

偕胺肟螯合纤维的合成及对 Cu(II) 离子的吸附性能研究

耿建暖^{1,2} 仇农学²

¹ (中国环境管理干部学院生态学系 秦皇岛 066004)

² (陕西师范大学食品工程系 西安 710062)

摘要 为获得用于吸附果汁中金属离子的螯合纤维, 本工作以铜离子为吸附对象, 研究了溶液的 pH 和吸附时间对偕胺肟螯合纤维的吸附性能的影响, 并确定了其吸附等温线, 对其解吸和再生进行了初步探讨, 结果表明, 该纤维吸附速度较快, 20—30min 即达到吸附平衡, 其吸附性能受温度、pH 等因素的影响, 且其吸附过程符合 Freundlich 模型, 此纤维可多次重复利用。

关键词 偕胺肟螯合纤维, 吸附, Cu(II) 离子

中图分类号 TQ316.313, TQ342.62, TQ340.1

高分子基体材料上接枝具有螯合作用的基团, 可用以吸附水溶液中的金属离子。以聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等纤维等为基材, 辐射接枝不同的络合剂, 得到螯合纤维。文献[1]、[2]采用电子束辐照在无氧的条件下将聚丙烯纤维接枝丙烯腈和甲基丙烯酸, 经胺肟化反应制得了胺肟基螯合纤维, 并将其用于从扇贝的加工中回收镉。但氧的隔绝不仅操作复杂, 还可能引入一些不稳定因素。姚占海等^[3]在空气中将聚丙烯纤维作 ⁶⁰Co γ 射线预辐照, 进行丙烯腈接枝共聚, 得到了胺肟类螯合纤维, 但该螯合纤维的亲水性差, 吸附速度较慢。为获得亲水性较好的螯合纤维材料, 用于果汁加工, 并适应连续化生产的需要, 本试验选择以 PP 无纺布作为基材, 在空气中采用电子束预辐照, 接枝丙烯腈 (Acrylonitrile, AN) 和丙烯酸 (Acrylic acid, AA), 并以铜离子为吸附对象研究其吸附性能, 研究了 pH 和吸附时间对纤维的吸附性能的影响, 并确定了其吸附等温线, 对其解吸和再生进行了初步探讨。

1 材料和方法

1.1 仪器和试剂

电子束, 1.0MeV 0.1mA, ELV-8 型电子加速器, 西北核技术研究所提供; DF-101S 集热式恒温磁力搅拌器, 巩义市英峪予华仪器厂; pH-3C 型精密 pH 计, 上海雷磁仪器厂; 电子天平, AB204-N 型,

日本 Mettler-Toledo Group; TAS-986 原子吸收分光光度计, 北京普析通用仪器有限公司; 聚丙烯 (Polypropylene, PP) 无纺布纤维, 广州新迪无纺布厂; 丙烯腈, 分析纯, 北京福星化工厂, 经分馏纯化取 75—76℃/2.67Kpa 的馏分; 丙烯酸, 分析纯, 天津市化学试剂研究所。

1.2 试验方法

1.2.1 纤维合成 经不同剂量电子束辐照的 PP 无纺布, 放入 100mL 三口瓶中, 与单体浓度为 50% 的接枝液 (丙烯腈/丙烯酸/甲醇) 反应 4h, 反应温度 75℃, 得到聚丙烯接枝无纺布^[4], 将接枝后的纤维与 pH=7 的羟胺溶液 (浓度为 0.9mol/L) 反应 2.5h, 反应温度 80℃, 胺肟化反应结束后, 取出纤维, 水洗烘干, 得到含羧基的聚丙烯胺肟螯合纤维, 用于吸附。

1.2.2 吸附实验 称取一定量的偕胺肟纤维, 用蒸馏水润湿, 挤干, 置于一定浓度、体积与 pH 的金属离子溶液中, 在一定温度下放置一定时间, 取出纤维, 用原子吸收分光光度法测定母液中 Cu²⁺ 浓度, 并计算样品的吸附量。

$$Q = (C_0 - C)V/w$$

式中, Q 为饱和吸附容量, C₀ 和 C 分别为溶液中 Cu²⁺ 的初始浓度和吸附后的浓度, V 为溶液体积, w 为干纤维重。

1.2.3 纤维的再生 经一次吸附后的螯合纤维, 用 5% 硫脲 + 0.1mol/L 的硝酸解吸两次, 用去离子水冲

国家 863 计划基金 (2002AA245091) 资助

第一作者: 耿建暖, 女, 1979 年 10 月出生, 2005 年毕业于陕西师范大学, 食品科学专业, 助教

收稿日期: 初稿 2006-04-10, 修回 2006-05-30

洗至中性,将纤维烘干称重,再用蒸馏水浸泡处理,再进行吸附,共解吸附三次,计算吸附容量。

2 结果和讨论

2.1 pH 值对吸附性能的影响

分别称取 25mg 纤维,置于 50mL pH 为 1、2、3、4、5 的 Cu^{2+} 溶液中,溶液浓度为 $200\mu\text{g/mL}$,室温下静置 24h,测得吸附前后的 Cu^{2+} 浓度,计算吸附容量(见图 1)。由图 1 可见,随着 pH 值的增大,开始时吸附容量迅速增加,当 $\text{pH}>3$ 时,增加缓慢,这一变化规律可能是因为 pH 较低时,因氮原子会被质子化 NH_4^+ 失去与 $\text{Cu}(\text{II})$ 的配位能力,因而吸附量较低^[5]。而纤维对金属离子的螯合能力随 pH 值增大,故吸附容量随 pH 增加。当 pH 达到一定程度后,由于螯合基团与铜的螯合十分强,使 pH 值的影响明显减弱。

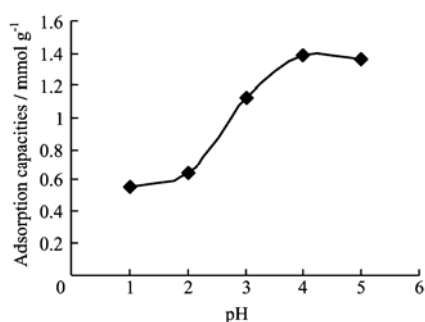


Fig.1 Effect of pH on adsorption properties [Cu^{2+}]= $50\mu\text{g/mL}$, pH=4

2.2 吸附时间对吸附性能的影响

将 $50\mu\text{g/mL}$ 的 Cu^{2+} 溶液调节至最佳 pH 值,加入一定量的纤维,分别在 5、10、15、20、30、40、60min 时取出 1mL,分别测定 Cu^{2+} 浓度,计算吸附容量和吸附速度(见图 2)。

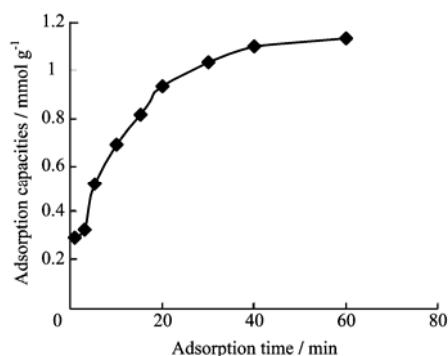


Fig.2 Effect of adsorption time on adsorption properties [Cu^{2+}]= $200\mu\text{g/mL}$ Adsorption time:24h

由图 2 可见,随着吸附时间的延长,纤维对铜离子的吸附趋于饱和,吸附容量增加缓慢,直达到吸附平衡,该纤维对铜离子的吸附速度较快,在 20—30min 时达到平衡。

吸附量与金属离子的接触时间有关^[6],一般说来,接触时间越长,吸附量越大,残留溶液中的金属离子浓度越低。这是因为离子交换反应速度取决于离子在溶液及纤维内部的扩散速度^[3]。本工作的胺基螯合纤维的纤维丝很细,比表面积很大,胺基基团含量高。因此,离子扩散过程所需时间大为缩短,从而使纤维吸附金属离子的速度大大加快。但接触时间达到某一值后,纤维吸附已达到饱和,若再要延长接触时间,则金属离子浓度几乎不变化了,以此时的接触时间为最少处理时间。

2.3 等温吸附方程的确定

吸附等温线是液相中溶质的浓度和固相颗粒吸附溶质浓度的平衡关系图,把等温线数据放入等温线模型中进行分析,是发现合适吸附模型的重要步骤。分别用 20、50、100、200、 $500\mu\text{g/mL}$ 的 pH=4 的铜离子和铅离子溶液 50mL,在室温、40℃ 和 60℃ 静态吸附 24h,计算吸附量,分别对吸附后溶液中的平衡浓度(C_e)和吸附量(Q)取对数,以 $\text{Ln}C_e$ 为横坐标,以 $\text{Ln}Q$ 为纵坐标作图。如图 3 所示。

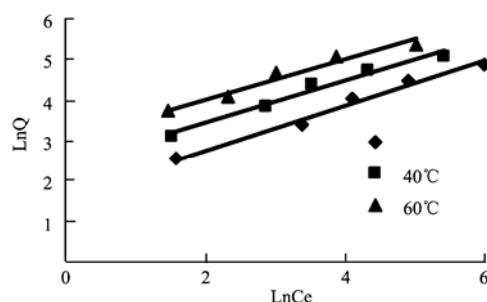


Fig.3 Isotherm of Freundlich for Cu^{2+} ($\text{Ln}Q$ vs. $\text{Ln}C_e$)

由图 3 中可知,随着温度的升高,吸附容量逐渐增大。这种现象可能与胺基纤维吸附金属离子是一个吸热反应有关^[7,8]。温度越高,越有利于吸附反应的进行。又由于胺基基的结构为 $\text{NH}_2-\text{C}=\text{N}-\text{OH}$,同时具有一 NH_2 和 一 OH 两种极性基团,这两种基团对金属离子都有强的结合作用。因此出现温度升高,吸附量增大。

由图 3 可见, 在每一温度下的吸附曲线上 $\text{Ln}Q\text{-Ln}C_e$ 都呈直线关系, 符合 Freundlich 吸附等温式, 即:

$$Q=kC_e^{1/n}, \text{Ln}Q=1/n \text{Ln}C_e+\text{Ln}k.$$

式中, k 和 $1/n$ 是 Freundlich 常数, 由直线的斜率和截距, 可求出 k , $1/n$, 见表 1。

Table 1 Parameters of isothermal equation of Freundlich for Cu^{2+}

Temperature / $^{\circ}\text{C}$	K	$1/n$	r^2
Room temperature	5.2367	0.553	0.9832
40	11.2133	0.515	0.9737
60	20.8990	0.4909	0.9696

结果清楚显示, 纤维吸附溶液中的铜离子的数据能很好地符合 Freundlich 模型, 在不同温度下相关系数均超过 0.90。 $1/n$ 的数值大小表明反应进行的难易程度^[9], 通常在 2 以上表明吸附反应难以进行, 在 0.1—0.5 之间说明反应极易进行, 此处 $1/n$ 值在 0.5 左右, 说明该吸附反应在动力学上是较易进行的。

从图中可知, 随着温度的升高, 吸附容量逐渐增大。这种现象可能与胺肟基纤维吸附金属离子是一个吸热反应有关^[8,9]。温度越高, 越有利于吸附反应的进行。又由于胺肟基的结构为 $\text{NH}_2\text{-C=N-OH}$, 同时具有一 NH_2 和 一 OH 两种极性基团, 这两种基团对金属离子都有强的结合作用。因此出现温度升高, 吸附量增大。

2.4 纤维的再生

经一次吸附后的螯合纤维, 用 5% 硫脲 + 0.1mol/L 硝酸解吸, 用去离子水冲洗至中性, 将纤维烘干称重, 再用蒸馏水处理至中性, 再进行吸附, 共解吸附三次, 其吸附容量分别为 1.39, 1.28, 1.25mmol/g。可见, 螯合纤维用 5% 硫脲 + 0.1mol/L 的硝酸解吸附, 随着吸附次数的增加, 吸附容量有所下降, 第一次解吸后再用于吸附时, 吸附容量下降较多, 以后再吸附时, 下降不明显。因此, 该纤维可以用 5% 硫脲 + 0.1mmol/L 的硝酸解吸, 多次重复利用。

3 结论

含偕胺肟基纤维对铜的吸附速度较快, 20—30min 即达到吸附平衡, 吸附温度、pH 值以及吸附时间对吸附性能都有一定的影响。且其吸附过程符合 Freundlich 模型。可以采用 5% 硫脲 + 0.1mol/L 硝酸溶液分次解吸, 解吸后的纤维可用于再次吸附, 多次重复吸附解吸后, 吸附效果较好。

参考文献

- Tomoyuki Shiraishi, Masao Tamada, Kyouichi Saito, *et al.* Radiation Physics and Chemistry, 2003, **66**(1): 43-47
- Tomomi Kawai, Kyoichi Saito, Kazuyuki Sugit, *et al.* Radiation Physics and Chemistry, 2000, **59**(4): 405-411
- 姚占海, 杨慧丽, 徐俊. 辐射研究与辐射工艺学报, 1997, **15**(3): 134-138
YAO Zhanhai, YANG Huili, XU Jun. Radiat Res Radiat Process, 1997, **15**(3): 134-138
- 耿建暖, 仇农学, 王鹏飞, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2005, **23**(4): 237-240
GENG Jiannuan, QIU Nongxue, WANG Pengfei, *et al.* Radiat Res Radiat Process, 2005, **23**(4): 237-240
- 吴惠明, 郭慧清, 李锦文, 等. 离子交换与吸附, 2000, **16**(1): 78-82
WU Huiming, GUO Huqing, LI Jinwen, *et al.* Ion Exch Adsorpt, 2000, **16**(1): 78-82
- 吴惠明, 徐敏, 张谔, 等. 广州化学, 2003, **28**(2): 19-22
WU Huiming, XU Min, ZHANG Quan, *et al.* Guangzhou Chem, 2003, **28**(2): 19-22
- 符若文, 陆耘, 曾汉民. 离子交换与吸附, 1993, **9**(1): 19-25
FU Ruowen, LU Yun, ZENG Hanmin. Ion Exch Adsorpt, 1993, **9**(1): 19-25
- 吴之传, 陶庭先, 高红军, 等. 水处理技术, 2003, **29**(2): 92-95
WU Zhichuan, TAO Tingxian, GAO Hongjun, *et al.* Tech Water Treat, 2003, **29**(2): 92-95
- 北川浩, 铃木谦一郎. 吸附的基础与设计. 北京: 化学工业出版社, 1983. 33
Beichuanhao, Lingmuqianylang. Base and design of adsorption. Beijing: Publishing Company of Chemistry Industry, 1983. 33

Synthesis of amidoxime chelating fiber and its adsorption properties for Cu(II) ion

GENG Jiannuan^{1,2} QIU Nongxue²

¹ (Department of ecology, China Environmental Management College, Qinhuangdao 066004)

² (Department of food engineering, ShaanXi Normal University, Xi'an 710062)

ABSTRACT In order to obtain the chelating fiber for adsorbing metal ions in apple juice, the effect of different conditions on adsorption properties of chelating fiber for Cu(II) ion were discussed, such as pH and the time of adsorption. The isotherm of adsorption has been confirmed. The desorption and its regeneration were simply discussed, too. The results showed that the chelating fiber had good kinetic property and the adsorbed equilibrium completed almost within 20-30min. The adsorption properties was affected by the temperature and pH. The adsorption process fits the isothermal equation of Freundlich. The chelating fiber could be used repeatedly.

KEYWORDS Chelating fiber containing amidoxime group, Adsorption, Cu(II) ions

CLC TQ316.313, TQ342.62, TQ340.1