

端烯丙基苯并 15-冠-5 接枝壳聚糖 对金属离子的吸附性能*

汪玉庭 谭淑英 彭长宏 唐玉蓉

栾兆坤

(武汉大学环境科学系, 武汉 430072)

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要 将 3'-端烯丙基苯并 15-冠-5 和 4'-端烯丙基苯并 15-冠-5 接枝到壳聚糖或交联壳聚糖上, 合成了 4 种新型的壳聚糖冠醚并研究了这 4 种壳聚糖冠醚对 Pd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 的静态吸附性能. 结果表明, 这 4 种吸附剂对 Pd^{2+} 具有良好的吸附性能, 并能在 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 共存条件下选择吸附 Pd^{2+} .

关键词 3'-端烯丙基苯并 15-冠-5, 4'-端烯丙基苯并 15-冠-5, 壳聚糖, 壳聚糖冠醚, 吸附性能.

Study on the Adsorption Properties for Metal Ions of Chitosan Modified by 3'-Allyl Benzo15-Crown-5 and 4'-Allyl Benzo 15-Crown-5*

Wang Yuting Tan Shuying Peng Changhong Tang Yurong

(Department of Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Luan Zhaokun

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract Four novel chitosan-crown ethers (3X-CTS, 4X-CTS, 3X-CCTS and 4X-CCTS) were synthesized by the reaction of 3'-propenyl benzo 15-crown-5 and 4'-propenyl benzo 15-crown-5 with chitosan or crosslinked chitosan. The static adsorption properties of them for metal ions (Pd^{2+} , Cu^{2+} and Hg^{2+}) were studied. The results showed the adsorbents had good adsorption characterization and good adsorption selectivity for Pd^{2+} when Cu^{2+} and Hg^{2+} were in coexistence.

Keywords chitosan, crosslinked chitosan, chitosan-crown ethers, adsorption.

壳聚糖 (Chitosan, CTS) 可有效去除废水中有毒的金属离子^[1,2]. 但壳聚糖分子中的氨基可接受质子成盐, 造成其在酸性介质中易溶解流失^[3], 故应用受到限制. 近年来国内外学者对壳聚糖的改性进行了广泛的研究, 制备了许多理化特性和用途不同的壳聚糖衍生物^[4-7], 扩大了其应用范围, 提高了选择性.

将低分子冠醚通过接枝反应制得的高分子冠醚, 其络合性能和选择性比相应的低分子冠醚有所增强^[8]. 在本工作中, 将 3'-端烯丙基苯并 15-冠-5 和 4'-端烯丙基苯并 15-冠-5 接枝到壳聚糖或交联壳聚糖上制备了 4 种壳聚糖冠醚, 研究了它们对 Pd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 的静态吸附

性能.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHA-S 型气浴恒温振荡器, 日立 180-80 塞曼分光光度计. PdCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯.

1.2 金属离子溶液的配制

* 国家自然科学基金资助课题 (Project Supported by the National Natural Science Foundation of China): 29577281 及中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室开放基金资助课题
汪玉庭: 男, 56 岁, 教授
收稿日期: 1998-10-28

准确称取一定量的 PdCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 用二次蒸馏水溶解, 定容, 以原子吸收法测得各金属离子准确浓度分别为 50.76, 48.30, 50.00 mg/L , Pd^{2+} - Cu^{2+} - Hg^{2+} 三元混合金属离子溶液中各金属离子准确浓度分别为 50.21, 48.08, 50.50 mg/L .

1.3 吸附剂的制备

以 3'-端烯丙基苯并 15-冠-5 和 4'-端烯丙基苯并 15-冠-5 与 CTS 或交联壳聚糖 (Crosslinked Chitosan, CCTS) 反应生成 3X-CTS, 4X-CTS, 3X-CCTS 和 4X-CCTS.

(1) 3X-CTS 的合成 1.5g 壳聚糖溶于 100ml 1% 的醋酸溶液中, N_2 保护下, 35 时加入 FeSO_4 溶液 5ml, 搅拌数分钟, 缓慢滴加 2.0g 3'-端烯丙基苯并 15-冠-5 的 20ml 乙醇溶液, 然后加入 5ml H_2O_2 溶液, 恒温下接枝共聚 24h, 冷却后, 抽滤, 水洗, 烘干, 转入索氏提取器中用乙醇连续萃取 6h, 烘干, 得 3.0g 3X-CTS, 接枝量为 1.0.

(2) 4X-CTS 的合成 由壳聚糖, 4'-端烯丙基苯并 15-冠-5 为原料, 按合成 3X-CTS 的方法制备 4X-CTS, 接枝量为 0.94.

(3) 3X-CCTS 的合成 1.0g 200 目交联壳聚糖加入到 20ml 水中浸泡搅拌一夜, N_2 保护下加入 5ml FeSO_4 溶液, 搅拌数分钟, 恒温下滴加 1.0g 3'-端烯丙基苯并 15-冠-5 的 15ml 乙醇溶液后, 仿(1)的操作进行后处理得 1.5g 黄色树脂, 接枝量为 0.3.

(4) 4X-CCTS 的合成 由交联壳聚糖, 4'-端烯丙基苯并 15-冠-5 为原料, 按合成 3X-CCTS 的方法制备 4X-CCTS, 接枝量为 0.30.

$$\text{接枝量} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \quad (1)$$

式中, W_2 为接枝后壳聚糖重量(g); W_1 为接枝前壳聚糖重量(g).

上述吸附剂的结构均经元素分析, IR 谱, X-射线粉末衍射分析确认^[8].

1.4 吸附性能测试

(1) 吸附容量 准确称取一定量吸附剂加入到 20ml 金属离子溶液中, 20 下振荡 12h,

静置 6h, 过滤, 用原子吸收光谱法测定吸附前后溶液中金属离子浓度的变化, 依下式计算吸附容量 Q :

$$Q = \frac{V \cdot (c_0 - c_1)}{W} \quad (2)$$

式中, V 金属离子溶液体积 (ml); W 吸附剂干重 (g); c_0 吸附前溶液中离子浓度 ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$); c_1 吸附后溶液中离子浓度 ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$); Q 吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

(2) 吸附动力学特性 仿上述操作, 20 下振荡一定时间, 取样用原子吸收光谱法测定吸附前后溶液中金属离子浓度的变化, 以吸附百分率对时间作图, 得 $Q\% - t$ 曲线 (见图 1 和图 2)

(3) 等温吸附 仿上述操作, 加入不同浓度的金属离子溶液, 振荡相同的时间后, 过滤, 取样用原子吸收光谱法测定溶液中的金属离子浓度的变化, 以 Q 对平衡浓度 c 作图, 得 $Q - c$ 曲线.

(4) 吸附选择性的测定 准确称取一定量的吸附剂, 加入 20ml 混合离子溶液, 振荡 12h, 取样用原子吸收光谱法测定金属离子浓度变化, 计算吸附容量.

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的吸附容量

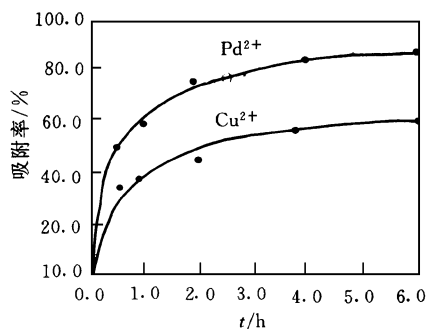
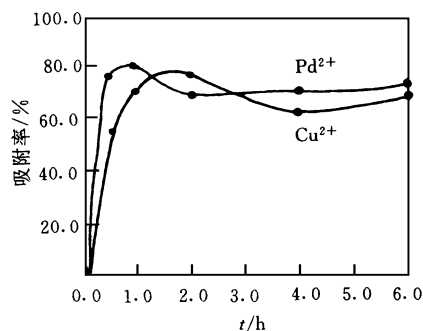
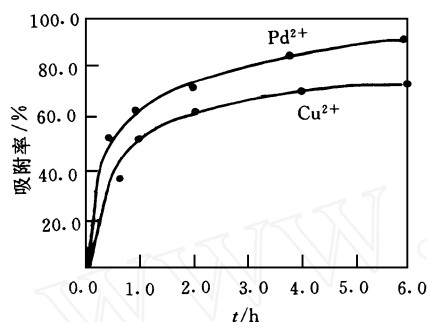
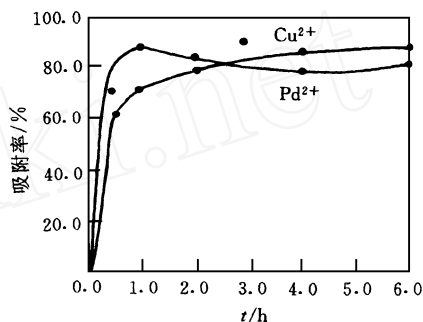
由表 1 数据可见: 这 4 种壳聚糖冠醚对 Pd^{2+} 的吸附容量均远远大于对 Hg^{2+} 的吸附容量, 笔者认为这是由于高分子冠醚具有协同作用, 它们对金属离子的选择性提高的结果.

表 1 pH4.0 下吸附剂的吸附容量
(金属离子/吸附剂) / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

金属离子	Pd^{2+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}
3X-CTS	56.5	20.4	5.3
4X-CTS	61.5	12.2	5.7
3X-CCTS	51.2	18.6	3.6
4X-CCTS	50.3	12.4	3.4

2.2 吸附剂的吸附动力学

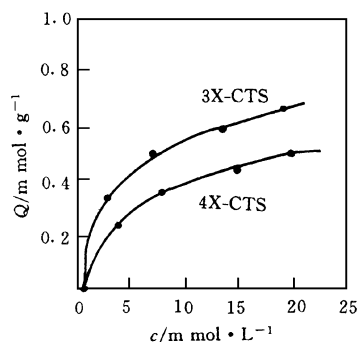
图 1, 图 2, 图 3 和图 4 分别为 4 种壳聚糖冠醚吸附 Pd^{2+} , Cu^{2+} 的动力学曲线.

图 1 3X-CTS 吸附 Pd^{2+} , Cu^{2+} 的动力学曲线图 3 3X-CCTS 吸附 Pd^{2+} , Cu^{2+} 的动力学曲线图 2 4X-CTS 吸附 Pd^{2+} , Cu^{2+} 的动力学曲线图 4 4X-CCTS 吸附 Pd^{2+} , Cu^{2+} 的动力学曲线

由图 1 和图 2 可以看出, 3X-CTS 和 4X-CTS 对 Pd^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附表现出相似的动力学, 即均在 1h 内吸附速度最快, 2h 基本达到平衡, 而完全平衡则需 6h 以上. 由图 3 和图 4 可以看出, 3X-CCTS 和 4X-CCTS 对 Pd^{2+} 的吸附在 1~2h 左右吸附量出现“极大值”. 造成这种现象的原因可能是: 在固-液吸附中, 既存在着吸附剂对溶质(金属离子)的吸附, 也存在着对溶剂(水)的吸附^[9]. 在吸附的初始阶段, 由于吸附剂对溶质的吸附速度大大快于其对溶剂的吸附, 因而使溶液中溶质的浓度急剧下降, 导致表观吸附量急剧上升. 当吸附剂对溶质的吸附趋于饱和时, 其对溶剂的吸附速度相对加快, 使溶液中溶质的浓度相对上升, 从而导致表观吸附量急剧下降, 当 2 种吸附的速度相同时, 溶液的浓度不再发生变化, 即表观吸附量不变, 此时出现吸附平衡, 曲线趋于平缓.

2.3 吸附剂的等温吸附

图 5 为壳聚糖冠醚 3X-CTS, 4X-CTS, 对

图 5 3X-CTS, 4X-CTS 吸附 Pd^{2+} 的等温曲线

Pd^{2+} 的等温吸附线.

图 5 中表明, 在所研究的浓度范围内, 这 2 种吸附剂对 Pd^{2+} 的吸附均具有 Langmuir 特性, 可以认为是单分子层吸附. 图 6 是根据图 5 数据所作的 $\lg Q - \lg c$ 和 $c/Q - c$ 的关系曲线. 从图 6 中可以看出, $\lg Q$ 与 $\lg c$, c/Q 与 c 均呈良好的直线关系, 并符合 langmuir 式:

$$\frac{c}{Q} = \frac{1}{Q_0} c + \frac{1}{Q_0 b}$$

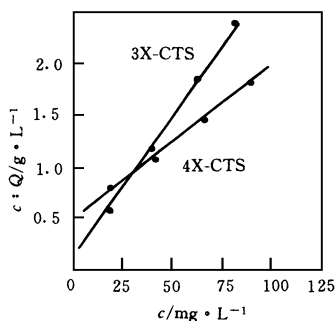


图6 3X-CTS, 4X-CTS 吸附 Pd^{2+} 的等温曲线

式中, Q : 吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); Q_0 : 饱和吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); b : 吸附平衡常数 ($\text{ml} \cdot \text{mg}^{-1}$); c : 平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$). 这说明, 在实验所研究的浓度范围内壳聚糖冠醚 3X-CTS 和 4X-CTS 对 Pd^{2+} 的吸附可近似地用 Langmuir 吸附等温方程式来描述.

2.4 吸附选择性

壳聚糖冠醚 3X-CTS, 4X-CTS, 3X-CCTS 和 4X-CCTS 对 Pd^{2+} - Cu^{2+} - Hg^{2+} 3 元体系的吸附选择性见表 2.

表 2 吸附剂对 Pd^{2+} - Cu^{2+} - Hg^{2+} 混合离子体系的吸附选择性/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

吸附剂	吸附容量		
	Pd^{2+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}
3X-CTS	50.4	4.5	0
4X-CTS	53.8	3.2	1.2
3X-CCTS	48.3	3.7	0.5
4X-CCTS	46.5	2.8	0

由表 2 中数据可知, 这 4 种吸附剂对 Pd^{2+} 均具有较好的吸附选择性, 其中 3X-CTS 和 4X-CCTS 除少量吸附 Cu^{2+} 外, 不吸附 Hg^{2+} . 这为贵金属离子 Pd^{2+} 在 Pd^{2+} - Cu^{2+} - Hg^{2+} 3 元混合离子体系中的分离, 富集和回收等方面提

供了极为重要的理论参数.

综上所述, 用 3-端烯丙基苯并 15-冠-5 和 4-端烯丙基苯并 15-冠-5 改性的壳聚糖对 Pd^{2+} 具有良好的吸附选择性, 其中 3X-CTS 和 4X-CCTS 在 Pd^{2+} - Cu^{2+} - Hg^{2+} 3 元体系中均不吸附 Hg^{2+} , 为研究和开发壳聚糖在对金属离子的分离富集方面提供了一定的理论依据.

参 考 文 献

- 汪玉庭, 程格. 交联壳聚糖对金属离子的吸附性能研究. 环境污染与防治, 1998, 20(1): 1~3
- 彭长宏, 汪玉庭. 接枝羧基壳聚糖的合成及其对重金属离子的吸附性能. 环境科学, 1998, 19(5): 29~33
- Huang Jin-ming, Jin Xin-rong. A Study of Adsorption Property of Natural Polymer Chitosan Adsorbent. Chemical Journal of Chinese Universities, 1992, 13(4): 535~536
- Qu Rong-jun, Liu Qing-jian et al. Adsorption Property for Metal Ions of Chitosan Modified by Salicylaldehyde. Environmental Chemistry (Chinese), 1997, 16(1): 55~59
- Xu Yu-wu, Ni Cai-hua. Synthesis and Adsorption Properties of Chelating Resins Obtained by the Reaction of Chitosans with Cheoromethylirane. Acta Polymerica Sinica, 1991, (1): 57
- Peng Chang-hong, Wang Yu-ting and Tan Shu-ying. Preparation of Chitosan Derivation, Synthesis of N-Schiff Base Type and N-Secondary Amine Type Chitosan Crown Ethers. Polymer Journal, 1998, 30(10): 843~845
- Furlan L. et al. Adsorption of Calcium Ions by Graft Copolymer of Acrylic Acid on Biopolymer Chitin. Polymer, 1996, 37(5): 843~849
- Gui Yizhi. Progress on Polymeric Crown Compounds. Youji Huaxue, 1998, 6(2): 89~98
- Wang Yu-ting, Peng Chang-hong et al. Synthesis of Crosslinked Chitosan Crown Ether and its Adsorption Properties for Metal Ions. Environmental Chemistry (Chinese), 1998, 17(4): 349~357