

聚离子液体水凝胶用于中性水中 Cr(VI) 的去除

何珍碧¹ 陈蕾宇¹ 高扬² 周娴婧^{1*}

(¹浙江理工大学化学与化工学院 杭州 310018; ²浙江省发展规划研究院 杭州 310030)

摘要 随着经济的快速发展,水污染已成为全球关注的紧迫问题。其中,Cr(VI)在废水中含量较高且毒性较强,可引起多种严重疾病。由于大多数污染地表水和地下水的 pH 往往是接近中性的,因此,开发具有近中性 pH 下有效去除 Cr(VI)的吸附剂对生态系统和公众健康至关重要。本文设计并制备了具有不同结构的三氮唑鎓聚离子液体水凝胶,并将其应用于 CrO₄²⁻ 的吸附和释放。该水凝胶可在中性条件下实现水中 CrO₄²⁻ 的 100% 去除,最大吸附量高达 356 mg/g。等温吸附结果表明,在较低浓度下 CrO₄²⁻ 在聚离子液体水凝胶中为单层吸附。此外,可进一步通过离子交换将吸附于水凝胶中的 CrO₄²⁻ 释放出来,实现吸附剂的再生。

关键词 聚离子液体 六价铬 水凝胶 吸附 释放

Poly(ionic liquid) Hydrogel for Cr(VI) Removal from Neutral Water

He Zhenbi¹, Chen Leiyu¹, Gao Yang², Zhou Xianjing^{1*}

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, 310018;

² Zhejiang Development and Planning Institute, Hangzhou, 310030)

Abstract With the development of economy, water pollution has become a pressing issue of global concern. Among them, Cr(VI) is highly soluble and toxic in wastewater, which can cause serious diseases. Due to pH of most contaminated surface water and groundwater is generally near neutral, the development of adsorbents with effective removal of Cr(VI) at near-neutral pH is crucial to the ecosystem and public health. In this paper, triazolium poly(ionic liquid) hydrogels with different structures were designed, prepared and applied to the adsorption and release of CrO₄²⁻. The hydrogels could achieve 100% removal of CrO₄²⁻ from water under neutral conditions with a maximum adsorption capacity of 356 mg/g. Isothermal adsorption results show that CrO₄²⁻ is adsorbed as a monolayer in the hydrogels at lower concentrations. In addition, the CrO₄²⁻ adsorbed in the hydrogels could be further released by ion exchange to achieve regeneration of the adsorbent.

Keywords Poly ionic liquid, Cr(VI), Hydrogel, Adsorption, Release

水污染阻碍了经济和社会的可持续发展,影响了人类健康。铬(Cr)是一种有毒金属元素,广泛应用于电镀、制革、电子器件制造、钢铁制造等行业,是一种常见的地下水污染物^[1,2]。Cr具有多种氧化态,其中以Cr(III)和Cr(VI)最为常见,且在自然条件下较稳定^[3]。Cr(VI)通常以HCrO₄⁻、Cr₂O₇²⁻或CrO₄²⁻的形式存在于水相中,其毒性和溶解度远高于Cr(III),容易被生物体吸收,导致癌症和某些遗传缺陷^[4,5]。因此,从水体中去除Cr(VI)对生态系统和公众健康至关重要。

根据中国《污水综合排放标准(GB 8978-1996)》,工业废水中Cr(VI)及其化合物的排放限值为0.5 mg/L。中国饮用水中Cr(VI)的可接受限值为0.05 mg/L^[6]。

目前,研究者们已采用了各种处理技术来去除水溶液中的Cr(VI),包括化学还原、膜渗透、电化学沉积、光催化、吸附和溶剂萃取等^[7]。其中,离子交换法处理废水具有效率高、灵敏度高、成本低等优点^[8]。例如,金属有机骨架(MOF)^[9,10]、层状双氢氧化物^[11]、多孔离子聚合物^[12]等材料

* 联系人,周娴婧 女,博士,副教授,主要从事高分子化学与物理研究,E-mail: xjzhou@zstu.edu.cn

国家自然科学基金项目(21704092)资助

2023-06-09 收稿,2023-08-08 接受

已被用于去除 Cr(VI)。许多文献报道 pH 是影响离子吸附剂吸附性能的最重要因素之一,它通过改变吸附剂的表面电荷和电离程度来影响离子吸附剂的吸附性^[13]。例如, Yang 等^[14] 制备了一种季铵盐改性壳聚糖磁性复合吸附剂, pH 的升高会使其对 Cr(VI) 的吸附性能急剧下降。Chen 等^[15] 也发现当 pH>6.0 时, 聚乙烯咪唑改性纤维素吸附剂对 Cr(VI) 的吸附能力急剧下降。原因是在酸性溶液中, NH₂ 或咪唑基团被质子化, 有利于通过静电作用去除 Cr(VI); 而中性水溶液中含 N 基团不带电, 因此不利于 Cr(VI) 的吸附。而大多数污染地表水和地下水的 pH 往往是接近中性的^[15]。因此, 开发在近中性 pH 下有效去除 Cr(VI) 的吸附剂具有重要意义。

聚离子液体 (PILs) 是由聚合物主链和离子液体重复单元组成的聚电解质^[16]。离子液体单体的可设计性和多种聚合方法可以丰富 PILs 的结构和功能, 其可广泛应用于热敏材料、催化、分离和吸收、生物材料等领域^[17]。具有 1,3-二基咪唑阳离子的聚合物是迄今为止研究最多的 N-杂环 PILs, 显示出广泛而多样的用途。当用吸电子的氮原子取代咪唑环上的一个碳原子, 则获得了三氮唑阳离子。氮杂取代将导致杂环阳离子上 C—H 键的极化增强, 从而使三氮唑单元具有更强的亲水性。

水凝胶是一种交联的多孔高分子材料, 具有亲水性、可膨胀性、可变性和对多种污染物的优良吸附能力。通过结构设计, 可将各种极性官能团引入水凝胶网络中, 通过静电吸引、螯合等作用有效去除重金属离子^[18]。若将三氮唑阳离子液体结构引入水凝胶中制备三氮唑阳离子液体水凝胶, 则不仅可以通过三氮唑阳离子增强与 Cr(VI) 的

静电吸附和路易斯酸碱相互作用^[19-21], 还可以利用其丰富的孔结构加速界面的传质和传热。

因此, 本文设计并制备了具有不同结构的三氮唑阳离子 PILs 水凝胶, 并将其应用于中性水溶液中 Cr(VI) 的吸附和去除。通过吸附动力学和等温吸附模型分析了吸附行为。并利用离子交换反应使吸附于凝胶中的 Cr(VI) 重新释放, 实现了吸附剂的再生。

1 实验部分

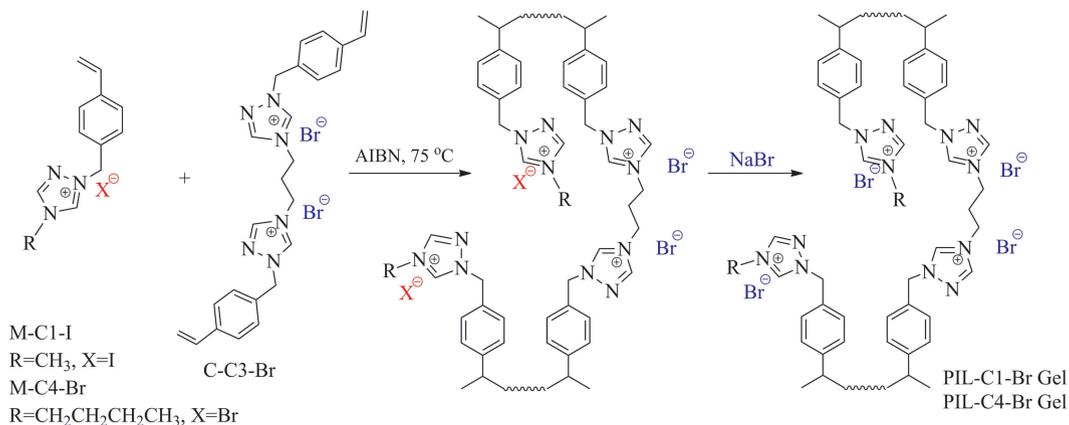
1.1 试剂与仪器

偶氮二异丁腈 (AIBN, 使用前经乙醇重结晶处理)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、铬酸钾均为市售分析纯级试剂。所有实验均使用去离子水。三氮唑阳离子单体 (M-C1-I、M-C4-Br)、三氮唑阳离子交联剂 (C-C3-Br) 由实验室自制^[22]。

Nicolet iS10 红外光谱仪 (FTIR, ThermoFisher 公司); Cary300 紫外-可见分光光度计 (UV-Vis, 安捷伦公司); JSM-5610LV 扫描电子显微镜 (SEM, 日本电子)。

1.2 聚离子液体水凝胶的制备

三氮唑阳离子 PILs 水凝胶的合成路线如图式 1 所示。将 1g 三氮唑阳离子单体 (M-C1-I 或 M-C4-Br)、0.18g 三氮唑阳离子交联剂 (C-C3-Br) 和 30mg 偶氮二异丁腈溶于 3mL DMF 中。然后置于密闭模具中, 75°C 反应 24h, 得到淡棕色半透明 PILs 凝胶。将凝胶浸泡于 25mL 0.04g/mL 溴化钠水溶液, 搅拌 24h 使其充分离子交换。用去离子水洗涤除去表面残留的盐, 50°C 烘干备用。分别将以 M-C1-I 和 M-C4-Br 为单体制备的水凝胶记为 PIL-C1-Br Gel 和 PIL-C4-Br Gel 水凝胶。



图式 1 三氮唑阳离子聚离子液体水凝胶的合成路线

Scheme 1 Synthesis route of triazolium poly(ionic liquid) hydrogels

1.3 聚离子液体水凝胶对 Cr(VI) 的吸附

配制浓度为 4.3×10^{-2} 、 4.0×10^{-2} 、 3.0×10^{-2} 、 2.0×10^{-2} 、 1.0×10^{-2} g/L 的铬酸钾水溶液。采用紫外分光光度计分别测量吸光度,绘制标准曲线。

吸附动力学:将 50mg 干凝胶放入已知浓度的 50mL 铬酸钾水溶液中,在吸附过程中不断搅拌溶液。在一定的时间间隔内,取上层清液,用紫外分光光度计测定吸光度,利用标准曲线计算铬酸根离子浓度,进而计算出此刻吸附量和去除率。直至吸光度不再变化,则为吸附平衡。吸附量 (Q_t) 和去除率 (R) 由式(1)、式(2)计算得出。

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times v}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

C_0 (mg/L)、 C_t (mg/L) 和 C_e (mg/L) 分别为初始时刻、 t 时刻和平衡吸附时的外部铬酸根离子浓度; m (mg) 和 V (mL) 分别为吸附剂的质量和溶液的总容积。

等温吸附:将 50mg 干凝胶放入已知浓度的 50mL 铬酸钾水溶液中,在吸附过程中不断搅拌溶液,直至达到吸附平衡。取上层清液,用紫外分光光度计测定吸光度。平衡吸附量 (Q_e) 由式(3)计算得出。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times v}{m} \quad (3)$$

1.4 聚离子液体水凝胶对 Cr(VI) 的释放

将对 CrO_4^{2-} 吸附平衡的水凝胶放入 50mL 0.1mol/L NaCl 水溶液中。每隔一段时间取样 2mL,并加入 2mL 新鲜的 0.1mol/L NaCl 水溶液。取上层清液,用紫外分光光度计测定吸光度,利用标准曲线计算铬酸根离子浓度。

2 结果与讨论

2.1 聚离子液体水凝胶的结构和性能表征

采用扫描电镜对凝胶截面形貌进行表征,如图 1(a,b) 所示。凝胶样品首先在水溶液中溶胀平衡,然后用液氮固定形貌再将其脆断,冷冻干燥除去水分后取截面拍摄 SEM 图像。可以发现,两种水凝胶都呈多孔结构,PIL-C1-Br Gel 孔径较小,约为 $15 \mu\text{m}$,而 PIL-C4-Br Gel 孔径约为 $70 \mu\text{m}$ 。PIL-C1-Br Gel 和 PIL-C4-Br Gel 的红外光谱(图 1(c))中, 1512 、 1572 和 1630 cm^{-1} 处的峰为 1,2,4-三氮唑环的拉伸振动峰^[22];PIL-C4-Br Gel 凝胶在 2900 cm^{-1} 附近出现明显的 CH_2 伸缩振动峰^[23],说明产物结构与目标一致。PIL-C1-Br Gel 和 PIL-C4-Br Gel 凝胶在水中溶胀率随溶胀时间

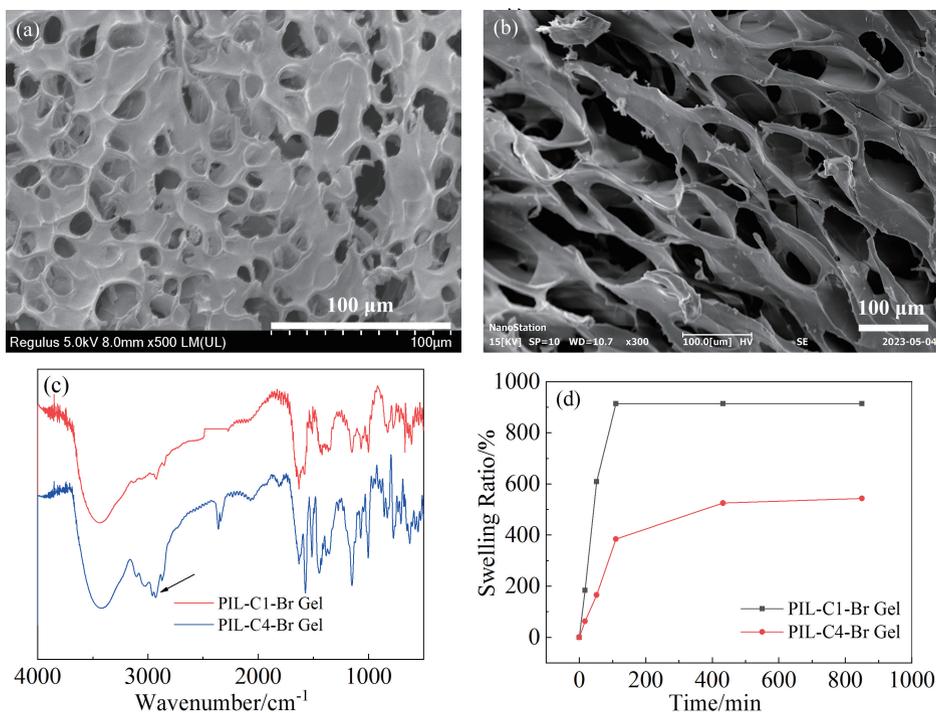


图 1 (a, b) PIL-C1-Br Gel 和 PIL-C4-Br Gel 的扫描电镜图像和 (c) 红外光谱及 (d) 溶胀动力学曲线

Fig. 1 (a, b) SEM images, (c) FTIR, and (d) swelling kinetic curves of PIL-C1-Br Gel and PIL-C4-Br Gel

变化如图 1(d) 所示。可以发现,两种凝胶在水中都会发生溶胀,PIL-C4-Br Gel 凝胶的平衡溶胀率明显大于 PIL-C1-Br Gel 凝胶,且达到溶胀平衡的时间也更短。这是因为 PIL-C1-Br Gel 凝胶的取代基为甲基,相比于 PIL-C4-Br Gel 凝胶中的正丁基更为亲水,使水凝胶整体亲水性更强,因此能更快速地结合更多的水分。

2.2 聚离子液体水凝胶对 Cr(VI) 的吸附

在相同条件下,测试了 PIL-C1-Br Gel 和 PIL-

C4-Br Gel 凝胶在中性水中对 CrO_4^{2-} 的吸附动力学和去除率,如图 2 所示。两种 PILs 水凝胶在中性水溶液中对 CrO_4^{2-} 均有较好的吸附效果。其中,PIL-C4-Br Gel 凝胶对 CrO_4^{2-} 的吸附速度更快,去除率更高,基本可实现 100% 去除。这可能是由于碳链越长,共价的成分就越多,碳上电子云的密度就越高,而与其相连的氮上的电子云密度就越弱,故与阴离子之间有更强的作用力,因此更容易吸附带负电荷的 CrO_4^{2-} [24]。

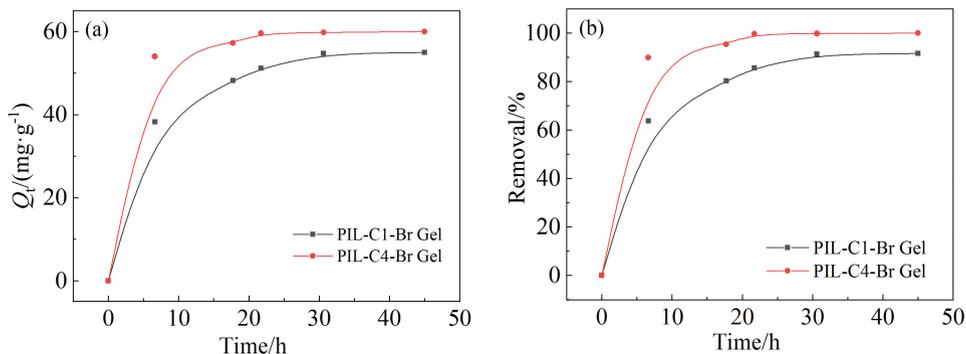


图 2 PIL-C1-Br Gel 和 PIL-C4-Br Gel 对 CrO_4^{2-} 的 (a) 吸附动力学和 (b) 去除率 (CrO_4^{2-} 初始浓度为 0.06g/L)

Fig. 2 (a) Adsorption kinetics and (b) removal of CrO_4^{2-} by PIL-C1-Br Gel and PIL-C4-Br Gel

(Initial concentration of CrO_4^{2-} is 0.06g/L)

此外,在相同高浓度 (1g/L) CrO_4^{2-} 中性水溶液中,测试了 PIL-C1-Br Gel 和 PIL-C4-Br Gel 对 CrO_4^{2-} 的最大吸附量,分别为 330 和 356mg/g 。与文献报道的其他吸附材料相比,PIL-C4-Br Gel 水凝胶对 CrO_4^{2-} 的最大吸附量处于较高水平,如表 1 所示。许多文献报道季铵盐类吸附剂的 CrO_4^{2-} 吸附性能随 pH 的增加而急剧下降 [14,15]。这是因为这些吸附材料在中性水溶液中是以 NH_2 或咪唑形式存在的,不利于 Cr(VI) 的吸附;只有在酸性环境下才能被质子化,进而通过静电作用去除 Cr(VI)。而本工作直接采用在中性水溶液中为三氮唑鎓阳离子的 PILs 水凝胶为吸附剂,无需进一步质子化就能实现中性水溶液中接近 100% 去除 CrO_4^{2-} 。

表 1 不同吸附剂对 CrO_4^{2-} 的最大吸附量

Tab. 1 The maximum adsorption capacity of CrO_4^{2-} by different adsorbents

吸附剂材料	$Q_e/(\text{mg/g})$	pH	参考文献
壳聚糖双胍	202	3.6	[30]
单宁酸凝胶	287	2	[31]
活性炭	77.35	3.62	[32]
Cu(I)-MOF	95.92	6	[33]
PIL-C4-Br Gel	356	7	本工作

由于 PIL-C4-Br Gel 水凝胶对 CrO_4^{2-} 的吸附效果更好,进一步在 25°C 下测定了其吸附等温线,并通过 Langmuir [25]、Freundlich [26]、Redlich-Peterson [27] 和 Tempkin [28] 等温模型拟合探究 PIL-C4-Br Gel 凝胶对 CrO_4^{2-} 的吸附机制,结果如图 3 所示。在较低浓度时,Langmuir 模型拟合相关系数 R^2 为 0.99,高于其他模型,说明在低浓度时为单层吸附。可能原因是三氮唑鎓阳离子作为吸附剂上的吸附活性点,通过静电作用和离子交换效应与 CrO_4^{2-} 阴离子结合,因此 Langmuir 模型可以

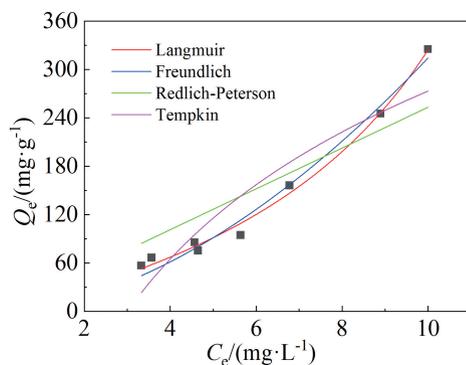


图 3 PIL-C4-Br Gel 凝胶对 CrO_4^{2-} 的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherms of CrO_4^{2-} by PIL-C4-Br Gel

更好地描述其吸附行为。该结果与其他阳离子吸附剂利用静电吸附 CrO_4^{2-} 的吸附机制一致^[6,14,29]。此外,根据 Langmuir 模型计算出的最大吸附量为 368mg/g,与实验值 356mg/g 较为接近。

进一步研究了 PIL-C4-Br Gel 凝胶对 CrO_4^{2-} 的吸附选择性,如图 4 所示。考虑到在废水中存在大量过量的竞争性阴离子,特别是 SO_4^{2-} 存在量通常可能超过 CrO_4^{2-} 量的 100~6000 倍,选择其作为竞争离子。结果表明,PIL-C4-Br Gel 凝胶在少量 SO_4^{2-} 共存条件下对 CrO_4^{2-} 具有良好的吸附选择性。随着 SO_4^{2-} 含量增加选择性略微下降。

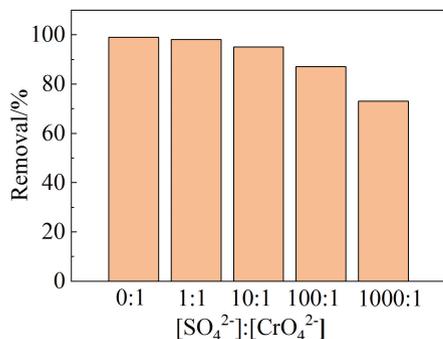


图 4 PIL-C4-Br Gel 凝胶对 CrO_4^{2-} 的吸附选择性

Fig. 4 Adsorption selectivity of PIL-C4-Br Gel for CrO_4^{2-}

2.3 聚离子液体水凝胶对 Cr(VI) 的释放

由于 CrO_4^{2-} 是通过静电作用吸附于水凝胶中的,因此,可通过阴离子交换反应再次将 CrO_4^{2-} 释放出来,使 PILs 水凝胶再生。如图 5 所示,将达到吸附平衡的水凝胶浸泡在 0.1mol/L NaCl 水溶液中,凝胶可逐渐释放 CrO_4^{2-} 。约 200min 后,两种凝胶均达到释放平衡。通过阴离子交换,PIL-C1-Br Gel 凝胶对 CrO_4^{2-} 释放达到 70%;PIL-C4-Br Gel 凝胶对 CrO_4^{2-} 释放达到 40%。与 PIL-C1-Br Gel 相比,PIL-C4-Br Gel 对 CrO_4^{2-} 的吸附能力较强,但释放能力较弱。这是可以理解的,PIL-C4-Br Gel 结构中的阳离子与 CrO_4^{2-} 间的相互作用越强,其吸附后的复合物的稳定性就越好,则 CrO_4^{2-} 的离去能力越弱^[34]。因此,可以进一步通过结构设计调控凝胶对 CrO_4^{2-} 的吸附和释放,从而实现其循环利用。

3 结论

本文制备了两种具有不同碳链长度的 PIL-C1-Br Gel 和 PIL-C4-Br Gel 聚离子液体水凝胶,

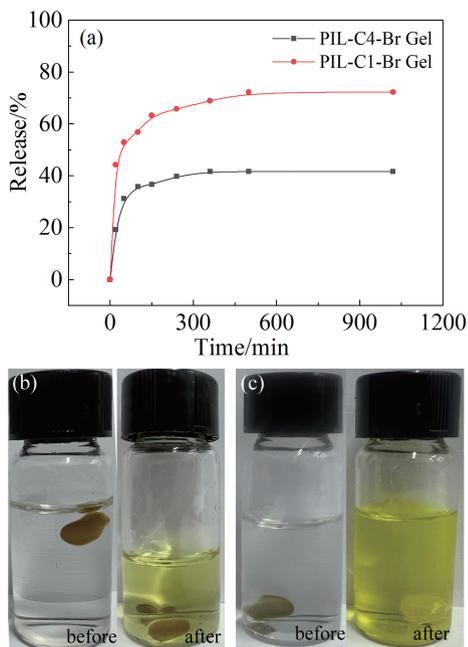


图 5 (a) PIL-C1-Br Gel 和 PIL-C4-Br Gel 对 CrO_4^{2-} 的释放动力学;(b) PIL-C4-Br Gel、(c) PIL-C1-Br Gel 释放前后的照片

Fig. 5 (a) Release kinetics of CrO_4^{2-} from PIL-C1-Br Gel and PIL-C4-Br Gel. Photographs of (b) PIL-C4-Br Gel and (c) PIL-C1-Br Gel before and after release

并将其应用于中性水溶液中 CrO_4^{2-} 的吸附和释放。研究发现两种水凝胶均能实现在中性条件下对 CrO_4^{2-} 的高效吸附和去除,且 PIL-C4-Br Gel 对 CrO_4^{2-} 的吸附性能更强,最大吸附量高达 356mg/g;而 CrO_4^{2-} 释放性能与吸附性能相反。PIL-C4-Br Gel 在较低 CrO_4^{2-} 浓度下的等温吸附线符合 Langmuir 模型,表明 CrO_4^{2-} 为单层吸附。

参 考 文 献

- [1] Park S H, Shin S S, Chan H P, et al. J. Hazard. Mater., 2020, 394(1-2): 122512.
- [2] Mikhaylov V I, Krivoschapina E, Trigub A L, et al. ACS Sustain. Chem. Eng., 2018: 9283~9292.
- [3] Costa M. Toxicol. Appl. Pharmacol., 2003, 188(1): 1~5.
- [4] Ren B, Zhang Q, Zhang X, et al. RSC Adv., 2018, 8(67): 38157~38165.
- [5] Mohan D, Rajput S, Singh V K, et al. J. Hazard. Mater., 2011, 188: 319~333.
- [6] Chen Y, Zeb S, Peng X, et al. J. Mol. Liq., 2021, 322: 114905.
- [7] Liu X, Zhang S, Zhang X, et al. Chemosphere, 2022, 301: 134781.
- [8] Hernández-Montoya V, Pérez-Cruz M A, Mendoza-Castillo D I, et al. J. Environ. Manage., 2013, 116: 213~221.
- [9] Li X, Xu H, Kong F, et al. Angew. Chem. Int. Ed.,

- 2013, 52(51): 13769~13773.
- [10] Desai A V, Manna B, Karmakar A, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55(27): 7811~7815.
- [11] Goh K H, Lim T T, Dong Z. *Water Res.*, 2008, 42: 1343~1368.
- [12] Ru Q, Wang Y, Zhang W, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 2013(13): 2342~2349.
- [13] Chen Y, Chen Q, Zhao H, et al. *ACS Omega*, 2020, 5(11): 6003~6009.
- [14] Li R, Li P, Cai J, et al. *Chemosphere*, 2016, 154: 310~318.
- [15] Peng X, Yan Z, Hu L, et al. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2020, 155: 1184~1193.
- [16] Yuan J, Antonietti M. *Polymer*, 2011, 52(7): 1469~1482.
- [17] Yuan J, Mecerreyes D, Antonietti M. *Prog. Polym. Sci.*, 2013, 38(7): 1009~1036.
- [18] Zhou G, Luo J, Liu C, et al. *Water Res.*, 2016, 89: 151~160.
- [19] Brauer U, Hoz A, Miller K, et al. *J. Mol. Liq.*, 2015, 210: 286~292.
- [20] Anthony E T, Alfred M O, Saliu T D, et al. *Surf. Interf.*, 2021, 22: 100914.
- [21] Wang S, Xia Y, Yan G, et al. *Appl. Catal. B*, 2022, 317: 121798.
- [22] 陈枫. 三氮唑型聚离子液体的合成、刺激响应性及应用. 浙江理工大学硕士学位论文, 26.
- [23] Qiu H, Sawada T, Jiang S, et al. *Mater. Lett.*, 2010, 64(14): 1653~1655.
- [24] Jin S, Zhang P, Ou L et al. *Miner. Eng.*, 2021, 170:107025.
- [25] Langmuir I. *J. Am. Chem. Soc.*, 1918,40: 1361~1403.
- [26] Freundlich H. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1906, 57: 444~448.
- [27] Redlich O, Peterson D L. *J. Phys. Chem.*, 1959, 63(6): 1024.
- [28] Tempkin M J, Pyzhev V. *Acta Physicochim. URSS*, 1940, 12: 327~356.
- [29] Pi S Y, Wang Y, Pu C, et al. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2021, 123: 166~174.
- [30] Wang Z, Ge H. *J. Disper. Sci. Technol.*, 2015, 36(8): 1106~1114.
- [31] Nakano Y, Takeshita K, Tsutsumi T. *Water Res.*, 2001, 35(2): 496~500.
- [32] Barkat M, Nibou D, Chegrouche S, et al. *Chem. Eng. Process.*, 2009, 48(1): 38~47.
- [33] Qi H, Niu X, Wu H, et al. *J. Chem.*, 2021, 2021: 4413095.
- [34] Zhou X, Wang J, Nie J, et al. *Polym. J.*, 2016, 48(4): 431~438.