

N503 萃淋树脂吸附镉的研究^①

陈建荣 林建军 吴小华 袁欣星 周静芬

(浙江师范大学化学系, 金华 321004)

摘 要 研究了 N503(N, N'-二仲辛基乙酰胺) 萃淋树脂在氢溴酸、硫酸-溴化钠体系中对镉的吸附性能。探讨了 N503 萃淋树脂在氢溴酸体系中吸附镉的动力学和机理, 发现 N503 萃淋树脂吸附镉的反应按拟一级反应进行, 并符合 Freundlich 等温吸附式。由斜率法和饱和容量法确定 N503 萃淋树脂吸附镉的反应, 镉以 CdBr_3^- 形式吸附在 N503 萃淋树脂上, 镉与 N503 的摩尔比为 1:3。

关键词 镉 吸附 N503 萃淋树脂

中图法分类号 O614

有关微量镉的分离富集已有一些报导, 如 DDTc 法^[1]和甲基膦酸二甲庚脂法^[2]等。但用 N, N'-二仲辛基乙酰胺(N503) 萃淋树脂吸附镉的研究未见报道。N503 是一种弱碱性萃取剂, 具有稳定性好、无毒、价廉, 并已商品化等优点, 是一种理想的萃取剂^[3]。我们合成了 N503 萃淋树脂, 并研究了其吸附金^[4], 镓^[5], 铟^[6]的性能和机理。本文报导 N503 萃淋树脂在氢溴酸体系中吸附镉的性能和吸附机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N503 萃淋树脂按文献[4] 合成, 粒度为 250~420 μm , 树脂中 N503 含量为 840 $\mu\text{mol/g}$ 。镉标准溶液由高纯镉粉按常法配制, 其它试剂均为分析纯。水浴恒温振荡器为 SHA-C 型, 原子吸收分光光度计为 AA-670 型。

1.2 N503 萃淋树脂吸附实验方法

取 N503 萃淋树脂 50mg 及镉萃取液 20 mL(HBr 浓度为 2.0 mol/L) 于磨口三角瓶中, 恒温(控制实验温度为 30 $^{\circ}\text{C}$) 振荡 6 h, 取适量平衡液用原子吸收分光光度法测定, 并用差减法

计算吸附率 E 和分配比 D :

$$E = (c_0 - c) / c_0 \times 100\%$$

$$D = (c_0 - c) \cdot V / (m \cdot c)$$

式中 c_0 和 c 分别为水相中镉的起始和平衡浓度(mol/L), V 为溶液体积(mL), m 为所取树脂量(g)。原子吸收分光光度计仪器工作条件: 测定波长 228.8 nm, 灯电流 4 mA, 狭缝宽度 0.3 nm, 空气流量 8 L/min, 乙炔流量 1.8 L/min。

2 结果与讨论

2.1 N503 萃淋树脂吸附镉的性能

2.1.1 氢溴酸体系中的吸附平衡

按吸附实验方法, 分别试验了不同氢溴酸浓度时, N503 萃淋树脂对 Cd^{2+} 的吸附性能, 结果见图 1。随着氢溴酸浓度的增加, 树脂对 Cd^{2+} 的吸附率提高, 氢溴酸浓度在 2 mol/L 时, 树脂对 Cd^{2+} 的吸附率达最大。氢溴酸浓度继续增大, 树脂对 Cd^{2+} 的吸附率逐渐下降, 这是由于树脂对氢溴酸的吸附所致。

2.1.2 硫酸和溴化钠体系中的吸附平衡

控制 NaBr 浓度为 2.0 mol/L, 加入 Cd^{2+}

① 浙江省分析测试基金资助项目 97008

收稿日期: 1997-06-12; 修回日期: 1997-09-03

陈建荣, 男, 34 岁, 副教授

量为 100 μg , 按实验方法测定了不同 H_2SO_4 浓度时树脂对 Cd^{2+} 的吸附率, 结果见图 2。随着 H_2SO_4 浓度的增加, 树脂对 Cd^{2+} 的吸附率增大。 H_2SO_4 浓度在 1.5~2.0 mol/L 范围时, 树脂能较完全地吸附 Cd^{2+} 。

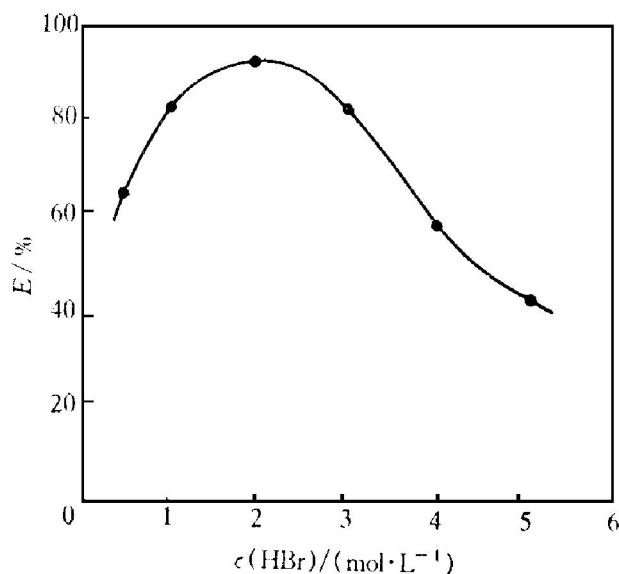


图 1 HBr 介质中的吸附平衡

Fig. 1 Cadmium adsorption equilibrium in HBr medium

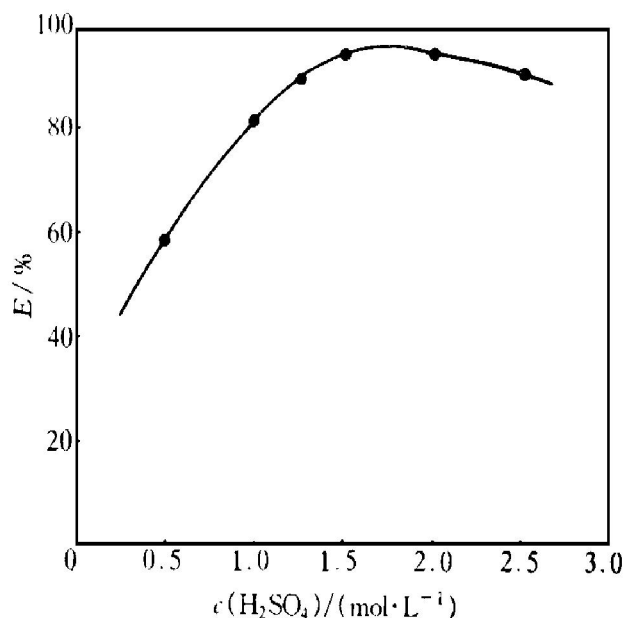


图 2 H_2SO_4 -NaBr 体系中的吸附平衡

Fig. 2 Cadmium adsorption equilibrium in mixed H_2SO_4 and NaBr medium

2.1.3 溴化钠浓度对吸附平衡的影响

控制溶液 H^+ 浓度为 1.0 mol/L, 测定不同 NaBr 浓度时树脂对 Cd^{2+} 的吸附率, 结果见图

3。NaBr 浓度的增加, 有利于镉络阴离子配合物的生成, 镉的吸附率提高。当 NaBr 浓度大于 3.5 mol/L 时, 由于 Br^- 的竞争吸附, 镉的吸附率开始下降。

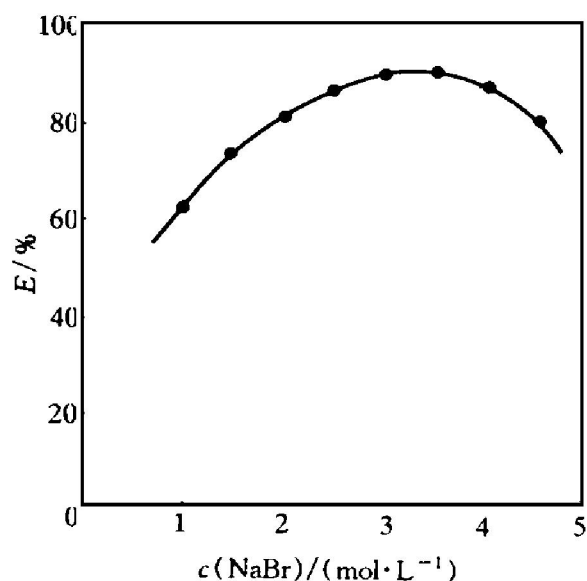


图 3 溴化钠浓度对吸附的影响

Fig. 3 Effect of sodium bromide concentration on cadmium adsorption

2.2 吸附动力学

2.2.1 吸附速率

取 3.0 mg Cd^{2+} 于 250 mL 磨口三角瓶中, 加入 HBr, 使其浓度为 2.0 mol/L, 溶液总体积为 100 mL。摇匀后, 将已准确称量的 200 mg N503 萃淋树脂加入瓶中, 同时记时振荡。每隔一定时间取 0.5 mL 清液, 用去离子水稀释后, 以原子吸收光谱法测定。计算不同时间内树脂的吸附量 Q , 作 $Q-t$ 曲线(图 4 曲线 1), 并按拟一级反应计算表观反应速率常数 (k_f)^[7]:

$$\frac{a_i - a_e}{a_i} \cdot \ln \frac{a_i - a_e}{a_t - a_e} = k_f \cdot t \quad (1)$$

式中 a_i , a_t , a_e 分别为溶液中 Cd^{2+} 在起始、时间 t 和平衡时的浓度。以 $(a_i - a_e)/a_i \cdot \ln[(a_i - a_e)/(a_t - a_e)]$ 对 t 作图(图 4 曲线 2), 求得 $k_f = 4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。

2.2.2 吸附等温线

不同量的 Cd^{2+} , 按实验方法 1.2 进行试验, 以求得的吸附量 Q 与对应的 Cd^{2+} 的平衡

浓度 c 作图, 得吸附等温线(图 5 曲线 1)。按 Freundlich 吸附等温式 $Q = K \cdot c^{\frac{1}{n}}$ 或 $\lg Q = \frac{1}{n} \lg c + \lg K$, 以 $\lg Q$ 对 $\lg c$ 作图得一直线(图 5 曲线 2), 表明 N503 萃淋树脂对镉的吸附符合 Freundlich 吸附等温式, 从直线斜率求得 $\frac{1}{n} = 0.437$, 即 $n = 2.29$ 。当 n 在 2~10 之间吸附反应容易进行, 故在本实验条件下, N503 萃淋树脂吸附镉属较易进行的反应。

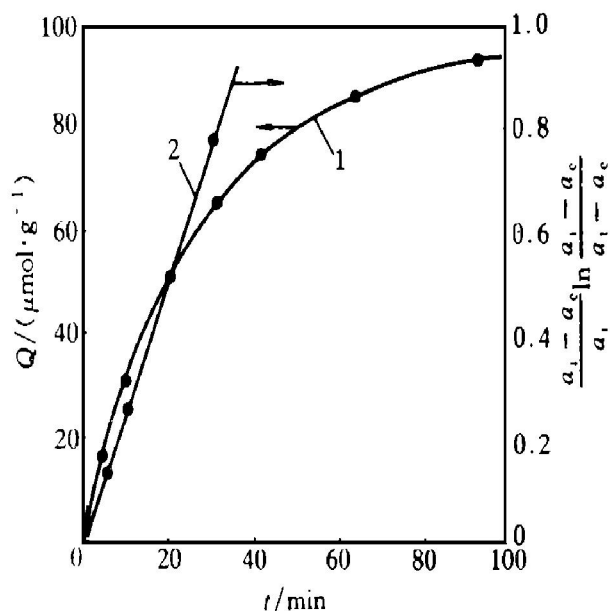


图 4 N503 萃淋树脂对镉的吸附速率

Fig. 4 Cadmium adsorption rate on N503 levestrel resin

2.3 吸附机理

2.3.1 吸附物分子中 H^+ 个数的测定

控制 NaBr 的浓度为 4.0 mol/L, 改变 H^+ 的浓度, 按实验方法进行。求得分配比 D , 以 $\lg D$ 对 $\lg c(H^+)$ 作图, 得斜率为 1.1 的直线, 说明吸附物分子中含有一个 H^+ 。

2.3.2 吸附物分子中 Br^- 个数的测定

取 100 μg Cd^{2+} , 控制 H^+ 的浓度为 0.5 mol/L, 改变 Br^- 的浓度, 按实验方法 1.2 进行。以 $\lg D$ 对 $\lg c(Br^-)$ 作图, 得斜率为 3.01 的直线, 说明吸附物分子中含有 3 个 Br^- 。

2.3.3 饱和容量的测定

取过量 Cd^{2+} , 按实验方法 1.2 进行测定, 直到吸附量不再改变。求得其饱和吸附容量为

262 $\mu mol/g$, 与 N503 萃淋树脂的负载量 840 $\mu mol/g$ 之比接近 1:3。

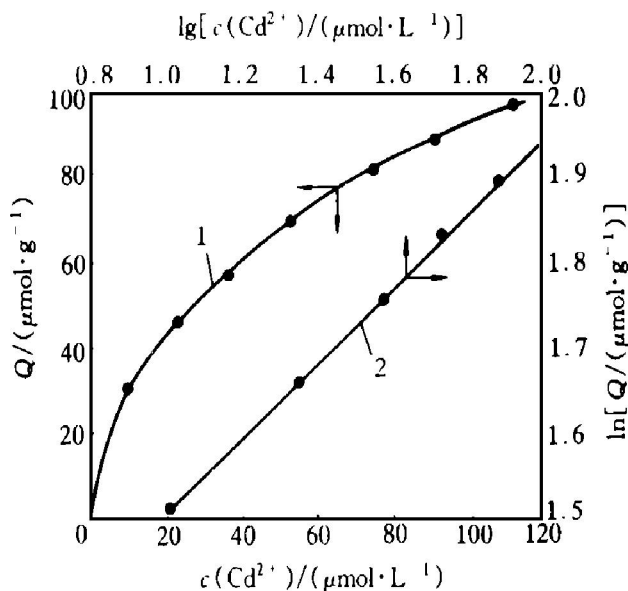
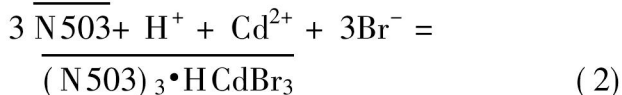


图 5 N503 萃淋树脂对镉的吸附等温线

Fig. 5 Cadmium adsorption isotherm on N503 levestrel resin

根据以上实验结果, 可以认为 N503 萃淋树脂吸附镉的反应按下式进行:



吸附平衡常数 K 和分配比 D 有以下关系:

$$K = \frac{[(N503)_3 \cdot HCdBr_3]}{[N503]^3 \cdot [H^+] \cdot [Cd^{2+}] \cdot [Br^-]^3} = \frac{D}{[N503]^3 \cdot [H^+] \cdot [Br^-]^3} \quad (3)$$

将式(3)取对数得

$$\lg D = \lg K + \lg [H^+] + 3 \lg [N503] + 3 \lg [Br^-] \quad (4)$$

2.4 N503 萃淋树脂吸附的选择性

取含 Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 的标准溶液各 100 μg , N503 萃淋树脂 50 mg, 溶液体积 20 mL, HBr 浓度为 2.0 mol/L, 30 $^{\circ}C$ 恒温振荡 6 h, 取清液进行测定。 Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 的浓度用原子吸收光谱法测定, Ga^{3+} , In^{3+} 的浓度用 5-Br-PADAP 分光光度法测定, 计算吸附率, 结果见表 1。从表中可见, N503 萃淋树脂在 2 mol/L HBr 中对 Cd^{2+} 的吸附能力较强, 且有较好

的选择性。

REFERENCES

表 1 N503 萃淋树脂对离子的吸附能力

Table 1 Adsorption capability
of N503 levestrel resin

Ion	Added, $m/\mu\text{g}$	Measured in solution, $m/\mu\text{g}$	Adsorbed by resin, $m/\mu\text{g}$	Adsorption ratio/ %
Cd^{2+}	100.0	7.2	92.8	92.8
Co^{2+}	100.0	100.0	0	0
Cu^{2+}	100.0	84.8	15.2	15.2
Fe^{3+}	100.0	93.0	7.0	7.0
Ga^{3+}	100.0	100.0	0	0
In^{3+}	100.0	4.0	96.0	96.0
Ni^{2+}	100.0	100.0	0	0
Zn^{2+}	100.0	56.0	44.0	44.0

- 1 Alimarin I P *et al.* J Radioanal Chem, 1972, 11: 209.
- 2 Jiang Yu(江瑜), Zhang Zhongxin(张忠信) and Wang Jingui(王金贵). Chinese J Anal Chem(分析化学), 1991, 19(4): 419.
- 3 Li Shushen(李树森), Yuan Chengye(袁承业). Acta Chimica Sinica(化学学报), 1975, 33(1): 11.
- 4 Chen Jianrong(陈建荣), Zhou Zhirui(周志瑞) and Tang Fulong(汤福隆). Chinese J Anal Chem(分析化学), 1990, 18(4): 380.
- 5 Chen Jianrong, Hu Jianhua and Peng Chaoqun. Trans Nonferrous Met Soc China, 1994, 4(3): 36.
- 6 Chen Jianrong(陈建荣), Lin Jianjun(林建军) *et al.* Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 1996, 17(6): 1169.
- 7 Flett D S, Okuhara D N and Spink D R. J Inorg Nucl Chem, 1973, 35: 2471.

STUDY ON ADSORPTION OF CADMIUM WITH N503 LEVEXTREL RESIN

Chen Jianrong, Lin Jianjun, Wu Xiaohua, Yuan Xinxing and Zhou Jingfen

Department of Chemistry,

Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, P. R. China

ABSTRACT The adsorptivity of N503(N, N-di(sec-octyl) acetamide) levestrel resin to cadmium in HBr and NaBr-H₂SO₄ media has been studied. The adsorption kinetics and adsorption mechanism for N503 levestrel resin to cadmium have been also discussed. The results show that the adsorption of the N503 levestrel resin to cadmium is carried out in pseudo first order reaction and follows Freundlich isothermal adsorption equation. By the use of slope ratio method and saturation method it has been revealed that cadmium is adsorbed by N503 levestrel resin in the form of CdBr_3^- . The mole ratio of cadmium with N503 is 1: 3.

Key words cadmium N503 levestrel resin adsorption

(编辑 吴家泉)