

载碘树脂碘释放性质的研究

宋 菁 马全红 王怡红 张征林

(东南大学化学化工系, 南京 210096)

摘 要 载碘树脂是一种高效、新型的消毒灭菌剂,可用于水的净化。本文制备了几种载碘树脂,通过测定它们在水中的碘释放量,探讨了碘释放的机理,得出了所制碘树脂碘释放主要是以元素碘释放的结论。

关键词 载碘树脂; 碘; 释放机理

碘元素是一种杀菌剂,室温下在水中的溶解度是 0.029。1989年,英国的 D. V. Ellos对碘作为水消毒剂作了深入的研究,在较差的水质条件下投入 4.0~ 8.0 mg/L的碘仍可获得良好的饮水水质,在 pH 7.9~ 8.6条件下,碘的灭菌效果优于氯,碘的灭菌作用主要是碘元素本身,碘元素可直接卤化菌体蛋白,产生沉淀,使微生物死亡,由于碘的继续穿透性,使杀菌作用达到蛋白质内部。

载碘树脂的合成及研究始于 70年代,20多年来,研究人员对载碘树脂的合成方法、原料进行了不断的研究,以期以简单的工艺,制备在水中稳定性好,杀菌力强的载碘树脂^[7~9]。碘树脂杀菌方式是:水通过碘树脂床层时,由于树脂表面碘浓度很高,细菌在树脂表面被杀死,所以碘树脂杀菌为接触型杀菌。碘树脂本身很稳定,在水中的碘释放量很小,在高碘浓度的碘树脂表面,部分碘发生水解反应,产生一定量的次碘酸。次碘酸杀菌能力是碘元素的 2倍,杀病毒能力是其 40倍^[12]。以上原因使碘树脂具有较强的杀菌能力 ($10^7 \sim 10^8$ 个/g)^[12]。用季胺型强碱阴离子交换树脂通过离子交换合成的碘树脂作为饮用水消毒剂,目前尚存在消毒水中余碘离子超出饮用水允许含量的问题,本文用强碱型阴离子交换树脂(II型)制备了几种载碘树脂^[4],通过总结它们在水中碘释放数据,分析了碘树脂在水中碘释放的原因,并在机理上进行了探讨。为制备杀菌力强,余碘含量低,可用于饮用水消毒的载碘树脂提供依据。

1 实验方法

1.1 原料及仪器

原料: 20K 型强碱性季胺盐阴离子交换树脂(上海树脂厂), KI (AR), I₂ (AR), 无水乙醇, 玻璃柱 (10 mm × 300 mm), 721分光光度计, 恒温水浴, 压力加热釜。

1.2 碘化树脂的制备^[4~6]

将 I⁻和 KI按摩尔比(下同)分别为 1:1及 2:1配制成 I⁻及 I₂溶液,将一定量 I₂溶于无水乙醇。根据树脂的中性盐分解容量,按树脂: I⁻ (I₂) = 1:1,将树脂加入聚碘溶液中,搅拌 24 h,制成三碘树脂 R-I₃⁻和五碘树脂 R-I₅⁻,按同样的比例将氯化树脂加入碘的乙醇溶液,制得氯碘树脂 R-Cl⁻ I₂。

1.3 滤过水中碘含量测定

称取 R-I₃⁻、R-I₅⁻和 R-Cl⁻ I₂各 10 g,分别装入 3根玻璃柱中,去离子水以 150 ml/min的速度流经各管,测流出液中 I⁻和总碘 (I₂ + I⁻) 的浓度。

1.4 树脂转化率的测定

精确称取一定量碘化钾于烧杯中加水溶解,再称取一定量的树脂(按树脂的全交换容量,精度同上),加入到 KI溶液中,加水至刚好淹没树脂,轻微搅拌 24 h后,取 1毫升母液稀释,测 I⁻浓度。树脂的全交换容量即单位质量的离子交换树脂中全部活性基团的数量,以 mmol/g 表示,测定方法按 GB 11992-89。

1.5 分析方法

I₂测定按碘蓝法^[9],总碘的测定按 GB 5749-85 进行。碘离子量= 总碘量 - 元素碘量

2 结果及分析

2.1 树脂转化率的测定

Tab 1. The invert percentage of resin

Reaction weight		Condition of reaction			Liquid phase volume (ml)	After reaction I ⁻ weight (g)	Invert percentage (%)
Resin (g)	KI	Time (h)	Temp. (°C)	Pres. (Pa)			
34.181	17.823	24	20	1.033×10 ⁵	89	4.634	66
		24	105	2.479×10 ⁵	89	4.634	66

结果表明在相当于树脂全交换量的 I⁻溶液中,氯离子树脂转化为碘离子树脂的转化率为 66%,温度压力对转化率无影响

2.2 三种树脂在去离子水中碘释放量的测定

按方法 1. 测柱流出液中 I₂及总碘 (I₂+ I⁻)浓度,结果见图 1 图 2 图 3 图 4 分别为柱体水流过体积与该体积下流失的 I₂总量和总碘量之间的关系。图 1 表明,当流过柱体水量达一定量后,柱流出液中总碘浓度趋于不变。图 2 表明,碘离子的释放量在整个过程中变化不大,且量很小。由此推断树脂余碘的释放主要来自元素碘 (I₂) 的释放。I₂的释放量大小为 R-Cl⁻ I₂ > R-I⁻ I₂ > R-I⁻ I₂。图 3 图 4 表明,在实验所做水流量范围内, I₂流失总量为 R-Cl⁻ I₂ > R-I⁻ I₂ > R-I⁻ I₂。R-I⁻ I₂由于原始载碘量最大,虽然水洗过程中 I₂的损失较大,但水洗结束后其载碘量仍大。R-Cl⁻ I₂与 R-I⁻ I₂原始载碘量相当,由于水洗过程 I₂流失量的差异而使最终树脂载碘量 R-Cl⁻ I₂ < R-I⁻ I₂。

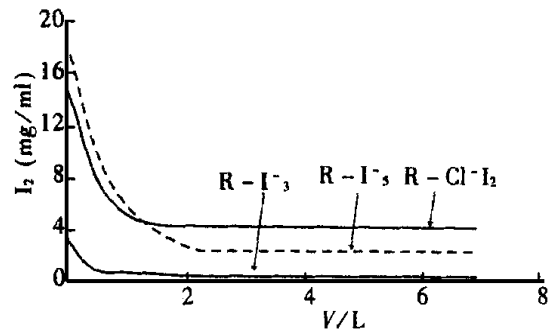
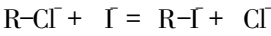


Fig 1. The relation between concentration of iodine and washing volume of water

树脂在 I⁻溶液中进行交换反应:



转化率 = ([I⁻]_{反应前} - [I⁻]_{反应后}) / [I⁻]_{反应前}

按方法 1. 测得的树脂转化率见表 1

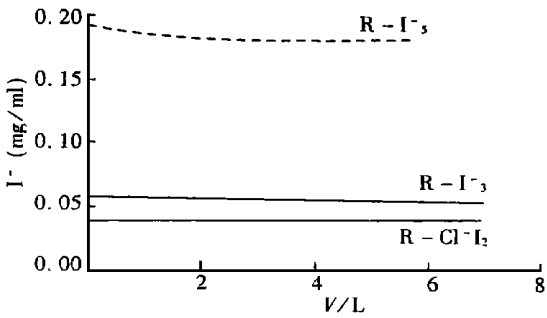


Fig 2. The relation between concentration of iodide ion and washing volume of water

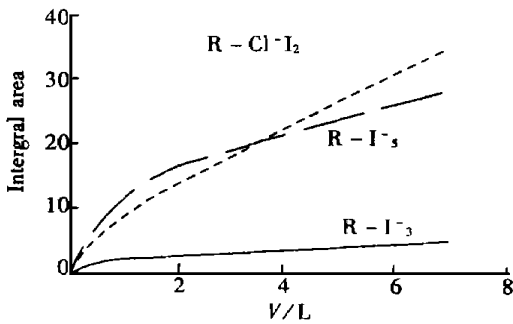


Fig 3. The relation between washing volume of water and total weight of losing iodine

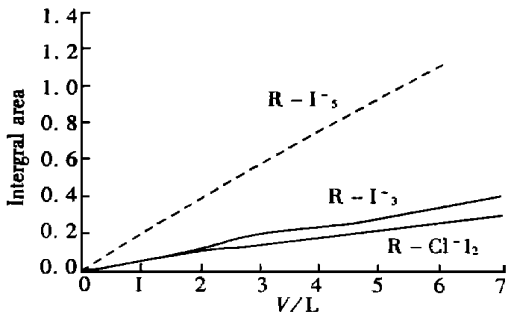
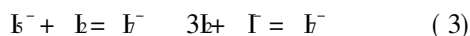
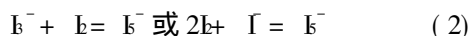
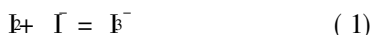


Fig 4. The relation between washing volume of water and total weight of losing iodide ion

3 碘释放分析

3.1 碘分子 (I_2) 的释放

在卤素元素中,碘原子体积最大,核外电子受核的控制最弱,易变形被极化,从而在水中 I^- 与 I_2 混合可得稳定的聚碘离子:

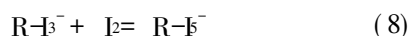
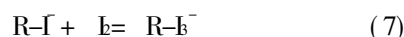
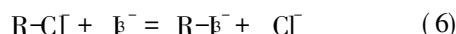
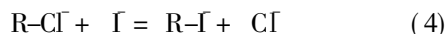


I^- 与 I_2 之间作用力大小为 $I_3^- > I_4^- > I_5^-$, 从树脂结构看^[2], 对于 $R-I^-$ 树脂, 树脂支链上苯环 P 电子的“可流动性”与支链 σ 键的可转动性, 使碘元素的电子云与苯环的 π 电子及某一甲基的电子云形成电子云交盖, 即形成所谓“协同作用”, 而使 $R-I^-$ 树脂的 I_2 不易脱落, 从而 I_2 释放量小, 树脂与碘之间的这种作用正是碘树脂的碘释放量 (或溶解度) 较纯碘元素在水中溶解度小的原因。同理, 对于 $R-I_2^-$ 树脂, 其中的一个碘分子与苯环具协同作用而不易脱落, 而另一个 I_2 , 仅以与 I^- 的结合与树脂相连, 且 I^- 与 I_2 的作用力 $I_3^- > I_4^-$ 这个碘分子由于与树脂间的作用力小而易于脱落, 所以五碘树脂碘释放较三碘树脂大。氯离子体积较碘离子小, 可极化程度小, 在水中碘分子不能与氯离子形成氯碘离子, 也可以说, 氯离子与碘分子之间的作用力大大小于聚碘离子元素之间的作用力, 即相互间作用力 $Cl^- I_2 < I_3^-$, 所以, 虽然 $R-Cl^- I_2$ 与树脂间存在协同作用, 但由于 Cl^- 与 I_2 之间不能牢固地结合, 导致了三种树脂中 $R-Cl^- I_2$ 树脂的 I_2 释放量最大。

3.2 碘离子的释放

三种碘树脂中, 其 I^- 在去离子水中的释放量是 $R-I_3^- < R-Cl^- I_2 < R-I_2^-$ 。碘树脂表面 I_2 的浓度很高, 在水中, 树脂表面可发生下列水解反应: $I_2 + H_2O = HIO + H^+ + I^-$ 。树脂表面碘元素的浓度, 水的 pH 值大小及促使 HIO 分解的因素对上述水解反应都有影响, 从而影响水中 I^- 的浓度。树脂载碘量越大, 其表面的碘浓度越大, 释放的 I^- 越多; 水 pH 值越大, 由于碘树脂表面存在的碘水解反应, 当溶液 pH > 9.5 时, 会发生酸碱中和反应, 水解反应向右进行, 而使 I^- 释放量大大的增加。另外, 去离子水中尚含有细菌等有机物, 树脂表面的次碘酸遇菌杀菌分解, 次碘酸的分解促使水解反应右移,

I^- 增多。碘树脂由聚碘离子 I_3^- 与强碱型阴离子树脂交换而成, $R-Cl^- + I_3^- = R-I_3^- + Cl^-$ 反应存在交换平衡, 转化率与反应物的相对量有关, 与温度压力无关。在制备碘树脂时, 随着交换反应的进行, 母液中 Cl^- 浓度逐渐上升, I_3^- 逐渐下降, 从转化率测定 (表 1) 情况看, 碘在与氯化树脂交换中占优势, 但平衡时, 总有一部分 $R-Cl^-$ 存在。碘化树脂经水洗后, 部分碘元素流失, 产生一部分 $R-I^-$ 。所以体系中可发生下列反应:



反应 (7)、(8) 促进反应 (4) 向左进行。

综上所述, 某种树脂在一定水洗量下, 体系达到动态平衡时, 体系中的 HIO 和 I^- 是一定量的, 但 $[HIO] \neq [I^-]$ 。树脂表面有足够多的 I_2 时, 体系中的 I^- 释放量保持不变。由此, 我们可以推断出: 五碘树脂 ($R-I_3^-$) 表面 I_2 含量最大, 所以, 平衡 I^- 释放量最大, 水洗后的五碘树脂实际上是 $R-I_3^-$ 、 $R-I_2^-$ 及部分 $R-Cl^-$ 及少量 $R-I^-$ 的混合物, 同理, $R-I_2^-$ 的 I^- 释放量较小, 树脂主要由 $R-I_2^-$ 、 $R-I^-$ 和 $R-Cl^-$ 组成; $R-Cl^- I_2$ 由于水洗 I_2 的流失量大, 体系中 $R-Cl^-$ 相对较多, 树脂表面 I_2 的浓度减少较快, 水解反应进行程度小, 产生的 I^- 较少, 且由于反应 (4) 使体系放的 I^- 最少, 氯碘树脂是 $R-Cl^- I_2$ 、 $R-Cl^-$ 及少量 $R-I^-$ 和 $R-I_2^-$ 的混合物。

4 结 论

1) 所谓三碘树脂 (或五碘树脂等), 实际上是多种载卤树脂 ($R-I_3^-$, $R-I_2^-$, $R-Cl^-$, $R-I^-$) 的混合体, 混合体中每种树脂所占的比例与原料配比及水洗量的多寡有关。

2) 碘树脂余碘的释放, 主要由于树脂中 I_2 的释放导致, 制备低碘元素释放树脂是控制载碘树脂余碘释放的关键。

参 考 文 献

- 1 Hatch GL, Lambert JL. Some properties of the quaternary ammonium anion-exchange resin-triiodide disinfectant for water. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Deve.*, 1980, 19(2): 259

2

Hatch GL. Preparation of iodinated anion-exchange resins for the controlled release of disinfecting levels of iodine and hypoidous acid. *Ind Eng Chem Prod Res Deve*, 1981, **20** (2): 1370

3

Lambert JL, Fina GT. Preparation and properties of triiodide-, Pentaiodide and heptaiodide-quaternary ammonium strong base anion-exchange resin disinfectant. *Ind Eng Chem Prod Res Deve*, 1980, **19**(2): 256

4

Marchin GL, Fina LR, Lambert JL. Effect of resin disinfectants- I₃⁻ and -I₅⁻ on giardia muris and giardia lamblia. *App Environ Microbiol*, 1983, **46**(5): 965

5

Sanden GN, Fields BS, Lambert JL. Bactericidal activities of tri- and penta-iodinated resins against legionella pneumophila. *Wat Res*, 1992, **26**(3): 365

6

Ostehoudt LE. Iodinated resin and its use in water disinfection. *Spec Pub R Soc Chem*, 1997, **196**(2): 227

7

Lund JL. Method for preparing polyhalide resin disinfectants. US 5431908 11 July 1995.

8

Messie PJ. Iodine-resin disinfectant and a procedure for the preparation. US 5639452, 17 Jun. 1997.

Study of the Characteristics of Iodine and Iodide ion Release of Iodinated Resins

Song Wei, Ma Quanhong, Wang Yihong, Zhang Zhenglin
Department of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096

Abstract The combination of iodinated resins, an extremely effective broad spectrum bactericide and virucide, is now in use as a disinfectant for water. Both preparation of some kind of the combinations and results of determination of the residual iodine (iodine, iodide ion) of them releasing in water are described in the paper. The discussion of the releasing mechanism shows that the residual iodine in water mainly originates from the release of element iodine.

Key words Iodinated resins; Iodine; Releasing mechanism

中国药科大学三位教授增列为博士生导师

经校学位评定委员会 1998 年 12 月 29 日第 84 次会议审议通过,决定增列药物化学专业吴晓明、生药学专业余国冀、药理学专业王广基等三位教授(研究员)为博士生导师