

[文章编号] 1004-0609(2002)04-0832-05

氨基膦酸树脂对铅的吸附性能及机理^①

王永江, 熊春华, 张启伟, 王桂仙

(丽水师范专科学校 化学系, 丽水 323000)

[摘 要] 研究了 Pb^{2+} 在氨基膦酸树脂上的吸附行为, 结果表明: 树脂的静态饱和吸附容量为 822 mg/g; 用 0.5 mol/L 的 HCl 和 0.2~0.3 mol/L 的 EDTA 洗脱, 洗脱率分别为 97% 和 99% 以上。测得吸附热力学参数分别为: $\Delta H = 9.04 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G = -3.99 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S = 43.7 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ 。等温吸附服从 Freundlich 经验式; 表观活化能 $E_a = 13.8 \text{ kJ/mol}$; 表观速率常数 $k_{298} = 2.28 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; 树脂功能基与 Pb^{2+} 的配位比为 2:3。用化学和红外光谱的方法探讨了树脂对 Pb^{2+} 的吸附机理。

[关键词] 铅; 吸附行为; 吸附机理; 氨基膦酸树脂

[中图分类号] TF 804.3; TF 812

[文献标识码] A

把性能优良的配位基连接在分子骨架上, 并应用于催化、稀有金属的回收、环境保护等方面, 是高分子配位化学发展的一个重要趋势^[1~7]。高分子配位体, 既保持了原有低分子配位体的各种优良性质, 又由于高分子效应可增添新的功能, 如分离方便, 可重复使用等, 这就大大降低了使用成本。氨基膦酸树脂(简称 APAR)是以 $-\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 为功能基的一类螯合树脂。由于功能基上同时含有 N 和 O 等配位原子, 它能与多种金属离子形成比较稳定的配合物, 性能优良。铅是引起环境污染的重要元素, 因此对于如何富集、回收铅等问题, 日显重要。有关含铅废水的处理已见报导^[5], 但存在吸附容量不大等缺点, 而本工作是研究在 NaAc-HAc 体系中, 氨基膦酸树脂吸附铅的性能及机理, 该法特点是吸附容量大, 易再生等。因此可望成为一种铅废水处理及回收金属铅的有效的新途径, 也为其在湿法冶金和分析化学中的应用提供了理论依据。

1 实验

1.1 主要仪器及试剂

721 型分光光度计, SartoriusPB-20 型酸度计, SHZ-B 型数显水浴恒温振荡器($\pm 0.1^\circ\text{C}$), Perkin-Elmer683 型红外光谱仪, EA1110 型元素分析仪。氨基膦酸树脂(南开大学化工厂产品), 2.0 g/L 的

铅(II)标准溶液按常规法配制, 0.1% 的二甲酚橙溶液作显色剂, pH 为 3.5~6.2 的缓冲溶液由 NaAc-HAc 配制, 其它试剂均为分析纯。

1.2 吸附平衡实验

称取预先处理过的一定量的树脂于碘量瓶中, 加入一定量的 NaAc-HAc 缓冲溶液浸泡 24 h 后, 加入一定量的铅标准溶液于恒温振荡器中振荡至平衡。用二甲酚橙分光光度法分析水相中铅的平衡浓度, 按下式计算单位树脂吸附量 Q_R , 分配比 D 及吸附率 η :

$$Q_R = (\rho_0 - \rho_e) V / m; D = Q_R / \rho_e;$$

$$\eta = (\rho_0 - \rho_e) / \rho_0 \times 100\%$$

式中 ρ_0 为原始质量浓度; ρ_e 为平衡质量浓度; V 为液相体积; m 为树脂的质量。

1.3 洗脱实验

把吸附饱和的树脂分出水相后, 用 pH=6.0 的缓冲溶液洗涤 2~3 次, 再加入一定量的洗脱液振荡至平衡, 测定水相中铅的含量, 求得洗脱率。

2 结果与讨论

2.1 树脂的吸附实验

2.1.1 溶液 pH 对吸附的影响

称取 20.0 mg 树脂 5 份于碘量瓶中, 在不同 pH 的 20 mL NaAc-HAc 缓冲体系中, 使溶液中的

① [基金项目] 浙江省高校中青年学科带头人基金资助项目; 浙江省自然科学基金资助项目(2000072)

[收稿日期] 2001-12-17; [修订日期] 2002-03-18

[作者简介] 王永江(1965-), 男, 讲师, 硕士研究生。

$[\text{Pb}^{2+}]_0 = 0.6 \text{ g/L}$, $T = 298 \text{ K}$ 条件下间隙振荡至平衡,用静态法测定体系中单位树脂对铅的吸附量与 pH 之间的关系。结果表明,对铅的吸附量在 $\text{pH} = 3.5 \sim 6.0$ 的范围内增加较多, pH 大于 6.0 时吸附量基本保持不变(见图 1)。为防止 Pb^{2+} 的水解,以下实验均在 $\text{pH} = 6.0$ 的 NaAc-HAc 缓冲溶液中进行。

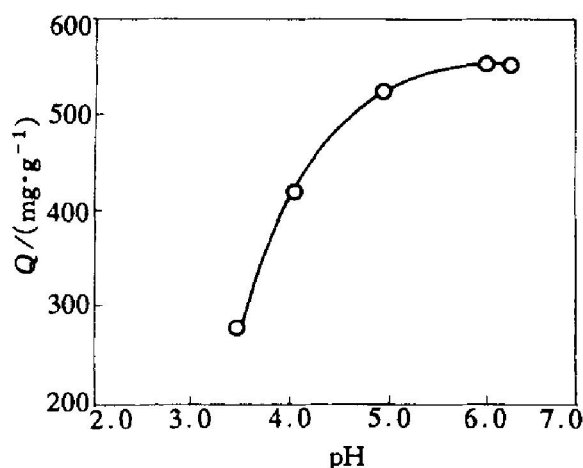


图 1 不同 pH 值对吸附量的影响

Fig. 1 Influence of pH on adsorption capacity

2.1.2 树脂吸附铅的速率

称取 20.0 mg 树脂,在 40 mL, $\text{pH} = 6.0$ 的 NaAc-HAc 缓冲溶液中, $[\text{Pb}^{2+}]_0 = 0.4 \text{ g/L}$,置于恒温振荡器上,在 $T = 298 \text{ K}$ 条件下振荡,每隔一定时间取树脂上层清液分析溶液中 Pb^{2+} 的残余浓度,直至达到平衡。将测得的一系列数据经体积校正换算成时间 t 的单位树脂吸附量 $Q_t (\text{mg/g})$,得图 2。经 72 h 后,树脂吸附铅达到饱和,吸附饱和量和一半所需的时间 $t_{1/2} = 180 \text{ min}$ 。

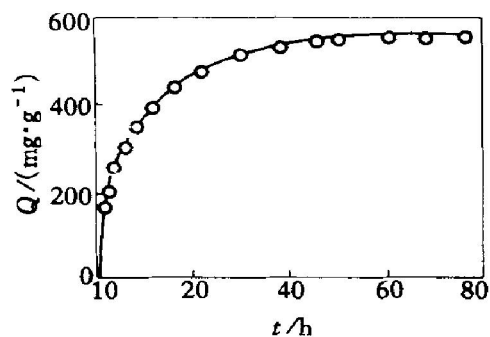


图 2 铅的吸附速率曲线

Fig. 2 Adsorption rate curve of lead

根据公式 $-\ln(1-F) = kt$,以 $-\ln(1-F)$ 对 t 作图得直线(见图 3),由直线斜率求得表观速率常数为 $k = 2.28 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$,由回归方程 $y = a + bx$ 求得相关系数 $r = 0.9956$ 。式中 $F = Q_t/Q_\infty$, Q_t

和 Q_∞ 分别为吸附时间 t 和平衡时树脂的单位吸附量, k 为吸附的表观速率常数。从测定结果看, $-\ln(1-F)$ 与 t 成线性关系。又从 Boyd 液膜扩散方程可知,当 $-\ln(1-F)$ 与 t 成良好的线性关系时说明液膜扩散为吸附的主控步骤^[6]。

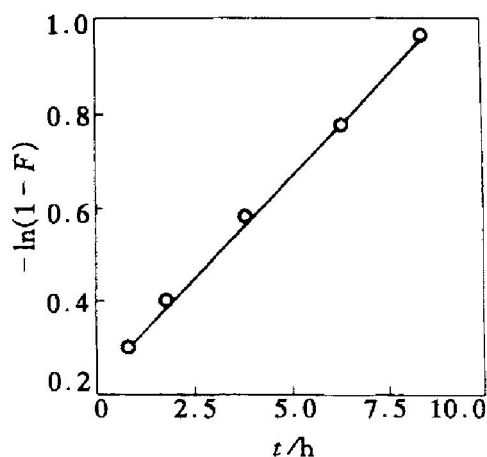


图 3 吸附速率常数的测定

Fig. 3 Determination of adsorption rate constant

2.1.3 树脂吸附铅的活化能

用与 2.1.2 相同的方法测定不同温度下(298~315 K)的速率常数(图 4)。根据直线斜率求得不同温度下的速率常数 k ,以 $\lg k$ 对 $1/T$ 作图,结果为一直线(见图 5),其斜率为 -7.19×10^2 ,由回归方程 $y = a + bx$ 求得相关系数 $r = 0.9953$ 。根据 $\lg k = -E_a/(2.303RT) + B$,测得的斜率应等于 $-E_a/2.303R$,所以测得表观活化能 $E_a = 13.8 \text{ kJ/mol}$ 。

2.1.4 不同温度的等温吸附曲线及分配比

称取 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 mg 树脂于碘量瓶中,在 30 mL $\text{pH} = 6.0$ 的 NaAc-HAc 缓冲溶液中 $[\text{Pb}^{2+}]_0 = 0.67 \text{ g/L}$,分别在 $T = 298 \text{ K}$, $T = 303 \text{ K}$ 条件下振荡至平衡,测定平衡时水相浓度 $\rho (\text{g/L})$,换算成相应的单位树脂吸附量 $Q (\text{mg/g})$ 及分配比。实验结果表明,在不同温度下,均随着树脂量的增

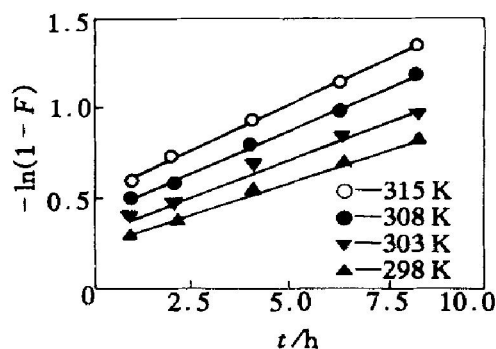


图 4 298~315 K 速率常数的测定

Fig. 4 Determination of adsorption rate constant between 298~315 K

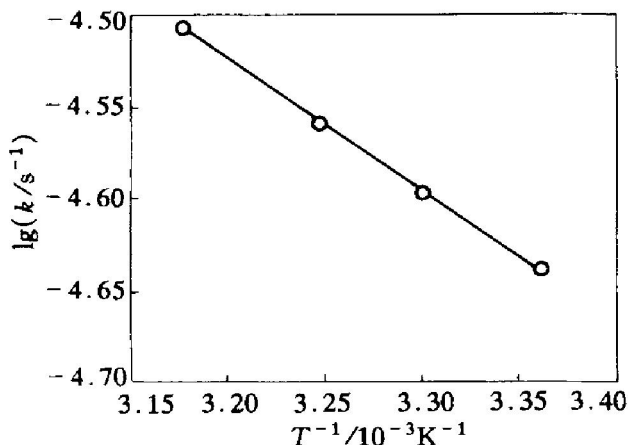


图5 吸附活化能的测定

Fig. 5 Determination of adsorption apparent activation energy

大, 树脂吸附的分配比增大。

试验发现, 在不同的温度下, 吸附均符合 Freundlich 吸附方程式 $\lg Q = (1/n) \lg \rho + \lg b$, 以 $\lg Q - \lg \rho$ 作图(见图 6), 均得良好线性关系。由回归方程 $y = a + bx$ 求得相关系数分别是 $r = 0.9967$ (298 K), $r = 0.9945$ (303 K)。由 Freundlich 吸附方程式求得在 298 K 时 $n = 2.87$, $\lg b = 3.05$, 在 303 K 时, $n = 2.96$, $\lg b = 3.07$ 。 n 值在 2~10 之间, 说明氨基膦酸树脂吸附铅的反应容易进行^[8]。

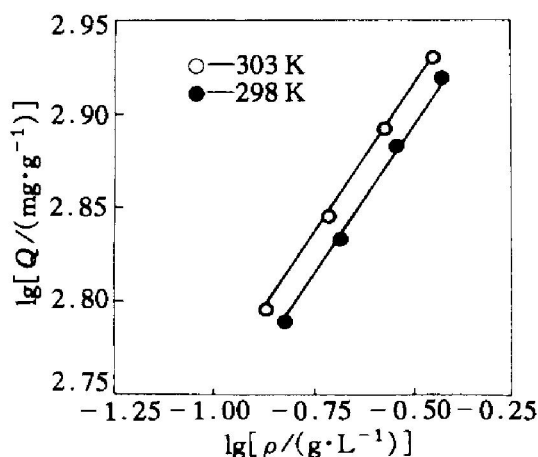


图6 等温吸附曲线

Fig. 6 Freundlich isotherm curves

2.1.5 温度对分配比的影响及热力学函数的测定

称取 20.0 mg 树脂 4 份, 在 40 mL, pH = 6.0 的 NaAc-HAc 缓冲溶液中, $[Pb^{2+}]_0 = 0.4 g/L$ 条件下, 测定 298, 303, 308, 315 K 温度范围内树脂吸附 Pb^{2+} 的分配比变化, 测定结果表明: 在试验的温度范围内, 随着温度的升高, 树脂对 Pb^{2+} 吸附的分配比增大。不仅显示该吸附反应是一个吸热过程, 亦提示该吸附性质属于化学吸附。用 $\lg D$ 对 $1/T$

作图, 结果如图 7 所示。其直线斜率 $k = -4.72 \times 10^2$ 。由于反应在缓冲体系中进行, 因此用温度系数法公式 $\lg D = -\Delta H/(2.303RT) + \Delta S/R$, 可求得吸附过程的热效应 ΔH , 熵变值 ΔS (假定 ΔH , ΔS 受温度的影响较小)^[9], 由图中的直线斜率和截距可求得 $\Delta H = 9.04 kJ/mol$, $\Delta S = 43.7 J/(mol \cdot K)$, 再由热力学公式 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, 求得 $\Delta G = -3.99 kJ/mol$ 。热力学数据表明自由能的减小和熵值的增大是氨基膦酸树脂吸附铅的推动力^[10]。

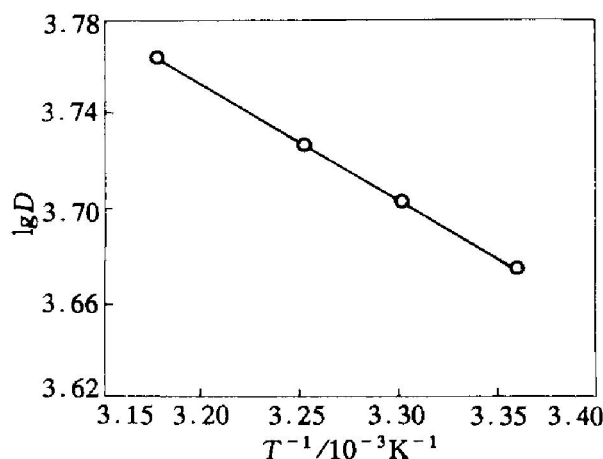


图7 温度对分配比的影响

Fig. 7 Influence of temperature on distribution ratio

2.1.6 氨基膦酸树脂的静态饱和吸附容量^[11]

在 pH = 6.0 的条件下, 称取 20.0 mg 的树脂若干份, 在 50.0 mL 溶液中加入不同量的 Pb^{2+} , 于 $T = 298 K$ 下恒温振荡至平衡, 测定树脂的吸附量。试验发现在相同的树脂量下, 随着铅浓度的增大, 单位树脂的吸附量也增大, 当铅浓度增大到一定程度时, 吸附量不再增大, 测得其静态饱和和吸附容量为 822 mg/g。

2.1.7 洗脱与再生试验

氨基膦酸树脂是阳离子螯合树脂, 我们选用盐酸及 EDTA 作为洗脱剂进行洗脱试验且进行对比。结果见表 1, 用 25 mL 盐酸洗脱时, 以 0.5 mol/L 的 HCl 洗脱效果最好, 洗脱率为 97%; 用同样体积的 EDTA 进行洗脱时, 0.2~0.3 mol/L 的 EDTA 可定量的洗脱, 洗脱率 99% 以上, 且 EDTA 的洗脱速率也优于盐酸。

洗脱后的树脂, 用去离子水洗涤数次, 再进行吸附铅的试验, 重复 3 次, 结果见表 2。可见 APAR 经再生, 静态饱和吸附容量变化不大, 3 次再生的树脂, 经元素分析含氮未发生变化。上述结果表明 APAR 再生能力很强, 可重复使用。

表 1 Pb(II) 的洗脱试验

Table 1 Elution test of Pb(II)

Concentration of eluant/(mol•L ⁻¹)	<i>t</i> _{1/2} of elution/ min	Maximum percentage of elution/ %	Elution time/ min
0. 5(HCl)	20	97. 0	145
1. 0(HCl)	20	96. 4	145
2. 0(HCl)	25	94. 5	200
3. 0(HCl)	30	90. 0	230
0. 1(EDTA)	18	89. 0	90
0. 2(EDTA)	10	99. 0	45
0. 3(EDTA)	6	100	30

表 2 树脂重复使用的结果

Table 2 Results of reuse of APAR

Reuse times	Statically saturated adsorption capacity/(mg•g ⁻¹)
1	822. 0
2	820. 3
3	818. 6

2. 2 树脂吸附铅的机理

2. 2. 1 等摩尔系列法测定配位比

称取 7 份不等量的树脂, 分别加入不等量的铅溶液, 维持氨基膦酸树脂与铅的总物质的量为 145 μmol, 变换二者的摩尔比, 进行静态吸附平衡试验, 用吸附量与相应的[Pb²⁺]/([Pb²⁺]+ [R]) 作图, 得如图 8 所示的曲线, 图中的切线交点处 Pb²⁺ 的摩尔分数为 0. 58, 表明树脂功能基与 Pb(II) 的摩尔比为 1: 1. 38(约为 2: 3) 。

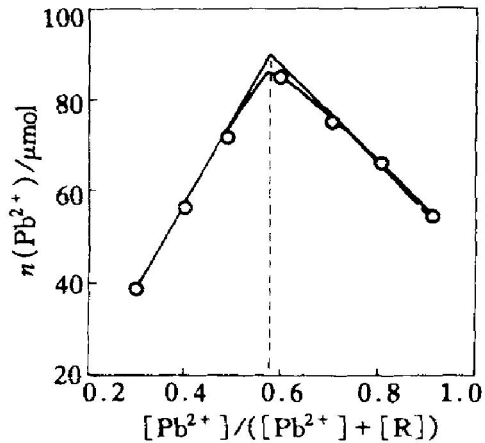


图 8 等摩尔系列法

Fig. 8 Equimolar series method

2. 2. 2 饱和容量法

树脂含氮量经元素分析为 3. 62%, 其功能基含量为 2. 59 mmol/ g。在 *T* = 298 K, pH= 6. 0 时测得树脂对铅的静态饱和吸附容量为 822 mg/ g, 或

3. 97 mmol/ g。所以树脂的功能基与铅的摩尔比为 1: 1. 53, 接近于 2: 3。

2. 2. 3 氨基膦酸树脂吸附 Pb(II) 的红外光谱

由氨基膦酸树脂吸附 Pb²⁺ 前后红外光谱对照知, 树脂吸附 Pb²⁺ 后, 树脂功能基中 N—H 键的特征吸收峰从 3 420 cm⁻¹ 移至 3 380 cm⁻¹ 处, P—O 键在 1 175 cm⁻¹ 的吸收峰基本消失, 可见树脂功能基中的—NH—中的 N 原子、≡P—O 中的氧原子与 Pb²⁺ 配位成键; P—OH 键在 930 cm⁻¹ 处特征吸收峰被削弱, 同时在 980 cm⁻¹ 处出现了一 PO₃²⁻ 的特征吸收峰, 说明该键中的 H 与 Pb²⁺ 发生了交换, Pb²⁺ 与氧原子间通过离子键形式结合^[12]。

3 结论

1) 吸附条件试验表明, *T* = 298 K, pH= 6. 0 时树脂吸附铅的静态饱和吸附容量为 822 mg/ g; 用 25 mL, 0. 5 mol/ L HCl 作洗脱剂, 洗脱率为 97%, 用 0. 2~ 0. 3 mol/ L 的 EDTA 作洗脱剂时洗脱率 99% 以上。

2) 树脂吸附铅的过程符合 Freundlich 经验式, 且 *n* 值在 2~ 10 之间, 说明吸附反应容易进行。 *T* = 298 K 时, 表观活化能 *E*_a= 13. 8 kJ/ mol, 表观速率常数为 *k*= 2. 28 × 10⁻⁵ s⁻¹。

3) 用等摩尔系列法、饱和容量法测定树脂吸附铅的配位比均接近 2: 3。

4) 树脂吸附铅的热力学参数分别为: Δ*H* = 9. 04 kJ/ mol, Δ*G* = - 3. 99 kJ/ mol, Δ*S* = 43. 7 J/ (mol•K) 。

5) 用红外光谱探讨了树脂吸附铅的反应机理。

[REFERENCES]

[1] Trochimczuk A W. Synthesis and properties of selective resins containing substituted phenylphosphonic acids ligands [A]. Proceedings of IUPAC 9th International Conference on Polymer Based Technology [C]. Tianjin, 2000. 41.

[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] CHEN Yirong, 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 Polymers, 1998

- (36): 51– 58.
- [4] XIONG Chun-hua, SHU Zeng-nian, CHEN Yi-yong. Studies on the sorption of macroporous phosphonic acid resin for lanthanum [J]. Chinese Journal of Reactive Polymers, 1998, 7(2): 7– 15.
- [5] XIONG Chun-hua, MO Jian-jun. Study on the sorption of lead by macroporous phosphonic acid resin [A]. Proceedings of the Third International Conference on Hydrometallurgy [C]. Beijing: International Academic Publishers, 1998. 500– 503.
- [6] 熊春华, 舒增年. 4-氨基-三氮唑树脂对钼(VI)的吸附性能及其机理研究[J]. 有色金属(季刊), 2000, 52(2): 61– 64.
- XIONG Chun-hua, SHU Zeng-nian. Adsorption behavior and mechanism of 4-amino-1, 2, 4-triazole resin for molybdenum(VI) [J]. Nonferrous Metals, 2000, 52(2): 61– 64.
- [7] 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.
- [8] 鹿政理, 译. 吸附的基础与设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 同 1983. 33.
- LU Zheng-li trans. Adsorption Basis and Design [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1983. 33.
- [9] 斯公敏, 吴其华, 章乐琴, 等. D252 大孔阴离子交换树脂吸着铬(VI)的性能和机理[J]. 离子交换与吸附, 1990, 6(1): 1– 8.
- SI Gong-min, WU Qi-hua, ZHANG Le-qin, et al. Study on the sorption behaviors and mechanism of chromium(VI) by macroporous D252 resin [J]. Ion Exchange and Adsorption, 1990, 6(1): 1– 8.
- [10] 杨天林, 杨永会, 孙思修, 金属萃取平衡与软硬酸规则[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(1): 22– 24.
- YANG Tian-lin, YANG Yong-hui, SUN Si-xiu, et al. The extraction equilibrium and the HSAB rule [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1999, 20(1): 22– 24.
- [11] 陈建荣, 林建军, 吴小华, 等. N503 萃淋树脂吸附镉的研究[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(3): 507– 510.
- CHEN Jian-rong, LIN Jian-jun, WU Xiao-hua, et al. Study on adsorption of cadmium with N503 levestrel resin [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(3): 507– 510.
- [12] 马爱增, 李来明, 曾广赋, 等. 稀土 HEH[EHP] 固体配合物的红外光谱[J]. 应用化学, 1989, 6(1): 41– 45.
- MA Ai-zeng, LI Lai-ming, ZENG Guang-fu, et al. Infrared spectra of rare earth complexes of 2-ethylhexyl phosphonic acid mono(2-ethylhexyl) ester [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 1989, 6(1): 41– 45.

Adsorption behavior and mechanism of amino methylene phosphonic acid resin for Pb^{2+}

WANG Yong-jiang, XIONG Chun-hua, ZHANG Qi-wei, WANG Gu-xian
(Department of Chemistry, Lishui Teachers College, Lishui 323000, China)

[Abstract] The adsorption behavior of amino methylene phosphonic acid resin (APAR) for lead(II) is investigated. Experimental results show that statically saturated adsorption capacity is 822 mg/g. $\text{Pb}(\text{II})$ adsorbed on APAR can be eluted with 0.5 mol/L HCl and 0.2~0.3 mol/L EDTA. The elution percentages are 97% and over 99%, respectively. The adsorption parameters of thermodynamic are $\Delta H = 9.04 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G = -3.99 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S = 43.7 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, respectively. The adsorption behavior of APAR for Pb^{2+} obeys the Freundlich isotherm. The apparent activation energy is $E_a = 13.8 \text{ kJ/mol}$. The apparent adsorption rate constant is $k_{298} = 2.28 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. The coordination molar ratio of the functional group of APAR to $\text{Pb}(\text{II})$ is 2:3. The adsorption mechanism of resin for Pb^{2+} is examined by chemical analysis and IR spectra.

[Key words] lead; adsorption behavior; adsorption mechanism; amino methylene phosphonic acid resin (APAR)

(编辑 朱忠国)