

# 聚合 $\beta$ -环糊精包结树脂对钯的吸附性能研究 Studies on Adsorption of $\beta$ -cyclodextrin Polymer Resins to Palladium

金文英, 海洪, 刘海玲

JIN Wen-ying, HAI Hong, LIU Hai-ling

(桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西桂林 541004)

(College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi, 541004, China)

**摘要:**以环氧氯丙烷为交联剂,在碱性介质中与 $\beta$ -环糊精合成,制备出水不溶性的固体环糊精聚合物( $\beta$ -CDP),分别包结双硫脲和氯磺酚偶氮若丹宁制成包结树脂,并以此为吸附剂,结合分光光度法考察它对水体中微量Pd(II)离子的吸附性能。研究表明,两种包结树脂的最佳吸附时间为30min,选择8mol/L盐酸溶液为洗脱剂时的Pd(II)洗脱率分别达到85.57%和80.66%,包结树脂对Pd(II)具有很强吸附性。

**关键词:** $\beta$ -环糊精交联聚合物 双硫脲 氯磺酚偶氮若丹宁 包结树脂 钯 吸附

**中图分类号:**O657.32 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-7378(2010)03-0343-03

**Abstract:** The insoluble solid crosslinked polymer,  $\beta$ -cyclodextrin polymer, was synthesized by epichlorohydrin as crosslinker with  $\beta$ -cyclodextrin in alkaline media. By inclusion of dithizone and sulfochlorophenolazorhodanine, two inclusion resins were formed. The adsorptivity of these inclusion resins was determined by spectrophotometric study of trace Pd(II) ions in water. The results show that the best adsorption time of two inclusion resins are 30 min. When 8mol/L hydrochloric acid solution as the eluting agent, the elution rate of Pd(II) on two resins was 85.57% and 80.66% respectively, which indicated the strong adsorptivity of resins to Pd(II).

**Key words:**  $\beta$ -cyclodextrin polymer, dithizone, sulfochlorophenolazorhodanine, inclusion resin, palladium, adsorption

$\beta$ -环糊精( $\beta$ -cyclodextrin,  $\beta$ -CD)是具有包结性能的大环化合物。从结构上看,环糊精的分子构型比较特殊,呈锥形的圆环,内部是具有一定尺寸的疏水空腔,其上下外部因键有羟基而呈亲水性。我们可以依据其内部空腔的大小,疏水作用力,氢键和范德华力等对其进行分子识别。它能与各类客体,如有机分子离子、无机物离子、过渡金属配合物、金属有机化合物甚至惰性气体,通过分子间弱相互作用组装成主客体包合物形成特殊配合物,即包合物<sup>[1]</sup>。环糊精是一个重要的主体,由于其原料来源广泛并且具有独特的结构和性质而成为当前的热门研究对象。它的理论研究和应用开发涉及到各个领域,如药物、电化学、食物和环保等,并取得了可喜的成绩<sup>[2~4]</sup>。目前最吸引人们注意力的领域之一是利用环糊精包合

物的聚合作用获得聚合包合物。在水体净化中可利用环糊精的这一特性,固化环糊精后用作吸附剂,以有效去除水体中的有机、无机污染物。本文以环氧氯丙烷为交联剂,在碱性介质中与 $\beta$ -环糊精合成,制备出水不溶性的固体环糊精聚合物( $\beta$ -cyclodextrin polymer,  $\beta$ -CDP),分别包结双硫脲和氯磺酚偶氮若丹宁,制成稳定的具有一定选择性的包结树脂并考察其对水体中微量Pd(II)离子的吸附性能,取得了较好的效果。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

722型光栅分光光度计(上海精密科学仪器有限公司生产);Pd(II)离子标准溶液(4 $\mu$ g/ml);用实验室贮备液稀释而成; $\beta$ -CD交联聚合物包结树脂:过60~80目,桂林理工大学分离化学实验室制备。

收稿日期:2010-03-25

作者简介:金文英(1973-),女,讲师,主要从事分离富集研究。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 $\beta$ -CD 交联聚合物的制备<sup>[5]</sup>

将适量的 $\beta$ -CD、淀粉和20%氢氧化钠溶液置于三角烧瓶内,60℃热水浴中搅拌使其完全溶解后,在不断搅拌下按一定速度滴入30 ml 环氧氯丙烷(EPI)。体系达到一定粘度后,停止搅拌,继续反应至凝胶硬块状物质出现,取出,用水和丙酮洗涤至不含氯离子为止(此时洗液为中性),过滤并于真空60℃下干燥24h,取出,研磨后得灰白色粉粒状交联聚合物。

### 1.2.2 $\beta$ -CD 交联聚合物与双硫脲、氯磺酚偶氮若丹宁包结树脂的制备

将充分溶胀了的 $\beta$ -CD 交联聚合物分别浸入过量的双硫脲的三氯甲烷饱和溶液和过量的氯磺酚偶氮若丹宁的丙酮饱和溶液中,于振荡器上剧烈振荡1h后,取下,静置过夜,产物用布氏漏斗减压过滤,并用水洗涤至滤液无色为止,将滤纸上的滤渣转移至干燥的小烧杯中,置于100℃左右的干燥箱中烘干(12h)。烘干后的产物用瓷研钵研磨至60~80目,即得外观分别呈紫黑色(双硫脲)A和浅黄色(氯磺酚偶氮若丹宁)B包结树脂,干燥保存。

### 1.2.3 静态吸附、洗脱实验

于若干个100ml具塞锥形瓶中加入0.05g包结树脂,并加入一定酸度的盐酸和已知量的钯离子标准溶液,于振荡器上振荡0.5h后,转入离心管,在2000r/min下离心5min,分取一定体积上清液于25ml比色管中,用1.2.4的方法测定液相中残留的钯离子含量,计算树脂对它的吸附率 $E$ (%)和吸附量 $Q$ :

$$E(\%) = (C_0 - C)/C_0 \times 100\%, Q = (C_0 - C) \times V/W \times 100\%$$

$C_0$ 、 $C$ 分别为溶液中钯离子的初始浓度与平衡浓度, $V$ 为溶液体积, $W$ 为干燥树脂重量(g)。再用选定的洗脱液洗脱树脂上的钯,用分光光度法测定其中钯的含量,计算洗脱率。

### 1.2.4 溶液中Pd(II)的测定方法<sup>[6]</sup>

取一定体积待测液于比色管中,加入(2+1)盐酸溶液至10 ml,加入1 ml DDO 丙酮溶液,摇匀后,放入50℃水浴中加热0.5h,取出,冷却至室温后转移到分液漏斗,加入5 ml 三氯甲烷,振荡1min,分层后吸取有机相,用1cm比色皿,以试剂空白为参比,在波长450nm处于分光光度计上测定吸光度值,并制作浓度范围0~16.0 $\mu$ g Pd(II)的工作曲线。

## 2 结果与分析

### 2.1 吸收曲线

从图1可以看出Pd(II)-DDO配合物的最大吸收峰位于450nm,标准曲线回归方程为 $A = 0.0275C - 0.0017$ ,相关系数 $r = 0.9992$ 。

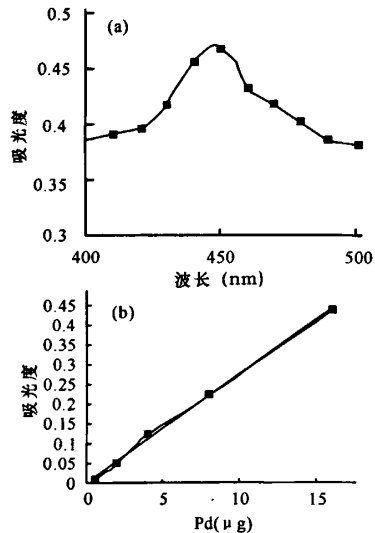


图1 吸收曲线(a)和标准曲线(b)

### 2.2 影响树脂吸附率的因素

#### 2.2.1 pH值的影响

分别称取双硫脲和氯磺酚偶氮若丹宁包结树脂0.05g各5份于10个具塞锥形瓶中,按1.2.3吸附实验方法,在双硫脲树脂和氯磺酚偶氮若丹宁树脂的锥形瓶中分别加入pH=1.0、2.0、3.0、4.0和5.0的盐酸10ml,再各加入20 $\mu$ g的Pd(II)标准溶液,于振荡器上振荡30min后,离心,分取一定体积上清液,用分光光度法测定液相中残留的Pd(II)含量,计算吸附率。pH=2.0时 $\beta$ -CD-双硫脲包结树脂吸附Pd(II)的溶液吸附率最高,pH=6.0时 $\beta$ -CDP-氯磺酚偶氮若丹宁包结树脂吸附Pd(II)的溶液吸附率最高(见表1)。

表1 pH值的影响

pH值	吸附率(%)		pH值	吸附率(%)	
	A	B		A	B
1.0	91.13	75.04	4.0	77.42	83.39
2.0	93.07	72.51	5.0	76.55	87.18
3.0	83.83	87.66	6.0	73.90	89.74

#### 2.2.2 振荡时间对Pd(II)吸附性能的影响

称取0.05g树脂于10个具塞锥形瓶中,按1.2.3吸附实验方法,在 $\beta$ -CD-双硫脲包结树脂为吸附剂的5个锥形瓶中加入pH值2.0的盐酸溶液10ml,在 $\beta$ -CD-氯磺酚偶氮若丹宁包结树脂为吸附

剂的5个锥形瓶中加入pH值6.0的水10ml,再各加入20μgPd(Ⅱ)标准溶液,于振荡器上分别振荡10min、20min、30min、40min和50min后,离心,分取一定体积上清液,用分光光度法测定液相中残留的Pd(Ⅱ)含量,并计算吸附率。β-CD-双硫脲包结树脂吸附Pd(Ⅱ)和β-CD-氯磺酚偶氮若丹宁包结树脂吸附Pd(Ⅱ)的最佳吸附时间为30min(图2)。

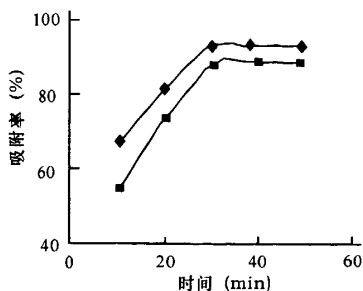


图2 振荡时间对包结树脂吸附Pd(Ⅱ)的影响

◆:A; ■:B

### 2.3 洗脱剂的选择

考虑到树脂上的Pd(Ⅱ)可能是与包结物中的客体双硫脲和氯磺酚偶氮若丹宁以化学键的形式结合在一起而被吸附的,故选择能破坏此络合物的各种络合剂和酸、碱溶液分别进行洗脱实验,考察它们对Pd(Ⅱ)的洗脱情况。在吸附有Pd(Ⅱ)的5个β-CD-双硫脲包结树脂的锥形瓶和5个β-CD-氯磺酚偶氮若丹宁包结树脂的锥形瓶中(Pd(Ⅱ)的加入量均为20μg),分别加入pH值为9.0的氯化铵-氨水缓冲溶液、5%的热硫脲、5%的Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>溶液、4mol/L和8mol/L的盐酸溶液各5ml,于振荡器上振荡30min,离心,分取一定体积上清液,用分光光度法测定液相中Pd(Ⅱ)的含量,并计算回收率。β-CD-双硫脲包结树脂和β-CD-氯磺酚偶氮若丹宁包结树脂上吸附的Pd(Ⅱ)用8mol/L的盐酸溶液洗脱时,洗脱率最高,分别达到85.57%和80.66%(见表2),本文选择洗脱Pd(Ⅱ)的洗脱剂为8mol/L的盐酸。

表2 不同洗脱剂对A和B包结树脂上的Pd(Ⅱ)洗脱

洗脱剂	脱率(%)				
	氨缓冲液	热硫脲	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	4mol/L 盐酸	8mol/L 盐酸
A	55.80	62.51	73.35	51.19	85.57
B	75.73	53.39	68.33	80.07	80.66

### 2.4 共存离子的影响

共存组分的影响按1.2.3静态实验方法考察,在常见共存组分含Pd(Ⅱ)20μg的溶液中,分别加入各种干扰离子(干扰离子的加入量为样品中实际

存在的大概量)的分离情况。结果表明,K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>至少2mg,Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Au(Ⅲ)、Ga(Ⅲ)至少0.1mg,Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Pb<sup>2+</sup>至少500μg不干扰Pd(Ⅱ)的分离和测定。可见,本方法对钯的吸附和测定具有较强的选择性。

### 3 模拟电镀废液样品<sup>[7]</sup>中Pd(Ⅱ)含量

称取5mgNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>和5mgNaNO<sub>3</sub>,再加入0.2mgPd(Ⅱ)标准溶液,用水定容到50ml(模拟电镀废液样品1);称取5mgNH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>和1mgNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>,再加入0.2mgPd(Ⅱ)标准溶液,用水定容到50ml(模拟电镀废液样品2);称取10mg(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、20mgNa<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>和2mg苯甲酸,再加入0.2mgPd(Ⅱ)标准溶液,用水定容到50ml(模拟电镀废液样品3)。

将上述3个样品依次按1.2.3中方法吸附后,用8mol/L的盐酸溶液5ml洗脱,计算Pd(Ⅱ)的吸附率。结果(表3)。样品的吸附率都在70%以上。这说明聚合β-环糊精包结树脂对Pd(Ⅱ)具有很强的吸附性。

表3 模拟电镀废液样品中Pd(Ⅱ)的回收实验结果

样品	吸附率(%)	
	A	B
1	71.56	85.50
2	86.22	79.37
3	79.41	81.68

### 参考文献:

- [1] 卢昌盛,张越,孟庆金,等.环糊精与聚合物的包合作用[J].无机化学学报,2000,16(6):853-861.
- [2] 陈秋实,王克琴,方琼,等.野菊花挥发油β-环糊精包合工艺[J].武汉生物工程学院学报,2007,3(4):195-197.
- [3] 李云,孙利伟,赵胜芳,等.β-环糊精包合技术在中药药剂中的应用[J].中国现代药物应用,2009,3(1):189-191.
- [4] 余静,白珍明.β-环糊精及衍生物在食品工业中的应用研究[J].中国食品添加剂,2008(6):118-121.
- [5] Elif Yilmaz Ozmen, Mustafa Yilmaz. Use of β-cyclodextrin and starch based polymers for sorption of Congo red from aqueous solutions [J]. Hazardous Materials, 2007, 148:303-310.
- [6] 张志龙,郝跻颢,蔡树型,等.有色地质分析规程[M].北京:中国有色金属工业总公司,1992:238.
- [7] 柳玉波.表面处理工艺大全[M].北京:中国计量出版社,1996:282.

(责任编辑:尹 闯)