

· 研究论文 ·

聚乙烯醇胺脒螯合纤维的辐射合成 及对金属离子的螯合性能^[20]

姚占海 饶 蕾 徐 俊

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要 利用⁶⁰Co γ 射线预辐照接枝和胺脒化反应合成了聚乙烯醇胺脒(PVAAO)螯合纤维,研究了它对4种金属离子的螯合性能。结果表明,预辐照剂量对接枝率、胺脒基团含量和吸附容量均有影响。在pH=5时,该纤维对Cu(Ⅱ)离子的吸附容量达1.05 mmol/g干纤维。

关键词 胺脒螯合纤维, γ 辐照, 接枝, 金属离子, 吸附

螯合纤维是近年发展起来的一种新型离子吸附纤维。这类纤维已成功地应用于从水溶液中回收、浓缩、富集和分离金属离子。因此在金属资源保护、工业废水处理、环境保护和海洋资源的利用等方面都有着广泛的应用价值^[1-4]。目前,含脒类螯合纤维的研究颇为活跃,国内外都有报道^[5-9]。螯合纤维吸附金属离子具有吸附速度快、选择性高、易洗脱、容易再生等优点。本工作以聚乙烯醇(PVA)为骨架,经过预辐照接枝丙烯腈(AN)和胺脒化反应,合成了PVAAO螯合纤维。并对该纤维及吸附Cu(Ⅱ)、Au(Ⅲ)、Pd(Ⅱ)和Hg(Ⅱ)4种金属离子的性能以及对Cu(Ⅱ)离子吸附的反应动力学进行了研究。

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;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。其余试剂均为分析纯。

⁶⁰Co γ 辐射源:5.55×10¹⁵ Bq钴源,加拿大进口,剂量率用硫酸亚铁剂量计测定;凯氏定氮仪;辐照管;P-E 403型火焰原子吸收分光光度计;JEOL-FE³AX顺磁共振波谱仪。

1.2 实验方法

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,在空气中经 γ 辐照,预辐照剂量为200 kGy。将辐照后的纤维投入500 ml四口瓶中,与接枝液(AN/H₂O)在80℃下反应4h,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℃下反应3h,反应结束后,取出纤维,水洗,烘干,得到PVAAO螯合纤维。

1.2.2 吸附平衡实验 实验在分液漏斗中进行,用移液管取已知量的被测金属离子,控制

[20] 吉林省青年科学基金资助项目

收稿日期:初稿1996-03-25,修回1996-08-01

成为 PVAAO 螯合纤维。从合成 PVAAO 螯合纤维每步反应产物的红外光谱可以看出官能团的变化非常明显(见图 1)。b 谱与 a 谱相比较,在 2242cm^{-1} 处多了一个 $\text{-C}\equiv\text{N}$ 的伸缩振动峰,说明 AN 接枝到 PVA 纤维上了。接枝纤维胺基化后, $\text{-C}\equiv\text{N}$ 峰消失,在 1658cm^{-1} 处产生了一个很强的 $\text{-C}=\text{N}$ 的伸缩振动峰,表明 $\text{-C}\equiv\text{N}$ 键反应生成产物中含有 $\text{-C}=\text{N}$ 。此外,在 $3000\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 间的 -O-H 和 -N-H 谱带变宽,且在 $1360\sim 1030\text{cm}^{-1}$ 处的 -C-N 峰的变化显著,这些结果都与

$$\left(\text{-C} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{NOH} \end{array} \right)$$

所合成的为 PVAAO 螯合纤维。预辐照剂量对接枝率、胺基团含量和吸附容量的影响见表 1。

2.2 吸附性能

2.2.1 pH 值对吸附容量的影响 将等量的纤维分别放入 pH 值不同的金属离子溶液中, pH 值对吸附 Cu(II) 、 Au(III) 、 Hg(II) 和 Pd(II) 离子的吸附容量的影响见表 2。

Tab.2 Effect of pH value on adsorption capacity

	pH value					
	1	2	3	4	5	6
Q1/mmol $\text{Cu}^{2+}\text{g}^{-1}$ fiber	0.12	0.21	0.51	0.86	1.05	1.04
Q2/mmol $\text{Au}^{3+}\text{g}^{-1}$ fiber	0.61	0.71	0.68	0.63	0.61	0.31
Q3/mmol $\text{Hg}^{2+}\text{g}^{-1}$ fiber	0.08	0.11	0.14	0.16	0.15	0.09
Q4/mmol $\text{Pd}^{2+}\text{g}^{-1}$ fiber	1.21	3.76	4.26	4.02	3.62	1.91

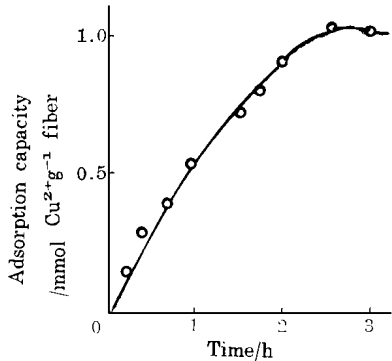


Fig.2 Effect of absorption time on adsorption

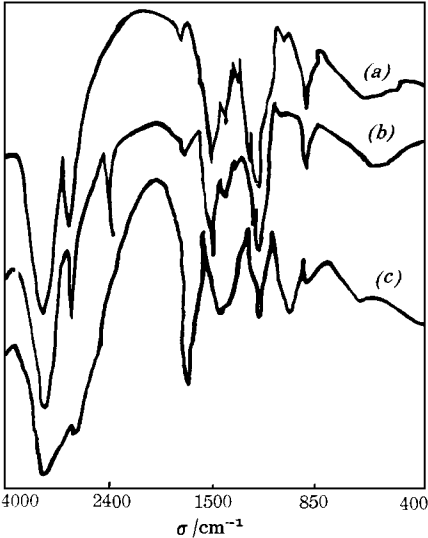


Fig.1 IR spectra of PVA (a), PVA-g-AN (b) and PVAAO (c) fiber

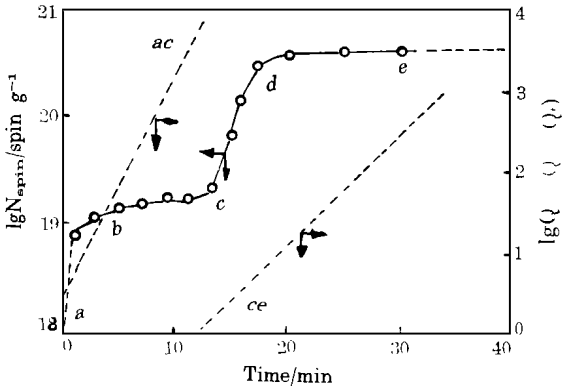


Fig.3 Adsorption dynamics curve of the PVAAO fiber with adsorbed copper (II) ions

2.2.2 吸附速率 PVAAO 螯合纤维的亲水性极好, 吸附速度快, 在静态吸附时, 对 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子的吸附在 2.5h 达到饱和(见图 2)。在连续搅拌条件下, 用 ESR 方法测得 PVAAO 螯合纤维对 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子的吸附(PVAAO-Cu)在 17min 达到饱和(见图 3)。在振荡条件下, 对 $\text{Pd}(\text{II})$ 和 $\text{Hg}(\text{II})$ 离子的吸附分别在 20min 和 10min 内完成。

2.2.3 吸附反应动力学 根据 ESR 同相、反相调制定量法, 如果 I_A 和 I_B 分别是样品(PVAAO-Cu)和标样($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)的积分强度, 则有

$$I_1 = I_A + I_B \quad (1)$$

$$I_2 = I_A - I_B \quad (2)$$

设 N_A 和 N_B 分别为样品和标样的自旋浓度, 当 $I_A < I_B$ 时,

$$N_B = \frac{I_1 + I_2}{I_1 - I_2} N_A \quad (3)$$

当 $I_A > I_B$ 时,

$$N_B = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} N_A \quad (4)$$

因此, 只要测出正相、反相调制谱的积分面积 I_1 和 I_2 , 再测出标样的自旋浓度, 就可以求得样品的自旋浓度。图 3 是 PVAAO 螯合纤维在浓度为 0.015mol/L 硫酸铜水溶液中的吸附反应动力学曲线。 N_{spin} 是样品的自旋浓度, Q_∞ 是饱和吸附容量, Q_t 是 t 时样品的吸附容量。由图 3 可知, 曲线上有两个突跃点, 在吸附反应初期(a~b 段, 0~5min), 吸附反应速度很快, 然后曲线趋于平缓(b~c 段, 5~13min), 吸附速率趋近于零。接着曲线急剧上升(c~d 段, 13~17min), 表明吸附速率很快, 吸附容量迅速增加, 于 17min 时吸附容量达到饱和值, 吸附速率趋近于零。这表明 PVAAO 螯合纤维对 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子的吸附速度很快, 一经接触, 纤维接枝链表面的螯合基团即与 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子发生反应, 而后, 由于 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子向内部活性点处的扩散有一个时间过程, 使纤维的吸附速度减缓。当 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子充分扩散时, 吸附速度依然很快, 在短时间内吸附容量达到饱和值, $\text{Cu}(\text{II})$ 离子与螯合基团完全反应。利用电子计算机对吸附动力学曲线中的 a~b 段和 c~d 段的数据进行最小二乘法拟合(见图 3 中直线), 得到两个吸附速率方程

$$\lg\left(\frac{Q_\infty}{Q_\infty - Q_t}\right) - 0.435 = K_1 t \quad (5)$$

$$\lg\left(\frac{Q_\infty}{Q_\infty - Q_t}\right) + 1.609 = K_2 t \quad (6)$$

其中速率常数 K_1 与 K_2 分别为 0.270 min^{-1} 和 0.132 min^{-1} 。这进一步说明,在这两段时间里,吸附反应速度相当快。

2.2.4 吸附等温线 图4是PVAAO螯合纤维对 Cu(II) 离子的吸附等温线。图中 Q 是纤维的吸附容量 (mmol/g), C 是硫酸铜溶液的平衡浓度 (mmol/L)。根据 Freundlich 经验等温方程 $Q = KC^{1/n}$, 可以求出纤维吸附 Cu(II) 离子过程中的 $n = 2.62$ 。北川浩^[10]等指出, n 是反映吸附反应难易程度的常数, 当 $2 \leq n \leq 10$ 时, 吸附反应容易进行。因此PVAAO螯合纤维吸附 Cu(II) 离子的反应容易进行。

2.2.5 纤维的再生 将吸附了金属离子的纤维用洗脱液洗脱, 然后再用蒸馏水洗至中性, 纤维即可再生。纤维经4次反复吸附—洗脱, 对4种金属离子的吸附容量基本不变。

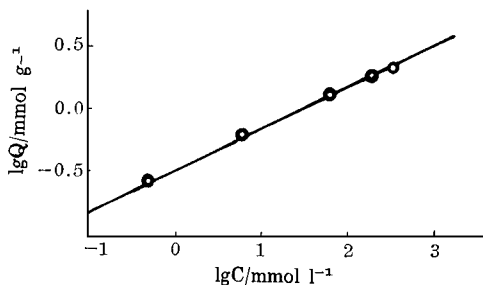


Fig.4 } Adsorption isotherm of the adsorption of copper (II) ions on PVAAO fiber

3 结 论

利用⁶⁰Co γ 预辐照合成PVAAO螯合纤维。该纤维对 Au(III) 、 Pd(II) 、 Hg(II) 和 Cu(II) 离子的饱和吸附容量分别为 0.71 mmol/g 、 4.26 mmol/g 、 0.16 mmol/g 和 1.05 mmol/g , 金属离子溶液的 pH 值影响吸附容量。对PVAAO螯合纤维吸附 Cu(II) 离子的吸附反应动力学进行了较细致的分析, 找出了影响吸附速度的结构因素。该纤维具有吸附速度快、富集能力强和再生容易的特点。

参 考 文 献

- 1 Omichi H, Katakai A, Sugo T *et al.* Sep Sci Technol, 1986, 21:299
- 2 Hayakawa K, Yamakita H. J Appl Polym Sci, 1977, 21(3):665
- 3 Zgibneva Zh A *et al.* Uzb Khim Zh, 1981, 3:55
- 4 Morooka S, Kato T, Inada M *et al.* Ind Eng Chem Res, 1991, 30:190
- 5 姚占海, 饶 蕾, 徐 俊. 高分子材料科学与工程, 1995, 11(2):23
- 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
- 9 石洪皋, 饶 蕾, 徐 俊. 功能高分子学报, 1991, 5(1):42
- 10 北川浩, 铃木谦一郎著, 鹿政理译. 吸附的基础与设计, 北京: 化学工业出版社, 1983:33

SYNTHESIS OF POLYVINYL ALCOHOL AMIDOXIME CHELATE FIBER AND ITS CHELATING PROPERTIES FOR METAL IONS

Yao Zhanhai Rao Lei Xu Jun

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

ABSTRACT Polyvinyl alcohol amidoxime chelate fiber (PVAAO) was synthesized by preirradiation graft copolymerization and amidoximation. The chelating properties for Cu (II), Pd (II), Au (III) and Hg (II) ions have been studied. The experimental results showed that the irradiation dose influences the percentage of grafting, content of amidoxime group in the grafted product and its adsorption capacity. The adsorption capacity for metal ion Cu (II) is 1.05 mmol/g dry fiber.

KEYWORDS Amidoxime chelate fiber, γ -Irradiation, Graft, Metal ions, Adsorption