

文章编号: 1004 - 0609(2006)05 - 0924 - 05

亚胺基二乙酸树脂对镉的吸附性能及其机理^①

莫建军¹, 熊春华²

(1. 丽水学院 化学系, 丽水 323000;
2. 浙江工商大学 化学系, 杭州 310035)

摘 要: 研究了用亚胺基二乙酸树脂(D401)吸附镉离子的过程。结果表明, 在 pH = 5.73 时树脂对镉的吸附效果最佳, 测得树脂的静态饱和和吸附容量为 363 mg · g⁻¹; 用 0.5 mol/L HCl 作解吸剂, 解吸率为 100%, 表观吸附速率常数 $k_{298} = 2.05 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, 表观吸附活化能 $E_a = 18.0 \text{ kJ/mol}$, 等温吸附服从 Freundlich 经验式; 吸附热力学参数 $\Delta H = 3.08 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S = 35.9 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$, $\Delta G = -7.62 \text{ kJ/mol}$, 树脂功能基与镉离子的配位摩尔比为 1:1。用化学和红外光谱等方法讨论了吸附机理。

关键词: 亚胺基二乙酸树脂; 镉; 动力学; 热力学; 吸附; 机理

中图分类号: O 614.33

文献标识码: A

Sorption behavior and mechanism of iminodiacetic acid resin for cadmium

MO Jian-jun¹, XIONG Chun-hua²

(1. Department of Chemistry, Lishui University, Lishui 323000, China;
2. Department of Chemistry, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310035, China)

Abstract: The sorption of Cd(II) with iminodiacetic acid resin (D401) was investigated. The results show that D401 has a good sorption ability for Cd(II) in the HAc-NaAc medium at pH = 5.73. The statically saturated sorption capacity of resin is 363 mg/g and 0.5 mol/L HCl can be used as an eluant; the elution percentage is 100%, the sorption rate constant is $k_{298} = 2.05 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, and the apparent sorption activation energy of D401 for Cd(II) is 18.0 kJ/mol. The sorption behavior of D401 for Cd(II) obeys the Freundlich isotherm. The sorption thermodynamic parameters of D401 for Cd(II) are: enthalpy change $\Delta H = 3.08 \text{ kJ/mol}$, free energy change $\Delta G = -7.62 \text{ kJ/mol}$, entropy change $\Delta S = 35.9 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$, respectively. The coordination molar ratio of the functional group of D401 to Cd(II) is 1:1. The sorption mechanism of D401 for Cd(II) was confirmed by chemical analysis and IR spectrometry.

Key words: iminodiacetic acid resin; cadmium; kinetics; thermodynamics; sorption; mechanism

镉的用途相当广泛, 涉及电镀、油漆、电器制造及航空和材料等领域, 但镉离子是一种剧毒的重金属毒物, 是引起环境污染的重要元素, 它不仅直接影响动植物的生长发育, 而且能在其体内富集并通过食物链最终危害人类健康。高分子配位体保留了低分子配位体的各种优良性能, 而且由于高分子

效应还可增添新的功能, 例如分离方便, 可重复使用等, 这就大大降低使用成本, 体现了绿色化学的优势, 因此是高分子配位化学发展的一个重要趋向^[1~11]。有关研究者曾对镉的吸附进行研究^[12~14], 但所采用的吸附材料均存在吸附容量较低之不足。新颖高分子配位体亚胺基二乙酸树脂(D401)其功

① 基金项目: 浙江省高校中青年学科带头人基金资助项目; 浙江省测试基金资助项目(04094); 丽水市科研计划资助项目(200420)

收稿日期: 2005-03-22; 修订日期: 2006-02-16

通讯作者: 熊春华, 教授; 电话: 0571-88932083; E-mail: xiongch@163.com

能基为 $-N(CH_2COOH)_2$, 由于功能基上同时含有 N 和 O 等配位原子, 它能与金属镉离子形成稳定的螯合物。本文作者详细地研究了亚胺基二乙酸树脂对镉(II)的吸附行为及其机理。实验发现, 树脂功能基中 $-COOH$ 上的 H 与 Cd^{2+} 发生离子交换, 同时 $C=O$ 中的氧原子与 Cd^{2+} 发生配位, 形成了配位化合物, 且 D401 对镉(II)有高的吸附容量 (363 mg/g 树脂) 和易再生等特点, 为亚胺基二乙酸树脂在湿法冶金和环境保护等方面的应用提供了理论依据。

1 实验

1.1 主要试剂和仪器

试剂: 亚胺基二乙酸树脂(H型, 实验前按常规方法活化, 华东理工大学提供); 镉离子标准液由分析纯 $Cd(NO_3)_2$ 配制; $pH = 2.63 \sim 6.20$ 缓冲液由分析纯 HAc 、 $NaAc$ 配制; 其它试剂均为分析纯。

仪器: HZ9212S 型数显水浴恒温振荡器 (± 0.1 °C); 723 型分光光度计; SartoriusPB-20 型酸度计; Perkin-Elmer 683 型红外光谱仪; EA 1110 型元素分析仪。

1.2 吸附和分析方法

1) 吸附平衡实验

称取一定量的亚胺基二乙酸树脂, 加入一定体积的缓冲溶液, 浸泡 24 h 后加入一定量的 Cd^{2+} 标准液, 在 HZ9212S 型数显水浴恒温振荡器中恒温振荡至平衡, 分析水相中 Cd^{2+} 的平衡浓度, 用下式计算分配比 (D) 及吸附率 (E)。

$$Q_R = (R_0 - R_e) V / W$$

$$D = Q_R / R_e$$

$$E = (R_0 - R_e) / R_0 \times 100\%$$

式中 Q_R 为树脂的吸附量, $mg \cdot g^{-1}$; R_0 和 R_e 分别为水相中 Cd^{2+} 的起始浓度和平衡浓度, $mg \cdot mL^{-1}$; W 为树脂质量, g ; V 为液相体积, mL 。

2) 分析方法

Cd^{2+} 的分析用 0.2% PAR 溶液显色和 $pH = 9.0$ 的硼砂- HNO_3 作缓冲液, 在波长 500 nm 处, 试剂空白作参比, 测定吸光度, 从而求得分配比。

3) 解吸实验

称取一定量树脂, 加入一定体积 $pH = 5.73$ 的 $HAc-NaAc$ 缓冲液和一定量的 Cd^{2+} 标准液, 平衡后测定水相浓度, 求得树脂对 Cd^{2+} 的吸附量。分出剩

余水相, 然后用缓冲液洗涤树脂 3 次, 再加入解吸剂, 振荡平衡后测得水相 Cd^{2+} 的含量, 求得解吸率。

2 结果与讨论

2.1 介质 pH 对分配比的影响

准确称取 15.0 mg 树脂 6 份, 在 $T = 298$ K、 $pH = 2.63 \sim 6.20$ 、 $R_0 = 167 \mu g \cdot mL^{-1}$ 的实验条件下, 间歇振荡至平衡, 测定在 $HAc-NaAc$ 缓冲体系中树脂吸附 Cd^{2+} 的性能, 结果如图 1。由图 1 可知, 镉的分配比随 pH 值增大而增大, 当 $pH = 5.73$ 时, Cd^{2+} 在 $HAc-NaAc$ 体系中的分配比达到最大, $lgD = 3.67$, pH 值大于 6.20 时, 实验体系发生水解。所以以下实验均在 $pH = 5.73$ 的 $HAc-NaAc$ 体系中进行。

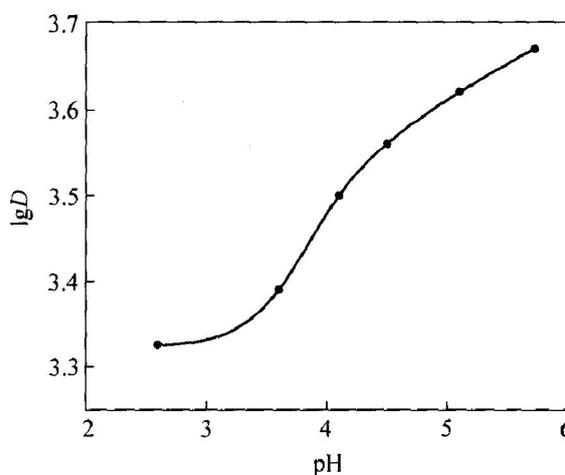


图 1 pH 对分配比的影响

Fig. 1 Influence of pH on distribution ratio

2.2 吸附速率及表观活化能的测定

准确称取 30.0 mg 树脂, 在 $T = 298$ K、 $pH = 5.73$ 、 $R_0 = 160 \mu g \cdot mL^{-1}$ 的实验条件下, 按吸附平衡实验振荡测定不同时间树脂吸附量, 直至达到平衡, 将测得的一系列数据, 经体积校正后换算成相应的吸附量, 以 $Q-t$ 作图得到图 2 的曲线。树脂吸附镉达到吸附饱和量一半所需的时间 $t_{1/2} = 180$ min。

将实验数据用公式 $-\ln(1-F) = kt^{151}$ 处理, 式中 $F = Q_t / Q_\infty$, Q_t 和 Q_∞ 分别为反应时间 t 和平衡时每克树脂的吸附量, k 是吸附速率常数。以 $-\ln(1-F)$ 对 t 作图, 结果表明吸附开始阶段为一直线(图 3), 在该条件下吸附动力学行为符合该方程。由直线斜率求得亚胺基二乙酸树脂吸附 Cd^{2+} 的表观速率常数 $k_{298} = 2.05 \times 10^{-5} s^{-1}$ 。由回归方

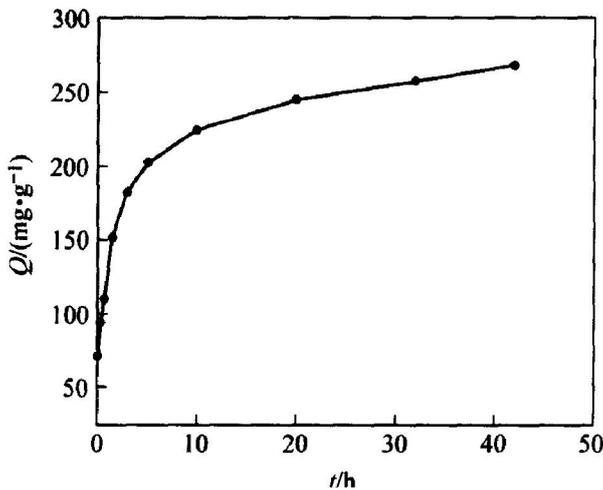


图2 吸附速率曲线

Fig. 2 Sorption rate curve

程 $r = a + bx$ 求得相关系数 $r = 0.9996$ 。Boyd 等^[16]认为若 $-\ln(1-F) \rightarrow t$ 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, 其它条件与上述相同, 可分别得 288、308 和 318 K 时 $-\ln(1-F) \rightarrow t$ 线性关系图(见图 3), 从而求得 $k_{298} = 1.62 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 、 $k_{308} = 2.65 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 、 $k_{318} = 3.15 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 。根据 Arrhenius 公式 $\lg k = -E_a / (2.303RT) + \lg A$, 以 $\lg k - 1/T$ 作图, 得图 4 所示直线, 相关系数 $r = 0.9998$ 。根据直线斜率 $K = -0.941$, 得表观吸附活化能 $E_a = 18.0 \text{ kJ/mol}$ 。

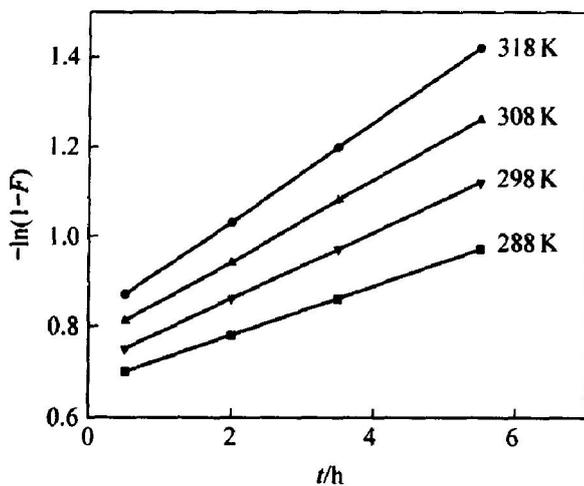


图3 速率常数的测定

Fig. 3 Determination of rate constant

2.3 等温吸附曲线

分别准确称取 15.0、20.0、25.0、30.0 和 35.0 mg 树脂 5 份, 在 $T = 298 \text{ K}$ 、 $\text{pH} = 5.73$ 、 $\rho = 200 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的实验条件下, 按吸附平衡实验进行, 测得平衡浓度 ρ_e 后换算成相应吸附量 Q , 数据换算

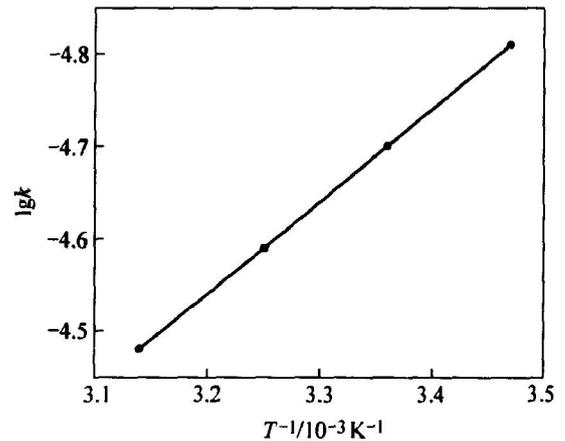


图4 活化能的测定

Fig. 4 Determination of activation energy

是根据 Freundlich 等温式 $Q = a\rho_e^{1/b}$ 进行, 即

$$\lg Q = 1/b \lg \rho_e + \lg a$$

式中 a 、 b 为 Freundlich 常数。由图 5 可知 $\lg Q$ 与 $\lg \rho_e$ 有良好线性关系, 直线相关系数 $r = 0.9996$ 。由此可求得常数 $b = 5.9$, b 值在 2~10 之间, 表示在该实验条件下, 亚胺基二乙酸树脂吸附 Cd^{2+} 的反应容易进行^[17]。

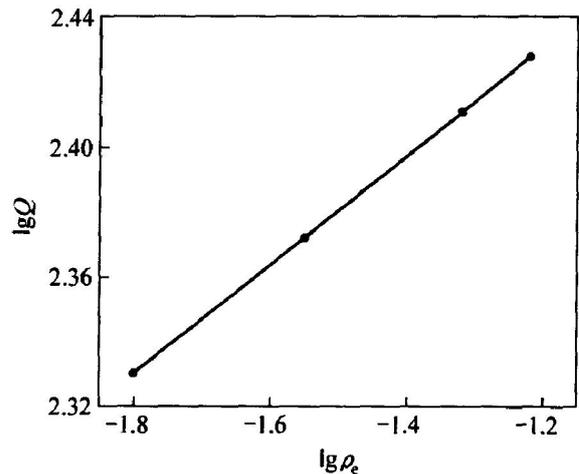


图5 Freundlich 等温曲线

Fig. 5 Freundlich isotherm curve

2.4 温度对吸附的影响及热力学参数的测定

准确称取 15.0 mg 树脂 4 份, 在 $\rho = 167 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $\text{pH} = 5.73$ 条件下, 测得温度在 288、298、308 和 318 K 时树脂吸附 Cd^{2+} 分配比的变化。以 $\lg D$ 对 $1/T$ 作图, 结果如图 6 所示, 直线相关系数 $r = 0.9993$ 。由图可知, 升高温度对吸附有利, 因而吸附过程是吸热过程, 亦提示亚胺基二乙酸树脂对镉的吸附属于化学吸附作用。根据图 6 直线斜率 $K = -0.161$, 截距为 4.33。根据 $\lg D = -\Delta H /$

$(2.30RT) + \Delta S/R$, 求得 $\Delta H = 3.08 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S = 35.9 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ 。当 $T = 298 \text{ K}$ 时, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -7.62 \text{ kJ/mol}$ 。热力学数据表明自由能的减小和熵值的增大是亚胺基二乙酸树脂吸附镉的推动力。

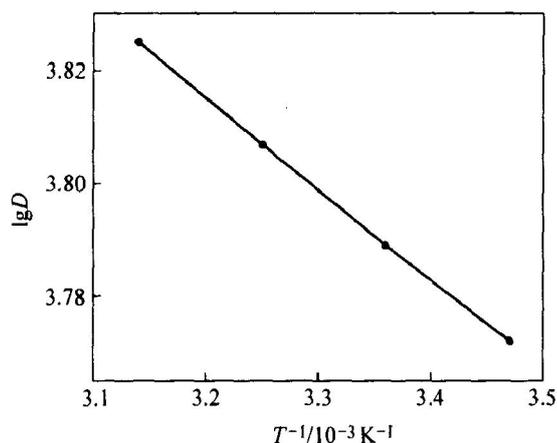


图 6 温度对分配比的影响

Fig. 6 Influence of temperature on distribution ratio

2.5 配位比的确定和机理的探讨

2.5.1 配位比的确定

1) 等摩尔系列法

准确称取 7 份不同量的树脂, 分别加入不同量的 Cd^{2+} 标准溶液, 维持树脂与液相中 Cd^{2+} 的总摩尔数为 $145 \mu\text{mol}$, 改变二者的摩尔比, 按吸附平衡实验进行, 用吸附量与相应的树脂的摩尔分数 $[\text{Cd}^{2+}]/([\text{Cd}^{2+}] + [\text{R}])$ 作图, 结果如图 7 所示。由图可见, 图中两切线交点所对应的摩尔分数为 0.49, 即树脂功能基与 Cd^{2+} 配位摩尔比约为 1:1。

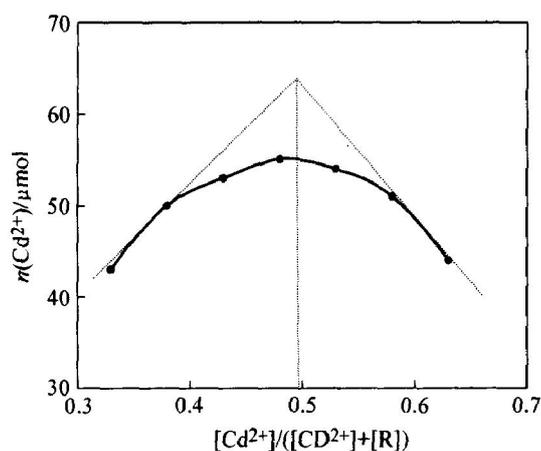


图 7 等摩尔系列法

Fig. 7 Determination coordination ratio by constant mole method

2) 饱和容量法

准确取树脂 30.0 mg, 在 $T = 298 \text{ K}$ 、 $\text{pH} = 5.73$ 、 $\rho = 200 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 条件下, 按吸附平衡实验进行, 测得树脂对 Cd^{2+} 的静态饱和吸附容量为 $363 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 即为 $3.23 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。经元素分析测得树脂功能基含量为 $3.33 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 说明树脂的功能基与 Cd^{2+} 的配位摩尔比接近 1:1。

2.5.2 红外光谱分析

如前所述, 亚胺基二乙酸树脂吸附 Cd^{2+} 的 $\Delta H > 0$ 为化学吸附, 说明该树脂功能基与 Cd^{2+} 结合形成了化学键。为了进一步证实上述推测, 进行了该树脂吸附 Cd^{2+} 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 $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1727 \text{ cm}^{-1}$ 在该树脂吸附 Cd^{2+} 后消失, 出现了羧酸根的反对称及对称伸缩振动吸收峰 $\nu_{\text{as}} = 1593 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_{\text{s}} = 1400 \text{ cm}^{-1}$, 且 $\Delta\nu_{\text{as}} = 193 \text{ cm}^{-1}$ 。这说明该树脂功能基中 $-\text{COOH}$ 上的 H 与 Cd^{2+} 发生离子交换, 同时 $\text{C}=\text{O}$ 中的氧原子与 Cd^{2+} 发生配位, $\Delta\nu_{\text{C}=\text{O}} < 200 \text{ cm}^{-1}$ 说明以双齿形式形成配位化合物^[18]。

2.6 镉的解吸与回收

用吸附等量 Cd^{2+} 的亚胺基二乙酸树脂加入等体积不同浓度 (0.1~2.0 mol/L) HCl 为解吸剂进行解吸, 振荡平衡后测定水相含 Cd^{2+} 量, 结果如表 1 所列, 其中以 0.5 mol/L HCl 洗脱效果为最佳, 一次性解吸率达 100%。为了考察 HCl 作为解吸剂的实用价值, 用 0.5 mol/L HCl 进行了解吸速率测定, 解吸时间 3 min 时, 测得解吸率为 55.0%, 60 min 解吸完毕。从动力学角度看容易进行, 因此 0.5 mol/L HCl 可望作为实用解吸剂。

表 1 不同浓度的盐酸对解吸率的影响

Table 1 Effects of different concentrations of HCl on rate of desorption

$c(\text{HCl})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Rate of desorption/%
0.1	88.5
0.5	100
1.0	95.4
2.0	87.7

3 结论

1) 吸附条件实验表明, $\text{pH} = 5.73$ 时吸附最佳, 该树脂静态饱和吸附容量为 $363 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附量大。用浓度为 0.5 mol/L HCl 溶液作解吸剂, 一次性解吸率为 100%, 可作为实用解吸剂。

2) 树脂吸附 Cd^{2+} 的过程符合 Freundlich 经验式, 且 b 值在 2~ 10 之间, 说明吸附反应容易进行。树脂吸附 Cd^{2+} 热力学参数 $\Delta H = 3.08 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S = 35.9 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$, $\Delta G = -7.62 \text{ kJ/mol}$, $E_a = 18.0 \text{ kJ/mol}$, 表观速率常数 $k_{298} = 2.05 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 。

3) 用等摩尔系列法、饱和容量法测得树脂功能基与 Cd^{2+} 的配位比约为 1: 1。用红外光谱分析探讨了树脂吸附 Cd^{2+} 的机理。树脂功能基中 $-COOH$ 上的 H 与 Cd^{2+} 发生离子交换, 同时 $C=O$ 中的氧原子与 Cd^{2+} 发生配位, 形成了配位化合物。

REFERENCES

[1] Suzuki T M, Kobayashi S, Pacheco Tanaka D A, et al. Separation and concentration of trace Pb(II) by the porous resin loaded with zirconium phosphate crystals[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2004, 58: 131 - 138.

[2] Alexandratos S D. Ion-complexing polymer-supported reagents: synthesis and application to separations science[A]. *Proceedings of IUPAC 9th International Conference on Polymer Based Technology*[C]. Tianjin, 2000. 4.

[3] WEI Jur-fu, WANG Zh-rping, ZHANG Jing, et al. The preparation and the application of grafted polytetrafluoroethylene fiber as a cation exchanger for adsorption of heavy metals[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2002, 65: 127 - 134.

[4] CHEN Y-r-yong, CHAO Yan. Synthesis and characterization of polyacrylonitrile-2-thiazoline resin and its sorption behavior for noble metal ions[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2003, 55(1): 89 - 98.

[5] 熊春华, 舒增年, 王永江. 4-氨基吡啶树脂吸附钼(VI)[J]. *化工学报*, 2005, 56(7): 1267 - 1270.
XIONG Chun-hua, SHU Zeng-nian, WANG Yong-jiang. Sorption of Mo(VI) by 4-aminopyridine resin[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2005, 56(7): 1267 - 1270.

[6] XIONG Chun-hua, WANG Yong-jiang, SHI Lin-mei. Studies on the adsorption behavior and mechanism of copper(II) onto amino methylene phosphonic acid resin[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2003, 19(3): 366 - 369.

[7] CHEN Y-r-yong, LIANG Chao, CHAO Yan. Synthesis and characterization of polyacrylonitrile-thiosemicarbazide resin and its sorption behavior for Rh(III) Ru(IV) Pd(II) and Ir(IV) ions[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 1998, 36: 51 - 58.

[8] Bulbul S H, Niyaz B. Quaternization of poly(4-vinyl

pyridine) beads with 2-chloroacetamide for selective mercury extraction[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2002, 51: 55 - 60.

[9] XIONG Chun-hua, YAO Cai-ping, WANG Yong-jiang. Sorption behaviour and mechanism of ytterbium(III) on imino-diacetic acid resin[J]. *Hydrometallurgy*, 2006. (in press)

[10] XIONG Chun-hua, YAO Cai-ping, WU Xiang-mei. Adsorption of rhenium(VII) and its mechanism on 4-Amino-1, 2, 4-Triazole resin[A]. *Proceedings of the 40th IUPAC Congress Abstracts Innovation in Chemistry*[C]. Beijing, 2005. 416.

[11] CHEN Y-r-yong, CAI Guo-ping, WANG Na-dong. Synthesis of N-methyl-2-thioimidazole resin and its complex behavior for noble metal ions[J]. *J Macromol Sci-chem*, 1990, A27(9 - 11): 1321 - 1333.

[12] 熊春华, 吴香梅. 大孔膦酸树脂对镉(II) 的吸附性能及其机理[J]. *环境科学学报*, 2000, 20(5): 627 - 630.
XIONG Chun-hua, WU Xiang-mei. Studies on the adsorption behavior and mechanism of macroporous phosphonic acid resin for cadmium[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2000, 20(5): 627 - 630.

[13] Serrano S, Garrido F, Campbell C G, et al. Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of central Spain[J]. *Geoderma*, 2005, 124: 91 - 104.

[14] Ho S Y, Wang C C. Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion tree fern[J]. *Process Biochemistry*, 2005, 39: 759 - 763.

[15] Brykina G D, Marchak T V, Krysina L S. Sorption-photometric determination of copper by using AV-17 anion exchanger modified with 1-(2-thiazolyloxy)-2-naphthol-3, 6-disulphonic acid[J]. *Zh Anal Khim*, 1980, 35(12): 2294 - 2299.

[16] Boyd G E, Adamson A W, Myers L S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites II kinetics[J]. *J Am Chem Soc*, 1947, (69): 2836 - 2848.

[17] 北川浩, 铃木谦一郎. 吸附的基础与设计[M]. 鹿政理译. 北京: 化学工业出版社, 1983. 33.
Kitak W, Suzuki R. *Adsorption Basis and Design* [M]. LU Zheng-li, transl. Beijing: Chemical Industry Press, 1983. 33.

[18] 中本一维. 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.
Nakamoto K. *IR and Raman Spectrum of Inorganic and Coordination Compound*[M]. HUANG De-ru, WANG Qing-ren, transl. Beijing: Chemical Industry Press, 1986. 237.