

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

丙烯酸系螯合型高分子之製備及其螯合重金屬之研究

✖ ✖

計畫類別：☒個別型計畫 ☐整合型計畫

計畫編號：NSC 89-2216-E-041-003-

執行期間： 88 年 08 月 01 日至 89 年 07 月 31 日

計畫主持人：王 振 乾

共同主持人：張 家 源

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- ☐赴國外出差或研習心得報告一份
- ☐赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- ☐出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- ☐國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：嘉南藥理科技大學

中 華 民 國 89 年 10 月 25 日

行政院國家科學委員會專題研究計劃成果報告

丙烯酸系螯合型高分子之製備及其螯合重金屬之研究

Synthesis of Acrylated Chelating Resins and Their Application for Heavy Metal Ion Adsorbents

計劃編號：NSC89-2216-E-041-003

執行期限：88 年 8 月 1 日至 89 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 環境工程衛生系

一、中文摘要

螯合樹脂是一種具有特殊官能基的離子交換樹脂，對於重金屬離子有非常強的鍵結力與選擇性吸附。可應用在廢水中的重金屬離子回收。本計劃製備親水性高的丙烯酸系螯合型離子吸附樹脂，並測試其對於四種(Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+})有毒重金屬離子的吸附特性。經由恆溫吸附實驗結果，其恆溫吸附行為遵從 Langmuir 等溫吸附模式，為一單層吸附。此螯合樹脂可在 pH=2~6 時，對鉻及銅離子分別有高達 131~140mg/g (2.53~2.71mmol/g)與 102~120mg/g (1.61~1.88mmol/g)的吸附量；只是在 pH=2 時，因樹脂受高濃度氫離子可使羧酸根還原至羧酸減少螯合基並使高分子聚合體內之自由體積縮小的影響，吸附行為有所改變，但仍有大的吸附值。而對半徑更大的鎘離子及鉛離子，除了吸附行為有改變外，其最大吸附量也會跟著降低。但在一般情況下，其吸附量仍可分別高達 191~210mg/g (1.71~1.87mmol/g)及 204~390mg/g (0.99~1.89mmol/g)。另外，本計劃利用固態核磁共振光譜量測此螯合樹脂的吸附量與螯合鍵的極性，得到一線性之關係。

關鍵詞：官能性高分子、高分子螯合劑、重金屬螯合

Abstract

Chelating resin have specially functional group for many practice application, such as metal ion recovery, bio-separation and wastewater treatment etc.. Highly hydrophilicity of acrylated chelated polymer was prepared to study four kinds of toxic metal ions (Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+}) absorption. The behavior of metal ion absorption of chelated polymer was following the langmuir absorption description. The quantity of metal ions absorbed on chelated polymer were respectively 131~140mg/g, 102~120mg/g, 191~210mg/g, 204~390mg/g for Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} in pH=2~6 of solution. High metal ions absorbed for Chelated polymer is still existence in low pH solution. Meanwhile, the absorbed quantity and bonding of lead(II) ion with ligand also can observed by solid-state NMR.

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

二、緣由與目的

螯合型離子交換樹脂(Chelated Polymer)通常是指在交鏈的高分子結構上帶有特殊的官能基，而此官能基能利用配位鍵(Coordinated bond)與金屬離子形成螯合物的高功能性樹脂。此樹脂可利用適度的改良其官能基型態、主鏈高分子結構與組態而達到高選擇性的金屬離子螯合吸附。又因此樹脂本身可再生回收使用，符合經濟效益，使其在化工的分離⁽¹⁾、生化製藥的分離^(2,3)、環境重金屬廢水的處理^(4,5)與無機化學⁽⁶⁾的應用逐漸的被重視。而螯合金屬後的高分子型態在力學性能、光、電、熱等性質都發生了變化，可形成新的高溫材料、半導體材料、磁性材料、高分子觸媒⁽⁷⁾等，應用極為廣泛，為一值得發展的高功能性高分子材料。

目前作為金屬離子吸附劑使用的高分子螯合劑主要可分成兩類，(一)合成型高分子螯合樹脂⁽⁸⁻¹¹⁾；與(二)天然高分子螯合劑，像纖維素、海藻酸與甲殼質⁽⁴⁾等。其中以合成型高分子螯合樹脂因具有多樣性、製備方便、易於控制等等優點，所以成為製備此類高分子的主要方式。而影響合成高分子螯合劑螯合重金屬效力的因素有(1)螯合基種類特性；例如：E. M. Moyer et al.^(12,14)合成出具有 EDTA 側鏈型的高分子螯合劑，其對 Cu^{2+} 及 Pb^{2+} 的螯合吸附能力最好， Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 及 Fe^{2+} 螯合吸附能力則較差。Tabushi et al.^(15,16)則是製備具環狀酮官能基的高分子螯合劑(Poly(β -diketone))，其對 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 及 Co^{2+} 的螯合吸附效果不錯。M. Tomoi et al.⁽¹⁷⁾所製得的 Polythioethers 高分子螯合劑對 Ag^{+} 有優異的選擇性螯合吸附。最近，A. Goto et al.⁽⁸⁻¹¹⁾⁽¹⁸⁾則合成具有 $-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NOH}$ (amidoxime) 官能基的側鏈型高分子螯合劑對 UO_2^{2+} 更具有高的選擇螯合吸附量，可利用於從海水中濃縮提煉鈾元素。(2)高分子的孔隙度與表面積；例：N. Kabay et al.⁽⁹⁾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。螯合時的操作溫度愈高，其吸附量也愈大。(3)高分子的極性；例：A. Denizli et al.^(19,21)製備了一系列的

Poly(ethyleneglycoldimethacrylate-hydroxyethylmethacrylate): [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： Pb^{2+} (125mg/g); Cd^{2+} (5.5mg/g); Cu^{2+} (2.3mg/g); Zn^{2+} (41.4mg/g)，其物性也不錯能應用於固定床或流體化床。(4)高分子的架橋劑種類及架橋度；例H. Egawa et al.⁽¹⁰⁾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，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。B. L. Rivas et al.⁽²¹⁾則利用含螯合基的架橋劑(2,2-bis(acrylamido)acetic acid)與丙烯酸酯聚合形成高分子螯合劑。此類高分子螯合劑對 Cu^{2+} 與 $U(VI)$ 的螯合效果最佳。(5)酸鹼值；例E. K'alarov'a et al.⁽²²⁾研究側鏈含iminodiacetic acid 螯合官能基之高分子螯合劑在螯合重金屬 Fe^{3+} 、 Ag^{+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{2+} 等時，其螯合當量(meq/g)隨水溶液酸度增加而先增後減的現象。大部份的重金屬與螯合高分子在pH值約為5時有最佳的吸收量。

由以上的文獻可知，高分子螯合劑在螯合重金屬時，除了作為螯合重金屬的官能基會影響外，另一個重要的因素是做為母質(Matrix)的高分子主鏈結構。一般常用的高分子主鏈為聚苯乙烯類(Polystyrene)，因此高分子具有結構較穩定，耐酸鹼性強，可作為填充床粒子的優點。但此高分子的親水性較差，其與水中金屬離子的作用皆僅限於高分子的表面。所以，大部份此類的離子交換樹脂皆是製做具孔隙度的結構，增加表面積以提高離子的吸附量。然而，若為增加吸附面積而將高分子的孔隙做的小一點時，不但將降低水分子及金屬離子進入高分子內部的擴散速率，特別是對於離子半徑較大具有毒性的重金屬離子；像 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 等，反而不易進入與其交換或螯合去除。若孔隙孔徑做大一點又會降低其吸附量。因而，A. Denizli et al.等才會利用水膠(Hydrogel)高分子來製做高分子螯合劑，以利用其高的吸水性質，克服孔洞的擴散問題，結果效果良好，大部份的高分子螯合劑皆能在90分鐘內達到飽和吸附量。另一方面，若以苯乙烯系做為螯合型高分子的母質時，因其螯合基為銜接於苯環的一端受限於苯環大分子的限制，所以大部分對離子體積較小的銅離子有很好的螯合效果，對較大的金屬離子螯合量會減少。根據Z. Matejka et al.⁽²³⁾研究改變銜接螯合基的分子鏈長度的結果發現，分子鏈愈長時，螯合基可移動的自由度愈高，其螯合重金屬的量也會愈高。又螯合型高分子樹脂在蛋白質的分離上(金屬螯合色層分離法)效果良好應用極具潛力，而苯環對生物的相容性較差，大部份此方面的應用所採用的高分子

母質皆為生物可相容的材質；例：聚2-甲基丙烯酸2-羥基乙酯(Poly(2-Hydroxyethylmethacrylate))。所以，本計劃利用甲基丙烯酸環氧丙酯(Glycidyl Methacrylate)做為高分子螯合物的母質，因其側鏈含有親水性與生物相容性較好的酯基(COOR)且此官能基的移動自由度比苯環好，除了能提高水與金屬離子的吸收速率外，應有助於側鏈末端螯合基對離子體積較大的重金屬螯合效果。其次再利用其側鏈上的環氧官能基與Iminodiacetic acid ($NH(CH_2COOH)_2$)的二級胺反應形成螯合型高分子聚合物，並測試此螯合型高分子對各種不同重金屬離子的螯合效果。最後，改變不同的酸鹼度及重金屬離子濃度等其他影響因素，進行一系列的螯合實驗，以找出最佳的操作條件及此螯合型高分子螯合重金屬的吸附模式。

三、實驗步驟

1. 高分子螯合劑的製備：

本計劃採逆懸浮聚合法(Inversion Suspension Polymerization)製備架橋度20mole%之丙烯系聚(2-醇基乙胺乙二酸甲基丙烯酸丙酯)高分子螯合劑顆粒。以篩網篩選粒徑約100-200 μm 之螯合水膠顆粒進行重金屬之吸附實驗。

2 等溫平衡實驗：

配製濃度範圍於 $1.15 \times 10^{-3} M$ 至 $1.15 \times 10^{-2} M$ 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，以傅立葉紅外線光譜儀(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. 等溫吸附實驗：

本研究所製備的螯合樹脂為一水膠型(Hydrogel)樹脂，其特點是具有高的吸水性。所以，其吸附重金屬離子的方式為透過樹脂吸水的過程，將重金屬離子一起帶入樹脂內部進行螯合吸附。所以，其與一般離子交換樹脂採利用孔隙度大小及表面積的方法吸附交換不同。在

一般的狀態下，此種水膠樹脂的吸附效果不會受到孔隙度大小的影響，且其全部的螯合官能基結構可因水的膨潤展開而達到較佳的吸附量。圖一~四為此樹脂於不同的酸鹼和 30°C 的恆溫下，吸附 Cr^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 的吸附量 (q (mg/g)) 對平衡濃度 (C (mg/g)) 之關係圖。由此圖可明顯的看出此吸附有一極限值。代表著此類的吸附為一單分子吸附，當達到飽和時，吸附量趨向於一定值。若再將此圖轉換成 Langmuir 等溫吸附式關係圖，結果如圖五所示。圖五顯示此類的吸附符合 Langmuir 的單層吸附特性。這是因為此種螯合型樹脂為一利用化學鍵結的方式吸附。所以，一個螯合官能基只能螯合一個重金屬離子，且每一個螯合基的吸附能都是相同的，一但吸附後，重金屬離子不會隨意的轉移。

另由圖中一不同的酸鹼度下所觀察到的吸附特性可發現，其對四種重金屬離子的吸附現象有些差異。三價鉻於不同的 pH 值之吸附行為幾乎沒有很大的差異，其水樣中的重金屬離子濃度在不同的 pH 值皆不會影響吸收值，且最大的吸附量可一直維持到 pH=2 皆沒有衰減的現象。這與一般離子交換樹脂只能操作在 pH=2 的情況不同。這代表著本研究製造的螯合型樹脂可直接應用在一般電子廠所排出的酸性重金屬廢水之處理，而不需先調整廢水之酸鹼度。進一步的可觀察到此螯合型樹脂在三價鉻重金屬水溶液中的吸附量約保持在 131~140mg/g 左右的高吸附值。由於本螯合樹脂並非利用孔隙表面積來吸附重金屬離子，所以，本螯合型樹脂比較不用擔心廢水中的懸浮物會堵塞孔隙影響重金屬離子的吸附。

同樣地，銅離子在 pH=2~6 的吸附行為與鉻相似，但銅離子水溶液在 pH=1 時，其吸附的特性很明顯的與 pH=2~6 者不同。其在相同的重金屬離子平衡濃度時，吸附量明顯已較低，但當水溶液中的重金屬離子濃度很高時，其仍能達到較高的吸附量 102~120mg/g。此數值較三價鉻離子低，這是因為本螯合基對這兩種重金屬離子的螯合常數不同。鉻離子的螯合常數 K_s 為 10^{109} 大於銅離子 10^{105} 。至於在 pH=1 時其吸附行為的差異，本文認為是因為此螯合型樹脂為一種水膠態，其吸水的特性是因為親水性的螯合基可因為水的水合能，將螯合官能基解離成羧酸根離子於水中展開來。但在很低 pH 值時，水中的氫離子會因濃度太高，除了會導致螯合官能基變成較難溶的羧酸基外；(如 EDTA 四氫不溶於水即是這個原因)。同時氫離子還會與羧酸官能基鍵結，影響部份螯合基的螯合效果，因此，原本可完全展開的水膠樹脂將因官能基親水性的降低無法完全展開。所以，整個螯合樹脂內的自由體積(Free volume)相對縮小。再加上原本此樹脂表面開始吸附重金屬離子後即會開始收縮，使得後來欲進入內部的銅離子較為困難。不過在 pH=1 的低酸鹼值下，此螯合樹脂仍有不錯的吸附量，是一般離子

交換樹脂所沒有的。

對於離子半徑較大的鎘離子與鉛離子的吸附行為又與半徑較小的鉻銅離子有些微的不同。除了鎘離子的吸附行為在 pH=2 時與 pH=3~6 已不同外，值得注意的是在 pH=2 時，其吸附量已無法達到與其它酸鹼值相同的量值。又離子半徑最大的鉛離子，其在 pH=2 及 pH=3 時之吸附行為雖然有較慢的現象，但其行為趨勢卻與 pH=4~6 相類似，只是最大吸附量有明顯降低的現象。以上這些結果，可能是因為本螯合樹脂的 iminodiacetic acid 螯合官能基對鎘離子的螯合能力較弱， $K_s=10^{57}$ ，且鎘離子的離子半徑較大，在螯合樹脂自由體積大幅縮小時，容易影響到相鄰之吸附點的吸附。所以，不但吸附行為改變，其吸附量也跟著降低。但 iminodiacetic acid 螯合基對鉛離子的螯合能力則特別強， $K_s=10^{175}$ 。所以，在高的氫離子濃度下，雖會影響螯合吸附量，但其吸附行為不變。鎘離子與鉛離子的吸附量分別約為 190~210mg/g 及 200~390mg/g。四種離子在不同 pH 值下的吸附量分別列於表一。

將表一所示的四種重金屬離子的最大吸附量 mg/g 分別除以其分子量以轉換成莫耳數 (mmol/g)，則其三價鉻離子、二價銅離子、二價鎘離子及二價鉛離子的吸附量分別為 2.47~2.71mmol/g、1.61~1.88mmol/g、1.25~1.87mmol/g 與 0.99~1.89mmol/g。大部份在 pH 為 4 至 5 時之水溶液中其吸附效果較佳。這個結果顯示本文所製備的螯合型樹脂對於重金屬離子吸附有不錯的效果。

2. 鉛離子吸收之固態核磁共振光譜:

圖六為螯合樹脂吸附不同量鉛離子之核磁共振光譜圖。圖中顯示隨著 Pb^{2+} 之螯合量的增加，位於 170~188ppm 的 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2$ 中之羧酸螯合基，會於 170ppm 之吸收峰面積會降低；185ppm 之吸收峰面積會增加。此吸收峰的面積經由電腦模擬計算後與所吸收的 Pb^{2+} 數值圖可得到線性的關係，而其外插到無吸收量之值恰等於是架橋劑的 $\text{C}=\text{O}$ 莫耳值。而此吸收峰由高磁能偏移至低磁能的現象，也可說明其螯合鉛離子後的鍵結之離子化比原來鍵結鈉離子的螯合鍵要來的大。

五、計劃成果與自評

本計劃成功的製做出丙烯酸系的螯合樹脂，並發現其對四種常見的有毒重金屬離子， Cr^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ，具有高達每克 1.5mmol 的高吸附量，其吸附行為遵從 Langmuir 恆溫吸附式，除了在 pH=2 的酸性環境下仍保有良好的吸附力之外，此吸附能力不會因水中所含的硬度所影響。而以固態核磁共振儀測量其對鉛的吸附量時，可發現在羧酸的特性共振吸收會因鍵結極性的增加而偏移，經電腦模擬後其面積與鉛吸附量成線性比例。

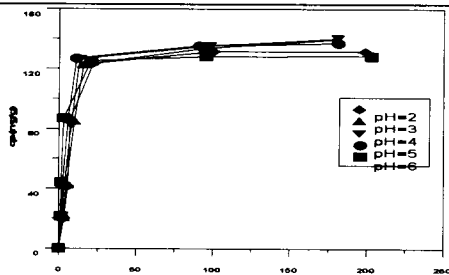
六、參考文獻

1. C. J. King, "Separation Processes" 2nd ed. New York, Mc Graw-Hill, 1980

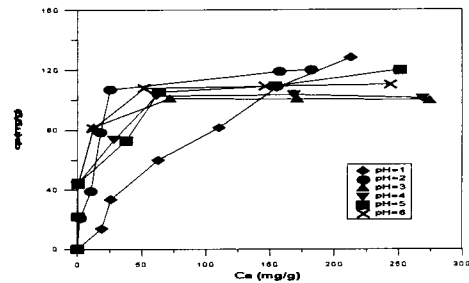
- 2.A. Denizli, B. Salih and E. Piskin, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **65**, 2085 (1997)
3. A. Denizli, B. Salih, S. Serel and M. Y. Arica, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **68**, 657 (1998)
- 4.A. S. Aly, B. D. Jeon and Y. H. Park, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1939 (1997)
- 5.C. Kantipuly, S. Katragadda, A. Chow and H. D. Gesser, *Talanta*, **37**, 5, 491 (1990)
- 6.K. Naka, Y. Tachiyama, A. Ohki and S. Maeda, *J. of Polym. Sci.*, **34**, 1003 (1996)
- 7.W. S. Li, C. Y. Chen and J. F. Kuo, master report (1990)
8. B. Salih, A. Denizli and E. Piskin, *Sep. Sci. and Technol.*, **31**, 715 (1996)
9. N. Kabay and H. Egawa, *Sep. Sci. and Tech.*, **28**, (11&12), 1985 (1993)
- 10.H. Egawa, M. Nakayama, T. Nonaka and E. Sugihara, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1993 (1987)
- 11.T. Hirotsu, S. Katon, K. Sugasaka, N. Takai, M. Seno and T. Itagaki, *Sep. Sci. and Tech.*, **22**(7), 1725 (1987)
- 12.E. M. Moyers and J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **49**, 418 (1977)
- 13.E. Oikawa and K. Ohtomo, *Reactive Polymers*, **8**, 17 (1988)
- 14.K. Takeda, M. Akiyama and T. Yamamizu, *Reactive Polymers*, **4**, 11 (1985)
- 15.I. Tabushi, Y. Kobuke and T. Nishiya, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 3515 (1979)
- 16.S. Marmor and G. Kidane, *Polym. Bull. (Berlin)*, **1**, 239 (1978)
17. M. Tomoi, O. Abe, N. Takasu and H. Kakiuchi, *Makromol. Chem.*, **184**, 2431 (1983)

Table 1: The $q_{e_{max}}$ of lamgmuir isothermol absorption equation for chelated polymer in the different pH value of solution.

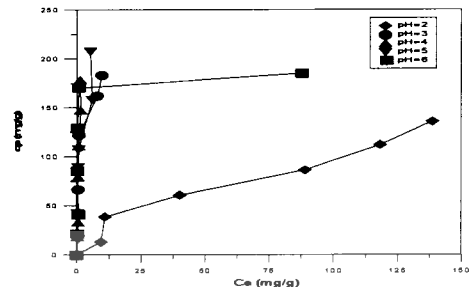
	Cu^{2+}		Cd^{2+}		Pb^{2+}	
	mg/g	mmol/g	mg/g	mmol/g	mg/g	mmol/g
pH=2	131.6	2.53	119.8	1.87	140.2	1.25
pH=3	140.8	2.71	120.5	1.88	191.2	1.71
pH=4	140.8	2.71	102.8	1.61	193.2	1.73
pH=5	137.0	2.63	107.5	1.67	210.3	1.87
pH=6	128.2	2.47	110.6	1.73	196.9	1.76



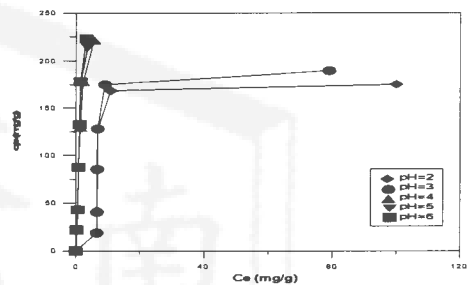
圖一:螯合樹脂對鉻離子溶液之等溫吸附曲線



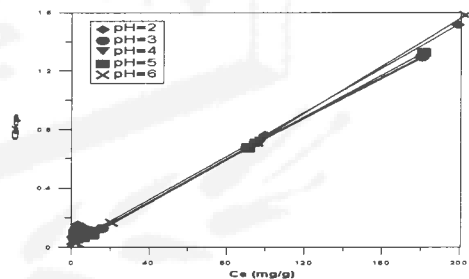
圖二:螯合樹脂對銅離子溶液之等溫吸附曲線



圖三:螯合樹脂對鎘離子溶液之等溫吸附曲線



圖四:螯合樹脂對鉛離子溶液之等溫吸附曲線



圖五:螯合樹脂對鉻離子溶液之Langmuir等溫吸附曲線

圖六:丙烯酸螯合樹脂吸附不同量鉛離子之固態核磁共振光譜圖

