

文章编号: 1673 - 9620 (2008) 03 - 0046 - 04

# 负载重金属阳离子的弱碱性阴离子交换树脂的 红外光谱\*

吴国琪, 凌达仁

(江苏工业学院 化学化工学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 简要阐述了离子交换表面络合理论和 Donnan 膜平衡理论的区别, 说明了弱碱性阴离子交换树脂对重金属阳离子的非交换吸附机制。通过大量的红外光谱图分析, 发现重金属阳离子 (重金属离子液相浓度范围在 0.01 ~ 0.10 mol/L) 在所选树脂 (D392, D301 - R) 上吸附后, 树脂骨架的功能基 N - H 弯曲振动的吸收频率从 1 637  $\text{cm}^{-1}$  位移到 1 617  $\text{cm}^{-1}$ , 向低波数方向移动约 20  $\text{cm}^{-1}$ , 随浓度的升高呈有序降低。树脂 IRA67 和 Duolite A7 吸附重金属离子后, 其功能基 N - H 弯曲振动的红外吸收频率也向低波数移动, 从 1 652  $\text{cm}^{-1}$  移动到 1 646  $\text{cm}^{-1}$ 。造成该现象的原因正是溶液中的金属阳离子与树脂功能团上的氮原子发生了配位反应。配位反应后 N - H 化学键上的电子云分布趋于平均化, 键力常数  $k$  减小, 造成 N - H 弯曲振动的红外吸收频率向低波数移动, 从结构上证明了弱碱性阴离子交换树脂的非交换吸附机理假设和以此为基础的表面络合理论的合理性。

**关键词:** 红外光谱; 表面络合理论; 重金属阳离子; 弱碱性阴离子交换树脂

中图分类号: O 647.3

文献标识码: A

## Study of Infrared Spectrum of Weakly Basic Anion Exchangers Loaded Heavy Metal Ions

WU Guo - qi, LING Da - ren

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** The differences between the theory of the surface complex formation and the Donnan equilibrium theory were expounded briefly in this paper. The mechanism of the non - exchanging adsorption of heavy metal ions onto weakly basic anion exchangers was explained. The experiments showed that the frequency of the bending vibration of the N - H group of the function group of the resins (D392, D301 - R) descended from 1 637  $\text{cm}^{-1}$  to 1 617  $\text{cm}^{-1}$  about 20  $\text{cm}^{-1}$  after heavy metal ions were adsorbed in the range of the concentration from 0.01 to 0.10 mol/L. And the higher the concentrations of the metal ions were, the bigger the values of the descend. It was also found that the frequency of the bending vibration of the N - H group of the function group of the resins (IRA67, Duolite A7) descended from 1 652  $\text{cm}^{-1}$  to 1 646  $\text{cm}^{-1}$  after adsorbing heavy metal ions. The reason for the phenomenon may be that the heavy metal ions in solution coordinate with the nitrogen of the function group of the resins. This phenomenon shows that the distribution of the electron cloud in the chemical bond of the N - H group becomes average. As a result, the constant  $k$  of the N - H group decreases. According to the theory of infrared spectrum, the mechanism of the non - exchanging adsorption of heavy metal ions onto weakly basic anion exchangers and

\* 收稿日期: 2007 - 09 - 19

作者简介: 吴国琪 (1961 - ), 男, 江苏镇江人, 硕士, 副教授。

the rationality of the theory of the surface complex formation are proved in structure of the resins.

**Key words:** infrared spectrum; surface complex formation theory; heavy metal ion; weakly basic anion exchangers

在经典的离子交换理论处理中, 通常假设树脂相是均质的, 树脂相/水相之间的界面看作是允许通过电解质与溶剂的 Donnan 膜, 并且用 Donnan 膜平衡来联系树脂相和溶液相之中各组分的化学式关系<sup>[1]</sup>。近年来, 德国的 Wolfgang Hoell 教授提出了称之为“表面络合理论”来解释重金属阳离子在弱碱性阴离子树脂上的离子交换/吸附行为<sup>[2]</sup>。表面络合理论认为水溶液中离子之所以被树脂吸附, 是因为离子与树脂表面发生了络合反应。运用弱碱性阴离子交换树脂吸附重金属阳离子的净水工艺, 不是以传统意义上的离子交换理论为基础, 而是以树脂上的具弱碱性的氨基官能团中的氮原子和重金属阳离子形成配位化合物的表面络合为基础, 使得对重金属阳离子的吸附有极大的选择性。该工艺适用于水中含有碱金属、碱土金属和被低浓度重金属阳离子污染的饮用水源的净化。本文利用红外吸收光谱原理, 从另一侧面研究树脂上的弱碱性氨基官能团中的氮原子和重金属阳离子形成配位化合物的可能性, 进一步确定离子交换表面络合理论的合理性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

实验中使用的离子交换树脂 D392, D301-R, 由南开大学化工厂提供。IRA67, Duolite A7 树脂, 由德国卡尔斯鲁厄化工研究院提供。它们的性能指标见表 1。

表 1 弱碱性阴离子交换树脂的性能指标

Table 1 Indicators of the weakly basic anion exchangers

编号	树脂型号	功能基	粒度/mm	交换容量/(mmol/g)
1	D392	伯胺	0.32~1.25	1.84
2	D301-R	混合型	0.32~1.25	2.14
3	IRA67	混合型	0.50~0.75	1.60
4	Duolite A7	仲胺	0.60~0.80	2.10

使用的仪器有: FT/IR-460 plus (Nicolet, United states of America), ZK-82A 型真空干燥箱 (上海实验仪器厂); LD4-2 型低速离心机 (北京医用离心机厂); DD2-300 台式恒温振荡器 (常熟梅苑生化仪器厂)。

所需化学药品均为市场所购买的分析纯试剂。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 树脂处理

取一定量的 5% HCl 和 5% NaOH 以及蒸馏水依次反复清洗树脂 3~4 次, 最后定型为自由碱型, 备用。

### 1.2.2 无金属离子负载树脂的红外光谱测定

称取一定量的备用树脂于真空干燥箱内, 于 60℃ 下干燥至恒重, 采用 KBr 压片法进行无金属离子负载树脂的红外光谱测定。

### 1.2.3 负载金属离子树脂的红外光谱测定

取一定量离心后的树脂样, 置于锥形瓶中, 加入一定浓度的含有某金属离子的溶液。然后将温度控制在 25℃, 振荡器上振荡 80 min。将树脂抽滤后置于真空干燥箱内干燥至恒重。用 KBr 压片法进行负载金属离子树脂的红外光谱测定。

## 2 结果与讨论

根据红外吸收光谱原理<sup>[3]</sup>, 基团的红外吸收频率可以表达为:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{k}{u}} \quad (1)$$

在公式 (1) 中:  $\bar{\nu}$  为吸收频率 (以波数  $\text{cm}^{-1}$  为单位),  $k$  为化学键的键力常数,  $u$  为基团的折合质量,  $C$  为光速。

由公式 (1) 可见,  $\bar{\nu}$  主要受到  $k$  的影响, 而键力常数一般是受到其电子效应的影响。在分子中各种基团的振动不是孤立的, 一旦基团确定以后, 组成该基团的原子量是不会变的, 但是相邻的原子或其它基团可以通过电子效应、空间效应等影响化学键的键力常数, 从而使其振动频率发生位移。当基团附近连有给电子基团, 或连有共轭基团, 或同其它分子形成氢键等都会使其基团的红外频率向低波数方向转移。其原因是因为以上这些效应都将导致基团的化学键上的电子云密度增加或平均化, 键力常数下降。在树脂骨架中的 N-H 官能团的振动过程中, 由于重金属阳离子与其发生络合反应, N-H 官能团上的电子分布发生了变化, 电子云密度平均化, 键力常数下降, 红外吸收向低波数方向移动。利用这种现象, 可对弱碱性树脂上氨基官能

团中的氮原子和重金属阳离子形成配位化合物的可能性和对离子交换表面络合理论进行实验验证。

在红外光谱仪上测定了无金属离子负载树脂红外谱图和分别负载镍、铜、镉、铅重金属阳离子的树脂盐的红外谱图。考察了弱碱性阴离子交换树脂的 N - H 弯曲振动。以 D301 - R 树脂空载和负载金属离子  $\text{Cd}^{2+}$  的红外谱图为例。图 1 是无负载金属离子的 D301 - R 树脂的红外光谱图, 图 2 是负载金属离子  $\text{Cd}^{2+}$  的 D301 - R 树脂的红外光谱图, 其溶液的质量浓度为 1.233 g/L。

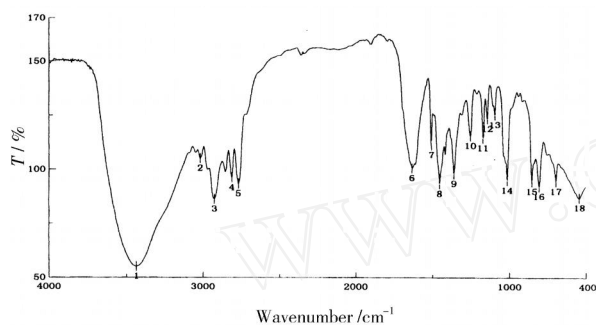


图 1 无负载金属离子的树脂 (D301 - R) 红外谱图

Fig 1 IR Spectrum of the resins (D301 - R) of unloading metal ions

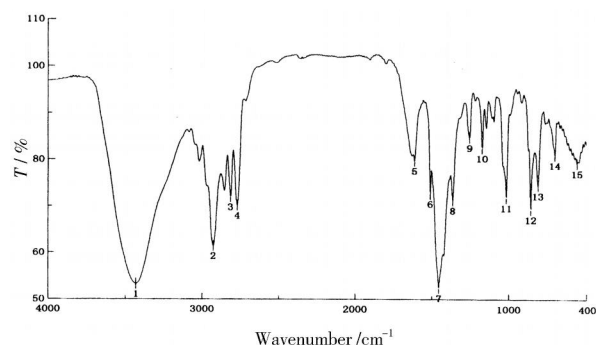


图 2 负载  $\text{Cd}^{2+}$  金属阳离子的 D301 - R 树脂红外谱图

Fig 2 IR Spectrum of the resins (D301 - R) of loading  $\text{Cd}^{2+}$  metal ions

从图 1 中可以看出无金属阳离子负载树脂的 N - H 弯曲振动频率为  $1\,634.3\text{ cm}^{-1}$  (6 号峰); 负载  $\text{Cd}^{2+}$  以后树脂的 N - H 弯曲振动频率下降到  $1\,613.1\text{ cm}^{-1}$  (5 号峰)。位移数为  $21.2\text{ cm}^{-1}$ 。其它负载重金属阳离子的树脂的红外光谱频率位移数据见表 2~表 5。

表 2~表 5 的红外数据均为 3 次以上数据的平均值, 且相对误差  $< 0.2\%$ 。树脂吸附量为湿树脂的吸附量。其处理是用 LD4 - 2 型低速离心机 (4 000 r/min) 离心 20 min。

表 2 树脂 D392 负载重金属阳离子的红外光谱数据

Table 2 The IR Data of the resins (D392) of loading heavy metal ions

树脂状态	树脂吸附量/ (mmol/g)	N - H 弯曲振动特征峰 所在波数/ $\text{cm}^{-1}$	位移数
空载	0	1 637.27	/
负载 $\text{Cd}^{2+}$	1.652	1 610.27	27.0
负载 $\text{Ni}^{2+}$	1.478	1 611.23	26.0
负载 $\text{Cu}^{2+}$	1.673	1 610.27	27.0
负载 $\text{Pb}^{2+}$	1.452	1 617.02	20.3

表 3 树脂 D301 - R 吸附重金属阳离子的红外光谱数据

Table 3 The IR Data of the resins (D301 - R) of loading heavy metal ions

树脂状态	树脂吸附量/ (mmol/g)	N - H 弯曲振动特征峰 所在波数/ $\text{cm}^{-1}$	位移数
空载	0	1 634.38	/
负载 $\text{Cd}^{2+}$	1.884	1 613.16	21.2
负载 $\text{Ni}^{2+}$	1.793	1 614.13	20.3
负载 $\text{Cu}^{2+}$	1.975	1 605.45	28.9
负载 $\text{Pb}^{2+}$	1.870	1 614.13	20.3

表 4 树脂 IRA67 吸附重金属阳离子的红外光谱数据

Table 4 The IR Data of the resins (IRA67) of loading heavy metal ions

树脂状态	树脂吸附量/ (mmol/g)	N - H 弯曲振动特征峰 所在波数/ $\text{cm}^{-1}$	位移数
空载	0	1 652.7	/
负载 $\text{Cd}^{2+}$	1.572	1 647.5	5.2
负载 $\text{Ni}^{2+}$	1.566	1 647.8	4.8
负载 $\text{Cu}^{2+}$	1.583	1 645.8	6.9
负载 $\text{Pb}^{2+}$	1.558	1 647.8	4.8

表 5 树脂 Duolite A7 吸附重金属阳离子的红外光谱数据

Table 5 The IR Data of the resins (Duolite A7) of loading heavy metal ions

树脂状态	树脂吸附量/ (mmol/g)	N - H 弯曲振动特征峰 所在波数/ $\text{cm}^{-1}$	位移数
空载	0	1 652.7	/
负载 $\text{Cd}^{2+}$	1.875	1 646.3	6.4
负载 $\text{Ni}^{2+}$	1.883	1 645.9	6.8
负载 $\text{Cu}^{2+}$	1.985	1 636.6	16.7
负载 $\text{Pb}^{2+}$	1.987	1 636.3	16.4

由表 2 和表 3 的实验数据可知, 重金属阳离子在树脂 D392 和 D301 - R 树脂上吸附以后的红外光谱吸收频率发生了明显的改变, 吸收波数都下降了  $20\text{ cm}^{-1}$  以上。在树脂 D392 上, 吸附镉、镍、铜离子以后的红外吸收频率下降基本相同, 在  $27 \sim 29\text{ cm}^{-1}$  左右; 吸附铅离子以后的树脂红外频率下降最少, 但是也有  $20\text{ cm}^{-1}$ , 说明该树脂对金属离子铅的吸附弱于其它 3 种离子。负载  $\text{Pb}^{2+}$  的树脂红外频率位移数明显比其它负载金属离子的红外频率位移数小, 可能是铅离子的 Pauling 离子半径 (1.32) 明显大于其它金属离子的半径 ( $\text{Cd}$  为 0.97,  $\text{Ni}$  为 0.70,  $\text{Cu}$  为 0.72), 在发生配位反应

时受到的空间位阻大, 相比较而言, 铅离子与配位体上的孤对电子的络合较困难, 所以红外吸收频率的位移数要小。在树脂 D301 - R 上, 吸附铜离子以后的红外频率下降最多, 约为  $28.9\text{ cm}^{-1}$ , 而吸附镉、镍、铅离子以后的红外频率下降基本相同, 大约  $20\text{ cm}^{-1}$ 。吸附铜离子以后树脂的红外频率下降最多的原因主要是因为: 各种金属离子与 N - H 的配位体的稳定性与金属离子的总电离势有关。根据配位理论, 金属离子的总电离势越大, 越容易接受配位体的电子对, 从而形成的配位化合物越稳定。对金属离子与数十种配位体形成的络合物的稳定性研究也证明了这一点<sup>[4]</sup>。铜的总电离势为 28.01, 而铅、镉、镍的总电离势分别为 27.77, 25.90, 25.71, 铜的总电离势最大, 其形成的络合配位体最稳定, 所以红外吸收频率向低波数方向位移最大。由表 4 和表 5 实验数据可知, 重金属阳离子在树脂 IRA67 和 DuoliteA7 上吸附以后的红外光谱吸收频率移动不明显, 一般在  $5\text{ cm}^{-1}$  左右, 只有铜、铅离子在树脂 DuoliteA7 吸附以后的频率下降达到  $16\text{ cm}^{-1}$ 。产生这种现象的原因还需继续研究。另外, 在实验过程中还发现, 随着金属离子溶液起始浓度的增加, 树脂的 N - H 弯曲振动区内的特征峰发生的位移也增大。图 3 为在不同的金属离子 ( $\text{Cd}^{2+}$ ) 浓度下测定出的红外吸收频率位移趋势图, 横坐标为金属离子液相浓度 (单位为  $\text{mol/L}$ ), 纵坐标为红外吸收频率位移值 (单位为  $\text{cm}^{-1}$ )。实验中发现其它金属离子也有类似趋势。

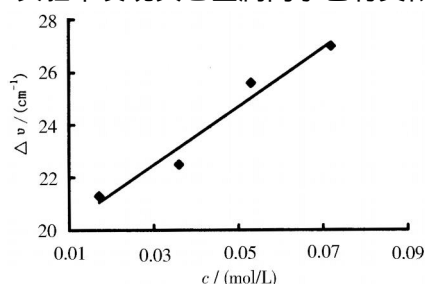


图 3 红外吸收频率随溶液中金属离子 ( $\text{Cd}^{2+}$ ) 浓度变化曲线

Fig 3 The curve of the IR frequency changed with the concentrations of the metal ions in solution

从表 2 ~ 表 5 的实验数据说明, 在树脂负载金属离子时, 树脂结构上的 N - H 弯曲振动的红外吸收频率与无负载金属离子树脂的红外频率相比较, 其吸收波数有了明显下降。根据红外光谱理论, 说明 N - H 化学键上的电子云分布发生了明显改变, 即树脂中的氮原子与金属离子发生了配位反应<sup>[5]</sup>。树脂中的氮原子与金属离子一旦形成配位键, 则原来化学键上的电子云分布就要发生变化, 即电子云分布更加平均化, 从而使化学键的  $k$  下降。根据红外光谱原理, 从公式 (1) 可知, 键力常数的下降将直接导致基团的红外吸收频率的下降。因此证明了弱碱性阴离子交换树脂的非交换吸附机理和依此为基础的表面络合理论的合理性。

致谢: 在本课题的研究中始终得到了德国 Karlsruhe 化工研究中心 W. H. Hoell 教授的指导和帮助, 在此表示感谢。

#### 参考文献:

- [1] Randolph Kiefer, Wolfgang H Hoell. Sorption of heavy metals onto selective ion - exchange resins with aminophosphonate functional groups [J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40: 4 570 - 4 576.
- [2] Hoell W H, Horst J, Franzreb M. Application of the surface complex formation model to exchange equilibria on ion exchange resins [J]. React Polym, 1993, 19: 123 - 136.
- [3] Robert M Silverstein, Francis X Webster. Spectrometric identification of organic compounds (6th ed) [M]. New York: Replika Press Pvt Ltd, 1998. 73.
- [4] Ballhausen C J. Introduction to ligand - field theory [M]. New York: Mc Graw - Hill, 1962. 125.
- [5] 巫森鑫, 凌达仁, 姜振波, 等. 红外光谱研究螯合树脂对金属离子的选择性 [J]. 离子交换与吸附, 1994, 5: 398 - 441.