



偕胺肟吡啶树脂对含盐体系中 $\text{Cu}(\text{II})$ 的去除

陈广源, 孙诗书, 张小朋, 史载锋

(海南省水环境污染治理与资源化重点实验室, 海南师范大学化学与化工学院, 海南海口 571158)

[摘要] 以氯球为基体, 加入 2-氨基-5-氰基吡啶反应得到树脂 APN, 然后在碱性条件下 APN 与盐酸羟胺发生偕胺肟化反应, 制备得到偕胺肟吡啶螯合树脂(APO)。探究了不同酸度、不同盐度条件下制备的 APO 树脂对溶液中 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附性能。实验结果表明, 当溶液 pH 为 5 和 2 时, Langmuir 模型模拟得到的最大吸附量分别为 1.21、0.33 mmol/g。随着酸度的升高, 吸附量略有降低; 随着盐度的增加, 吸附量会逐渐增大。APO 树脂主要是通过吡啶 N 原子和肟基中的 O 原子对 $\text{Cu}(\text{II})$ 进行螯合去除, 其具有较好的抗盐和抗酸特性。

[关键词] 螯合树脂; 吸附; 重金属

[中图分类号] TQ316.6; X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2021)10-0078-05

Removal of $\text{Cu}(\text{II})$ ions from salty systems by amidoxime pyridine resin

CHEN Guangyuan, SUN Shishu, ZHANG Xiaopeng, SHI Zaifeng

(Key Laboratory of Water Pollution Treatment & Resource Reuse, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China)

Abstract: Pyridine-functionalized beads APN were obtained by taking chloromethylated crosslinking polystyrene microspheres and 2-amino-5-cyanopyridine as raw materials. Then through an amidoxime reaction with hydroxylamine hydrochloride under alkaline conditions, amidoxime pyridine chelating beads (APO) was prepared. The adsorption properties of APO towards $\text{Cu}(\text{II})$ were investigated in various acidic and salty concentration. Experimental results showed that at pH=5 and 2, the maximum adsorption capacities simulated by Langmuir model were 1.21 mmol/g and 0.33 mmol/g, respectively. With increase the concentration of H^+ , the adsorption amount decreased, however, the adsorption amount gave an elevation as the salty concentration increased. The removal of $\text{Cu}(\text{II})$ was mainly accomplished through the chelation between N atoms(pyridine groups), O atoms(oxime groups) and $\text{Cu}(\text{II})$, showing salient salt-tolerance and acid-tolerance properties.

Key words: chelating beads; adsorption; heavy metal

重金属铜在金属冶炼、机械制造、电子、电镀等行业中应用广泛, 由此产生大量含铜废水。由于水体中的铜难以被降解, 且具有持久和累积毒性, 如不能很好地处理, 会带来严重的环境问题^[1-2]。特别是对于一些工业含铜废水, 由于其具有高盐、高酸的特性, 很难使用传统的方法对其进行高效处理, 因此, 急需开发一种能够有效去除此类水体中重金属离子的技术^[3-5]。

研究表明, 在众多的水体重金属处理技术^[6]中,

利用螯合树脂吸附处理水体中的重金属离子是较好的选择, 因为螯合树脂具有高吸附容量、低成本、高选择性和耐持久性的特性^[7]。偕胺肟螯合树脂是螯合树脂中的新兴种类, 其具有吸附速度快、易洗脱、易再生等优点, 具有较好的发展前景^[8]。含多胺功能基的吸附剂能与重金属离子螯合用于选择性吸附, 在强酸性或强络合剂下发生脱附, 并且在多次吸附和脱附后仍然可以保持吸附稳定性^[9]。此外, 吡啶环上氮原子因 Lewis 碱特性易与重金属离子形成稳定

[基金项目] 海南省重点研发计划项目(ZDYF2019140)

配合物,可增强其抗盐性、吸附能力及选择性^[10]。基于此,本研究以氯球为基体,通过化学接枝改性,首次设计制备了偕胺肟吡啶螯合树脂(APO),并考察了其对酸性、含无机盐溶液中的 Cu(II) 的去除效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:氯球(氯质量分数为 20%),江苏南大金山环保科技有限公司;2-氨基-5-氰基吡啶,上海麦克林生化科技有限公司;盐酸羟胺、碳酸钠、*N,N*-二甲基甲酰胺、乙醇、硝酸铜,AR,上海国药集团化学试剂有限公司。铜单元素标准溶液(1 000 μg/mL,溶于硝酸),南京泰谱瑞仪器设备有限公司。所有试剂均直接使用,未经二次纯化。

仪器:AL104 电子天平、PHS-3C pH 计,梅特勒-托利多仪器有限公司;MSH-20D 数显恒温磁力搅拌器,韩国大韩科学有限公司;DHG-9070A 电热恒温鼓风干燥箱,上海申贤恒温设备厂;XO-5200DTD 超声波清洗机,南京先欧仪器制造有限公司;AA-7000 岛津原子吸收光谱仪,日本岛津;HZQ 恒温振荡培养箱,江苏省常州诺基仪器有限公司;vario EL III 元素分析仪,德国 Elementar 公司。

1.2 偕胺肟吡啶螯合树脂(APO)的制备

偕胺肟吡啶螯合树脂(APO)的制备路线如图 1 所示。

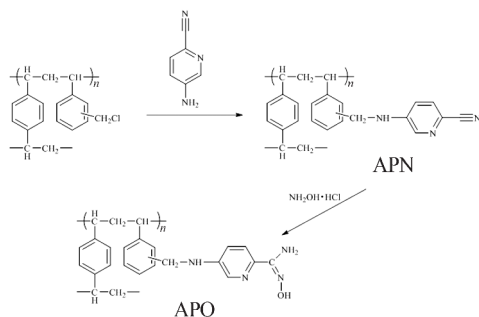


图 1 APO 的制备路线

Fig. 1 The preparation of APO beads

称取 10 g 氯球树脂置于带塞锥形瓶中,向其中加入 50 mL *N,N*-二甲基甲酰胺进行浸泡,溶胀 12 h。将溶胀过的氯球转移至 250 mL 三口烧瓶中,向其中加入 0.068 mol 的 2-氨基-5-氰基吡啶、0.085 mol 的碳酸钠。将恒温油浴锅的温度设置为 85 ℃,将搅拌器转速调至 120 r/min,反应 36 h。待反应完毕后,将

反应后的树脂用乙醇和蒸馏水分别重复多次振荡冲洗,直至 pH 达到 6~8 即可。

将上述洗好的树脂移至 250 mL 三口烧瓶中,向其中加入 0.169 mol 的碳酸钠和 0.085 mol 的盐酸羟胺。其中盐酸羟胺用少量蒸馏水溶解至滴液漏斗中,缓慢加入到反应体系中。将恒温油浴锅的温度设置为 85 ℃,搅拌器转速调至 120 r/min,反应 24 h。反应完毕后,将反应后的树脂用乙醇和蒸馏水分别重复多次振荡冲洗,直至 pH 达到 6~8 即可。真空干燥,即制得 APO。

1.3 分析方法

溶液中 Cu(II) 的浓度采用 AA-7000 岛津原子吸收光谱仪进行测定,测定波长 324.82 nm。采用铜单元素标准溶液(1 000 μg/mL,溶于硝酸)配制 0.5、1.0、2.0、3.0、5.0 mg/L 系列 Cu(II) 标准溶液,测得标准工作曲线,曲线相关系数 *R* 在 0.999 以上。取待测样 0.50 mL 置于 25.00 mL 比色管中,加入 0.5 mL 1 mol/L 的硝酸进行酸化,定容,然后进行测试。

1.4 吸附性能实验

1.4.1 pH 对吸附效果的影响

准确称取 4 份 50 mg APO 螯合树脂于 100 mL 锥形瓶中,向其中加入 50 mL 1.0 mmol/L 的 Cu(NO₃)₂ 溶液,用硝酸及氢氧化钠调节溶液 pH 为 2~5,然后在温度为 25 ℃,转速为 110 r/min 下振荡反应 24 h 至吸附平衡。取样,测定溶液中 Cu(II) 的浓度。每一条件下的实验设置 3 组平行,实验结果取平均值。

1.4.2 无机盐对吸附效果的影响

准确称取 5 份 50 mg APO 螯合树脂于 100 mL 锥形瓶中,向其中加入 50 mL 1.0 mmol/L 的 Cu(NO₃)₂ 溶液,然后分别加入 NaNO₃、Fe(NO₃)₃、KNO₃、NaCl、Na₂SO₄ 等无机盐,初始浓度均为 1 mmol/L。用硝酸及氢氧化钠调节溶液 pH 为 2 或 5,然后在温度为 25 ℃,转速为 110 r/min 下振荡反应 24 h 至吸附平衡。取样,测定溶液中 Cu(II) 的浓度。每一条件下的实验设置 3 组平行,实验结果取平均值。

1.4.3 等温吸附实验

准确称取 4 份 50 mg APO 螯合树脂于 100 mL 锥形瓶中,向其中加入 50 mL 浓度分别为 1.0、2.0、4.0、5.0 mmol/L 的 Cu(NO₃)₂ 溶液,用硝酸及氢氧化钠调节溶液 pH 为 2 或 5,然后在温度为 25 ℃,转速为 110 r/min 下振荡反应 24 h 至吸附平衡。取样,测

定溶液中 $\text{Cu}(\text{II})$ 的浓度。每一条件下的实验设置 3 组平行, 实验结果取平均值。

1.4.4 吸附动力学实验

准确称取 1 份 500 mg APO 螯合树脂于 1 000 mL 锥形瓶中, 向其中加入 500 mL 1.0 mmol/L 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 用硝酸及氢氧化钠调节溶液 pH 为 2 或 5, 然后在温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 转速为 110 r/min 下进行震荡反应。每隔一段时间取样, 测定溶液中 $\text{Cu}(\text{II})$ 的浓度。每一条件下的实验设置 3 组平行, 实验结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

取树脂微球在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 24 h, 除去微球表面和内部的水分, 然后采用元素分析仪进行测定, 结果见表 1。

表 1 APO 中的各元素含量

Table 1 Elemental composition of APO

材料类型	C/%	H/%	N/%	O/%
APO	70.36	12.90	12.12	4.62

注: 各项目数值均以质量分数计。

由表 1 可知, APO 中的 N 为 12.12%, O 为 4.62%, 表明吡啶和偕胺肟基有效接枝到了螯和树脂上。此外, 通过元素分析中 N 和 O 的含量, 可计算求得 N 原子的个数是 O 的 3 倍左右, 这与吸附剂结构式中 N 和 O 的个数之比 4 较为接近 (见图 1)。元素分析测试过程中可能由于水的干扰, 导致 O 含量略有上升。

APN 与 APO 的 FTIR 表征结果如图 2 所示。

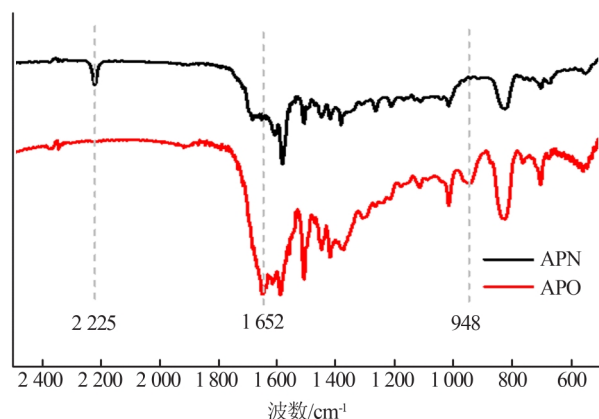


图 2 APN 与 APO 的红外光谱

Fig. 2 FTIR spectra of APN and APO

FTIR 表征表明, 当加入盐酸羟胺发生胺肟反应

后, APN 中的氰基全部转化为偕胺肟基, 2 225 cm^{-1} 处的氰基吸收峰消失, 同时在 1 652 cm^{-1} 和 948 cm^{-1} 处出现 2 个新的吸收峰, 分别为 —C=N— 吸收峰和 —O—N— 吸收峰^[11-12]。由此可证明, 胺基成功地接枝到了氯球材料上。

2.2 吸附性能分析

2.2.1 pH 影响的吸附行为

溶液 pH 是影响重金属吸附行为的重要因素之一, 它会改变吸附剂官能团的电荷形态, 进而影响吸附效果。溶液 pH 对吸附效果的影响如图 3 所示。

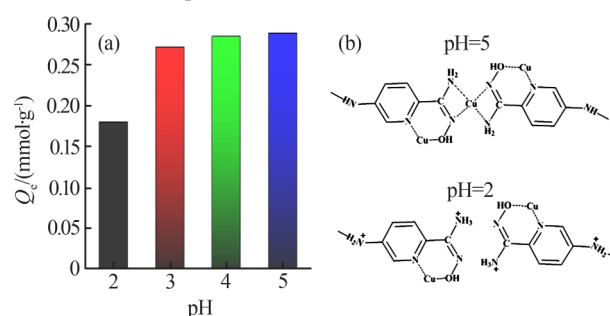


图 3 不同 pH 条件下 APO 对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附量 (a) 及吸附方式 (b)

Fig. 3 Adsorption amounts (a) and chelating modes (b) of APO for $\text{Cu}(\text{II})$ as a function of pH

由图 3 可知, APO 对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附量随着 pH 的升高而增加, pH=5 时, 吸附量为 0.29 mmol/g。除了吡啶 N 原子和偕胺肟基 O 原子与 $\text{Cu}(\text{II})$ 发生螯合作用外, 偕胺肟基上的 —NH_2 和 —C=N 也会与 $\text{Cu}(\text{II})$ 发生螯合作用。pH 降低, 氢离子浓度升高, APO 上的 —NH_2 会发生质子化, 因而丧失了对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的螯合能力。但在 pH=2 时, 吡啶上的 N 原子不会发生质子化; 此外, 由于 APO 上肟基中 —OH 的存在, 吡啶 N 原子和肟基 O 原子在高酸条件下还会对 $\text{Cu}(\text{II})$ 发生有效的螯合去除 (图 3)^[13-14], 因此仍然有 0.18 mmol/g 吸附量。

2.2.2 吸附等温线

APO 对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附等温线如图 4 所示。

分别采用 Langmuir 和 Freundlich 模型对实验数据进行拟合, 结果见表 2。

由表 2 可以看出, APO 对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附较好地符合 Langmuir 吸附模型, 表明 APO 对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附是单层吸附^[15]。利用 Langmuir 吸附模型拟合得到的最大吸附量分别为 1.21 mmol/g (pH=5) 和 0.33 mmol/g (pH=2)。

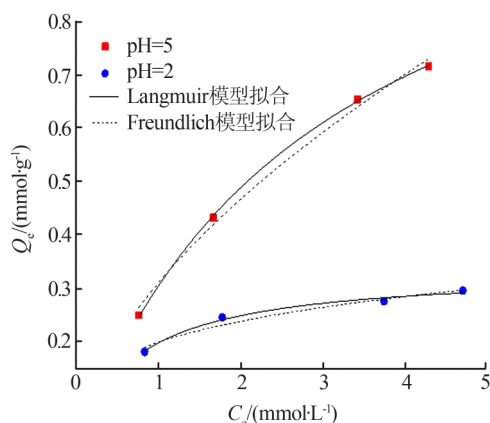


图4 APO对Cu(II)的吸附等温线

Fig. 4 Adsorption isotherm of APO for Cu(II)

表2 APO对Cu(II)吸附等温线拟合参数

Table 2 Fitting parameters of adsorption isotherm models of APO for Cu(II)

离子	pH	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		$Q_m/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	b	R_L^2	K_F	n	R_F^2
Cu(II)	5	1.21	0.34	0.999 5	0.31	1.710	0.991 4
	2	0.33	1.47	0.982 9	0.20	3.884	0.937 7

2.2.3 吸附动力学

APO对Cu(II)的吸附动力学实验结果如图5所示。

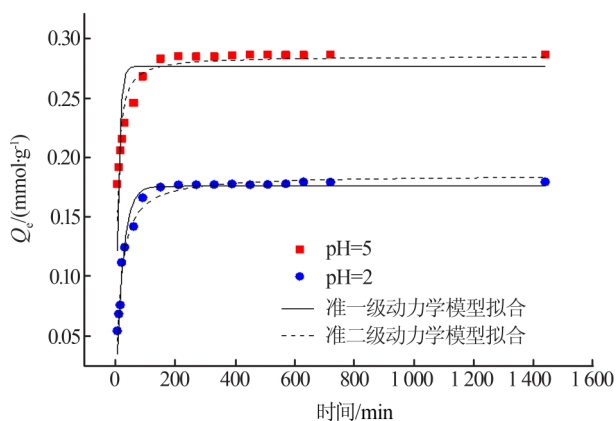


图5 APO对Cu(II)的动力学吸附行为

Fig. 5 Kinetic adsorption behaviors of APO for Cu(II)

由图5可知,在吸附开始的2 h内,APO对Cu(II)进行的是快速吸附,吸附量达到了平衡吸附量的80%,24 h后吸附达到平衡。

分别采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对实验数据进行拟合,结果见表3。

由表3可知,APO对Cu(II)的吸附过程更好地符合准二级动力学模型,表明是速率控制的化学吸

表3 APO对Cu(II)的吸附动力学拟合参数

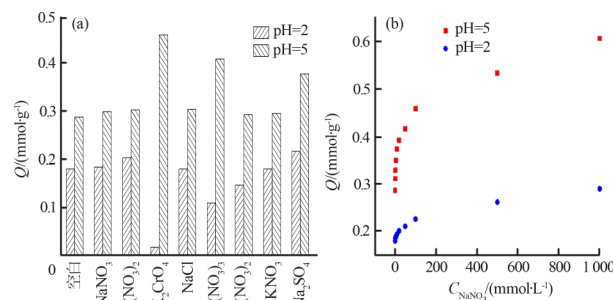
Table 3 Fitting parameters of adsorption kinetics of APO for Cu(II)

pH	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	k_1/min^{-1}	$Q_d/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$Q_d/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
5	0.116	0.277	0.649 3	0.743	0.285	0.906 7
2	0.044	0.176	0.962 5	0.349	0.185	0.980 4

附过程^[16]。

2.2.4 无机盐对吸附行为的影响

溶液中无机盐的存在不仅会影响溶液中金属离子的形态,还可能对吸附剂的活性位点产生竞争效应。对于离子交换吸附剂,由于无机盐阳离子的竞争效应,无机盐的引入会显著降低吸附量;而对于螯合吸附剂,由于无机盐阴离子会产生压缩双电层和静电屏蔽效应,进而释放更多的吸附活性位点,因此无机盐的引入会增强吸附剂对重金属离子的吸附量^[17-18]。共存无机盐对吸附效果的影响如图6所示。

图6 不同无机盐(a)和不同浓度NaNO₃(b)对吸附效果的影响Fig. 6 Adsorption amounts of Cu(II) with different inorganic salts (a) and different concentrations of NaNO₃ (b)

由图6(a)可知,当pH=5时,无机盐的引入增大了APO对Cu(II)的吸附量,当存在1 mmol/L的K₂CrO₄、Fe(NO₃)₃和Na₂SO₄时,吸附量分别增加了59.3%、41.9%和30.8%。当pH=2时,NaNO₃、Ca(NO₃)₂、NaCl、KNO₃和Na₂SO₄的存在会略微增加吸附量。在较强酸性条件下,K₂CrO₄会将肟基氧化,因而肟基中没有—OH发生螯合配位作用,使吸附量急剧降低^[19]。pH=2时,虽然Fe(NO₃)₃和Ni(NO₃)₂的引入会产生压缩双电层和静电屏蔽效应,释放更多的吸附活性位点,然而在此pH条件下Fe(III)和Ni(II)会对吸附位点产生较强的竞争效应,导致吸附量有少许降低。

由图6(b)可知,随着NaNO₃浓度的增大,吸附量逐渐增大。当NaNO₃浓度为1 000 mmol/L时,pH

为 5 和 2 条件下的吸附量分别达到了 0.61 mmol/g 和 0.29 mmol/g, 相对于无盐条件下的促进率分别为 111.7% 和 61.3%。由于可见, 无机盐的大量引入可以显著释放 APO 的吸附活性位点, 增大对 Cu(II) 的吸附量。

3 结论

以氯球为基体, 成功制备了偕胺肟吡啶螯合树脂(APO)。研究表明, 在酸性和含无机盐溶液中, APO 树脂对 Cu(II) 具有较好的吸附去除特性; APO 对 Cu(II) 的吸附能够更好地符合 Langmuir 模型和准二级动力学模型, 该吸附过程为单分子层吸附, 同时也是速率控制的化学吸附过程。当 pH=5, NaNO₃ 浓度为 1 000 mmol/L 时, 吸附量为 0.61 mmol/g; 当 pH=2, NaNO₃ 浓度为 1 000 mmol/L 时, 吸附量仍可达到 0.29 mmol/g。pH=5 时, 一方面吡啶 N 原子和偕胺肟基 O 原子与 Cu(II) 发生了螯合作用, 另一方面偕胺肟基上的 —NH₂ 和 —C=N 也会与 Cu(II) 发生螯合作用; 而当 pH 降低, 氢离子浓度升高时, APO 上的 —NH₂ 会发生质子化, 此时只有吡啶 N 原子和偕胺肟基 O 原子对 Cu(II) 能够发生有效地螯合去除。

参考文献

- [1] 陈春乐, 田甜, 郭孝玉, 等. 淋洗修复后残留土壤中重金属的再释放及环境风险[J]. 环境科学学报, 2020, 40(9): 3405–3414.
- [2] NIU Yong, JIANG Xia, WANG Kun, et al. Meta analysis of heavy metal pollution and sources in surface sediments of Lake Taihu, China[J]. Science of The Total Environment, 2020, 700: 134509.
- [3] QIU Xuejing, HU Huiping, YANG Jinpeng, et al. Removal of trace copper from simulated nickel electrolytes using a new chelating resin[J]. Hydrometallurgy, 2018, 180: 121–131.
- [4] ZENG Guangming, LIU Yuanyuan, TANG Lin, et al. Enhancement of Cd(II) adsorption by polyacrylic acid modified magnetic mesoporous carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 259: 153–160.
- [5] 施周, 靳兆祺, 邓林, 等. CNT/PANI 电极吸附去除水中 Cu²⁺ 的研究[J]. 中国环境科学, 2016, 36(12): 3650–3656.
- [6] FU Fenglian, WANG Qi. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(3): 407–418.
- [7] WANG Lili, LING Chen, LI Bangsen, et al. Highly-efficient removal of Cu(II) by novel dendritic polyamine-pyridine-grafted chitosan beads from complicated wastewater with salt and acid[J]. RSC Advances, 2020, 10: 19943–19951.
- [8] CAI Zhijiang, JIA Jianru, ZHANG Qing, et al. Preparation of amidoxime surface-functionalized polyindole (ASFPI) nanofibers for Pb(II) and Cd(II) adsorption from aqueous solutions[J]. RSC Advances, 2015, 5: 82310–82323.
- [9] 凌晨, 李平海, 韦蒙蒙, 等. 新型多胺树脂选择性去除焦磷酸镀铜清洗废水中 Cu²⁺ 的特性[J]. 离子交换与吸附, 2019, 35(5): 450–460.
- [10] KOLODYNKA D, SOFINSKA-CHMIEL W, MENDYK E, et al. DO-WEX M4195 and LEWATIT® MonoPlus TP 220 in heavy metal ions removal from acidic streams[J]. Separation Science and Technology, 2014, 49: 2003–2015.
- [11] 魏建文, 王记华, 赵淞盛, 等. 偕胺肟基功能化 SBA-15 对水中 Cu²⁺ 的吸附性能[J]. 水处理技术, 2016, 42(7): 39–43.
- [12] RAHMAN M L, SARKAR S M, YUSOFF M M, et al. Efficient removal of transition metal ions using poly (amidoxime) ligand from polymer grafted kenaf cellulose[J]. RSC Advances, 2016, 6: 745–757.
- [13] ZONG Lidan, LIU Fuqiang, CHEN Da, et al. A novel pyridine based polymer for highly efficient separation of nickel from high-acidity and high-concentration cobalt solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 995–1005.
- [14] EL-BAHY S M, EL-BAHY Z M. Synthesis and characterization of polyamidoxime chelating resin for adsorption of Cu(II), Mn(II) and Ni(II) by batch and column study[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4: 276–286.
- [15] SONG Biao, ZENG Guangming, GONG Jilai, et al. Effect of multi-walled carbon nanotubes on phytotoxicity of sediments contaminated by phenanthrene and cadmium [J]. Chemosphere, 2017, 172: 449–458.
- [16] PENG Wei, XIE Zhenzhen, CHENG Ge, et al. Amino-functionalized adsorbent prepared by means of Cu(II) imprinted method and its selective removal of copper from aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 294: 9–16.
- [17] XU Chao, LIU Fuqiang, GAO Jie, et al. Enhancement mechanisms behind exclusive removal and selective recovery of copper from salt solutions with an aminothiazole-functionalized adsorbent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 280: 1–11.
- [18] ZHANG Yanhong, ZHU Changqing, LIU Fuqiang, et al. Effects of ionic strength on removal of toxic pollutants from aqueous media with multifarious adsorbents: A review[J]. Science of The Total Environment, 2019, 646: 265–279.
- [19] CAI Zhijiang, SONG Xianyou, ZHANG Qing, et al. Amidoxime surface modification of polyindole nanofiber membrane for effective removal of Cr(VI) from aqueous solution[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52: 5417–5434.

[作者简介] 陈广源(1996—), 海南师范大学在读本科生。电话: 17889983512, E-mail: 1034121588@qq.com。通讯作者: 张小朋, 博士, 副教授。E-mail: xzp_inorganic@126.com。

[收稿日期] 2021-07-01(修改稿)