

壳聚糖/三乙醇胺-银离子印迹膜的吸附性能研究

杨淑玮, 杨俊伟, 李程碑

(陕西省石油化工研究设计院, 西安 710054)

摘要: 研究了壳聚糖/三乙醇胺-银离子印迹膜(Ag(I)-IICTM)的吸附性能。结果表明, Ag(I)-IICTM对银离子的吸附符合Langmuir等温方程, 为单分子层可逆化学吸附, 其最大吸附容量为505 mg/g; 吸附过程符合拟二级动力学方程, 属颗粒内扩散。吸附条件研究显示, 最佳吸附温度和酸度分别为50°C和pH=6, 该印迹膜对Ag(I)的选择性远大于常见的Cu²⁺、Pb²⁺和Zn²⁺离子。

关键词: 冶金物理化学; 银离子印迹膜; 热力学; 动力学; 选择性

中图分类号: TQ317.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)02-0058-05

Study on Adsorption Performance of CTS/TEA-Silver Ion-imprinted Membrane

YANG Shuwei, YANG Junwei, LI Chengbei

(Shaanxi Provincial Petroleum Chemical Industry Research and Design Institute, Xi'an 710054, China)

Abstract: The adsorption properties of chitosan/triethanolamine silver ion imprinted membrane (Ag(I)-IICTM) were studied. The results showed that the adsorption of silver ions on Ag(I)-IICTM was reversible chemical adsorption of monomolecular layer with a maximum adsorption capacity of 505 mg/g, following the Langmuir isotherm equation. The adsorption process was in accordance with a pseudo-two order kinetic equation, revealing intraparticle diffusion. The optimum adsorption temperature and acidity were 50°C and pH=6.0. The selectivity of this imprinted membrane to Ag⁺ was much higher than the selectivity to Cu²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺.

Key words: metallurgical physical chemistry; silver ion imprinted membrane; thermodynamics; dynamics; selectivity

银在医药、化工和航空等行业有重要的应用^[1]。使用后的银若不能有效回收, 不仅造成贵金属资源的浪费, 还会造成环境污染, 银离子进入环境中时更会对人体造成伤害, 因此对银的回收和利用显得尤为重要。目前对银资源的二次回收方法包括化学沉淀法、离子交换法、电化学以及吸附法等^[2]。吸附法具有效率高、低成本等优点, 近年来相关研究备受关注^[3-4]。离子印迹技术以目标离子为模板剂, 尽可能地保护吸附位不被交联反应所破坏, 可以进一步改善吸附性能。已有一些文献^[5-6]报道了银离子印迹材料的研究。

壳聚糖(Chitosan, CTS)无毒无害, 具有良好的生物相容性, 可生物降解, 对重金属离子具有良好

的吸附作用, 作为一种新型的吸附材料已经应用于去除和回收废水中的重金属离子^[7-10], 可作为银离子印迹材料的成膜基材。本文对此前^[10]制备的银离子印迹膜材料 Ag(I)-IICTM 的性能进行考察, 研究其对银富集分离的效果。

1 实验

1.1 实验与测定

实验使用的仪器、设备及测定与前文^[11]基本相同。以CTS为成膜基材, TEA为凝固浴, 银离子(以硝酸银固体形式加入溶液中)为模板剂, 制备得到壳聚糖/三乙醇胺-银离子印迹膜材料[Ag(I)-IICTM]。

采用不同的实验条件,研究其对银离子的热力学、动力学参数及吸附性能数据。

1.2 Ag(I)-IICTM 的吸附性能实验

1.2.1 静态吸附

采用不同浓度的吸附液,对 Ag(I)-IICTM 进行静态吸附实验。

1.2.2 动态吸附

根据静态吸附实验确定饱和吸附浓度,根据对 Ag(I)-IICTM 进行不同吸附时间的动态吸附实验。

1.2.3 选择吸附能力

配置相同浓度的金属干扰离子混合液,Ag(I)-IICTM 进行选择吸附试验,考察其对目标金属离子的选择吸附性。

1.2.4 吸附液温度的影响

将待吸附 AgNO₃ 溶液温度在 20~70℃ 范围内调整,考察温度对 Ag(I)-IICTM 吸附性能的影响。

1.2.5 pH 值的影响

AgNO₃ 在碱性条件下会产生白色浑浊而影响吸附效果。配制不同 pH 值的 AgNO₃ 溶液,研究其对 Ag(I)-IICTM 吸附容量的影响。

2 结果与讨论

2.1 静态吸附-热力学研究

Langmuir^[12] 吸附等温模型是单分子层吸附,是化学和物理吸附的复杂过程。Langmuir 吸附模型方程为:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m b_1 \rho_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (1)$$

式(1)中, Q_e 为平衡吸附量, mg/g; Q_m 为饱和吸附量, mg/g; ρ_e 为吸附达到平衡时的银离子浓度, mg/mL; b_1 为与吸附能有关的 Langmuir 吸附常数。

图1为不同银离子平衡吸附浓度时 Ag(I)-IICTM 的吸附量。

由图1可见,在银离子平衡吸附浓度达到 8 mg/mL 后, Ag(I)-IICTM 的吸附量达到饱和。将图1的实验数据用 Langmuir 吸附等温方程进行拟合,结果图2所示。图2拟合所得方程为:

$$y=0.00173x+0.00198, \text{ 相关系数}(r^2)=0.99609$$

良好的相关性表明 Ag(I)-IICTM 对银离子的吸附符合 Langmuir 等温方程,是单分子层吸附,属于化学吸附。根据公式(1)计算得到 Ag(I)-IICTM 的饱

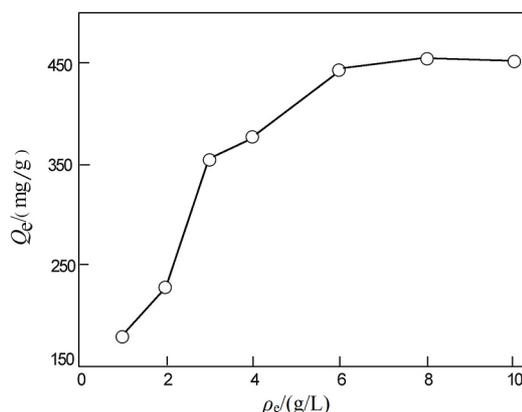


图1 不同银离子平衡吸附浓度时 Ag(I)-IICTM 的吸附量

Fig.1 Adsorptive capacity of Ag (I)-IICTM at different silver ion concentrations at equilibrium adsorption

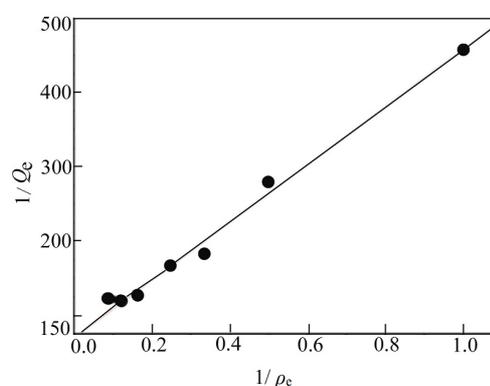


图2 Langmuir 拟合曲线

Fig.2 Langmuir fitted curve

和吸附量 $Q_m=505.05$ mg/g, 吸附常数 $b_1=1.145$ 。

利用 b_1 可计算吸附过程的分离常数 R (ρ_0 为银离子初始浓度, mg/mL):

$$R = \frac{1}{1 + b_1 \rho_0} \quad (2)$$

R 的值用于判断吸附过程是可逆或有利的过程: 当 $0 < R < 1$ 时, 吸附过程为有利吸附, 可逆吸附; $R > 1$ 为不利吸附, 不可逆吸附。将银离子初始浓度和 b_1 值代入公式(2)计算得出 R 在 0.08~0.32 之间, 表明 Ag(I)-IICTM 对 Ag(I) 吸附过程是可逆的。

2.2 动态吸附-动力学研究

根据动力学拟一级吸附方程式与拟二级吸附方程, 进行拟合, 表达式为^[13]:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \quad (3)$$

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{k_1}{Q_e} + \frac{1}{Q_e} \quad (4)$$

式中, Q_e 、 Q_t 分别为平衡时和反应至 t 时的吸附量, mg/g ; t 为吸附时间, min ; k_1 、 k_2 分别为一级、二级吸附的速率常数, min^{-1} 。

图 3 中所示为吸附时间的影响。将图 3 实验数据代入公式(3)、(4)的动力学模型进行拟合, 其图形如图 4、图 5 所示。

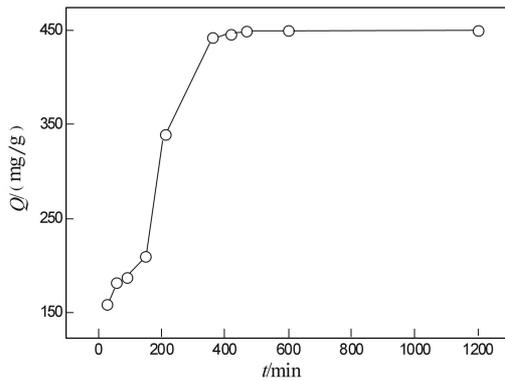


图 3 吸附时间的影响

Fig.3 Effect of adsorption time on the adsorptive capacity

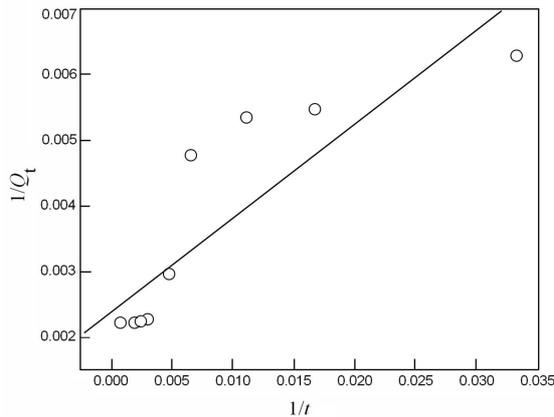


图 4 一级动力学拟合直线

Fig.4 Curve of pseudo-first-order kinetic

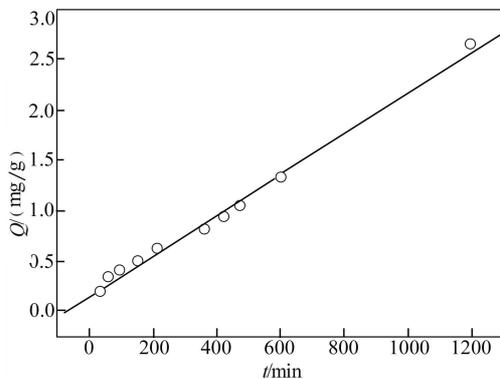


图 5 二级动力学拟合直线

Fig.5 Curve of pseudo-second-order kinetic

由图 3 可见, 在吸附的初始阶段 Ag(I)-IICTM 的吸附较快, 当吸附时间达到 360 min 后, Ag(I)-IICTM 的吸附量趋于平衡, 平衡吸附量 $Q_{e, \text{exp}}=451 \text{ mg/g}$ 。

图 4 一级动力学模型拟合结果为:

$$y=0.14282x+0.00242, r^2=0.869, Q_{e, \text{cal}}=413.22$$

图 5 二级动力学模型拟合结果为:

$$y=0.00216x+0.20486, r^2=0.9967, Q_{e, \text{cal}}=462.96$$

根据实验数据可以看出, 动力学二级吸附方程进行拟合后相关性高($r^2=0.9967$), 且其平衡吸附量计算值($Q_{e, \text{cal}}=462.96$)与实验值($Q_{e, \text{exp}}=451 \text{ mg/g}$)比较吻合, 说明 Ag(I)-IICTM 对 Ag(I) 吸附更符合二级动力学模型, 属于颗粒内扩散。

2.3 吸附液温度的影响

图 6 为吸附液温度对吸附量的影响。

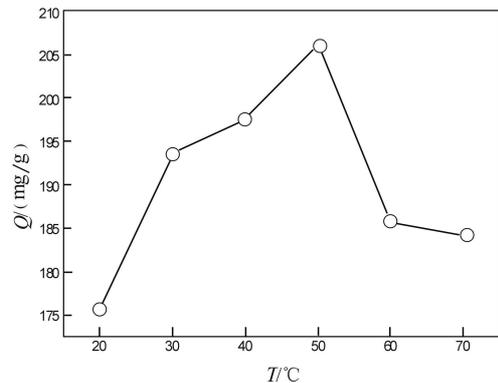


图 6 吸附液温度的影响

Fig.6 Effect of temperature of adsorption solution on the adsorptive capacity

由图 6 可见, 温度为 50 °C 时, 吸附量达到最大; 继续升高温度, 吸附量开始下降。这种现象的出现可能是由于, 随着吸附液温度升高, Ag(I) 离子的热运动加剧, Ag(I)-IICTM 与 Ag(I) 离子的结合变得困难, 致使其吸附性能下降。

2.4 吸附液 pH 的影响

图 7 为不同吸附液 pH 对吸附量的影响。分析图 7 可知, Ag(I)-IICTM 对 Ag(I) 离子的吸附容量随 pH 值的增加呈先上升后下降的趋势。这是由于印迹膜对 Ag(I) 离子的吸附作用主要体现在 $-\text{NH}_2$ 与 Ag(I) 离子的配位作用上, 溶液中 pH 越小, H^+ 的浓度就越大, 大量的 H^+ 通过与 $-\text{NH}_2$ 质子化而形成 $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NH}_2$ 的质子化减少了 CTS 中 $-\text{NH}_2$ 与 Ag(I) 离子的结合, 故而 Ag(I)-IICTM 对 Ag(I) 离子的吸附容量较小; 随着 pH 的增大, 溶液中 H^+ 浓度减小, 与 Ag(I) 离

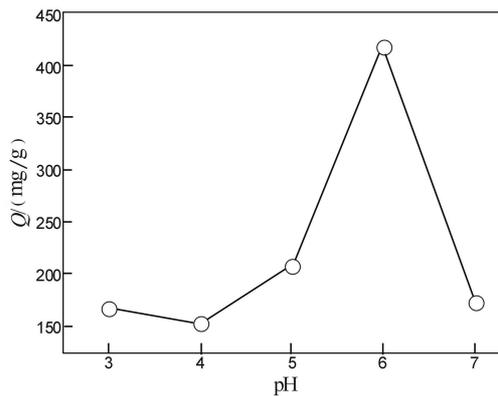


图 7 吸附液 pH 的影响

Fig.7 Effect of adsorption solution pH on the adsorptive capacity

子的竞争减小,因此,Ag(I)-IICTM 对 Ag(I)离子的吸附量逐渐增大。进一步提高 pH 至碱性,银离子存在的状态势必会对吸附量造成影响,而在偏酸性条件下,吸附量的影响主要还是由于 H^+ 浓度的增加,壳聚糖的 $-NH_2$ 被质子化成 $-NH_3^+$, 占据了 Ag^+ 的吸附位点进而影响了吸附量。根据实验结果,最佳的吸附 pH 选取为 6.0。

2.5 Ag(I)-IICTM 选择吸附性能研究

分配系数 K_d (Distribution coefficient, mL/g)可表示为^[12, 14]:

$$K_d = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho} \frac{V}{m} \quad (5)$$

式中, ρ_0 和 ρ 分别为初始浓度和吸附后溶液的残余浓度, mg/L; m 为 Ag(I)-IICTM 的干重, mg; V 为吸附液体积, mL。选择性系数 k (Selectivity coefficient)定义为:

$$k = K_d(\text{印迹离子})/K_d(\text{干扰离子}) \quad (6)$$

表 1 为实验测得的 Ag(I)-IICTM 选择性能参数。

表 1 Ag(I)-IICTM 的选择性参数

Tab.1 Selective absorption parameters of Ag(I)-IICTM

Substrate	Q /(mg/g)	K_d /(mL/g)	k
Ag(I)	29.20	424.21	—
Pb(II)	3.25	21.89	19.38
Cu(II)	7.42	65.04	6.52
Zn(II)	2.23	17.52	29.22

注: $m=50.00$ mg, $V=20.00$ mL, $\rho=0.1$ g/L, $t=6$ h, $T=25^\circ\text{C}$

表 1 的 Q , K_d 实验数据,对 Ag(I)离子的大于其他金属离子,表明 Ag(I)-IICTM 对 Ag(I)离子的吸附作用远超于其他金属离子。这是由于 Ag(I)-IICTM 洗脱 Ag(I)之后,Ag(I)-IICTM 对 Ag(I)具有特异的

识别性和记忆孔穴,因此 Ag(I)-IICTM 对 Ag(I)吸附容量较大。而 CTS 中活性基团对金属离子本身具有一定的吸附作用,故 Ag(I)-IICTM 对其他金属离子也具有一定的吸附作用。综合上述分析,Ag(I)-IICTM 对 Ag(I)具有较好的选择吸附性,能在混合金属离子溶液中选择性的吸附 Ag(I)。

3 结论

1) 静态吸附实验表明,Ag(I)-IICTM 在银离子平衡吸附浓度为 8 g/L 时达到最大,最大吸附容量 Q_m 为 505 mg/g。热力学计算吸附过程符合 Langmuir 等温方程,是单分子层吸附,为可逆化学吸附。

2) 动态吸附实验表明 Ag(I)-IICTM 对银离子的吸附更符合二级动力学模型,属于颗粒内扩散。

3) 吸附温度和 pH 值对吸附量有显著的影响。温度为 50°C 、pH=6.0 时 Ag(I)-IICTM 的吸附量达到最大。

4) 选择吸附试验结果表明,Ag(I)-IICTM 对 Ag(I)具有较好的选择吸附性。

参考文献:

- [1] 陈建波. 丙三醇为还原剂制备单分散球形银粉的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
CHEN J B. Research on preparation of mono-dispersive spherical silver powders with glycerol as reducing agent[D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [2] 黄美荣, 李振宇, 李新贵. 含银废液来源及其回收方法[J]. 工业用水与废水, 2005, 36(1): 9-12.
HUANG M R, LI Z Y, LI X G. The method of silver waste liquid source and recycling[J]. Industrial water & wastewater, 2005, 36(1): 9-12.
- [3] 黄君涛, 熊帆, 谢伟立. 吸附法处理重金属废水研究进展[J]. 水处理技术, 2006, 32(2): 9-12.
HUANG J T, XIONG F, XIE W L. The research progress on adsorption treatment of heavy metal wastewater[J]. Water treatment technology, 2006, 32(2): 9-12.
- [4] 邹照华, 何素芳, 韩彩芸, 等. 吸附法处理重金属废水研究进展[J]. 环境保护科学, 2010, 36(3): 22-24.
ZHOU Z H, HE S F, HAN C Y, et al. Research progress on adsorption treatment of heavy metal wastewater[J]. Environmental protection science, 2010, 36(3): 22-24.
- [5] HUO H Y, SU H J, TAN T W. Adsorption of Ag^+ by a surface molecular-imprinted biosorbent[J]. Chemical engineering journal, 2009, 150(1): 139-144.

- [6] ZHAO C, LIN G P, CHEN L L, et al. Preparation of molecular imprinted film based on chitosan/nafion/nano-silver/poly quercetin for clenbuterol sensing[J]. Food chemistry, 2011, 129(2): 595-600.
- [7] NGAH W S W, ENDUD C S, MAYANAR R. Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads[J]. Reactive and functional polymer, 2002, 50(2): 181-190.
- [8] HUANG C P, CHUNG Y C, LIOU M R. Adsorption of Cu(II) and Ni(II) by pelletized biopolymer[J]. Journal of hazardous materials, 1996, 45(2/3): 265-277.
- [9] LIU X D, TOKURA S, HARUKI M, et al. Surface modification of nonporous glass beads with chitosan and their adsorption property for transition metal ions[J]. Carbohydrate polymer, 2002, 49(2): 103-108.
- [10] CHU K H. Removal of copper from aqueous solution by chitosan in pawn shell: adsorption equilibrium and kinetics[J]. Journal of hazardous materials, 2002, 90(1): 77-95.
- [11] 杨淑玮, 张良, 钟吕玲, 等. 银离子印迹CTS/TEA膜的制备及表征[J]. 贵金属, 2013, 34(1): 46-50.
- YANG S W, ZHANG L, ZHONG L L, et al. Preparation and characterization of silver ion-imprinted CTS/TEA membrane[J]. Precious metals, 2013, 34(1): 46-50.
- [12] REN Y, WEI X, ZHANG M. Adsorption character for removal Cu(II) by magnetic Cu(II) ion, imprinted composite adsorbent[J]. Hazard mater, 2008, 158(1): 14-22.
- [13] HO Y S, MCKAY G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood[J]. International journal of chemical reactor engineering. 1998, 76(1): 183-191.
- [14] DAI S, BURLEIGH M C, SHIN Y, et al. Imprint coating: a novel synthesis of selective functionalized ordered mesoporous sorbents[J]. Angew chem int ed, 1999, 38(9): 1235-1239.

【上接第 57 页】

- [12] 苏建华, 王继红. 含砷含碳金精矿简而有效的预处理方法[J]. 黄金, 2002, 23(9): 38-39.
- SU J H, WANG J H. A simple but effective way of pretreating arsenic bearing gold concentrate[J]. Gold, 2002, 23(9): 38-39.
- [13] 王静, 赵国惠, 赵俊蔚, 等. 含砷含碳金精矿焙烧预氧化-氰化提金工艺试验研究[J]. 黄金, 2013, 34(4): 46-48.
- WANG J, ZHAO G H, ZHAO J W et al. Experimental study on extraction of gold from refractory gold concentrate containing arsenic and carbon by roasting-cyanide leaching[J]. Gold, 2013, 34(4): 46-48.
- [14] 江国红, 欧阳伦熬, 张艳敏. 含硫砷高碳卡林型金矿石焙烧-氰化浸金工艺研究[J]. 湿法冶金, 2003, 22(3): 130-132.
- JIANG G H, OUYANG L A, ZHANG Y M. Research on roast-cyanide leaching of Carlin gold ore containing C, As, S[J]. Hydrometallurgy of China, 2003, 22(3): 130-132.
- [15] 张淑会, 吕庆, 胡晓. 含砷铁矿石脱砷过程的热力学[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(7): 1706-1712.
- ZHANG S H, LÜ Q, HU X. Thermodynamics of arsenic removal from arsenic-bearing iron ores[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2011, 21(7): 1706-1712.
- [16] CHAKRABORTI N, LYNCH D C. Thermodynamics of roasting arsenopyrite[J]. Metallurgical and materials transactions B, 1983(14): 239-251.
- [17] 杨大锦, 左以专, 彭建蓉, 等. 高砷红土矿焙烧脱砷试验研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2001(3): 5-7.
- YANG D J, ZUO Y Z, PENG J R, et al. Experimental study on removing arsenic from a high arsenic-bearing laterite by oxidative roasting[J]. Nonferrous metals (Extractive metallurgy), 2001(3): 5-7.
- [18] ERIKSSON G, HACK K, PETERSEN S. ChemApp-A programmable thermodynamic calculation interface[M]// HIRSCH J. Werkstoff Woche'96, symposium 8, Frankfurt, Germany: DGM Informationsgesellschaft mbH, 1997: 47-51.