脱铅离子筛的界面筛分机理

王林双 那 平 王榕树

(天津大学化工学院, 天津 300072. E-mail: adoneth@sina.com)

摘要 以焦磷酸锡为基体制备了一种脱铅离子筛, 可以高选择性脱除水体中的痕量铅离子. 通过对离子筛的原位红外光谱, X 射线光电子能谱及选择性吸附实验的分析, 探索了脱铅离子筛界面的选择性筛分机理. 研究表明在制备离子筛的热力学重结晶过程中, 基体发生了固相化学反应, 通过化学修饰手段, 可在其表面形成具有特殊选择性的吸附筛位, 当 Pb^{2+} 被置换后, 由于基体聚合反应的发生, 使吸附位的微观结构未被破坏, 而是以铅空穴的形式保存在与 Pb^{2+} 有独特键合作用的界面上的 SnO_3^{2-} 和 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 基团中, 进而形成对铅离子的特殊选择性. 这种吸附位的筛分作用为一种弱化学作用, 与待去离子的价电子态直接相关.

关键词 脱铅离子筛 热力学重结晶 弱化学作用 筛分

离子筛作为一种新型的生态环境材料, 具有高选择性、洗脱峰集中、化学稳定性强、无再生污染等优点^[1,2]. 其工作原理是在改性或人工合成的基体上, 通过化学手段控制筛体表面晶化趋势, 以期形成具有特殊选择性的筛位^[3,4].

水体中有害离子如铅、镉等重金属离子的污染和毒害早已被认知并进行了广泛的研究, 各国对其饮用水中的限量也都做了规定, 如美国饮用水中铅的限值质量分数为 5×10^{-9} , 我国的为 50×10^{-9} . 但是一般的方法很难有效去除水体中的痕量有害离子^[5], 离子筛在这方面的试用已表现出先进性和环境协调性, 作者此前的研究结果表明, 特种离子筛在乏燃料后处理提取放射性核素中显示出良好的应用前景^[6,7].

本课题组在已有专利基础上^[8], 以 SiO_2 , TiO_2 , CaCO_3 为原料, 对脱铅离子筛的制备和铅的物化行为及净化机理进行了较为充分的研究. 本文在前期工作基础上^[9,10], 合成以焦磷酸锡为基体的新型脱铅离子筛, 并对其界面的筛分机制进行了初探, 并提出脱铅离子筛表面筛位的键合机理.

1 实验

(i) 离子筛基体的制备. 将 1.0 mol/L 的焦磷酸钾溶液与 1.0 mol/L 的钼酸钠溶液按 10:1 的体积比在剧烈搅拌条件下混合, 再用 0.1 mol/L 盐酸调节

混合液的 pH 值至 3.0, 之后缓慢滴加 0.5 mol/L 的四氯化锡溶液, 至有白色胶体沉淀析出, 室温沉降 24 h.

用去离子水将胶体洗涤至中性, 经抽滤后, 滤饼在 50~70℃ 的烘箱中烘干, 待滤饼干至透明且有明显裂纹后, 用 1.0 mol/L 的硝酸溶液炸裂, 酸化 24 h 后, 用去离子水洗至中性, 烘干备用.

(ii) 脱铅离子筛的制备. 将干燥后的焦磷酸锡基体浸入 1.0 mol/L 的硝酸铅溶液中, 调节 pH 值至 3.0 左右, 25℃ 下于水浴振荡器上间歇振荡 24 h, 用去离子水洗至洗液中不含有 Pb^{2+} , 烘干备用.

将饱和铅离子的基体放入马福炉中, 以 4.8℃/min 的速度匀速升温至 650℃, 并在 650℃ 下焙烧 6 h 进行固位, 自然冷却至室温后将其装柱, 以 0.5 mol/L 的硝酸和硝酸铵混合溶液(体积比为 1:1)流化态洗涤 48 h, 抽出筛体上的铅离子. 倾出上层溶液, 水洗固体至中性, 在 50℃ 下烘干备用, 将所得无机固体物质用标准筛进行筛分, 本实验所用的离子筛粒径为 0.2~0.45 mm.

(iii) 表征. 对焦磷酸锡基体和脱铅离子筛, 在 Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线, 电压 30 kV, 电流 30 mA 的条件下, 用 PERKIN ELMER X 射线光电子能谱仪测定各元素含量及能谱; 其红外光谱分析采用 KBr 压片, 在 Nicolet 560 ESP 原位红外光谱(FT-IR)上完成; 用 Z5300 极化

赛曼原子吸收仪测量金属离子浓度,并用滴定法测定溶液中钠离子浓度.

2 结果和讨论

2.1 红外光谱分析

由于 1500 cm⁻¹ 以下基体和脱铅离子筛吸收峰出现了明显的差异,并且在中远红外区显示的主要为基团的振动和转动情况,其分子内和分子间的作用最为直接,故此我们选定此波数段进行分析.

图 1(a)和(b)显示了 1500 cm⁻¹ 以下的基体和离子筛的吸收峰位置与基团的关系^[11]. 如图所示:基体在 602.36 cm⁻¹ 处出现了 MoO₄²⁻ 振动吸收峰,而脱铅离子筛体此处无相应的 MoO₄²⁻ 吸收峰. 由于原位红外谱图显示的为固体材料的表面信息,并且离子筛此处附近的峰形明显有别于基体的峰形,这表明从基体到离子筛的化学处理过程中,离子筛表面发生了结构变化,使 Mo 原子收缩到筛体内部,造成离子

筛表面 MoO₄²⁻ 振动吸收峰的消失. MoO₄²⁻ 吸收峰消失的另外一个可能原因是被 PbSnO₃ 的吸收峰所覆盖. 但离子筛在 1217.50 cm⁻¹ 处的 P=O 吸收峰和 578.27 与 550.14 cm⁻¹ 处 P—O 吸收峰表明:相对于基体而言,离子筛表面增加了 P=O 和 P—O 基团;同时离子筛在 510.18 cm⁻¹ 的 Sn—O 弯曲振动峰的消失也显示由于化学制筛和热力学重结晶的作用使离子筛表面的低维界面结构发生改变,从而造成 Mo 原子被遮蔽.

但是离子筛表面 Sn—O 峰的消失并非 Sn 原子也发生了内迁变化,而是在离子筛表面出现了独有的 PbSnO₃ 振动吸收峰(653.49 和 628.58 cm⁻¹),同样 P₂O₇⁴⁻ 也与 Pb²⁺ 离子以 Pb₂P₂O₇(467.91 和 442.46 cm⁻¹) 弯曲振动吸收峰的形式出现在脱铅离子筛表面. XPS 测得离子筛表面的铅离子含量极少(3%),如此少的铅离子几乎不能检测出中强吸收峰. 故此推断,离子筛表面在热力学重结晶过程中发生了如下反应:

其中 x, x', y, y' 代表相应基团的给电子能力和获电子能力. R 表示与两基团直接键合的相应基. $\cdots \cdots$ 表示 SnO₃²⁻ 和 P₂O₇⁴⁻ 基团与 Pb²⁺ 的弱作用.

在 HNO₃ 和 NH₄NO₃ 混合液置换 Pb^{(2-y)+} 和 Pb^{(2-y)+} 时,即化学手段制筛过程中,发生了如下反应:

图 1(b)所示的 4 个吸收峰(653.49, 628.56, 467.91, 442.46)为 Pb²⁺ 与 SnO₃²⁻ 和 P₂O₇⁴⁻ 基团独有的振动吸收峰,而其他阳离子与这两个基团无此吸收峰,这也与上述推测相符.即如(1)和(2)式所示,饱和铅离子的

图 1 脱铅离子筛基体(a)及脱铅离子筛(b)的原位红外光谱

基体在热力学重结晶过程中 Pb^{2+} 与 SnO_3^{2-} 和 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 基团发生化学键合. 当以 HNO_3 和 NH_4NO_3 混合液抽取基体表面上固位的铅离子时, 发生了如(3)和(4)式的反应, 当 Pb^{2+} 被置换掉后, 这种结构并没有被破坏, 而是以铅空穴的形式保存在与 Pb^{2+} 有独特键合作用的界面上的 SnO_3^{2-} 和 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 基团中, 进而形成对铅离子有特殊的选择性, 当然这种结构位也可能被 NH_4^+/H^+ 暂时占据.

2.2 XPS 能谱分析

图 2(a)显示基体的 P 原子 2p 轨道为单峰, 表明基体界面上 P 原子的电子状态为单一态, 其键能为 135 eV. 图 2(b)显示的为离子筛 P 原子 2p 轨道 XPS 能谱(光滑曲线部分为 Gauss 拟合), 可见 P 原子的 2p 轨道分裂为双峰, 由上面分析可知, 这是热力学重结晶所致, 由于 Sn 的给电子能力高于 P, 故此中间峰表达的为 Sn—O—P 链的 P 电子态, 其键能为 142 eV, 右侧峰表达的为 P—O—P 链的 P 电子态, 其键能为 136 eV. 图 2(b)中 Sn—O—P 链的出现表明化学制筛过

图 2 基体的 P 原子 2p 轨道(a)及离子筛 P 原子和 Pb 原子(b)的 XPS

程中使 Sn 与 P—O—P 基团发生聚合; 同时 P—O—P 基团也会发生聚合. 聚合反应的发生导致了 P—O—P 链中 P 原子键合能增大, 图 1(b)中离子筛的 P—O—P 峰位比基体发生红移, 频率减低, 也证实了这一点, 这必然导致 P 原子和 Sn 原子的自由度下降, 因而才可能在离子筛表面形成稳定的固定结构.

XRD 测试表明基体为典型的无定型材料, 离子筛具有良好的晶型结构, 这与以上推断相符. 由无定形态转变为晶态, 导致离子筛表面介电常数发生变化, 使得铅离子与基体表面的亲和力增强, 从而降低了铅离子与基体表面结合能; 另一方面, 其相应的离子交换空穴的大小与铅离子的半径相同或接近, 导致空穴与离子之间大的静电引力, 形成离子记忆效应. 但可以肯定的是, 这种选择性的键合作用强度小于强离子键, 否则反应(3)和(4)不能发生; 而此键合作用又远非一般的 van der Waals 力, 因为界面的 van der Waals 力基本不具备选择性. 这种筛分键合作用可能是与氢键强度相近的一种弱化学作用.

2.3 选择性分析

由表 1 可以看出离子筛对铅的选择吸附能力远远高于其他几种金属离子, 其吸附率为 96%, 同时对 Mn^{2+} 吸附率也较高. 为便于分析影响吸附的因素, 离子在筛体上的吸附量以毫克每升计, 对二价离子的选择性吸附系数为 $\text{Mg}:\text{Ca}:\text{Mn}:\text{Pb}=1:1.58:17.03:636.60$, 结果表明离子筛对铅显示出十分优越的选择性. 各元素的离子半径为: $\text{Na}^+(0.116\text{ nm})>\text{Ca}^{2+}(0.114\text{ nm})>\text{Pb}^{2+}(0.113\text{ nm})>\text{Mg}^{2+}(0.086\text{ nm})>\text{Mn}^{2+}(0.081\text{ nm})$, Na^+ , Ca^{2+} 和 Pb^{2+} 的离子半径相近且均大于 Mn^{2+} , 但脱铅离子筛对 Mn^{2+} 的选择能力远高于

表 1 脱铅离子筛对部分金属离子的选择性^{a)}

	金属离子				
	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Pb^{2+}	Mn^{2+}
吸附前/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	50.00	29.80	11.0	0.100	0.087
吸附后/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	48.24	28.12	10.6	0.004	0.053
吸附率/%	3.52	5.6	3.64	96.00	39.08

a) 固液比(质量体积比)1: 100, 温度 20℃, 吸附时间 24 h

Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 这表明离子半径的大小不是影响选择性吸附的主要因素. 各原子的电负性为: $\text{Pb}(1.55) = \text{Mn}(1.55) > \text{Mg}(1.31) > \text{Ca}(1.00) > \text{Na}(0.93)^{[12]}$, 这与脱铅离子筛的选择能力排序也不相符, 如尽管 Ca 的电负性比 Mg 小, 但其吸附率却比后者高, 所以原子的电负性也不与脱铅离子筛的选择性直接相关. 各元素的第一电离势相对大小为: $\text{Mg}(7.646 \text{ V}) > \text{Mn}(7.434 \text{ V}) > \text{Pb}(7.417 \text{ V}) > \text{Ca}(6.113 \text{ V})$, 镁离子的第一电离势较锰离子为高, 但吸附效果并不好, 可见并非金属性越强选择性吸附效果越好. 我们认为离子筛对 Mn^{2+} 的较高吸附能力是因为其电离势与 Pb^{2+} 相近, 化学性质相近的缘故, 这也证实此种吸附作用为化学吸附过程. 由于第一电离势的大小体现原子金属性的强度, 即价电子层电子的活泼程度, 所以这种选择性作用与离子的价层电子态可能直接相关. 铅和锰的价层电子结构分别为: $\text{Pb } 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$ 和 $\text{Mn } 4s^2 3d^5$, 我们认为尽管高选择性是由于离子的价电子起主要作用, 但价层电子态结构的差别也是对 Pb^{2+} 和 Mn^{2+} 的选择能力相差较大的原因. 故此脱铅离子筛筛分的关键为其表面具有特殊选择性的弱化学作用位, 这与前面推断相符. 比较而言, 钙离子的吸附容量比镁离子的要略高, 可能吸附过程会受到水合离子半径的影响, 因为 Ca^{2+} 的水合离子半径与 Pb^{2+} 的水合离子半径更为接近; 与 Ca^{2+} 相比, Mn^{2+} 的水合离子半径比 Pb^{2+} 相差较多, 但脱铅离子筛对 Mn^{2+} 的吸附选择性要明显好于 Ca^{2+} , 故此水合离子半径大小对吸附选择性的影响也不会成为主要因素.

3 结论

本文研究表明以化学修饰手段可以赋予离子筛特殊的筛分与键合能力, 从而为实现高选择性分离水体中有害金属离子提供了一种新方法. 基体在高温固相化学反应中, 在脱铅离子筛表面形成一种弱化学作用, 并通过热力学重结晶过程导致的聚合反应得以保持, 尽管目前还难以作出定量分析, 但这种弱化学作用很可能是低维界面上一种新的化

学键合力, 并在离子筛表面生成具有特殊选择性的位置, 进而达到高效筛分特定离子的效果. 此种化学键合力与待去离子的价电子态直接相关, 同时金属离子的水合半径大小在竞争吸附中也表现出影响.

致谢 本工作为国家“八六三”计划(批准号: 863-715-004-220)和国家自然科学基金(批准号: 29971022)资助项目.

参 考 文 献

- 1 朱斌团, 杨晓宁, 王榕树. 用于水体中铅净化的非整比复合物合成及其性能初探. 自然科学进展, 1998, 8(4): 405~410
- 2 Clearfield A. Role of ion exchange in solid-state chemistry. Chem Rev, 1988, 88(1): 125~148
- 3 姚兴东, 刘锦春, 刘良斌, 等. 新型含磷无机离子交换剂研究. 离子交换与吸附, 1988, 4(6): 459~463
- 4 So L A, Szirtes L. Investigation of silica gel supported inorganic ion exchangers. J Radio Nuclear Chem (Articles), 1986, 99(1): 45~54
- 5 Xu Y M, Wang R S, Wu F. Surface character and adsorption behavior of $\text{Pb}(\text{II})$ onto a mesoporous titanosilicate molecular sieve. Journal of Colloid and Surface Science, 1999, 209: 380~385
- 6 颜庭政, 张惠源, 王榕树, 等. 新型提铈离子筛的制备及研究. 天津大学学报, 2001, 34(1): 59~63
- 7 Zhang H Y, Wang R S, Lin C S, et al. A new ecomaterial zirconyl molybdopyrophosphate for the removal of ^{137}Cs and ^{90}Sr from HLLW. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2001, 247: 541~544
- 8 王榕树. 脱铅离子筛. 中国发明专利 ZL 92102475. 4, 1993-10-24
- 9 王榕树, 成弘, 王丽萍. 水体中铅的物化行为及其净化机理研究. 中国科学, B 辑, 1994, 24(1): 7~14
- 10 张惠源, 王淑兰, 王榕树, 等. 从高放废液中提取铈的新型环境材料. 物理化学学报, 2000, 16(10): 952~956
- 11 张惠源, 王榕树, 林灿生, 等. 新型提铈离子筛的研制/结构及应用. 自然科学进展, 2001, 11(8): 804~810
- 12 樊行雪, 方国女. 大学化学原理及应用. 北京: 化学工业出版社, 2000. 331

(2001-09-17 收稿, 2001-11-26 收修改稿)

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2002-47-1-17>