

# 螯合淀粉衍生物对铜离子吸附性能的研究

相 波\* 李义久 倪亚明

(同济大学化学系, 上海, 200092)

**摘 要** 以玉米淀粉为原料, 经交联、间接醚化、胺化反应合成了交联氨基淀粉 (CAS), CAS 进一步与  $\text{CS}_2$  亲核加成反应, 合成了带有二硫代氨基甲酸 (DTC) 基团的 DTC 改性淀粉 (DTCS). 研究了 CAS 和 DTCS 吸附铜离子的动力学行为, 结果表明, 二者对铜的吸附均符合 Freundlich 等温式. 298K 时, CAS 和 DTCS 的吸附速率常数分别为  $k = 1.758\text{h}^{-1}$  和  $k = 10.32\text{h}^{-1}$ . 根据对吸附行为的研究得到了表观动力学方程和热力学参数, 并借助 IR 和元素分析及吸附平衡研究了吸附机理.

**关键词** 氨基淀粉, DTC 改性淀粉, 吸附, 铜.

螯合沉淀法是目前处理重金属废水效果较好的方法, 特别是将性能优良的配位基连接到高分子骨架上, 用作重金属捕集剂, 已成为高分子配位化学发展的一个重要趋势<sup>[1]</sup>. 许多天然多糖及其含有多功能基的衍生物, 如壳聚糖<sup>[2, 3]</sup>、改性纤维素<sup>[4, 5]</sup> 以及改性淀粉<sup>[6, 7]</sup> 已成为对重金属具有螯合能力的水处理剂.

本文合成了带有氨基的交联氨基淀粉衍生物 (CAS) 和带有二硫代氨基甲酸 (DTC) 基团的 DTC 改性淀粉 (DTCS), 研究了它们对铜离子的吸附行为, 得到了吸附铜的表观动力学方程.

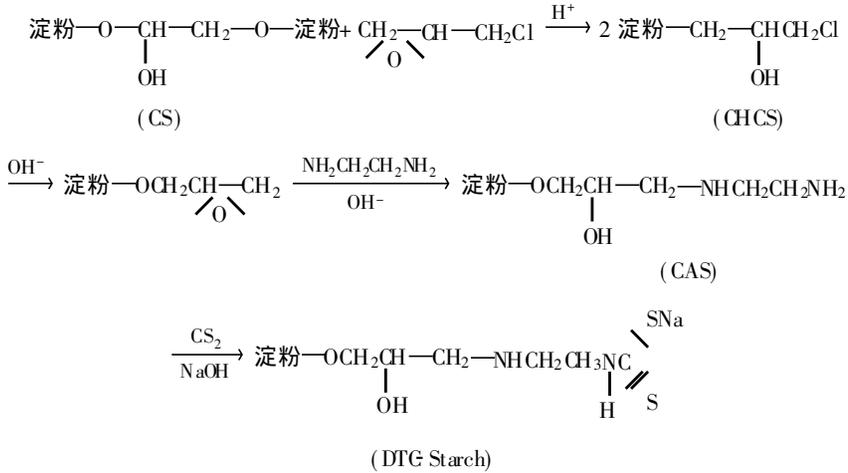
## 1 实验部分

### 1.1 淀粉衍生物的合成

在碱性介质中, 以环氧氯丙烷为交联剂合成交联淀粉 (CS), 将 CS 在酸性条件下, 以环氧氯丙烷为醚化剂, 间接醚化, 得醚化淀粉 (CHCS). 在碱性介质中, CHCS 与乙二醇胺在 60℃ 胺化 8h, 得到 CAS. 将 CAS 溶于乙醇溶液中, 在碱性条件下与二硫化碳进行亲核加成, 制备 DTCS.

用元素分析仪测定 CAS 和 DTCS 中 C, H, N 和 S 含量 (Carlo Erba 1106 型元素分析仪); 用 KBr 压片, 红外分光光度计分析 CAS 和 DTCS 的结构 (Nicolet FT-IR NEXUS 型傅立叶红外分光光度计).

淀粉衍生物的合成路线如下:



## 1.2 吸附平衡试验

在一定温度下, 吸取一定量的铜标准溶液置于锥形瓶中, 用 pH 计控制酸度, 分别称取一定量干燥的 CAS 和 DTCS 置于锥形瓶中, 在电磁振荡器上振荡, 每隔一定时间吸取其中 10ml 溶液用原子吸收分光光度法 (Hitachi I 5000 型原子吸收分光光度计) 测定铜含量, 直至其基本保持不变, 即吸附达到平衡。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附动力学

在  $[\text{Cu}^{2+}] = 50\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5.30$ , CAS 1.60g, 300ml 溶液的条件下, 按吸附平衡试验考查 CAS 和 DTCS 对吸附铜的影响。根据  $-\ln(1-F) = kt$  (其中  $F = Q_t/Q_e$ ,  $Q_t$  和  $Q_e$  分别为反应时间  $t$  时和平衡时的吸附容量) 求得表观附速率常数  $k$ : 308K, 298K 和 288K 时 CAS 对铜的吸附速率常数分别为:  $1.947\text{h}^{-1}$ ,  $1.758\text{h}^{-1}$  和  $1.578\text{h}^{-1}$ ; 308K, 298K 和 283K 时 DTCS 对铜的吸附速率常数分别为:  $11.92\text{h}^{-1}$ ,  $10.32\text{h}^{-1}$  和  $8.394\text{h}^{-1}$ 。由图 1 可见, DTCS 吸附铜的速率更快。

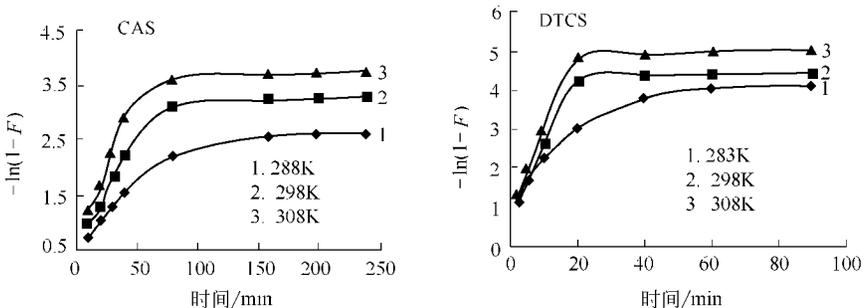


图 1 CAS 和 DTCS 的吸附速率曲线

Fig. 1 adsorption rate curve of CAS and DTCS

用相同的方法测定不同温度下的吸附速率常数  $k$ , 根据 Arrhenius 公式:  $\lg k = (-E_a/2.303RT) + B$ , 求得表观活化能  $E_a$ . CAS 和 DTCS 的表观活化能分别为  $11.07 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $9.98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 这进一步证明 DTCS 比 CAS 更容易吸附铜.

改变温度, 分别测出 CAS 和 DTCS 的吸附容量  $Q_e$  和平衡时金属的浓度  $C_e$ , 求得 CAS 的热力学参数分别为  $\Delta H = 11.91 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = 118.9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , DTCS 的热力学参数分别为  $\Delta H = 1.765 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = 101.9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . 二者对铜离子的吸附均为吸热反应, 说明吸附行为为化学吸附<sup>[8]</sup>. 由于  $\Delta G = \Delta H - \Delta ST$ , 所以 298K 时, CAS 的  $\Delta G = -23.50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , DTCS 的  $\Delta G = -28.62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## 2.2 等温吸附

分别称取不同质量的 CAS 和 DTCS, 在 298K, pH 为 5.30,  $[\text{Cu}^{2+}] = 50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  的条件下, 进行吸附平衡试验. 以  $\lg Q$  对  $\lg C$  作图 (见图 2). 得到对应的等温方程:

$$\lg Q = 0.1262 \lg C - 1.9338$$

$$\lg Q = 0.1952 \lg C - 1.8012$$

相关系数分别为 0.9954 和 0.9967. 由此可见, CAS 和 DTCS 对铜的吸附能较好的符合 Freundlich 吸附等温式 ( $Q = aC^{1/n}$ ), 是单分子层吸附.

根据图 2 直线的斜率  $k$ . 求得 CAS 和 DTCS 的 Freundlich 吸附等温式中的参数  $n$  分别为 7.9239 和 5.5072, 在 2—10 之间, 这表明二者吸附铜的反应是易于进行的<sup>[9]</sup>.

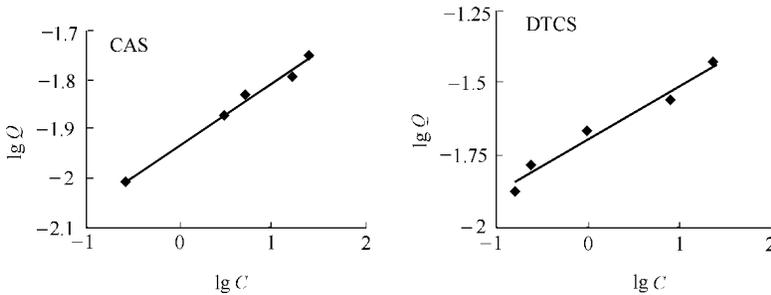


图 2 CAS 和 DTCS 的 Freundlich 吸附等温线

Fig. 2 Freundlich isothermal adsorption curve of CAS and DTCS

## 2.3 吸附铜的机理

对比 DTCS 和 CAS 的红外光谱图可以看出: (1) 在 DTCS 的 IR 谱图中,  $1650 \text{ cm}^{-1}$  和  $1370 \text{ cm}^{-1}$  处的氨基峰减弱, 说明  $-\text{NH}_2$  参与了与  $\text{CS}_2$  的加成; (2) DTCS 在  $1495 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1238 \text{ cm}^{-1}$  和  $1034 \text{ cm}^{-1}$  处有 C—N 和 C=S 特征峰, 证明 DTC 基团的存在.

CAS 和 DTCS 吸附铜的  $\Delta H > 0$ , 为化学吸附, 说明 CAS 和 DTCS 与铜形成了化学键. 对照 CAS 吸附  $\text{Cu}^{2+}$  前后的 IR 谱图, 可以看出  $3400 \text{ cm}^{-1}$  左右的吸收峰明显变宽, 并且在  $3350 \text{ cm}^{-1}$  处出现新的吸收峰, 说明  $-\text{NH}-$  参与了与  $\text{Cu}^{2+}$  的配位, 而且  $1600 \text{ cm}^{-1}$  附近的谱线变化也说明  $-\text{NH}-$  参与了与  $\text{Cu}^{2+}$  的配位. 对照 DTCS 吸附  $\text{Cu}^{2+}$  前后的 IR 谱图, 可以看出, 在  $1495 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1238 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1034 \text{ cm}^{-1}$  处的特征峰移至  $1500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1240 \text{ cm}^{-1}$ ,

1040 $\text{cm}^{-1}$ 处, 并且有部分与 CAS 吸附  $\text{Cu}^{2+}$  前后相同的谱线变化, 说明部分氨基也参与了与  $\text{Cu}^{2+}$  的配位.

对 CAS 和 DTCS 以及吸附铜后的配合物进行元素分析, 分析结果如表 1 所示. 按照元素分析结果, 可以计算出, CAS 的氨基含量为  $2.49\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , DTCS 的二硫代氨基甲酸 (DTC) 基团的含量为  $1.24\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , 即 DTC 基团的接枝率为 45%. 根据吸附前后溶液中铜含量的变化, 可知 CAS 对铜的饱和吸附量为  $1.31\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , 即氨基与铜离子配位的摩尔比为 1.9, 接近 2:1, 可能有部分羟基参与了与  $\text{Cu}^{2+}$  的配位. DTCS 吸附铜容量为  $1.49\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , 即 DTC 基团与铜离子配位的摩尔比为 0.83, 这说明有部分氨基和羟基参与了与铜离子的络合.

表 1 元素分析结果

Table 1 Results of elemental analysis

CAS 元素含量/ %				DTCS 元素含量/ %			
C	H	N	S	C	H	N	S
41.16	6.83	3.50		38.58	6.31	3.26	3.96
36.84	6.57	3.10		36.68	6.26	3.01	3.65

### 3 结论

(1) CAS 和 DTCS 吸附铜的试验表明, 二者对铜的吸附速率都较快, 298K 时的吸附速率常数分别为  $1.758\text{h}^{-1}$  和  $10.32\text{h}^{-1}$ , DTCS 对铜的吸附更快.

(2) CAS 的吸附热力学参数分别为  $\Delta H = 11.91\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = 118.9\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 298K 时,  $\Delta G = -23.50\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; DTCS 的吸附热学参数分别为  $\Delta H = 1.765\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = 101.9\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 298K 时,  $\Delta G = -28.62\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H > 0$  说明吸附行为是化学吸附.

(3) CAS 和 DTCS 的吸附过程均符合 Freundlich 经验式, 且  $n$  值都在 2—10 之间, 说明吸附反应容易进行.

(4) 元素分析和吸附平衡试验表明, 氨基与铜的配位比接近 2:1.

### 参 考 文 献

- [1] Alexandratos S D, Ion Complexing Polymer Supported Reagents: Synthesis and Application to Separations Science [A]. Proceedings of IUPAC 9th International Conference on Polymer Based Technology [C]. Tianjin, 2000
- [2] 谭淑英, 交联壳聚糖乙酸酯冠醚对金属离子的吸附性能研究 [J]. 环境化学, 1998, 17(6): 569—575
- [3] Kang D W, Choi H R, Kweon D K, Stability Constants of Amidoximated Chitosan *g*-poly(acrylonitrile) Copolymer for Heavy Metal Ions [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 73(4): 469—476
- [4] Hosny W M, Hadi A K A, Saied H EI et al., Metal Chelates with Some Cellulose Derivatives. Part III. Synthesis and Structural Chemistry of Nickel (II) and Copper (II) Complexes with Carboxymethyl Cellulose [J]. *Polym. Int.*, 1995, 37(2): 93—96
- [5] Sliba R, Cauthier H, Guathier R et al., Automotive Clear Coat Damage due to Oviposition of Dragonflies [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, 75(13): 1624—1631
- [6] 张淑媛, 李自法, 周梅, 不溶性淀粉黄原酸酯除废水中铜 [J]. 环境化学, 1989, 8(1): 47—51
- [7] Chan W C, Wu J Y. Dynamic Adsorption Behaviors between  $\text{Cu}^{2+}$  Ion and Water Insoluble Amphoteric Starch in Aqueous

Solutions [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, **81** (3): 2849—2855

[ 8 ] 北川浩, 铃木廉一郎著, 鹿政理译, 吸附的基础与设计 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1983, **33**

[ 9 ] Melaren J W, The Influences of the Compatibilizer with Blend Sysytem [J]. *Anal. Chem.*, 1988, **57** ( 14): 2907

## ADSORPTION PROPERTIES OF CHELATING STARCH DERIVATIVES FOR COPPER

*XIANG Bo LI Yi-ju NI Yarming*

(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai, 200092)

### ABSTRACT

Starting from corn starch, dithiocarbamate modified starch was prepared by the reactions of crosslinking, indirectly etherified, amination with ethylenediamine, and nucleophilic addition with carbon disulfide, sequentially. The two products, cross linked amino starch (CAS) and dithiocarbamate modified starch (DTCS) were efficient to adsorption for copper ion with characteristic of Langmuir and Freundlich isothermal equation. At 298K, the adsorption rate constants for CAS and DTCS was  $k = 1.758\text{h}^{-1}$  and  $k = 10.32\text{h}^{-1}$ , respectively. Apparent kinetic equation and some thermodynamic parameters were got in this paper. Characteristics of CAS and DTCS and adsorption mechanism were studied by IR, elemental analysis and adsorption equilibrium experiments.

**Keywords:** cross-linked amino starch, DTC-starch, adsorption, copper.