

# 硫脲棉纤维的合成及对银吸附性能的研究\*

孙向英 刘 斌 徐金瑞

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

**摘要** 研究硫脲棉纤维的合成方法及其对银离子的吸附性能. 该合成纤维对银离子的吸附率高达 95%, 且吸附反应速度快, 被吸附的银离子用  $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸洗脱, 洗脱率为 95%. 实验表明, 该合成纤维不仅合成方法简单, 而且分离操作方便, 可应用于银的富集和分离.

**关键词** 硫脲棉纤维, 银, 吸附

**分类号** O 636. 11

近年来, 国内外对纤维素的改性作了不少报道<sup>[1~2]</sup>, 其中应用和研究较多的是巯基棉<sup>[3]</sup>. 由于硫脲对  $\text{Ag}^+$  离子具有良好的配位性能, 因此, 作者合成了硫脲棉纤维以用于吸附  $\text{Ag}^+$  的研究. 结果表明, 它对  $\text{Ag}^+$  吸附率较高, 且吸附迅速、易解吸和再生; 可重复使用, 且重现性较好, 对于  $\text{Ag}^+$  的富集与分离具有潜在的应用价值.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

(1) 仪器. 主要仪器为 723 型分光光度计(上海第三分析仪器厂)和 PHS-2C 型精密酸度计(上海雷磁仪器厂).

(2) 试剂. 所用的试剂为医用脱脂棉、冰乙酸、醋酸酐、硫脲、硝酸银、双硫脲、盐酸、硫酸、硝酸和四氯化碳. 这些试剂均为分析纯, 且水为二次蒸馏水.

### 1.2 硫脲棉纤维的制备

1.2.1 脱脂棉的乙酰化<sup>[4]</sup> 将 1 份脱脂棉在沸水浴中浸渍 15 min, 挤干后, 置于三颈瓶中. 另取 2.5 份醋酸(重量比, 下同)、4 份醋酸酐和 1 份硫酸置于三颈瓶中, 然后再于 30 °C 水浴中搅拌反应 8 h.

1.2.2 硫脲接枝 脱脂棉经乙酰化反应后, 取出挤干, 再放回三颈瓶, 并置于 35 °C 水浴中. 由分液漏斗滴入硫脲的醋酸溶液( $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ), 搅拌反应 8 h. 反应完成后, 再进行抽滤、水洗和挤干, 然后置于 30 °C 恒温箱中干燥 8 h. 这样就可把所得硫脲棉纤维置于阴凉干燥处保存备用. 将接枝前后的脱脂棉进行了红外光谱分析, 发现接枝后的脱脂棉上有

$$\begin{array}{c} \text{S} \\ || \\ -\text{N}-\text{C}-\text{N}- \end{array}$$
 基团的存在, 证明硫脲接枝成功.

\* 本文 1995-12-16 收到

实验表明, 硫脲接枝温度控制在 35 ℃ 较为合适, 超过 40 ℃ 脱脂棉易焦化, 低于 25 ℃ 硫脲则无法接枝。

### 1.3 双硫脲光度法测定银<sup>[5]</sup>

取含量不超过 80 μg Ag<sup>+</sup> 的试液(不含 Cl<sup>-</sup>), 用硫酸或硝酸酸化至酸浓度 1~2 mol · L<sup>-1</sup>, 加入双硫脲的四氯化碳溶液进行萃取, 弃去水相。重复萃取几次直至萃取层(有机相)不变色为止, 合并所有橙黄色萃取液, 加入 2 mL 1 mol · L<sup>-1</sup> HCl 振荡片刻, 分离含 Ag<sup>+</sup> 的水相, 加入 5 mL 0.01 mol · L<sup>-1</sup> 的 EDTA, 用氨水调节 pH 等于 4~5。再用体积分数为 1×10<sup>-5</sup> 的双硫脲四氯化碳萃取 Ag<sup>+</sup>, 萃取液用稀氨水(25 mL 水中加 2 滴浓氨水)洗涤以除去游离态的双硫脲。将洗涤过的萃取液移入 50 mL 容量瓶中, 加四氯化碳稀释至刻度, 于 462 nm 处, 以 CCl<sub>4</sub> 为参比, 测量吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫脲棉纤维吸附性能研究

2.1.1 静态实验 准确称取一定量干燥的硫脲棉纤维, 浸入一定浓度的 Ag<sup>+</sup> 溶液, 调节一定的 pH 值并振荡吸附一定时间后, 测定吸附后溶液中 Ag<sup>+</sup> 浓度<sup>[5]</sup>, 并计算 Ag<sup>+</sup> 的吸附率。

2.1.2 动态实验 取一定量干燥硫脲棉纤维研磨, 用水浸泡后装填入滴定管, 并不时用玻棒挤压吸附层, 使充填紧密、均匀、无气泡。柱床上下铺一薄层脱脂棉, 以防硫脲棉纤维流失或被冲起。让一定量的 Ag<sup>+</sup> 溶液通过吸附柱, 然后用洗脱剂洗脱, 用常规方法<sup>[5]</sup>测定 Ag<sup>+</sup> 浓度和计算 Ag<sup>+</sup> 的吸附率或洗脱率。

### 2.2 硫脲棉纤维对 Ag<sup>+</sup> 吸附性能的静态研究

2.2.1 水相酸度对 Ag<sup>+</sup> 吸附率的影响 按实验方法 2.1.1 所述, 取数份 2.5 mg Ag<sup>+</sup> 于锥形瓶中, 用硝酸调节水相 pH 至一定值后, 溶液体积为 40 mL。恒温, 并加入 0.100 g 硫脲棉纤维, 振荡 20 min, 取一定量的上层清液定容后测定 Ag<sup>+</sup> 浓度, 并计算 Ag<sup>+</sup> 的吸附率(*E*), 如表 1 所示。

表 1 水相酸度对 Ag<sup>+</sup> 吸附率的影响

pH	2.60	3.12	3.62	4.22	5.20
<i>E</i> /(%)	90.8	91.4	92.0	94.8	95.0

由表 1 可见, 随着水相 pH 值增大, Ag<sup>+</sup> 的吸附率增加。pH 超过 6 时, Ag<sup>+</sup> 形成 Ag<sub>2</sub>O 沉淀, 所以, 实验中选择 pH 为 5.0。

2.2.2 振荡时间对 Ag<sup>+</sup> 吸附率的影响 取 0.100 g 硫脲棉纤维, 浸入 2.5 mg Ag<sup>+</sup> 溶液(pH = 5.0), 在 25 ℃ 下振荡, 测定不同振荡时间下 Ag<sup>+</sup> 的吸附率, 结果如图 1 所示。

由图 1 可知, 当振荡时间为 4 min 时, 吸附率高达 95%。若振荡时间继续增加, 则对吸附率几乎无影响, 这表明吸附已达平衡。为保证吸附平衡实验数据可靠, 本实验选用振荡时间为

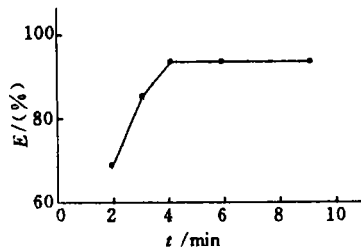


图 1 振荡时间对 Ag<sup>+</sup> 吸附率的影响

20 min.

2.2.3 硫脲棉纤维用量对  $\text{Ag}^+$  吸附率的影响 硫脲棉纤维用量(g)分别取 0.020, 0.040, 0.060, 0.080, 0.100, 0.120, 然后再各加入 2.5 mg  $\text{Ag}^+$ , 按实验方法 2.1.1 所述, 振荡 20 min, 然后用常规方法<sup>[5]</sup>测定水相中剩余的  $\text{Ag}^+$  含量, 计算吸附率( $E$ )如表 2 所示. 可见 0.100 g 硫脲棉纤维对 2.5 mg  $\text{Ag}^+$  的吸附已很充分, 实验中选择 0.100 g 为合适的用量.

表 2 硫脲棉纤维用量( $M$ )对  $\text{Ag}^+$  吸附率的影响

$M/\text{g}$	0.020	0.040	0.060	0.080	0.100	0.120
$E/(\%)$	32.0	57.0	89.0	94.1	95.0	95.0

## 2.3 柱上操作

2.3.1 流速对  $\text{Ag}^+$  吸附率的影响 将含有 0.001 g  $\text{Ag}^+$  溶液按 2.1.2 方法装柱, 测定不同流速下的吸附率, 如图 2 所示. 将流速控制在  $1 \sim 3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  范围内, 则吸附率均可达 95% 左右. 若超过  $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 则吸附率下降较多, 故宜采用  $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  流速.

2.3.2 吸附次数对吸附率的影响 按照 2.1.1 实验方法, 流速为  $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 测定多次吸附下  $\text{Ag}^+$  的吸附率, 如图 3 所示. 经过 2 次吸附, 吸附率可达 90%; 3 次以上吸附率则可达 95%, 一般选择 3 次吸附为宜.

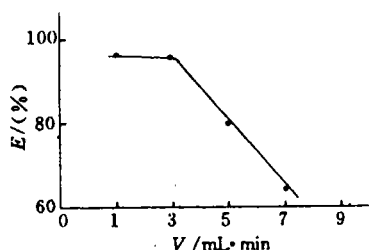


图2 流速对  $\text{Ag}^+$  吸附率的影响

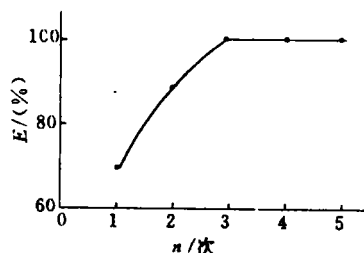


图3 吸附次数对  $\text{Ag}^+$  吸附率的影响

2.3.3 洗脱剂及其浓度对  $\text{Ag}^+$  洗脱率的影响 按照 2.1.2 实验方法吸附, 然后用不同的洗脱剂进行洗脱.

结果表明,  $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ ,  $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ ,  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ , 以及  $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ , 与系列浓度的硫脲混合液作为洗脱剂, 洗脱率均可达到 95% 左右. 而  $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ ,  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$  的氧化性太强, 会破坏合成纤维的结构, 使之寿命缩短、重现性差, 故不宜采用. 所以, 实验中选用  $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$  作为洗脱剂, 不需再加硫脲.

## 2.4 干扰离子对 $\text{Ag}^+$ 吸附率的影响

经实验证明, 大多数常见离子( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  等) 不干扰  $\text{Ag}^+$  的吸附, 但是比  $\text{Ag}^+$  大 35 倍的  $\text{Hg}^{2+}$ 、25 倍的  $\text{Cu}^{2+}$ 、20 倍的  $\text{Ni}^{2+}$ 、0.5 倍的  $\text{Pb}^{2+}$  和 0.25 倍的  $\text{Au}^{3+}$  对测定则有干扰作用.

## 参 考 文 献

- 1 牛凤兰, 郭雅先, 魏庆珂. 巯基纤维富集四-(4-三甲胺基苯基)卟啉吸光光度法测定微量钴研究. 离子交换与吸附, 1989, 5(4): 283~286

- 2 张大雷,魏庆珣,王丽娟等. 脲胺纤维的合成及对银吸附性能的研究. 离子交换与吸附, 1991, 7(6): 412~415
- 3 张贵珠,史慧民. 巯基棉吸附分离-分光光度法测定水及粮食中的痕量钨. 分析化学, 1991, 19(8): 952~954
- 4 大野泰雄著. 高分子物质的精制与化学反应. 吴东济译. 上海: 上海科学技术出版社, 1965. 198~202
- 5 张孙玮, 吴水生, 刘绍璞. 有机试剂在分析化学中的应用. 北京: 科学技术出版社, 1984. 167~168

## Synthesis of Thiourea Cotton Fiber and Its Adsorption of Silver

Sun Xiangying   Liu Bin   Xu Jinrui

(Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

**Abstract** Thiourea cotton fiber as a new type fiber is prepared by the reaction of thiourea with acetylated cotton fiber under given conditions. The method of its synthesis and its adsorption of silver ion are described. This synthetic fiber shows a silver ion adsorption ratio as high as 95% and a fast adsorption. The adsorbed silver ion can be eluted by  $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ , with an elution rate approaching 95%. The synthetic fiber is shown experimentally to have a long length of life. It can be used repeatedly, with a good reproducibility. It is simple in synthesis, easy and convenient in operation. It can be applied to the enrichment and separation of silver.

**Keywords** thiourea cotton fiber, silver, adsorption