行政院國家科學委員會專題研究計劃成果報告

羧酸單官能基對螯合型高分子螯合重金屬的影響之研究

The Effect of Monocarboxylic Acid Group in Chelated Polymer for Heavy Metal Recovery

計劃編號：NSC88-2216-E-041-004
執行期限：87 年 8 月 1 日至 88 年 7 月 31 日
主持人：王振乾　共同主持人：張家源
執行機構：私立嘉南藥理學院　環境工程與衛生系

一、中文摘要

高分子螯合劑是一種高功能性的聚合物。其具有對金屬離子的選擇性螯合吸附而且螯合後的高分子不但可形成新的高分子材料，也可應用於高分子觸媒載體或生化分離領域之使用。本計劃則是合成出水膠態的高分子螯合劑，並於其中導入不同含量的羧酸單官能基，以觀察此羧酸單官能基對高分子螯合劑在螯合重金屬離子時的影響。合成的高分子螯合劑以元素分析儀(Elementary Analyzer)分析其螯合基與羧酸基的比後。經由不同濃度的鉻、銅、鎘與鉛離子的等溫平衡吸附實驗結果顯示，當導入的羧酸單官能基的莫耳比高於 1 時，每毫莫耳羧酸對四種重金屬離子吸附量隨重金屬的離子半徑增加而降低($Cr^{3+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Pb^{2+}$)；當羧酸單官能基的莫耳比小於 1 時，高分子螯合劑每莫耳羧酸基對鉛的吸收量大於鎘的吸收量。另由傅利葉紅外線光譜儀(Fourier Transform Infrared Spectrophotometer)及固態碳核磁共振儀(Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer)分析發現，隨著羧酸單官能莫耳含量增加時，高分子螯合基與重金屬離子的配位鍵逐漸地改變成配位離子共價鍵。

關鍵詞 官能性高分子、高分子螯合劑、重金屬螯合

Abstract

Chelated polymer could be used in bio-separation or functional polymer etc.. The various monocarboxylic acid content of polymer chelated were synthesized in this project. The molar ratio(x_A) of monocarboxylic acid to chelate group was obtained by elementary analyzer. From the isothermal absorption result, the order of heavy metals absorption for monocarboxylic acid/chelated copolymer was $Cr^{3+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Pb^{2+}$ when x_A larger than 1. When the x_A of monocarboxylic acid/chelated copolymer was less than 1, the amount of Pb^{2+} absorption was more than Cd^{2+}. And, the absorption type of monocarboxylic acid/chelated copolymer for heavy metal changed from ion exchange to coordination from the FTIR and S-NMR measurement.

Key Words: Functional polymer/Chelated polymer/ Heavy metal chelated

二、緣由與目的

高分子螯合劑是屬於高功能性的高分子材料，其與一般的離子交換樹脂不同之處在於高分子螯合劑是利用側鏈或主鏈的具螯合結構的官能基與金屬離子形成螯合物。因其在形成配位螯合時會受到高分子主鏈硬性、官能基特性與立体阻礙等影響，所以可在含有多種重金屬的溶液中選擇性的配位吸附。且其於螯合重金屬後的力學性能、光、電、磁、熱等性質方面都發生變化，因而不但可形成新的耐熱材料、半導体材料[5]、光敏材料或生化分離物。還可將螯合催化金屬物後的高分子樹脂當做新的高分子催化劑[6-7]，做為氧化、聚合、縮合等反應的催化劑。

高分子螯合劑的製做可分為主鏈型[1-3]或側鏈型等，例如 Bonifori et al.[4]利用含有[-N(CH_2COOH)$_2$]側鏈官能基的高分子螯合劑能有效的將水中的 Mn、Fe、Co、Zn、Ni 及 Cu 離子萃取出。Moyer et al.[5-7]也是合成出具有乙胺乙二酸側鏈型的高分子螯合劑，發現其對 Cu^{2+} 及 Pb^{2+} 的螯合吸附能力最好。但其螯合吸附次序會隨著溶液的酸鹼度而改變。Nalan Kabay et al.[8] 在固定 5%的架橋比例下，改變高分子的孔隙度。發現孔隙度愈大，其吸附面積也愈大，相對的其螯合吸附離子的量也愈大。Hiroaki Egawa et al.[9] 則利用長短不同的高分子架橋劑(ethyleneglycol dimethacrylate)製備含 amidoxime 官能基的高分子螯合劑，以研究架橋劑分子鏈的長短對高分子螯合吸附的影響。結果發現分子鏈長的高分子架橋劑(tetraethyleneglycol dimethacrylate)在相同的架橋度下，所聚合出的高分子結構較緻密，孔隙度較小，螯合吸附量也較低。Adil Denizli, Bekir Salih and Erhan Piskin et al.[10-13]

認為以孔隙度來吸附金屬離子時，有擴散吸附的速率問題。且為了得到高表面吸附面積，必須製得含大量小孔隙半徑的高分子擔体，但此將不利於体積較大的離子擴散到孔洞內吸附。所以，為了達到較大的吸附速率及吸附量，他們製備了一系列的 Poly(ethyleneglycol dimethacrylate-hydroxyethyl methacrylate)：[Poly(EGDMA-HEMA)]水膠微顆粒，然後再將 Alkali Blue 6B 或 Congo Red 以共價鍵結至水膠顆粒內形成高分子螯合劑。結果發現此種高吸水性螯合顆粒能於 5-90 分鐘內達到幾近飽和的螯合吸附率，且此高分子螯合劑對 Pb^{2+} 有相當高的選擇性吸附量。本計畫則利用懸浮聚合法製做高分子側鏈含乙胺乙二酸(iminodiacetic acid)螯合基的水膠型高分子螯合物，並導入不同量的羧酸單官能基，觀察其對高分子螯合物螯合重金屬離子的影響。

三、實驗步驟

1.高分子螯合劑的製備：

本計畫以懸浮聚合法(Suspension Polymerization)製備一系列架橋度(20%)之共聚合(2-醇基乙胺乙二酸甲基丙烯酸丙酯/甲基丙烯酸)螯合物。此螯合共聚合物以元素分析儀(Elementary Analyzer)分析其螯合基乙胺乙二酸($-RN(CH_2COO^-)_2$)與羧酸單官能基($-RCOO^-$)之莫耳比。其結果如表一所示。

2 等溫平衡實驗：

配製濃度範圍於 1.15×10^{-3}M 至 1.15×10^{-2}M 的鉻、銅、鎘與鉛四種重金屬離子水溶液。分別取 45ml 的重金屬溶液與 0.1 克的高分子螯合劑一同置入塑膠管中，並置入恆溫振盪反應槽內，振盪 48 小時使其完全達吸附平衡後取出溶液，以原子吸收光譜儀測量其殘留的重金屬離子濃度。

3 紅外線光譜分析儀；

將純化乾燥之未吸附與經重金屬螯合吸附後之高分子螯合劑加入 KBr(1:100)混合研磨均勻打錠後，以傅力葉紅外線光譜儀(Fourier Transform Infrared Spectrophotometer: Bio-Rad FTS-40A FT-IR Spectrophotometer)，在解析度 $4cm^{-1}$ 及掃描次數為 64 次之條件下測試樣品的吸收光譜。

4.固態核磁共振吸收光譜儀

將純化乾燥之未吸附與經重金屬螯合吸附後之高分子螯合劑研磨成細粉。置入 rotor 中，以 7000 轉的轉速測量其共振吸收光譜(Bruker Avance 400)。

四、結果與討論

1. 等溫平衡吸附

Table 1: The composition of chelated polymer determined by elementary analyzer

	N(wt%) Theory	N(wt%) Exp.	$-N(CCOO^-)_2$ (mmol/g)	$R-COO^-$ (mmol/g)	$\frac{-N(CCOO^-)_2}{R-COO^-}$	Total Acid (mmol/g)
PIDA	5.40	5.41	1.68	0	-	3.36
PIDA1	5.41	5.39	1.90	0.59	3.22	4.37
PIDA2	5.38	5.23	1.68	1.40	1.20	4.76
PIDA3	5.36	5.18	1.36	2.55	0.52	5.27
PIDA4	5.33	5.38	0.87	4.35	0.20	6.09
PAA	5.28	5.45	0	7.55	0	7.55

本實驗以等溫吸附的方式讓高分子螯合劑有足夠的時間吸收重金屬離子，以觀察最終吸附量的變化情形。實驗結果經 *Lamgmuir* 等溫式描述，其離子螯合行為可符合其線性的關係；$Ce/qe = Ce/qe_{max} + K$；(Ce:離子平衡濃度；qe:每單位高分子螯合劑吸附金屬離子量莫耳數；qe_{max}:每單位高分子螯合劑吸附的最大金屬離子莫耳數) 如圖 1 所示；每毫莫耳羧酸官能基最大的金屬離子吸附量 qe_{max} 以及與吸附能量有關的常數 K 值列於表 2。

Table 2: The qe_{max} and K value of lamgmuir isothermal absorption equation for chelated polymer

	Cr^{3+}		Cu^{2+}		Cd^{2+}		Pb^{2+}	
	$qe^{(a)}$	$K^{(b)}$	$qe^{(a)}$	$K^{(b)}$	$qe^{(a)}$	$K^{(b)}$	$qe^{(a)}$	$K^{(b)}$
PIDA	0.45	0.232	0.43	0.011	0.40	0.012	0.41	0.004
PIDA1	0.31	0.349	0.30	0.021	0.30	0.017	0.31	0.004
PIDA2	0.28	0.367	0.26	0.024	0.26	0.074	0.23	0.005
PIDA3	0.26	0.432	0.24	0.033	0.29	0.092	0.10	0.005
PIDA4	0.22	0.540	0.21	0.037	0.20	0.229	0.08	0.008
PAA	0.15	0.731	0.17	0.141	0.15	0.293	0.08	0.010

(a) The unit of qe_{max} is "mmol/mmolCOOH"
(b) The unit of K is "mmolCOOH/L"

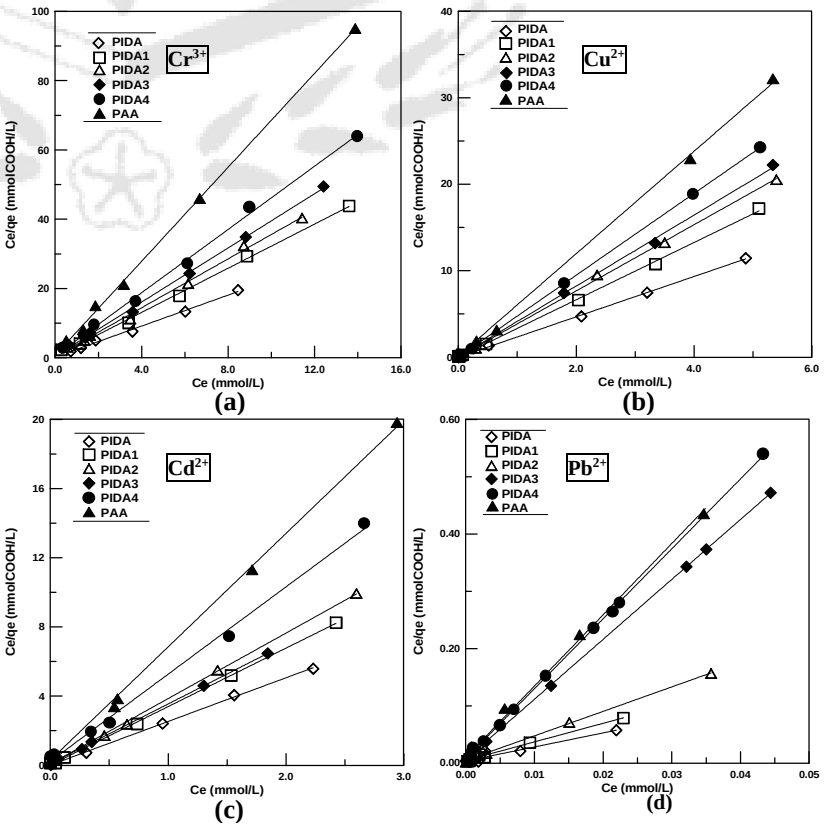

Fig 1: The isothermal absorption of chelated polymer

PIDA 為不含羧酸單官能基的高分子螯合劑，實驗結果顯示其螯合金屬離子的多寡除了鉛離子外，與乙胺乙二酸的穩定平衡常數成正比（Cr^{3+}(Ks=10^{109}) > Cu^{2+}(Ks=10^{105}) > Cd^{2+}(Ks=10^{571})[14]；這是因為乙胺二乙酸系螯合基對鉛離子的螯合力(Ks=10^{1775})大於對銅離子的螯合力。所以其對鉛的吸收量會大於對銅離子的吸收量(Pb^{2+}> Cd^{2+})。不過由於鉛離子半徑很大於其他離子，所以，在螯合劑中的螯合吸附時阻力也相對較大，因而其最大吸附量僅與離子半徑較小的鉻與銅離子相差無幾。此最大吸收值的結果，可說明高分子側鏈的每一個螯合基應可螯合住一個金屬離子。在高分子螯合劑內的羧酸單官能基莫耳比含量小於 1 時，此趨勢是一樣地。但若高分子螯合劑內的羧酸單官能基莫耳比含量大於 1 時，則整個吸附情形因而轉變成以離子交換為主。所以，其吸附會受離子的價數與離子半徑而改變。三價鉻的交換量小於二價的銅，離子半徑大的鉛離子交換量最少。

Table 3: The metal absorption efficiency of chelated polymer

	Cr(III)		Cu(II)		Cd(II)		Pb(II)	
	Exp.	Th.	Exp.	Th.	Exp.	Th.	Exp.	Th.
PIDA	135	-	86	-	80	-	82	-
PIDA1	91	113	60	72	60	68	62	70
PIDA2	84	90	52	58	52	55	46	49
PIDA3	78	75	48	50	58	46	20	38
PIDA4	66	60	42	42	40	40	16	27
PAA	45	-	34	-	30	-	16	-

表 3 為此系列高分子螯合劑內羧酸官能基對四種重金屬離子的吸收效率值。此數值是假設每當量莫耳的羧酸官能基理論上應吸附一當量莫耳的金屬離子計算而得；例如一個三價的鉻離子，應用三個羧酸官能基才能與之形成等電位的離子鍵吸附。但因弱酸鹽類有水解的平衡問題，所以其離子交換的效率通常不可能為 100%。再加上一般的離子交換樹脂的官能基是相鄰的鍵接於交鏈的長串高分子側鏈，一旦離子半徑較大的金屬離子與其吸附時，除了會佔據很大空間影響鄰近其他官能基的吸附外，其因外層吸附大型離子產生緊縮造成自由体積(Free volume)也會縮小，影響後來之吸附效率。因此單純的離子交換樹脂 PAA 之羧酸單官能基對離子半徑較小的三價鉻離子之吸附效率小於二價的銅離子；且對離子半徑很大的鉛離子的吸附效率也是大幅的降低。若將其變為螯合態(Chelate)時，則因螯合的機構為利用原子未共用的電子對來形成配位鍵結(coordination)。所以，若連羧酸官能的原子中有多餘的未共用電子對可提供與多價的金屬離子配位時；如乙胺二乙酸；則整個乙胺二乙酸變成一個三芽團的配位螯合

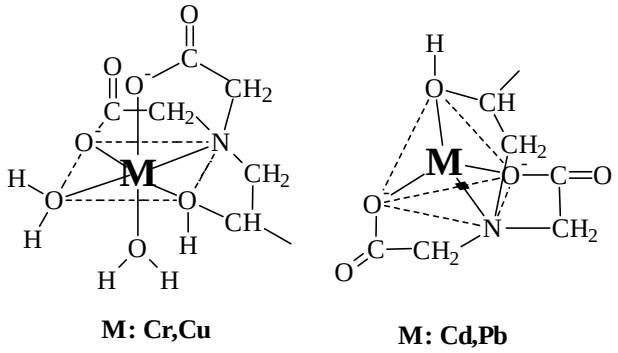

Fig 2: The coordinate structure of chelated polymer chelated with metal ions

基(Tridetate lignads)。由於一個螯合基團，通常可螯合住一個多價的金屬離子，如圖 2 所示，且螯合基配位的穩定的常數皆很高，所以可將羧酸官能基的效率大幅的提高。值得注意的是，當導入羧酸單官能基時，其理論吸附效率會先降低再升高。其原因可能是導入的甲基丙烯酸自由体積較小，會影響螯合基的螯合吸附效率。但由另一角度來看，對聚丙烯酸鈉型離子交換樹脂而言，導入自由体積大的螯合基卻是加強其對離子的吸附效率。

此高分子螯合劑對重金屬離子的吸附已由配位螯合吸附變成離子交換吸附的証明可由其紅外線光譜圖中觀察出，如圖 3 所示：圖 3(a)純螯合基的高分子螯合劑

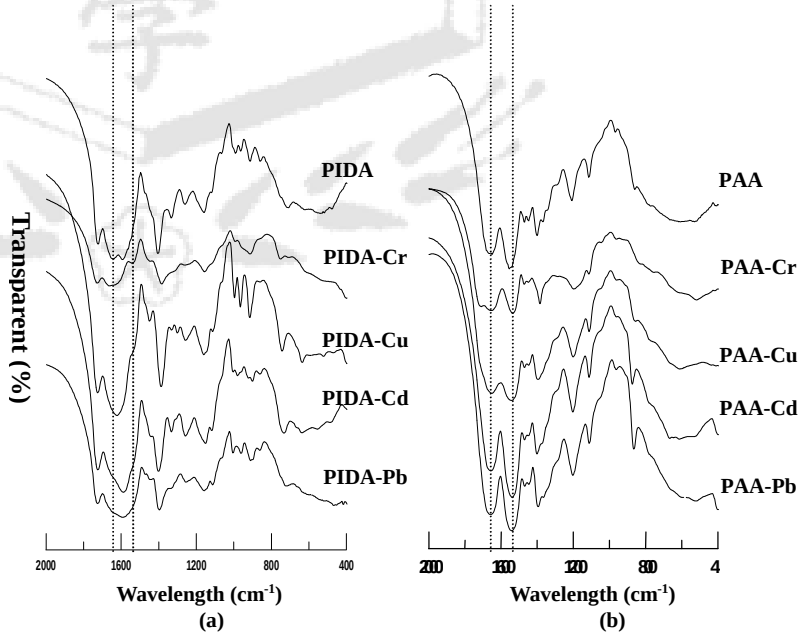

Fig 3: The FTIR spectra of (a)chelated copolymer (PIDA) chelated with metal ions and (b) ion exchange hydrogel (PAA) with metal ions

(PIDA)，當其與不同的重金屬離子螯合時，其在 1543cm^{-1} 的不對稱吸收峰(Asymmetric stretching)會因螯合了一大的重金屬離子，而使振動頻率減小。所以可觀察出隨著螯合金屬離子的重量增加其 1622cm^{-1} 的C=O 伸展特性吸收峰愈往低波長的位置偏移(shift)，造成在螯合鉛離子

後，在 1500cm^{-1}~1600cm^{-1}的特性吸收峰變得很寬。反觀圖 3(b)單純的離子交換樹脂(PAA)與各重金屬離子交換前後的紅外線光譜圖。圖中顯示羧酸官能基在 1200cm^{-1}的 C-O 伸展特性吸收峰和 1622cm^{-1}的 C=O 伸展特性吸收峰；以及羧酸鹽類-COO$^-$在 1543cm^{-1}的不對稱吸收峰(Asymmetric stretching)與 1400cm^{-1}的對稱吸收峰(Symmetric stretching)在不同的重金屬鹽類下，沒有太大的差異。另由固態核磁共振吸收光譜圖也可觀察出位於 179ppm 之-COOH 吸收峰及 187ppm 之-COONa 吸收峰，若為離子交換吸附時，其位置及大小無多大改變（圖 4(a)與(b)）。但若為螯合吸附時，不但整個羧基酸-COO 之吸收峰變成酒配位共價的單一吸收峰 178ppm，且因氮原子也參與螯合，所以位於 63ppm 之 C-N 共振吸收峰也因而變得較尖銳。另位於 67ppm 之 C-OH 的共振吸收峰也因參與了配位螯合變成較明顯，此也証明了圖 2 所示的螯合結構。

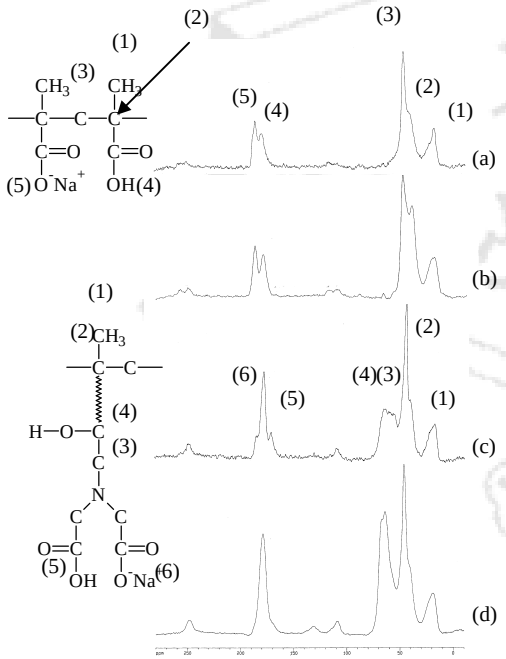

Fig 4:The S-NMR spectra of PAA (a)and PIDA (c), and after absorption Pb^{2+} PAA(c) and PIDA(d)

五、計劃成果與自評

將高分子螯合劑導入羧酸單官能基之等溫平衡吸附實驗結果顯示，當高分子螯合基之莫耳比含量低於 1 時，對每毫莫耳羧酸對四種重金屬離子吸附量隨重金屬的離子半徑增加而降低($Cr^{3+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Pb^{2+}$);當螯合劑內所含的螯合基莫耳比大於 1 時，則因乙胺二乙酸系螯合官能基對鉛離子的螯合力大於對鉻離子，其對鉛的吸收量大於對鉻的吸收量($Pb^{2+} > Cd^{2+}$)。整個吸附型態由紅外線光譜及固態核磁共振儀器予以轉變成螯合為主。本計劃於執行期限完成了不同量的單羧酸官能基對高分子螯合劑吸附重金屬次序的影響，並由紅外線光譜儀及固態核磁共振儀分析其吸附型態的改變。這在文獻上尚未詳細記載。所以，應可提供給相關領域作為參考。

六、參考文獻

1. I. Tabushi, Y. Kobuke and T. Nishiya; *Tetrahedron Lett.*, **37**, 3515 (1979)
2. S. Marmor and G. Kidane; *Polym. Bull.(Berlin)*, **1**, 239 (1978)
3. M. Tomoi, O. Abe, N. Takasu and H. Kakiuchi; *Makromol. Chem.*, **184**, 2431 (1983)
4. R. Boniforti, R. Ferraroli, P.Frigieri, D. Heltai and G. Queirazza; *Anal. Chim. Acta*, **162**, 33 (1984)
5. G. E. Morris, B. Vincent and M. J. Snowden; *Progr Colloid Polym Sci.*,**105**, 16 (1997)
6. M. J. Snowden, D. Thomas and B. Vincent; *Analyst*, **118**, 1367 (1993)
7. S. Kobayashi, M. Tokunoh, T. Saegusa and F. Mashio; *Macromolecules*, **18**, 2357 (1985)
8. N. Kabay and H. Egawa; *Sep. Sci. and Tech.*, **28,(11&12),** 1985 (1993)
9. H. Egawa, M. Nakayama, T. Nonaka and E. Sugihara; *J. of Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1993 (1987)
10. A. Denizli, B. Salih and E. Piskin; *React. & Funct. Poym.*, **29**, 11 (1996)
11. A. Denizli, G. Kokturk, B. Salih, A. Kozluca and E. Piskin; *J. of Appl. Polym. Sci.*, **63**, 27 (1997)
12. A. Denizli, B. Salih and E. Piskin; *J. of Appl. Polym. Sci.*, **65**, 2085 (1997)
13. B. Salih, A. Denizli and E. Piskin; *Sep. Sci. and Technol.*, **31**, 715 (1996)
14. R. M. Smith and A. E. Martell; *Critical Stability Constants Plenum*, New York, 1974, 1975, 1976, 1977, 1982, 1989, **Vol.1-6. p.4~6**