测得的稳定常数、平均配位数与报道结果相当接近,且重复性好、准确度高,说明本实验建立的方法合理、可靠。

2.3 pH 值对 PEI-Cu 配合反应平衡的影响

实验选用 HAc-NaAc 缓冲体系,以保证 PEI 与

Cu²⁺的配合反应在固定的 pH 条件下进行。当溶液 pH 值分别为 4.1、4.5、4.9、5.3 时,溶液 pH 值对 PEI-Cu 配合反应平衡的影响如图 4 示。实验结果表明,pH 对 Cu²⁺与 PEI 配合反应平衡的影响显著,PEI-Cu 配合稳定常数及平均配位数均随 pH 的增大而增加。产生这种影响的主要原因是 pH 值影响 PEI 分子中胺基的质子化,表现为以下两个方面:

(1) 溶液中存在金属离子与质子的竞争反应。实

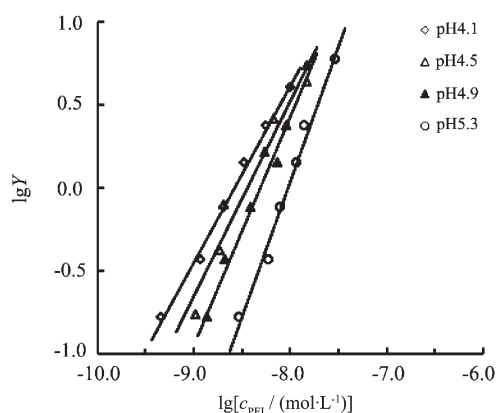


图 4 pH 值对 PEI 与 Cu^{2+} 配合反应的影响

Fig.4 Effect of pH on the reaction of PEI and Cu^{2+}

验条件下($\text{pH}=4.1\sim 5.3$), PEI 质子化程度相当严重; 研究表明^[14], $\text{pH}=3.0$ 时只有约 10^{-7} 的胺基未发生质子化, $\text{pH}=5.0$ 时约为 0.001% ; 即使 $\text{pH}=7.0$, 仍有 99.91% 质子化。因此, 溶液中存在金属离子与质子对 PEI 分子中胺基基团上孤对电子的竞争。pH 值较低时, 溶液中质子的竞争占优势, 降低了与 Cu^{2+} 配合的 PEI 分子中中性胺基的含量; 随 pH 值增加, 金属离子的竞争占优势, PEI 与金属离子的配合作用加强。

(2) 影响了 PEI 分子的结构。在较低的 pH 值时, PEI 分子强烈的质子化, 由于带正电荷胺基基团的静电排斥作用, 聚合物链延伸至相对较大的空间范围^[3], 不利于配合作用的发生; 随着 pH 值的升高, PEI 分子中因质子化而带正电荷的基团数量减少, PEI 分子产生较小的排斥作用, 甚至可能会发生分子与分子之间的缠绕, 增强了聚合物的配合作用^[34]。

3 结 论

本实验将 GFC 分离与 ICPMS 技术相结合应用于聚合物-金属离子配合物稳定常数及平均配位数的研究, 利用化学平衡理论模型, 实现了 PEI-Cu 配合物稳定常数及平均配位数的测定; 研究并考察了不同 pH 值对配合反应平衡的影响, 结果表明, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}=4.1\sim 5.3$ 时, PEI-Cu 配合物稳定常数及平均配位数均随 pH 的增加而增加。

文中建立的新方法实现了高分子聚合物-金属离子配合物及金属元素其它形态的在线分离及测定, 降低了实验过程中可能的玷污, 方法简便、快速、可靠; 可以应用于不同金属离子与 PEI 以及其它水溶性高分子聚合物形成的配合物稳定常数、平均配

位数的准确测定。

参考文献:

- [1] Rumeau M, Persin F, Sciers V, et al. *J. Membr. Sci.*, **1992**, **73**(2/3):313-322
- [2] Juang R S, Liang J F. *J. Membr. Sci.*, **1993**, **82**(1):163-174
- [3] Juang R S, Chen M N. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, **35**(6): 1935-1943
- [4] Geckeler K, Lange G, Eberhardt H, et al. *Pure Appl. Chem.*, **1980**, **52**(7):1883-1905
- [5] Rivas B L, Pereira E D, Moreno-Villoslada I. *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, **28**(2):173-208
- [6] Geckeler K E, Volchek K. *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, **30**(3):725-734
- [7] Uludag Y, Özbelge H Ö, Yilmaz L. *J. Membr. Sci.*, **1997**, **129**(1):93-99
- [8] Juang R S, Chiou C H. *J. Membr. Sci.*, **2000**, **177**(1):207-214
- [9] Molinari R, Argurio P, Poerio T. *Desalination*, **2004**, **162**: 217-228
- [10] Rivas B L, Geckeler K E. *Polymer Synthesis Oxidation Processes*. Berlin Heidelberg: Springer, **1992**:171-188
- [11] Cañizares P, Pérez Á, Camarillo R. *Desalination*, **2002**, **144**(1):279-285
- [12] Molinari R, Poerio T, Argurio P. *J. Membr. Sci.*, **2007**, **295**(1):139-147
- [13] LIN Ji-Jun (林继军), DUAN Hua-Ling (段华玲), GONG Zhen-Bin (弓振斌). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2011**, **39**(6):906-910
- [14] Kobayashi S, Hiroishi K, Tokunoh M, et al. *Macromolecules*, **1987**, **20**(7):1496-1500
- [15] Jarvis N V, Wagener J M. *Talanta*, **1995**, **42**(2):219-226
- [16] LUO Qin-Hui (罗勤慧), SHEN Meng-Chang (沈孟长), DING Yi (丁益), et al. *Acta Chim. Sinica* (化学学报), **1982**, **40**(2): 125-133
- [17] Çaykara T, İnam R, Öztürk Z, et al. *Colloid Polym. Sci.*, **2004**, **282**(11):1282-1285
- [18] Leyte J C, Zuiderweg L H, Van Reisen M. *J. Phys. Chem.*, **1968**, **72**(4):1127-1132
- [19] Yamaoka K, Masujima T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1979**, **52**(2): 1286-1296
- [20] Tomida T, Hamaguchi K, Tunashima S, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, **40**(16):3557-3562
- [21] Islamoglu Kadioglu S, Yilmaz L, Onder Ozbelge H. *Sep. Sci. Technol.*, **2009**, **44**(11):2559-2581
- [22] HUANG Jia-Hua (黄佳华), GONG Zhen-Bin (弓振斌), LIN Ji-Jun (林继军), et al. *Chem. J. Chinese U.* (高等学校化学学报), **2012**, **33**(12):2633-2637

- [23]HUANG Jia-Hua(黄佳华). *Thesis for the Master Degree of Xiamen University*(厦门大学硕士学位论文). **2012**.
- [24]Striegel A, Yau W W, Kirkland J J, et al. *Modern Size-exclusion Liquid Chromatography: Practice of Gel Permeation and Gel Filtration Chromatography*. New York: Wiley, **2009**.
- [25]Yeung B, Marecak D. *J. Chromatogr., A*, **1999**,**852**(2):573-581
- [26]Rojas E E G, Reis Coimbra dos JS, Minim L A, et al. *Process Biochem.*, **2004**,**39**(11):1751-1759
- [27]Vasudevan P T, Palekar A A, Yan S. *Biocatal. Biotransform.*, **2002**,**20**(3):189-199
- [28]Achterberg E P, Holland T W, Bowie A R, et al. *Anal. Chim. Acta*, **2001**,**442**(1):1-14
- [29]Liu M, Xie C, Xu W, et al. *J. Chromatogr., A*, **2004**,**1046**(1):121-126
- [30]Cutié S S, Martin S J. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1995**,**55**(4):605-609
- [31]ZHANG Han-Qi(张寒琦), TIE Yuan(铁元), WANG Da-Ning(王大宁), et al. *Brief Handbook of Analytical Chemistry*(分析化学简明教程). Changchun: Jilin University Press, **1996**.
- [32]Thiele H, Gronau K H. *Makromol. Chem.*, **1963**,**59**:207-221
- [33]Molinari R, Poerio T, Argurio P. *Chemosphere*, **2008**,**70**(3):341-348
- [34]Bekturov E A, Bakauova Z K. *Synthetic Water-soluble Polymers in Solution*. Basel, Heidelberg, New York: Hüthig & Wepf Verlag, **1986**.