



D201×4 树脂对金(Ⅲ)的吸附

施林妹^{*,1} 莫建军²

(¹ 丽水职业技术学院, 丽水 323000)

(² 丽水学院化学系, 丽水 323000)

关键词: D201×4 树脂; 金(Ⅲ); 吸附; 解吸

中图分类号: O614.123; TF 804.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)05-0911-05

Sorption of Au(Ⅲ) on D201×4 Resin

SHI Lin-Mei^{*,1} MO Jian-Jun²

(¹Lishui Techonology College, Lishui, Zhejiang, 323000)

(²Department of Chemistry, Lishui College, Lishui, Zhejiang, 323000)

Abstract: Sorption behavior and mechanism of D201×4 resin for Au(Ⅲ) were investigated. D201×4 resin has a good adsorptivity for Au(Ⅲ) in HAc-NaAc medium at pH value of 2.63. The statically saturated Au(Ⅲ) sorption capacity was 689.11 mg·g⁻¹ resin. The Au(Ⅲ) adsorbed on D201×4 resin could be eluted by 10% NH₂CSNH₂-1 mol·L⁻¹ HCl (1:1) and the elution rate was 92.2%. The adsorption of Au(Ⅲ) on D201×4 follows the Freundlich isotherm. The ΔH of the adsorption was 11.03 kJ·mol⁻¹. The sorption rate constant was 5.42×10⁻⁵ s⁻¹. The activation energy was 13.26 kJ·mol⁻¹. The molar coordination ratio of the functional group of D201×4 to Au(Ⅲ) was about 1:1. The adsorption mechanism of resin for Au(Ⅲ) was suggested according to chemical analysis and IR spectroscopy results.

Key words: D201×4 resin; Au(Ⅲ); sorption; elute

大量的金是从金矿中获得,但需要很多工序。从含金的废液、废料中再生回收金也是获得金的重要来源,如:化学电镀法、电解法、硫脲法等都比较简单易行,但有各自的局限性和缺陷。20 世纪 70 年代,炭吸附技术应用到提金业^[1,2],但载金炭洗脱过程复杂、活性炭的碎裂磨损和再生等一系列问题需进一步解决。近年来有关含氮、氧、磷的树脂吸附某些金属离子的研究比较活跃^[3-12],离子交换树脂在吸附金的速度与载金量、金的洗脱等方面都明显优于活性炭。D201×4 树脂具有机械强度好、吸附容量大、易解吸等优点。本工作比较系统地研究了该树脂对金的吸附性能,得到了诸多参数。对该树脂在再生、提取

金方面提供了理论依据。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

Sollar M6 型原子吸收光谱仪及其配套设备; SartoriusPB-20 pH 计; SHZ-B 水浴恒温振荡器; Sartorius BS 210S 电子天平(0.1mg)。D201×4 树脂(南开大学化工厂);金标准液(上海市计量测试技术研究院);其他试剂均为分析纯试剂。

1.2 实验方法

1.2.1 树脂的吸附平衡实验

准确称取一定质量的树脂于具塞锥形瓶中,加

收稿日期:2006-12-28。收修改稿日期:2006-03-16。

浙江省高校中青年学科带头人基金,浙江省自然科学基金项目(No.20040550)、浙江省教育厅科研项目(No.20031146)。

*通讯联系人。E-mail: shilinmei2004@126.com

第一作者:施林妹,女,42 岁,副教授;研究方向:催化与吸附。

入一定体积的缓冲溶液,浸泡 24 h,然后加入一定量的金(Ⅲ)标准液。恒温振荡至平衡,分析水相中金(Ⅲ)的平衡浓度,并用下式计算分配比 D 和吸附率 E : $D=Q_R/\rho_e$, $E=(\rho_0-\rho_e)/\rho_0$ 。式中: Q_R 为树脂的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), ρ_0 为金(Ⅲ)的起始浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), ρ_e 为吸附平衡时金(Ⅲ)的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。

1.2.2 原子吸收光谱仪的工作条件

分析波长 242.8 nm, 灯电流 3 mA, 通带 0.5 nm, 燃气流量 $1.1\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 燃烧器高度 7.0 mm。

1.2.3 分析方法

吸取含金(Ⅲ)的溶液于 100 mL 容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度, 用火焰原子吸收法测定吸光度, 求得吸附率和分配比。

2 结果与讨论

2.1 不同 pH 值对分配比的影响

准确称取 7 份 10.0 mg 的树脂于 7 个具塞锥形瓶中, 在 $T=298\text{ K}$ 30 mL 含金浓度为 $\rho_0=267\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中, 考查 NaAc-HAc 缓冲溶液 pH 值在 2.45~5.73 范围内, 对分配比的影响, 结果如图 1 所示。由图可知, pH=2.63 时分配比最大。所以下实验均在 pH=2.63 的 NaAc-HAc 缓冲溶液中进行。

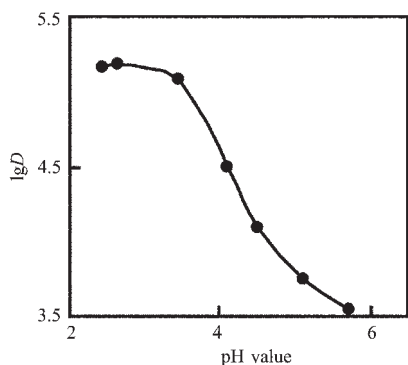


图 1 pH 值对分配比的影响

Fig.1 Influence of pH value on distribution

2.2 吸附速率及表观活化能的测定

准确称取 15.0 mg 树脂, 在 $T=298\text{ K}$ 30 mL 含金浓度为 $\rho_0=400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH=2.63 的溶液中进行吸附试验。每隔一定时间测定溶液中金的含量, 直至平衡。经体积校正后计算 Q_t , 绘制 Q_t 与时间 t 的曲线, 如图 2 所示。将实验数据用公式 $-\ln(1-F)=kt^{1/3}$ 处理, 式中 $F=Q_t/Q_\infty$, Q_t 和 Q_∞ 分别为反应时间 t 和平衡时每克树脂的吸附量, k 是吸附速率常数。以 $-\ln(1-F)$ 对 t 作图 (图 3), 由直线斜率求得 D201×4 树脂吸附金的表观速率常数 $k_{298}=5.42\times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ 。经线性拟合求

得相关系数 $r=0.9928$ 。Boyd 等认为若 $-\ln(1-F)\sim t$ 成线性关系, 说明液膜扩散为吸附过程的主控步骤^[14]。由图 3 直线斜率求得不同温度下金的表观速率常数, $k_{288}=4.59\times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$, $k_{308}=6.64\times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$, $k_{318}=7.66\times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ 。

根据 Arrhenius 公式 $\lg K=-\frac{E_a}{2.303RT}+\lg A$, 以 $\lg K$ 对 $1/T$ 作图, 见图 4, 根据直线斜率 $K_{\text{斜}}=-0.6923$, 得表观吸附活化能 $E_a=13.26\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

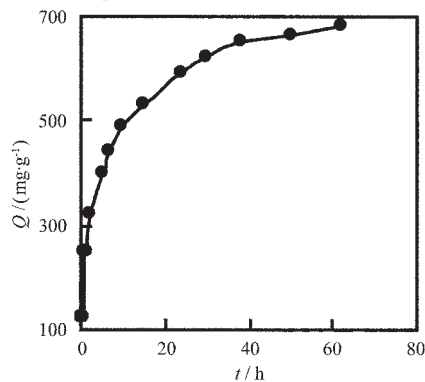


图 2 吸附速率曲线

Fig.2 Sorption rate curve

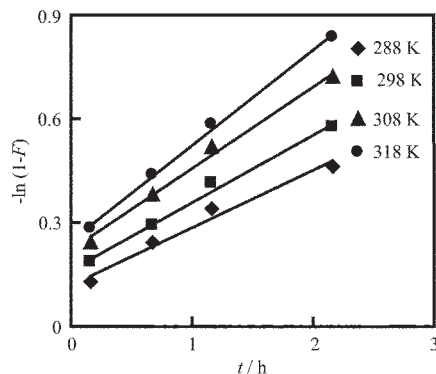


图 3 速率常数的测定

Fig.3 $-\ln(1-F)$ as a function of time

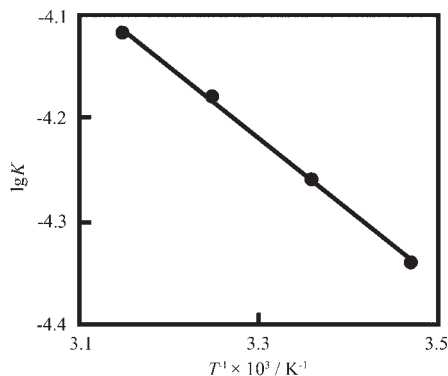


图 4 活化能的测定

Fig.4 $\lg K$ as a function of temperature

2.3 等温吸附曲线

准确称取 8.0、12.0、16.0、20.0、24.0 mg 树脂于

具塞锥形瓶中,在 $T=298\text{ K}$ 、40 mL 含金浓度为 $\rho_0=350\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=2.63$ 的溶液中吸附至平衡。测定平衡浓度 $\rho_e(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$,换算成相应的吸附量 $Q(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{ 树脂})$ 。按 Freundlich 等温吸附式 $\lg Q=(1/n)\lg \rho_e+\lg K$,式中 K 、 $1/n$ 为 Freundlich 常数,以 $\lg Q$ 对 $\lg \rho_e$ 作图为一 直线,见图 5,相关系数 $r=0.996\ 1$,直线斜率 $1/n=0.151\ 3$,则 $n=6.61$, n 在 2~10 之间,表明树脂对金(Ⅲ)的吸附是容易进行的^[15]。

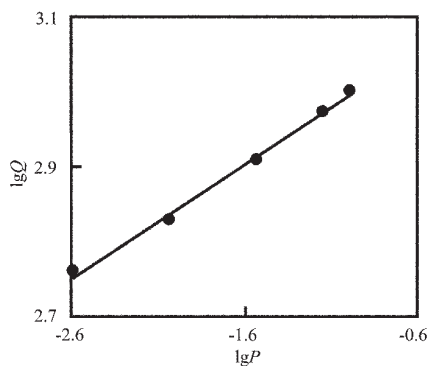


图5 等温吸附曲线

Fig.5 Freundlich isotherm curve

2.4 温度对吸附的影响及热焓的测定

准确称取 4 份 15.0 mg 树脂,在 40 mL 含金浓度为 $\rho_0=333\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=2.63$ 的溶液中吸附至平衡。测得温度在 288、298、308、318 K 时树脂吸附金分配比的变化。以 $\lg D$ 对 $1/T\times 10^3$ 作图,结果如图 6 所示,直线相关系数 $r=0.979\ 7$ 。

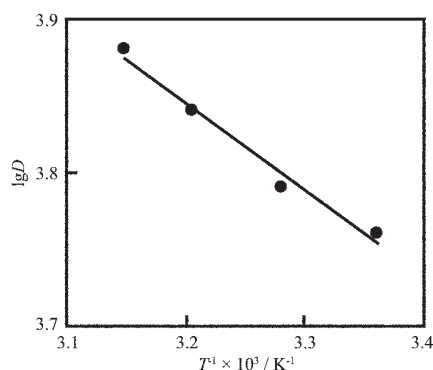


图6 温度对分配比的影响

Fig.6 Influence of temperature on distribution ratio

由图可知,升高温度对吸附有利,因而吸附过程是吸热过程。根据图 6 直线斜率 $K=-0.5761$,根据 $\lg D=-\frac{\Delta H}{2.303RT}+C$,求得 $\Delta H=11.03\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

2.5 共存的贱金属阳离子对 D201×4 树脂吸附金(Ⅲ)的影响

在贱金属离子 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 的浓度和金(Ⅲ)浓度

相同的条件下,在 $\text{pH}=2.63\sim 5.73$,D201×4 树脂对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 几乎不吸附,对 Co^{2+} 的吸附率小于 17.72%,而对 Au^{3+} 的吸附良好,在 $\text{pH}=2.63\sim 4.09$ 时吸附率达 98.07%~91.14%。因此金(Ⅲ)能与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 很好分离,与 Co^{2+} 较好分离,见图 7。

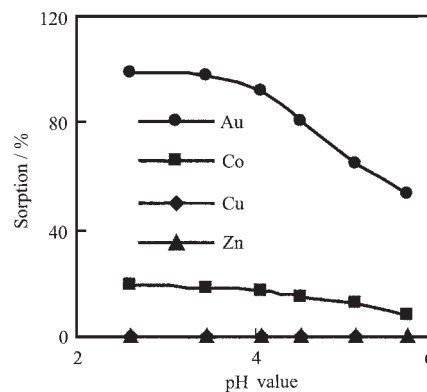


图7 共存的贱金属对吸附的影响

Fig.7 Influence of acidity on the selective sorption of D201×4 for various ions

2.6 配位比的测定和机理的探讨

2.6.1 等摩尔系列法

准确称取 8 份不同质量的树脂放入具塞锥形瓶中,在 $T=298\text{ K}$,加入不同量的金(Ⅲ)标准溶液,维持金(Ⅲ)与 D201×4 树脂的总物质的量为 $145\text{ }\mu\text{mol}$,以吸附量 $n_{\text{Au}}(\mu\text{mol})$ 为纵坐标,变化的物质的量比 $n_{\text{Au}}/(n_{\text{Au}}+n_{\text{R}})$ 为横坐标作图(n_{Au} 为金(Ⅲ)的物质的量、 n_{R} 为 D201×4 树脂的物质的量),得图 8 所示曲线,两直线延长线的交点所对应的横坐标,即最大吸附量时树脂的摩尔分数约为 0.50,即树脂功能基与 Au(Ⅲ) 配位摩尔比为 1:1。

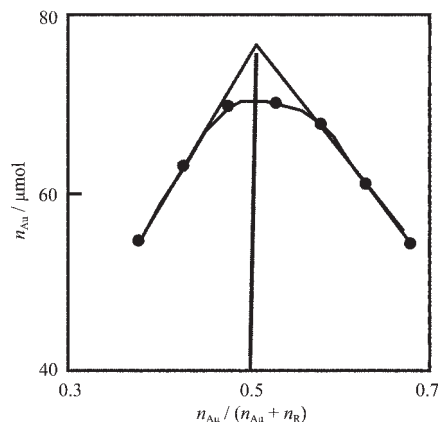


图8 等摩尔系列法

Fig.8 Equimolar series method

2.6.2 饱和容量法

准确称取 30.0 mg 树脂,在 $T=298\text{ K}$ 、50 mL 含

金浓度为 $\rho_0=600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=2.63$ 的溶液中吸附至平衡。测得单位质量树脂对金(Ⅲ)的静态饱和吸附容量为 $689.11 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 即为 $3.46 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。根据元素分析树脂功能基团 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 的每克树脂含量为 2.97 mmol 。因而该树脂功能基与金(Ⅲ)的配位物质的量比为 $2.96:3.46=1:1.16$, 接近 $1:1$, 与等摩尔系列法所得基本一致。

2.6.3 红外光谱分析

为了探讨树脂与金(Ⅲ)吸附反应的成键情况, 将吸附金(Ⅲ)前的树脂与吸附金(Ⅲ)后的饱和树脂进行红外光谱对比。该树脂吸附金(Ⅲ)后的红外光谱在 917 cm^{-1} 处出现新峰, 这是树脂与 AuCl_6^{3-} 螯合出现的 $\text{Au}-\text{Cl}$ 键特征吸收峰。受其影响 $-\text{CH}_3$ 和 $\text{C}-\text{N}$ 的特征吸收峰从 1480 cm^{-1} 移至 1471 cm^{-1} 和从 831 cm^{-1} 移至 762 cm^{-1} , 可见树脂功能基中氮原子与金(Ⅲ)形成了配位键。

2.7 树脂的解吸

称取 3 份 10.0 g 树脂, 在 $T=298 \text{ K}$ 、 30 mL 含金浓度为 $\rho_0=267 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=2.63$ 的溶液中吸附至平衡。测出树脂对金(Ⅲ)的吸附量。分出剩余水相, 然后用缓冲液洗树脂 3 次, 烘干后加入不同质量分数的硫脲与盐酸的混合溶液 ($V:V=1:1$) 50 mL 作解吸剂进行试验, 表 1 所示。结果表明用 10% 硫脲 $-1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸作解吸剂效果最好, 解吸率可以达到 92.20% 。

表 1 金(Ⅲ)的解吸试验
Table 1 Elution test of Au(Ⅲ)

Eluant	Elution
$10\%(\text{NH}_2)_2\text{CS}-1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$	92.20%
$10\%(\text{NH}_2)_2\text{CS}-2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$	83.41%
$20\%(\text{NH}_2)_2\text{CS}(\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3)-6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$	81.32%

3 结 论

(1) 在 $\text{pH}=2.63$ 的 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 体系中金(Ⅲ)可以被 D201×4 树脂很好的吸附, 其在 298 K 时静态饱和和吸附容量为 $689.11 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 树脂, 用 10% 硫脲与 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸的 $1:1$ 混合溶液作解吸剂解吸率可达 92.20% 。

(2) 树脂吸附金(Ⅲ)的过程符合 Freundlich 经验式, 且 n 值在 $2\sim 10$ 之间说明吸附容易进行。

(3) 在 298 K 时, 吸附速率常数 $k_{298}=5.42 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; 吸附活化能为 $13.26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 热焓 $\Delta H=11.03 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(4) 用等摩尔系列法、饱和容量法测定 D201×4 树脂吸附金(Ⅲ)的配位比均接近 $1:1$ 。

(5) 在 $\text{pH}=2.63\sim 5.73$ 时, Au^{3+} 可以与贱金属离子如 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等能很好的分离。

(6) 树脂功能基 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 中氮原子与金(Ⅲ)形成了配位键。

参考文献:

- [1] Wang C L, Liu Q C, Cheng X Z, et al. *Mater. Sci. Technol.*, **1994**, *10*:151~153
- [2] DENG Tong(邓彤). *Youse Jinshu(Nonferrous Metals)*, **1995**, *05*:28~33
- [3] MO Jian-Jun(莫建军), SHI Lin-Mei(施林妹), XIONG Chun-Hua(熊春华). *Kuangwu Xuebao(Acta Mineralogical Sinica)*, **2006**, *26*(3):272~276
- [4] SHI Lin-Mei(施林妹), MO Jian-Jun(莫建军), XIONG Chun-Hua(熊春华). *Youse Jinshu(Nonferrous Metals)*, **2003**, *55*(1):86~89
- [5] SHI Lin-Mei(施林妹), MO Jian-Jun(莫建军), XIONG Chun-Hua(熊春华). *Huaxue Shiji(Chemical Reagents)*, **2003**, *25*(2):74~76,99
- [6] Shi L M, Xiong C H, Mo J J. *Chinese Journal of Reactive Polymers*, **2003**, *12*(1):70~77
- [7] SHI Lin-Mei(施林妹), MO Jian-Jun(莫建军), PAN Xi-Yu(潘西瑜), et al. *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong(Chemical Research and Application)*, **2006**, *18*(9):1057~1060
- [8] XIONG Chun-Hua(熊春华), WU Xiang-Mei(吴香梅). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2003**, *19*(12):1356~1360
- [9] XIONG Chun-Hua(熊春华), SHU Zeng-Nian(舒增年), WANG Yong-Jiang(王永江). *Huagong Xuebao(Journal of Chemical Industry and Engineering)*, **2005**, *7*(56):1267~1270
- [10] SHU Zeng-Nian(舒增年), WU Wei-Fen(武维芬), XIONG Chun-Hua(熊春华). *Kuangwu Xuebao(Acta Mineralogical Sinica)*, **2005**, *25*(2):131~134
- [11] XIONG Chun-Hua, SHEN Qiu-Xian. *Journal of Rare Earths*, **2002**, *20*(5):492~496
- [12] WANG Hui-Jun(王惠君), SHI Lin-Mei(施林妹), SUN Jing-Ya(孙静亚). *Huaxue Gongcheng(Chemical Engineering)*, **2006**, *3*(34):7~9
- [13] Brykina G D, Marchak T V, Krysin L S, et al. *Zh. Anal. Khim.*, **1980**, *35*(12):2294~
- [14] Boyd G E, Adamson A W, Myers L S. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *(69)*:2836
- [15] Kitak W, Suzuki R. Translated by LU Zheng-Li(鹿政理), *Adorption Basis and Design(吸附的基础与设计)*. Beijing: Chemical Industry Press, **1983**.33~36