

# 含偕胺肟基螯合纤维的制备及其吸附性能研究\*

陈国华 徐金瑞 吴绍祖 方文焕 颜文礼

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

**摘要** 用正交设计法研究腈纶在碱的存在下,与羟胺反应制备含偕胺肟基螯合纤维的反应因素与吸附性能的关系;探讨螯合纤维对金属离子的吸附特性并与水解腈纶作比较;用红外光谱表征了螯合纤维的化学结构. 螯合纤维对  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  等金属离子的吸附率为 90%~100%, 对  $\text{Au}^{3+}$  的饱和吸附量为  $140 \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ .

**关键词** 偕胺肟基, 螯合纤维, 制备, 吸附性能

**分类号** O 632. 62

早在 60 年代便有人制备出含偕胺肟基的高分子螯合剂,这类材料对铀有较高的选择性和吸附量,可望用于海水中提铀. 近年来,国内对该类材料的研究<sup>[1,2]</sup>逐渐活跃起来,其所吸附的离子种类正在拓广. 该类材料形状以球状树脂为多. 纤维高分子螯合剂不仅比表面积大、吸附力强,而且具有较高柔软性和机械性能,被公认为今后的主要发展方向. 本文采用市售腈纶,通过简便的化学反应使之具有偕胺肟基. 研究纤维偕胺肟基化反应的规律及其对多种金属离子的吸附和洗脱情况,可以为工业化生产提供工艺参数及反应依据.

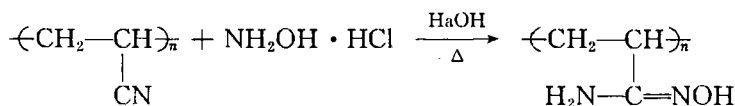
## 1 实验部分

### 1.1 材料及仪器

腈纶(PAN):市售,白色,剪成约 1 cm 长;NaOH,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  均为 CP 级;盐酸羟胺( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ), (CP 级,北京化工厂);各种离子溶液试样,自配. 310 原子吸收分光光度计(上海分析仪器厂);红外分光光度仪(PE-983).

### 1.2 螯合纤维的制备

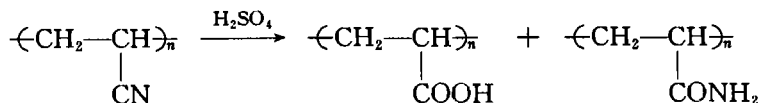
1.2.1 含偕胺肟基螯合纤维的制备 三口瓶中加入腈纶短线、适量 NaOH 溶液、 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  并按每 g PAN 加 30 mL  $\text{H}_2\text{O}$  的浴比加入蒸馏水,装上温度计和回流冷凝管. 控制一定温度和反应时间,每 30 min 将腈纶搅动一次,制备黄色含偕胺肟基螯合纤维. 将改性纤维用 100 mL 水浸泡 0.5 h,水洗至中性,烘干. 此产物代号为 A,其反应原理下式所示.



1.2.2 酸水解纤维的制备 在三口瓶中加入腈纶短线,按每 g PAN 加 30 mL 的浴比加入

\* 本文 1996-04-04 收到;国务院侨办重点学科科研基金资助项目

60%的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液于  $80\text{ }^\circ\text{C}$  下反应 1 h, 得纤维部分水解产物呈白色. 用水浸泡 0.5 h, 水洗至中性, 烘干. 此产物代号为 B, 其反应原理如下式所示.



### 1.3 吸附率和饱和吸附量的测定

各取纤维样品 0.1 g, 浸于一定离子浓度的离子溶液中 24 h. 用 310 原子吸收分光光度计测定溶液被吸附前后的吸光度, 即  $\eta = (A_0 - A')/A_0$ , 其中  $\eta$  为吸附率(%);  $A_0$  为浸泡前溶液吸光度,  $A'$  为浸泡后溶液吸光度.

配制  $50\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  金属离子液. 称取一定量用优化条件制备的整合纤维(约 10 mg)于试管后, 加入一定量(约 10 mL)金属离子溶液, 用稀  $\text{HNO}_3$  或  $\text{NaOH}$  调节至所需 pH 值. 放置 24 h, 测定吸光度, 即  $W = C_0 V \cdot \eta / w$ , 其中  $W$  为饱和吸附量;  $C_0$  原溶液离子浓度( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $V$  为离子溶液用量(mL);  $w$  为纤维用量(g).

### 1.4 红外光谱测定

将纤维磨成细粉, 用 KBr 压片测定.

### 1.5 洗脱实验

取内径 6~8 mm 酸式滴定管, 用改性纤维填柱 3 cm, 从上端加入 5 mL 不同 pH 值洗液, 控制流速每 2 s 为 1 滴. 测定洗出液离子含量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 正交实验结果

选择  $\text{L}_9(3^4)$  正交表探讨反应温度( $\theta$ )、反应时间( $t$ )、 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  与  $(-\text{CN})$  的摩尔比( $m$ )和  $\text{NaOH}$  与  $(-\text{CN})$  的摩尔比( $n$ ), 这四因素对纤维吸附性能的影响. 各因素水平选择:  $\theta$  为  $65\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $68\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $72\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t$  为 1.5 h, 2 h, 2.5 h;  $m$  为 0.5 : 1, 1 : 1, 1 : 0.5;  $n$  为 0.5 : 1, 1 : 1, 1 : 0.5. 图 1 为正交实验结果, 图中被吸附离子( $\text{Cu}^{2+}$ )浓度为  $4.6 \times 10^{-6}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4$ . 图 1 (a) 显示, 反应温度提高, 改性纤维对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率升高. 这是由于温度越高越有利于脒胺分

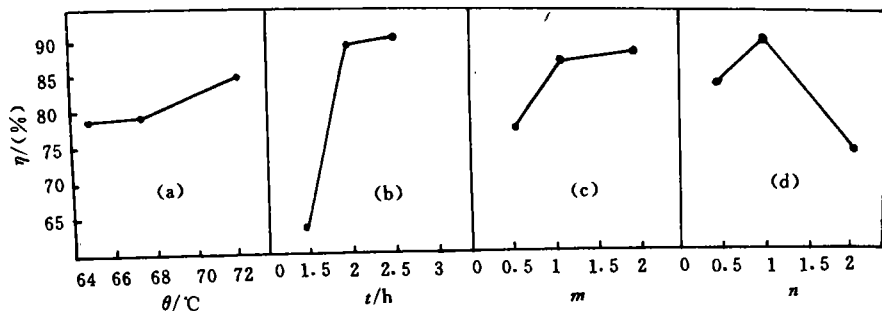


图 1 整合纤维吸附率与  $\theta, t, m, n$  的关系

子对纤维的扩散, 也有利于脒基的脒胺化反应, 因此整合基团含量提高. 但当反应温度超过  $70\text{ }^\circ\text{C}$  后, 改性纤维粘结成块, 单根纤维显得易于断裂. 因此, 反应温度应略低于  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . 图 1 (b) 显示在反应初期, 纤维中整合基团随时间迅速增加, 但在 2 h 之后继续延长反应时间, 其吸

附性能则提高缓慢. 这可能是由于脎胺化反应在 2 h 内已接近于完成的缘故. 图 1(c)表明, 随着盐酸羟胺浓度提高, 纤维中螯合基团含量增大. 这是由于盐酸羟胺是脎基发生脎胺基化的主要成分, 它的浓度提高显然促进了螯合基团数量的提高, 但超过 1:1 后, 影响趋小. 图 1(d)表明, NaOH 浓度适当时, 可提高螯合基的生成数量, 但当浓度太高时, 它可能使脎基发生水解, 使螯合基团的含量降低. NaOH 在低浓度时, 可使脎纶溶胀, 有利于羟胺的侵入, 另外它能中和盐酸羟胺中的 HCl, 使 NaOH 游离出来以参加反应. 因此, 在低浓度范围内, 提高 NaOH 浓度, 有利于纤维的吸附性能.

综上所述, 脎胺基化的最优化反应条件是, 反应温度为 68 °C, 反应时间为 2 h, PAN 中的  $(-\text{CN}): \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} : \text{NaOH}$  (摩尔比) 为 1:1:1.

## 2.2 螯合纤维吸附性能与酸度的关系

表 1 为含脎胺基螯合纤维和酸水解脎纶在各 pH 值下, 对几种金属离子的吸附情况.

表 1 不同 pH 值下改性纤维对金属离子的吸附率(%)<sup>①</sup>

pH 值	$\text{Au}^{3+}$		$\text{Cu}^{2+}$		$\text{Co}^{2+}$		$\text{Cd}^{2+}$		$\text{Pb}^{2+}$		$\text{Fe}^{3+}$		$\text{Zn}^{2+}$	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
0.5	88.3	56	31.3	24.4	/	/	/	/	44.4	/	33.9	39.3	/	/
2	100	76.8	51.0	46.2	21.7	20.3	15.4	23.1	77.3	52.5	76.7	100	45.5	40
4	43.4	86.3	87.6	60.0	81.3	31.3	28.6	35.7	100	80.0	100	90.0	50.0	62.5
6	—	—	—	—	92.6	40.7	100	88.2	100	95.5	—	—	99.1	55.4

① “—”表示金属离子水解; “/”表示改性纤维无吸附

从表 1 可知含脎胺基螯合纤维(A)对金属离子的吸附率大多比水解纤维要高. 这是由于脎胺基对金属离子有较强的螯合性, 而水解纤维只相当于一般的吸附性纤维, 其吸附性较弱. 两种纤维对一些常见离子如  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  等不吸附.

## 2.3 螯合纤维对金属离子的吸附量

表 2 为含脎胺基螯合纤维对  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  等四种金属离子的饱和吸附量. 螯合纤维对  $\text{Au}^{3+}$  有较强的吸附能力.

## 2.4 洗脱实验

各吸附离子的洗脱条件:  $\text{Cd}^{2+}$  为  $0.2 \sim 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ ;  $\text{Pb}^{2+}$  为  $4 \sim 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ ;

表 2 螯合纤维对金属离子的吸附量

被吸附离子	$\text{Au}^{3+}$	$\text{Ag}^+$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$
吸附条件(pH 值)	2.5	5.0	5.0	9.0
吸附量	140	23.3	6.13	32.1

$\text{Cu}^{2+}$  为  $2 \sim 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ ;  $\text{Zn}^{2+}$  为  $1 \sim 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ ;  $\text{Au}^{3+}$  为灼烧. 因脎胺基螯合纤维能将  $\text{Au}^{3+}$  还原成 Au, 故不能用洗液洗出, 只能用灼烧的方法进行洗脱.

## 2.5 红外光谱测定

图 2 为各种纤维的红外光谱显示图, 它们在  $2240 \sim 2260 \text{ cm}^{-1}$  处都有表征  $-\text{C} \equiv \text{N}$  键伸缩振

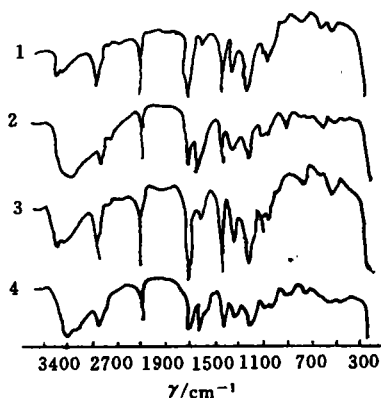


图 2 纤维的红外光谱图

动吸收. 螯合纤维(曲线2)在  $1\,653\text{ cm}^{-1}$  处出现表征偕胺肟基存在的  $\text{—C=N}$  伸缩振动吸收<sup>(3)</sup>, 除外在  $3\,400\text{ cm}^{-1}$  处有  $\text{—OH}$  的强吸收峰, 而聚丙烯腈(曲线1)则没有该组的吸收峰. 水解纤维(曲线3)中见不到  $1\,650\text{ cm}^{-1}$  附近的  $\text{—C=N}$  吸收; 当水解纤维继续偕胺肟基化后(曲线4)会出现  $1\,659\text{ cm}^{-1}$  及  $3\,400\text{ cm}^{-1}$  附近的表征  $\text{—C=N—OH}$  存在的强吸收.

### 3 结 论

聚丙烯腈纤维在氢氧化钠和盐酸羟胺溶液中, 处理后制备偕胺肟化螯合纤维是可行的. 其最佳反应条件: 反应温度为  $68\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 反应时间为  $2\text{ h}$ , 在聚丙烯腈中  $(\text{—CN}) : \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} : \text{NaOH}$  (摩尔比) =  $1 : 1 : 1$ . 在该条件下, 制备的螯合纤维对  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  等吸附率可达  $90\% \sim 100\%$ . 对金的吸附量达  $140\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ .

### 参 考 文 献

- 1 牛春吉, 于凤兰, 班明昭等. 胺肟螯合纤维对汞的吸附性能. 离子交换与吸附, 1989, 5(3): 198~202
- 2 林伟平, 陆 耘, 曾汉民. 含偕胺肟基螯合纤维的制备及结构和性能研究. 高分子学报, 1993, (2), 206~214
- 3 陈观展, 染镰奎, 钟佩珩. 球状再生纤维素偕胺肟螯合树脂的制备及性能研究. 离子交换树脂, 1992, 8(2), 111~116

## Preparation of Chelate Fibre Containing Amidoxime

### Group and Study of Its Adsorbability

Chen Guohua Xu Jinrui Wu Shaozu Fan Wenhuan Yan Wenli

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

**Abstract** In the presence of alkali, the chelate fibre containing amidoxime group was prepared by reacting polyacrylonitrile fibre with hydroxylamine. the relation between factors of reaction and its adsorbability was studied by the method of orthogonal design; and its adsorbability to metal ions was investigated and compared with that of hydrolyzed polyacrylonitrile fibre. Under proper conditions. The chelate fibre shows an adsorption ratio to such metal ions as  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  up to  $90\% \sim 100\%$ ; and a highest adsorbance to  $\text{Au}^{3+}$  up to  $140\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ . Its chemical structure was characterized by infrared spectrum.

**Keywords** amidoxime, chelate fibre, preparation, adsorbability