

亚胺基二乙酸树脂对 $\text{Ag}(\quad)$ 的吸附性能及其原理

莫建军¹ 施林妹² 舒增年¹ 熊春华³

(1. 丽水学院化学系 浙江 丽水 323000; 2. 丽水职业技术学院 浙江 丽水 323002;
3. 浙江工商大学食品生物与环境工程学院 浙江 杭州 310035)

摘 要: 研究了亚胺基二乙酸树脂(D401)对 $\text{Ag}(\quad)$ 的吸附行为,考察了介质 pH、温度和吸附时间等因素对吸附过程的影响。结果表明,在 HAc-NaAc 体系中,pH 为 5.6 是最佳的吸附条件之一;在温度为 298 K 时,静态饱和吸附容量为 296 mg/g 树脂,表观吸附速率常数(k_{298})为 $1.046 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$;表观吸附活化能(E)为 27.87 kJ/mol。等温吸附服从 Freundlich 经验式,树脂功能基与 $\text{Ag}(\quad)$ 的配位摩尔比约为 1:1。用红外光谱等表征方法探讨了吸附的作用原理并对负载树脂解吸进行了研究。

关键词: 亚胺基二乙酸树脂(D401); 银; 吸附

中图分类号: O614.611

高分子螯合树脂是由母体和螯合功能基以化学键相结合的化合物。这类螯合树脂中的功能基包含具有未成键孤对电子的原子(如 O、N、S、P 和 As 等),这些原子能以一对孤电子与金属离子形成配位键,从而构成与小分子螯合物相似的稳定结构。对于金属离子的富集,高分子螯合树脂的富集能力大,操作简便,解吸效果好,高分子材料还可以重复使用,所以也降低了成本。近年来,在贵金属回收及环境保护等领域,新型高分子螯合树脂的研究开发非常活跃^[1-9]。银在感光材料、装饰材料、电接触材料、合金、催化剂、医药和抗菌等行业中的应用极为广泛,但有关高分子螯合树脂对银吸附方面的理论研究不多。本文探讨了螯合树脂亚胺基二乙酸树脂(D401)对金属银的吸附行为及其机理,取得了比较好的效果。为该树脂回收金属银和环境保护等方面提供了参考。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

试剂 亚胺基二乙酸树脂(H型),华东理工大学; AgNO_3 ,分析纯,上海试剂一厂;缓冲液 pH =

3.16~5.6,用分析纯 HAc 和 NaAc 配制。

仪器 Sollar M6 型原子吸收光谱仪(美国热电公司,波长 328.1 nm,通带 0.5,灯电流 4 mA,燃气流量 1.2 L/min,空气流量 4.0 L/min,燃烧器高度 7.0 mm);SHE-B 水浴恒温振荡器,上海跃进医疗器械厂;HHS 型电热恒温水浴锅,上海博迅实业有限公司医疗设备厂;Sartorius PB-20 型酸度计,德国赛多利斯股份公司;Avatar 330 型红外光谱仪,美国尼高力公司;EA1110 型元素分析仪。

1.2 实验方法

1.2.1 吸附平衡实验 称取一定量经过预处理的树脂于碘量瓶中,加入一定体积的缓冲液(pH 值为 5.6)。浸泡 24 h,然后加入一定量的银标准溶液,恒温振摇,至 Ag^+ 的浓度恒定时为止。分析水相中 Ag^+ 的平衡浓度。按下式计算分配比(D), $D = Q_R / c_e$

$$Q_R = (c_0 - c_e) V_1 / m_R$$

式中: c_0 和 c_e 别为水相中 Ag^+ 的起始和平衡浓度,mg/mL; Q_R 为平衡态树脂的吸附量,mg/g; m_R 为树脂质量,g; V_1 是液相水的体积,L。

1.2.2 分析方法 吸取一定体积含 Ag^+ 的待测溶液,加入 100 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,然后用火焰原子吸收法测定银的吸光度^[10],从而求得分配比。

1.2.3 解吸试验 称取一定量的树脂,加入 pH = 5.6 的缓冲液和一定量的 Ag^+ 标准溶液,平衡后测量水相中 Ag^+ 的浓度 求得树脂对 Ag^+ 的吸附量。

收稿日期: 2005-09-21

基金项目: 浙江省高校中青年学科带头人基金、浙江省测试基金(04094);浙江省教育科研项目(20031146);丽水市科研计划项目(200420)

第一作者: 男,1965 年生,高级实验师

E-mail: mjj127@126.com

去除水相,用缓冲液洗涤树脂 3 次。然后加入解吸剂,振荡使 Ag^+ 的浓度达到平衡值。测水相中 Ag^+ 的含量,计算解吸率。

2 结果与讨论

2.1 介质的 pH 值对分配比的影响

称取 15 mg 树脂(共 6 份),在 $T = 298 \text{ K}$ 和 $c_0 = 333 \text{ mg/L}$ 的条件下,考察介质的不同 pH 值(在 3.2 ~ 5.6)对分配比的影响,结果如图 1 所示。由图 1 可知,银的分配比随 pH 值的增大而增大,当 $\text{pH} = 5.6$ 时分配比最大。 pH 值大于 6.20 时,体系发生

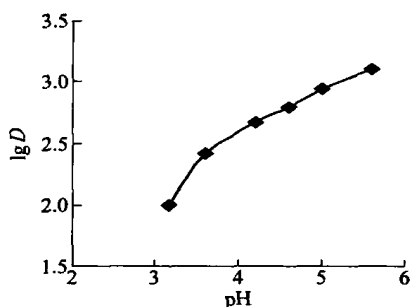


图 1 pH 对分配比的影响

Fig. 1 Influence of pH on distribution ratio

水解反应,故以下实验均在 pH 值为 5.6 的条件下进行。

2.2 吸附速率及表观活化能的测定

称取 30 mg 树脂,加入 50 mL Ag^+ 溶液中($c_0 = 240 \text{ mg/L}$),在 $T = 298 \text{ K}$ 和 $\text{pH} = 5.6$ 的条件下进行吸附试验。每隔一定时间取 0.5 mL 清液,测定溶液中银的含量,直至银的含量达到平衡值。测定数据,经体积校正后计算 Q_t ,绘制 Q_t 与时间 t 的曲线,如图 2 所示。

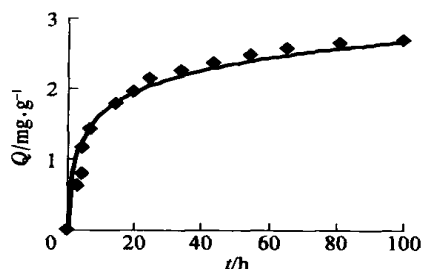


图 2 吸附速率曲线

Fig. 2 Sorption rate curve

将实验数据用 $4/\ln(1-F) = k_t^{[11]}$ 处理,式中 $F = Q_t/Q_\infty$,其中 t 为吸附时间, Q_t 和 Q_∞ 分别为吸附时间为 t 时和直到平衡时树脂的吸附量, k 为吸附速率常数。以 $\ln(1-F)$ 对 t 作图得一直线(图

3,温度为 298 K)。结果表明,吸附开始阶段为一直线,在该条件下,吸附动力学行为符合该方程。该直线的斜率为 D401 树脂吸附银的表观吸附速率常数,即 $k_{298} = 1.046 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 。

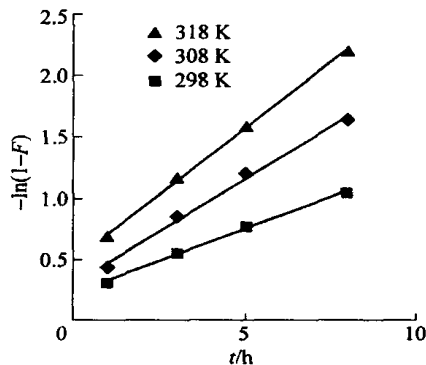


图 3 速率常数的测定

Fig. 3 Determination of rate constant

从 Boyd^[12]液膜扩散方程可知, $-\ln(1-F)$ 与 t 成线性关系,说明液膜扩散为吸附过程的主控步骤。改变温度,其他条件与上述相同,可分别得到 308 K 和 318 K 时的 $-\ln(1-F) \sim t$ 线性关系图(见图 3),从而求得 $k_{308} (1.717 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1})$ 和 $k_{318} (2.161 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1})$ 。

根据 Arrhenius 公式, $\lg k = -E_a/2.303 RT + \lg A$,以 $\lg k^{-1}/T$ 做图,得到如图 4 中所示的直线。根据直线斜率得表观吸附活化能 $E_a = 27.87 \text{ kJ/mol}$ 。

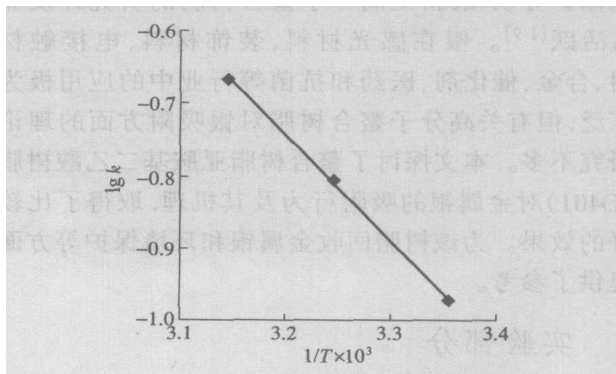


图 4 活化能的测定

Fig. 4 Determination of activation energy

2.3 等温吸附曲线

称取 15.0、20.0、25.0 和 30.0 mg 树脂,加入碘量瓶中。碘量瓶中有 30 mL 含 Ag^+ 的水溶液($c_0 = 267 \text{ mg/L}$)。在 $T = 298 \text{ K}$ 和 $\text{pH} = 5.6$ 的条件下,振荡,至 Ag^+ 的含量达到平衡值为止。测定 Ag^+ 的平衡浓度 $c_e (\text{mg/L})$,换算成相应的吸附量 Q 。按 Freundlich 等温吸附式($\lg Q = 1/n \lg c_e + \lg K$,式中

K 和 $1/n$ 为 Freundlich 常数), 以 $\lg Q$ 对 $\lg c_e$ 作图, 为一直线 (见图 5)。由直线截距得 $\lg K = 2.71$, 则 $K = 513$, 由直线斜率得 $1/n = 0.45$, 则 $n = 2.22$ 。 n 在 2~10 之间, 表明树脂吸附 Ag^+ 的反应是容易进行的^[13]。

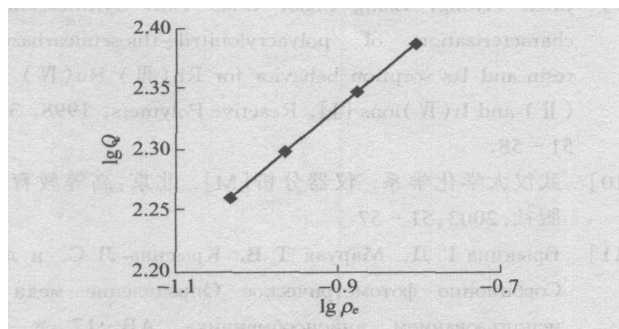


图 5 Freundlich 曲线

Fig. 5 Freundlich isotherm curve

2.4 树脂功能基与 Ag^+ 的配位摩尔比及其吸附作用原理

2.4.1 等摩尔系列法 称取 7 份不同量的树脂, 分别加入 Ag^+ 含量不同的溶液中。维持树脂与液相中银离子的总物质的量为 $145.0 \mu\text{mol}$, 改变两者物质的量之比, 用吸附量与对应的 $n(\text{Ag}^+)/ (n(\text{Ag}^+) + n_R)$ 作图, 式中 n_R 为树脂的物质的量, 得到如图 6 所示的曲线。两直线延长线的交点对应的横坐标, 即为最大吸附量时树脂的摩尔分数, 此处为 0.53。结果表明, 吸附反应中树脂功能基团与 Ag^+ 的摩尔比约为 1:1。

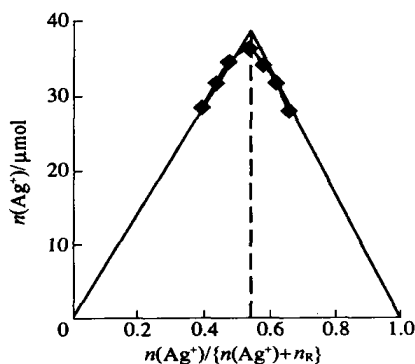


图 6 等摩尔系列法

Fig. 6 Equimolar series method

2.4.2 饱和容量法 称取 30 mg 树脂, 加入 50 mL 含 Ag^+ ($c_0 = 400 \text{ mg/L}$) 的水溶液中。在 $T = 298 \text{ K}$ 和 $\text{pH} = 5.6$ 的条件下, 振荡至 Ag^+ 的含量达到平衡时为止。测得树脂对 Ag^+ 的静态饱和吸附容量为 296 mg/g , 即为 2.74 mmol/g , 而树脂功能基团

的含量为 3.33 mmol/g 。说明树脂功能基与 Ag^+ 的摩尔比为 0.82:1, 接近于 1:1。

2.4.3 红外光谱分析 为了进一步探讨吸附作用的原理, 本文进行了该树脂吸附 Ag^+ 前后的红外光谱测定。结果表明, 树脂中 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰 ($\nu = 1727 \text{ cm}^{-1}$) 在该树脂吸附 Ag^+ 后消失, 出现了羧酸根的反对称及对称伸缩振动吸收峰 ($\nu_{\text{as}} = 1628$ 和 1395 cm^{-1}), 且 $\nu = 233 \text{ cm}^{-1}$ 。说明该树脂功能基中 $-\text{COOH}$ 上的 H 与 Ag^+ 发生了离子交换, 同时 $\text{C}=\text{O}$ 中的氧原子与 Ag^+ 发生配位。其 ν 大于一般双齿配体的 ν , 说明配体中羧酸根可能以单齿配位^[14]形成了配位化合物。

2.5 树脂的解吸及解吸速率的测定

解吸方法与同 1.2.3 中的相同。对吸附等量 Ag^+ 的亚胺基二乙酸树脂, 分别用 1%、5% 和 10% 的硫脲溶液 (1 mol/L HCl , 50 mL) 做解吸剂。 Ag^+ 的含量达到平衡后测水相中 Ag^+ 的含量。结果表明, 解吸率都能达到 100%。说明这几种浓度的溶液都可以作为回收银的解吸剂, 考虑浓度等因素, 选择含 1% 硫脲 (1 mol/L HCl) 的水溶液为解吸剂。

为了考察含 1% 硫脲 (1 mol/L HCl) 的水溶液作为解吸剂的实用性, 测定了其解吸的速率。如图 7 所示, 解吸率为 50% 时所需时间 ($t_{1/2}$) 为 38 min, 10 h 后基本解吸完毕。从动力学角度看, 该溶液可以作为实用解吸剂。

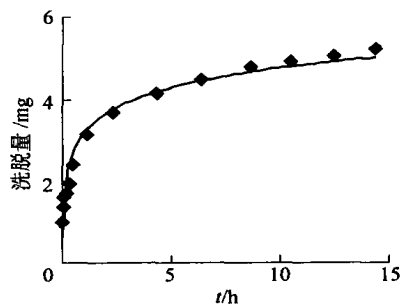


图 7 洗脱速率曲线

Fig. 7 The elution rate curve

3 结 论

(1) 在 HAc-NaAc 体系中, $\text{pH} = 5.6$ 时分配比最大。在 $T = 298 \text{ K}$ 时, 该树脂的静态饱和吸附容量为 296 mg/g 。用含 1%、5% 和 10% 硫脲 (1 mol/L HCl) 的水溶液做解吸剂, 解吸率都达到了 100%。

(2) 树脂吸附 Ag^+ 的过程符合 Freundlich 经验式 $\nu = 2.22$, 说明吸附反应容易进行。在 $T = 298$

K 时,表观速率常数 $k_{298} = 1.046 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 。

(3) 用等摩尔系列法和饱和容量法测得树脂功能基与 Ag^+ 的摩尔比约为 1:1。

参 考 文 献

- [1] Chen Yiyong, Yuan Xingzhong. Synthesis and properties of 1-(2-aminoethyl) piperazine resin used in the sorption of the platinum group and gold ions [J]. *Reactive Polymer*, 1994, 23: 165.
- [2] Xiong Chunhua, Shen Qiuxian. Adsorption of $\text{Er}(\text{ })$ and its mechanism on diglycolamidic acid resin [J]. *Journal of Rare Earths*, 2002, 20(5): 492 - 496.
- [3] Xiong Chunhua, Lu Biwen, Wang Yongjiang. Sorption behavior and mechanism of indium () onto amino methylene phosphonic acid resin [J]. *Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science)*, 2002, 17(2): 47 - 50.
- [4] 沈秋仙,莫建军,熊春华. 亚胺基二乙酸树脂对镧 () 的吸附性能及其机理 [J]. *中国稀土学报*, 2003, 21(4): 421 - 424.
- [5] 熊春华,吴香梅. 大孔磷酸树脂对镉 () 的吸附性能及其机理 [J]. *环境科学学报*, 2000, 20(5): 627 - 630.
- [6] 莫建军,熊春华,王永江. 氨基磷酸树脂吸附锌的研究 [J]. *有色金属*, 2002, 54(1): 27 - 29.
- [7] Chen Yiyong, Cai Guoping, Wang Naidong. Synthesis of N-methyl-2-thioimidazole resin and its complex behavior for noble metal ions [J]. *Macromol Sci-chem*, 1990, A27 (9-11): 1321.
- [8] 王永江,熊春华,张启伟,等. 基磷酸树脂对铅 () 的吸附性能及其机理 [J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(4): 832 - 835.
- [9] Chen Yiyong, Liang Chao, Chao Yan. Synthesis and characterization of polyacrylonitrile-thiosemicarbazide resin and Its sorption behavior for $\text{Rh}(\text{ })$ $\text{Ru}(\text{ })$ $\text{Pd}(\text{ })$ and $\text{Ir}(\text{ })$ ions [J]. *Reactive Polymers*, 1998, 36: 51 - 58.
- [10] 武汉大学化学系. 仪器分析 [M]. 北京:高等教育出版社, 2003: 51 - 57.
- [11] , , , .
—17 × 8,
1-(1-)-2- -3,
6- [J]. , 1980, 35(12):
2294 - 2299.
- [12] Boyd G E, Adamson A W, Myers L S. The exchange adsorption of ions from aqueous solution by organic zeolites : kinetics [J]. *J Am Chem Soc*, 1947, 69: 2836.
- [13] 北川浩,铃木廉一郎. 吸附的基础与设计 [M]. 鹿政理,译. 北京:化学工业出版社,1983,83.
- [14] 中本一雄,著. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱 [M]. 黄德如,汪仁庆,译. 北京:化学工业出版社, 1986,237.

Sorption behavior of $\text{Ag}(\text{ })$ on diglycolamidic acid resin

MO Jian-jun¹ SHI Lin-mei² SHU Zeng-nian¹ XIONG Chun-hua³

(1. Department of Chemistry, Lishui College, Lishui 323000, China; 2. Lishui Technology College, Lishui 323000, China; 3. College of Food Science, Biotechnology and Environmental Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310035, China)

Abstract: The adsorption behavior of $\text{Ag}(\text{ })$ on diglycolamidic acid resin (D401) has been investigated. The effects of pH, temperature and retention time on the adsorption process were also examined. D401 has a good adsorptivity for $\text{Ag}(\text{ })$ in an HAc-NaAc medium at pH 5.6. The static saturated adsorption capacity is 296 mg/g resin at 298 K. The apparent adsorption rate constant is $k_{298} = 1.064 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ and the apparent sorption activation energy of D401 for $\text{Ag}(\text{ })$ is 27.87 kJ/mol. The adsorption behavior of $\text{Ag}(\text{ })$ on D401 obeys the Freundlich isotherm and the coordination ratio of the functional groups of D401 and $\text{Ag}(\text{ })$ is 1:1. The desorption process of $\text{Ag}(\text{ })$ from the impregnated resin has also been studied.

Key words: diglycolamidic acid resin; silver; adsorption