

含羧基的聚乙烯醇胺胍螯合纤维 的合成及对钡的吸附

姚占海 饶 蕾 杨慧丽 徐 俊

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要 利用 ^{60}Co γ 射线预辐照接枝和胺胍化反应合成了含羧基的聚乙烯醇胺胍(PVAAO-AA)螯合纤维。预辐照剂量和接枝单体的比率对接枝率、胺胍基团含量和吸附容量有影响。研究了PVAAO-AA螯合纤维对钡的吸附性能。

关键词 胺胍螯合纤维, 羧基, γ 辐照, 接枝, 钡, 吸附

胺胍型螯合纤维是螯合离子交换纤维的一种, 是含有胺胍螯合基团 $\left(-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{NOH} \end{array}\right)$ 的功能性纤维。该基团在一定条件下可以和某些金属离子发生螯合作用, 生成相对稳定的螯合物, 洗脱后可以得到较纯净的金属离子。故在分析、冶金、水处理和海洋资源利用等方面有着广泛应用^[1-4]。

目前, 含胺类螯合纤维的研究颇为活跃^[5-8], 但多数螯合纤维的亲水性较差, 吸附速度慢, 因此提高其亲水性和吸附选择性甚为重要。Omichi等^[1]采用两次辐照接枝和胺胍化反应合成了含羧基的胺胍螯合纤维, 但两次辐照使纤维的强度下降许多。本工作以聚乙烯醇(PVA)为骨架, 经过一次辐照接枝和胺胍化反应合成了PVAAO-AA螯合纤维, 研究了该纤维对钡的吸附性能。

1 实 验 部 分

1.1 原料与仪器

PVA纤维: 北京维尼龙厂生产; 盐酸羟胺: 分析纯, 北京化工厂生产; 丙烯酸(AA): 分析纯, 经减压蒸馏取50~52℃/2.67 kPa的馏分。丙烯腈(AN): 分析纯, 北京化工厂生产, 经分馏纯化取75~76℃/101.33 kPa的馏分; 氯化钡: 分析纯, 上海卫辉化学试剂厂生产; 硫酸铜: 分析纯, 北京化学试剂三厂产。其余试剂均为分析纯。

^{60}Co γ 源: $5.55 \times 10^{15}\text{Bq}$ 钴源, 加拿大进口。剂量率用硫酸亚铁剂量计测定。凯式定氮仪。色谱柱: 使用 $\phi 0.7 \times 10\text{ cm}$ 玻璃柱, 底部带有100~120目的烧结玻璃砂筛板。pHS-3 C型pH计: 精密度为 $\pm 0.01\text{ pH}$ 单位。P-E 403型火焰原子吸收分光光度计: 空心阴极钡灯, 电流8 mA, 波长244.8 nm, 燃烧器高度9 mm, 光谱通带0.7 nm, 空气流量22 L/min, 乙炔流量5 L/min。

1.2 方法

1.2.1 合成 PVA纤维经水洗、烘干, 将烘干的纤维放入辐照管内, 在空气中 γ 辐照, 辐照剂

吉林省青年科学基金资助课题

收稿日期: 初稿1995-11-06, 修回1996-02-12

量为 200 kGy。将辐照后的纤维投入 500 ml 四口瓶中,与接枝液(AN/AA)在 80℃反应 4 h,得到 PVA 接枝纤维。接枝纤维经洗涤、烘干后与 3% 的羟胺溶液在 80℃反应 2 h。反应后,取出纤维,水洗,烘干,得到 PVAAO-AA 整合纤维。

1.2.2 吸附平衡实验 实验在分液漏斗中进行。用移液管吸取被测溶液(其中金属离子含量为已知),调节 pH 为 3,控制水相总体积为 25 ml,加入 0.2 g 干纤维。将分液漏斗在预定的温度下振荡以便使金属离子在水相和纤维相达到平衡,取平衡水相测定金属离子浓度,计算吸附率。

1.2.3 富集实验 准确称取 0.2 g 干纤维,用去离子水浸泡 48 h 后,用乙醇搅洗,再用去离子水洗净乙醇。将处理后的纤维用浆液法装柱,然后对不同条件下的钡溶液进行富集,所用水相体积为 25 ml, pH = 3。

1.3 测试方法

1.3.1 接枝率(G_f)的测定 接枝率是指接枝反应后纤维增加的重量与原始纤维重量的比。

$$G_f = (w_1 - w_0) / w_0 \times 100\%$$

式中 w_0 与 w_1 分别表示原始纤维重和接枝后纤维重。

1.3.2 胺腈基团含量的测定 胺腈基团含量用凯式定氮法测定。

1.3.3 饱和吸附容量的测定 纤维的饱和吸附容量用静态法测定。即称取一定量纤维于带塞的锥形瓶中,加入金属离子溶液,室温下静置 24 h,测定吸附前后溶液中金属离子浓度,饱和吸附容量按下式计算:

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

式中 Q 为饱和吸附容量, C_0 、 C 分别为溶液中金属离子的初始浓度和吸附后的浓度, V 为溶液体积, w 为干纤维重。

2 结果与讨论

2.1 PVAAO-AA 整合纤维的合成

PVAAO-AA 整合纤维的合成反应路线如图 1。由图 1 可知,在该纤维的合成过程中, PVA 纤维同时接枝 AN 和 AA,然后经过胺腈化反应将 $-C \equiv N$ 转化成胺腈基团 $\left(-C \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NOH} \end{smallmatrix}\right)$,同时引入 $-CN$ 和 $-COOH$ 基团是关键的一步。接枝纤维的红外光谱见图 2,谱图中 2240 cm^{-1} 和 1740

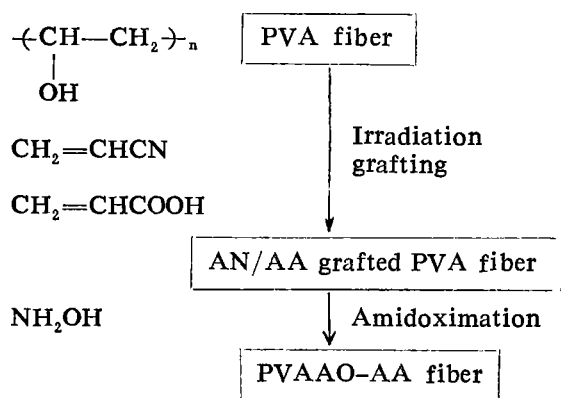


Fig 1. Synthesis diagram of PVAAO-AA fiber

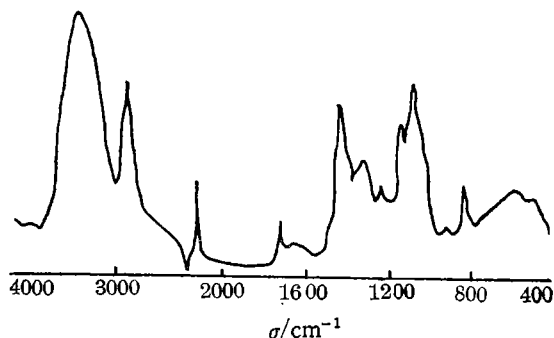


Fig 2. IR spectra of PVA grafted with AN and AA

cm^{-1} 处有明显的 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 和 $-\text{C}=\text{O}$ 键伸缩振动特征峰, 证明接枝链上存在 $-\text{CN}$ 和 $-\text{COOH}$ 基团。也说明合成的是 PVAAO-AA 螯合纤维。

Omichi 等^[1] 采用两次辐照接枝和胺脞化反应合成了含羧基的胺脞螯合纤维。即先辐照一定剂量, 接枝一段 AA 链, 再辐照一次, 再接枝 AN 链, 然后胺脞化反应。这样的接枝反应比较容易进行, 但是经二次辐照纤维强度降低很多, 且氰基和羧基处于相邻位的很少, 不利于提高吸附容量。采用一次辐照, 同时接枝 AN 和 AA 的方法, 可解决这个问题。表 1 列出了预辐照剂量对接枝率、胺脞基团含量和吸附容量的影响。

Tab 1. Influence of irradiation dose

	Irradiation dose/kGy				
	250	200	160	100	50
Grafting/%	182.4	121.0	55.4	68.8	76.5
AN/%	57.1	51.0	34.1	39.1	35.8
C—NOH(NH ₂)/%	39.8	34.8	29.6	26.9	27.6
Adsorption capacity/mgCu ²⁺ g ⁻¹ fiber	50.8	49.5	35.6	32.4	36.2

利用接枝共聚反应, 使 AN 和 AA 同时接枝到侧链, 既提高了纤维的亲水性, 又使其对某些金属的螯合性能得到改善。但是 AN 和 AA 单体共聚时, 竞聚率差别很大 ($r_{\text{AA}} = 6.0, r_{\text{AN}} = 0.13$, $T = 80^\circ\text{C}$)。为了保证 AN 和 AA 在支链上的比适当, 两种单体按一定比例加入, 并且采用后加、滴加 AA 的方法来控制 AA 在侧链中的含量。表 2 列出了单体的摩尔比率 (AN/AA) 对胺脞基团含量和吸附容量的影响。

Tab 2. Influence of the ratio of AN:AA

	$M_{\text{AN:AA}}$				
	1:4	1:2	1:1	2:1	4:1
C—NOH(NH ₂)/%	22.3	26.2	34.4	26.7	28.9
Adsorption capacity/mg Cu ²⁺ g ⁻¹ fiber	33.7	41.3	45.1	43.2	45.7

2.2 吸附性能

2.2.1 吸附率 PVAAO-AA 螯合纤维吸附 Pd(II) 离子的吸附率与振荡时间的关系如图 3。图 3

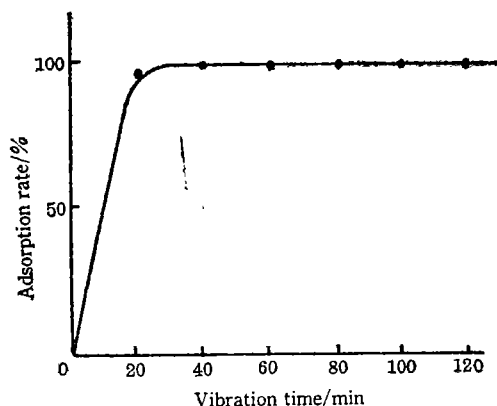


Fig 3. The adsorption rate of PVAAO-AA fiber with Pd ions

表明当振荡时间为 20 min, 吸附率达 99% 以上, 说明 PVAAO-AA 螯合纤维吸附 Pd(II) 离子的速度很快, 大于其它螯合纤维对钯的吸附速度^[7]。

2.2.2 富集酸度与洗脱酸度 取一系列含钯量相同的溶液, 调节 pH = 1~6, 上柱吸附, 然后用 5% 硫脲 + 0.10 mol/L 硝酸溶液洗脱。经分析计算, 结果列于表 3。由表 3 可知, PVAAO-AA 螯合纤维受 pH 值的影响较小, 在 pH = 1~6 范围内可用于吸附钯, 富集酸度易于选择。

取含钯量相同的溶液上柱吸附后, 以 5%

Tab 3. The influence of acidity enrichment

	pH value					
	1	2	3	4	5	6
$W_{Pd\ add}/\mu g$	150	150	150	150	150	150
$W_{Pd\ eluent}/\mu g$	135.2	139.8	149.9	147.6	139.1	134.4
Recovery/%	90.1	93.2	99.9	98.4	92.7	89.6

Tab 4. The influence of HNO_3 concentration on elution

	$[HNO_3]/mol\ L^{-1}$					
	0.01	0.05	0.10	0.50	1.00	2.50
$W_{Pd\ add}/\mu g$	150	150	150	150	150	150
$W_{Pd\ eluent}/\mu g$	139.1	149.4	149.9	137.3	138.6	141.3
Recovery/%	92.7	99.6	99.9	91.5	92.4	94.2

硫脲+硝酸溶液进行洗脱, 控制硝酸浓度, 使其分别为 0.01、0.05、0.10、0.50、1.00 和 2.50 mol/L, 经分析计算, 结果列于表 4。表 4 数据表明, 即使在硝酸浓度很低时, 回收率也可达 90% 以上。硝酸浓度为 0.10 mol/L 时, 回收率接近 100%, 因此选择最有效的洗脱酸度为 0.10 mol/L 硝酸。

Tab 5. Enriching from solution with various concentration

$[Pd]/\mu g\ ml^{-1}$	6	12	18	24	30	60
Recovery/%	99.8	99.4	98.2	98.5	98.1	97.4

2.2.3 饱和吸附容量 PVAAO-AA 螯合纤维对 $Cu(II)$ 离子的饱和吸附容量为 49.5 mg/g 干纤维, 对 $Pd(II)$ 离子的饱和吸附容量为 383.3 mg/g 干纤维。

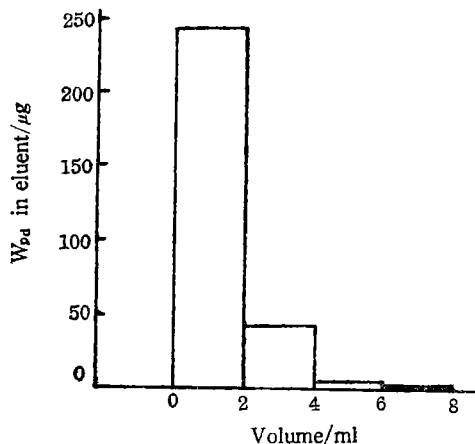
2.2.4 选择性 在温度为 25℃, pH=3 时测定了钯与一些常见金属的分离因数。结果如下: $\alpha_{Pd/Mn}: 743$; $\alpha_{Pd/Cr}: 162$; $\alpha_{Pd/Fe}: 62$; $\alpha_{Pd/Pb}: 135$; $\alpha_{Pd/Ni}: \infty$; $\alpha_{Pd/Sn}: 98$ 。上述结果表明 PVAAO-AA 螯合纤维对钯具有很高的选择性。

2.2.5 不同浓度的含钯溶液钯的富集 按前述的实验方法, 不同浓度的含钯溶液钯的富集结果列于表 5, 表 5 说明 PVAAO-AA 螯合纤维可富集不同浓度的含钯溶液中的钯。

2.2.6 洗脱 将定量的钯(300 μg) 吸附于纤维上, 分次用 5% 硫脲+0.10 mol/L 硝酸溶液进行洗脱, 分析计算洗脱液中钯的重量, 绘成洗脱曲线如图 4 所示。

由图 4 可知, 仅用 2 份(每份 2 ml)洗脱液, 已基本上将吸附的钯全部洗脱。根据实际情况, 在实验中本文用 5% 硫脲+0.10 mol/L 硝酸的溶液 10 ml 洗脱。

2.2.7 纤维的再生 将吸附了钯的纤维用 5% 硫脲+0.10 mol/L 硝酸溶液洗脱掉钯后, 用去离子

Fig 4. Elution curve of $Pd(II)$ ions

水将纤维洗至中性,纤维即可再生,可用于下次分离、富集。实验表明,PVAAO-AA螯合纤维可以反复使用4次。

参 考 文 献

- 1 Omichi H, Katakai A, Sugo T et al. Sep. Sci. Technol., 1985, 20: 163
- 2 Zgibneva Zh A et al. Uzb. khim. Zh., 1981, 3: 55
- 3 Morooka S, Kato T, Inada M et al. Ind. Eng. Chem. Res., 1991, 30: 190
- 4 Satio K et al. AIChE J., 1988, 34: 411
- 5 苏致兴等. 合成纤维工业, 1984, 6: 22
- 6 姚占海, 饶蕾, 徐俊. 功能高分子学报, 1995, 8(1): 79
- 7 Rao L, Xu J, Xu J et al. J. Appl. Polym. Sci., 1994, 53: 325
- 8 Okamoto J, Sugo T, Katakai A et al. J. Appl. Polym. Sci., 1985, 30: 2967

SYNTHESIS OF POLYVINYL ALCOHOL AMIDOXIME CHELATE FIBER CONTAINING CARBOXYL GROUPS AND ITS ADSORPTION FOR PALLADIUM

Yao Zhanhai Rao Lei Yang Huili Xu Jun

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences,
Changchun 130022)

ABSTRACT Polyvinyl alcohol amidoxime chelate fiber containing groups (PV-AAO-AA) was synthesized by preirradiation graft copolymerization and amidoximation. The irradiation dose and ratio of monomer (acrylonitrile and acrylic acid), influence the percentage of grafting, content of amidoxime group in the grafted product and its adsorption capacity. The behaviour of palladium (II) ion adsorption was systematically studied in this paper.

KEYWORDS Amidoxime chelate fiber, Carboxyl, γ -Irradiation, Graft, Palladium, Adsorption