

·综述·

重金属离子吸附螯合树脂研究进展

宋光辉^{1†} 朱光辉^{1†} 陈亮² 李可来² 马晓玉^{1*} 刘超^{1,3*}

(1. 上海应用技术大学化学与环境工程学院, 上海 201418; 2. 上海稀固科技有限公司, 上海 200240;
3. 中国科学院上海有机化学研究所 先进氟氮材料全国重点实验室, 上海 200032)

摘要: 螯合树脂因其骨架中含有特定的功能基团, 具备优异的化学和物理稳定性, 已广泛应用于重金属离子的吸附领域。本文系统综述了近年来含有不同官能团的螯合树脂在作为重金属阳离子吸附剂方面的研究进展, 重点分析了常用聚苯乙烯基螯合树脂的结构特性、吸附机制及其在选择性、再生性能等方面的优缺点, 进而提出螯合树脂今后的主要研究方向。

关键词: 螯合树脂; 重金属离子; 吸附

Recent Progress in Chelating Resins for Heavy Metal Ion Adsorption

SONG Guang-hui^{1†}, ZHU Guang-hui^{1†}, CHEN Liang², LI Ke-lai², MA Xiao-yu^{1*}, LIU Chao^{1,3*}

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China;
2. Shanghai XiGu Technology Co. Ltd., Shanghai 200240, China; 3. State Key Laboratory of Fluorine and Nitrogen Chemistry and Advanced Materials, Shanghai Institute of Organic Chemistry, University of Chinese Academy of Sciences, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China)

Abstract: Chelating resins, due to the presence of specific functional groups in their structure and their excellent chemical and physical stability, have been widely applied in the field of heavy metal ion adsorption. This paper systematically reviews the recent research progress on chelating resins containing various functional groups as heavy metal cation adsorbents with a focus on analyzing the structural characteristics. Adsorption mechanisms and the advantages and disadvantages of commonly used chelating resins in terms of selectivity and regeneration performance are analyzed. Furthermore, the major research directions for the future development of chelating resins are proposed.

Keywords: Chelating resin; Heavy metal ion; Adsorption

引用: 宋光辉, 朱光辉, 陈亮, 李可来, 马晓玉, 刘超. 重金属离子吸附螯合树脂研究进展. 高分子通报, 2025, 38(3), 430–459.

Citation: Song, G. H.; Zhu, G. H.; Chen, L.; Li, K. L.; Ma, X. Y.; Liu, C. Recent progress in chelating resins for heavy metal ion adsorption. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2025, 38(3), 430–459.

近年来, 伴随着全球工业化进程的加速, 重金属污染问题日益凸显, 特别是在废水处理、矿山冶炼、化工和电镀等领域, 重金属的排放已经成为全

球环境保护的重大挑战之一^[1]。由于这些金属对生态环境和人体健康的潜在危害, 如何有效去除水体中的重金属离子成为各国科研的重点。螯合

2024-10-09 收稿, 2024-11-14 录用, 2025-01-14 网络出版

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 22471172), 上海绿色氟代制药工程技术研究中心和上海应用技术大学科研基金资助项目。

[†] 共同第一作者

* 通信联系人: 马晓玉, E-mail: maxiaoyu@sit.edu.cn; 刘超, E-mail: chaoliu@sit.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.24.301

树脂作为一种含有特定功能基团的高分子材料,通常具有较强的耐酸碱性和耐腐蚀性,能够在极端环境条件下使用,这使得它们适用于各种复杂和苛刻的工业过程,如水处理、废水治理、金属回收等。与传统的液-液萃取等金属分离方法相比,螯合树脂的操作更加简便,它们可以在常温常压下工作,且不需要复杂的设备或多步骤的操作,降低了处理成本和操作难度。螯合树脂凭借其骨架中的配位原子,能够与金属离子形成稳定的配位键,从而具有选择性地螯合金属离子的功能^[2]。在适当条件下,螯合的金属离子还能通过化学手段被有效洗脱,使螯合树脂具备良好的再生性,这一特性使得螯合树脂在重金属污染治理中展现出了极大的应用潜力^[3]。与传统的吸附材料相比,螯合树脂不仅具备高选择性、优异的再生性能,还具有良好的机械强度,环境的负面影响较小,螯合树脂的使用过程通常产生较少的废水或废气,并且可以实现循环使用,有助于减少资源消耗和环境污染,因而在废水处理、金属富集以及金属分离等领域得到广泛应用。大多数螯合树脂在吸附过程后,能够通过适当的溶剂或化学处理进行再生,使其恢复吸附能力。再生过程简单且高效,能够大大延长螯合树脂的使用寿命,降低操作成本。近年来,随着新型螯合树脂的快速发展,含有多种混合配位原子的螯合树脂展现出对多种金属离子的高效选择性吸附,进一步拓宽了螯合树脂在金属回收、工业催化剂制备等领域的应用范围^[4]。

螯合树脂的应用不仅局限于废水处理领域,还逐步扩展至高附加值金属的回收、痕量重金属的富集与分析以及复杂金属离子混合物中的选择性分离。例如,乙二胺四乙酸(EDTA)型螯合树脂已经成功应用于镉、铅、铜、镍等多种重金属的吸附,并且表现出对某些有机污染物的吸附能力,使其在更广泛的环境处理场景中得以应用^[5]。与此同时,螯合树脂在极端条件下(如高酸性或碱性介质)依然保持较好的稳定性和吸附性能,适用于处理复杂的工业废水。

本文将详细介绍近年来含有不同官能团的螯合树脂在重金属离子吸附领域的研究进展,主要涉及不同官能团螯合树脂的合成,结合理论与实际测试,重点探讨含硫、氮、氧、磷等配位原子的螯合树脂,以及2种或多种混合原子为配位原子

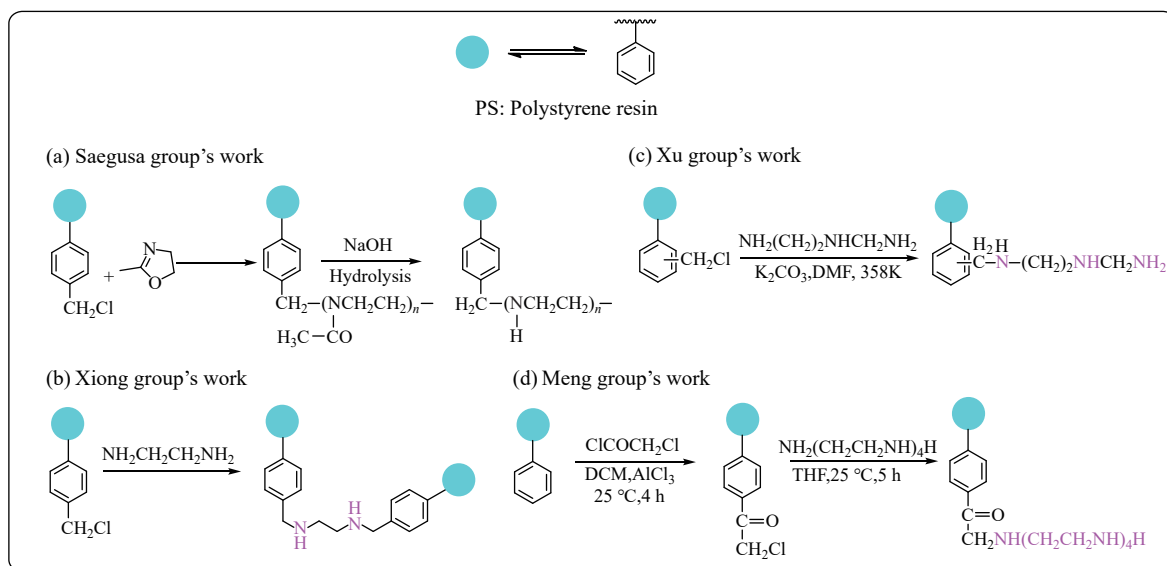
的螯合树脂对金属离子的吸附性能及应用场景,并对未来螯合树脂在金属阳离子去除中的研究趋势进行展望,为进一步开发高效螯合树脂提供参考。

1 单一配位原子重金属离子吸附螯合树脂

1.1 以氮原子为配位原子的螯合树脂

含氮原子作为配位中心的螯合树脂在重金属离子的吸附研究中占有重要地位,广泛应用于多个领域。氮原子的外层含有5个电子,其中3个电子与其他原子形成共价键,剩余的2个电子以孤对电子的形式存在,具备强配位能力,能够与金属离子形成稳定的配位键,氮原子通过其孤对电子与金属离子形成螯合络合物的机理,涉及配位化学和螯合作用。具体而言,氮原子作为配体,通过其电子云与金属离子形成配位键,帮助金属离子稳定在螯合树脂的结构中。氮原子通常以氨基($-NH_2$)或吡啶等形式出现在螯合树脂中。吡啶氮特别具有较强的配位能力,因为吡啶环中的氮原子具有孤对电子,而这些电子可以与金属离子形成配位键,在吡啶基团中,氮原子会通过孤对电子与金属离子形成一个五元环或六元环,从而产生一个稳定的金属-螯合配合物。在螯合树脂中,其他常见的含氮功能基团包括Schiff碱、胺基、羟肟酸、肟基和酰肼等。这些功能基团通过与金属离子结合,展现出优异的螯合作用和选择性吸附性能。

为了避免胺基化副反应,Saegusa等^[6]采用了完全不产生含叔胺和季铵基的反应过程合成了螯合树脂(图1a),该树脂在体系pH值为2.0~6.0范围内,对 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 具有较好的螯合吸附性能,特别是在pH=6.0时,对 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的最大吸附容量分别高达4.80、4.60、3.60 mmol/g。Xiong等^[7]合成了一种工艺简单、吸附量高、选择性高的乙二胺(ED)功能化螯合树脂(图1b),ED树脂可用于从水溶液中分离 Cu^{2+} ,吸附过程通过Langmuir和Freundlich等温线进行评估,伪二级动力学表现出更好的一致性,热力学参数表明吸附是自发的吸热过程。徐超等^[8]利用多胺化合物对丙烯酸甲酯-二乙烯苯共聚物进行化学改性,制备了一系列丙烯酸系多胺类螯合树脂(图1c),在水环境中。单组份重金属吸附量随pH的升高而增大。在pH=3时表现出较强的吸附去

图1 几种胺基和多胺树脂的合成路径^[6-9]Figure 1 Synthesis of several amine and polyamine resins^[6-9]

除能力。吸附等温线均符合 Langmuir 模型。其中 PAMD 树脂对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 饱和吸附量最大分别达到 1.97、1.49、1.44 mmol/g。热力学研究表明吸附过程均为熵推动的自发吸热过程,准二级方程能成功描述吸附动力学结果。吸附速率常数遵循 $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ 。

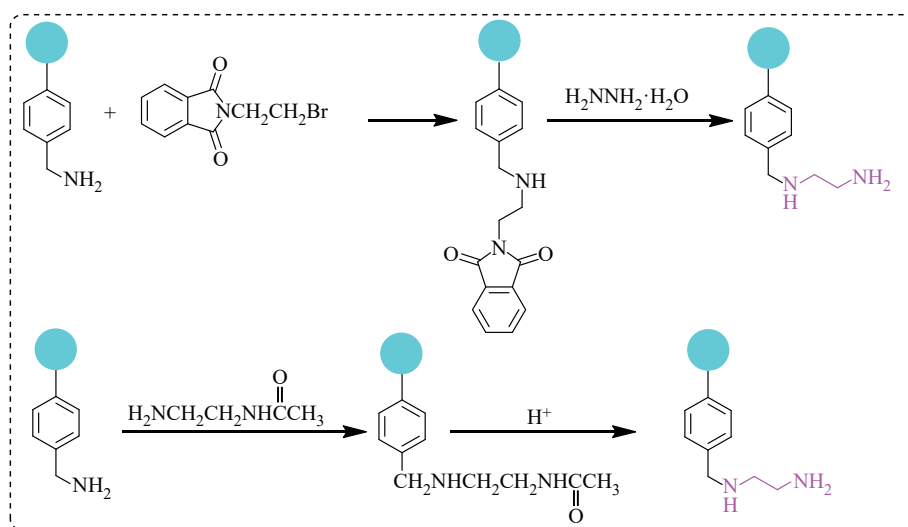
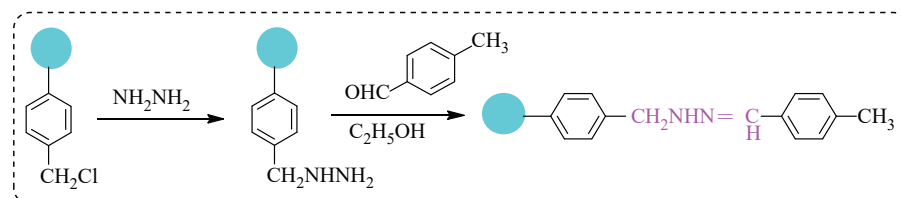
孟启等^[9]以 PS 为起始原料,经氯乙酰化后与四乙烯五胺反应,合成了一种含四乙烯五胺功能基的多胺型聚苯乙烯树脂(图1d),考察了溶剂、物料比、时间和温度等反应条件对树脂合成的影响,研究了树脂对 Cu^{2+} 的吸附性能。结果表明,反应在 THF 溶剂中室温即可顺利进行,所得树脂全交换容量为 7.45 mmol/g。树脂对 Cu^{2+} 的吸附可以用准二级动力学方程来描述,液膜扩散为吸附主要控制步骤,吸附符合 Langmuir 等温方程,为单分子层吸附,饱和吸附量为 46.15 mg/mL。对于 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 混合溶液,该树脂可以选择性吸附其中 Cu^{2+} 。随后,该课题组^[10]又通过聚苯乙烯大孔吸附树脂乙酰化后与二乙烯三胺(DETA)缩合,制备了一种含 DETA 功能基的多胺型聚苯乙烯吸附树脂 Dx-Ta,并研究了催化剂、物料比、温度及时间等因素对反应的影响。结果表明:以偏三甲苯为溶剂, TsOH 为催化剂, 160 °C 温度下反应 25 h,制得的 Dx-Ta 树脂的全交换容量为 2.18 mmol/g,比表面积为 211.0 m^2/g 。该树脂对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附速度和容量随温度的升高而提高,静态吸附平衡时间为 6 h, 45 °C 时平衡吸附量为

1.54 mmol/g。

汤红仙等^[11]采用悬浮聚合法,以丙烯酸和苯乙烯为共聚单体、二乙烯苯为交联剂、甲苯和环己烷为混合致孔剂,引入多胺基团,合成了一系列多胺型螯合树脂。研究表明,在 $n(\text{AA}):n(\text{St}) = 2.17$ 。交联剂用量(占共聚单位质量) 15%。致孔剂用量(占共聚单位质量) 50%的条件下合成的树脂外观规整。以 DETA 为螯合基团,在 pH=5 时,树脂吸附 Ni^{2+} 的性能最佳。吸附容量达 37.7 mg/g。Chen 等^[12]采用表面引发原子转移自由基聚合法(SI-ATRP)将甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)接枝到氯甲基化交联苯乙烯-二乙烯基树脂(CPS)上,然后通过(2-氨基乙基)三胺的氨基与 GMA 中的环氧基发生胺化反应,制备具有超支化结构的多胺螯合树脂。该类树脂在相对较低的 pH 值下对 As^{5+} 和 Cr^{6+} 具有选择性吸附作用,可用于处理含 As^{5+} 和 Cr^{6+} 的废水。研究发现,该树脂对重金属离子的吸附能力高于传统技术合成的螯合树脂,也优于 ATRP 技术和双功能螯合剂改性的树脂。

何炳林等^[13,14]通过改进直接胺化反应和使用保护基策略来成功合成了交联 N-(乙烯苄基)乙二胺树脂(图2)。该方法减少了副反应,提高了产品的目标功能性。

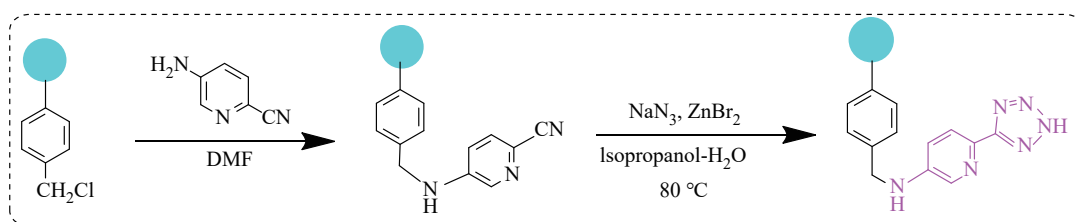
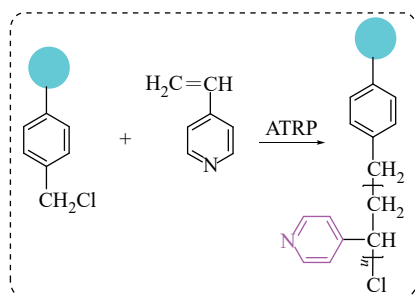
朱建星^[15]以乙酰化聚苯乙烯微球为原料,经非均相 Mannich 反应制备了氮含量可达 13.1 mmol/g 的胺基树脂并对该树脂进一步改性制备了氨基羧酸型树脂(AC)和氨基膦酸型螯合树脂(AP)。通

图2 乙二胺类树脂的合成^[13,14]Figure 2 Synthesis of ethylenediamine-containing resins^[13,14]图3 2-(4-甲基亚苄基)脞树脂的合成^[16]Figure 3 Synthesis of 2-(4-methylbenzylidene) hydrazone resin^[16]

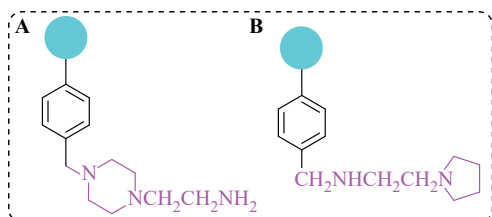
过静态吸附法探究了2种螯合树脂对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 的吸附性能。结果表明:AP树脂对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的螯合容量较高,分别为1.1、0.69 mmol/g, AC树脂对 Zn^{2+} 的吸附容量最高达到1.35 mmol/g。Kumar等^[16]使用2-(4-甲基亚苄基)脞对CPS修饰(图3),通过FTIR光谱证明了该功能化树脂结构的正确性。进一步探究其吸附 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 离子的性能,通过Langmuir和Freundlich模型所获得的平衡吸附数据,发现2条等温线都给出了合理的拟合。对于1000 $\mu\text{g/L}$ 的初始浓度,该树脂对 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的最大吸附容量分别为6.67和9.98 mg/g。陈树森等^[17]合成以聚苯乙烯为骨架的氨基磷酸酯(SAPP)螯合树脂,用于选择性吸附铀。当溶液酸度接近100 g/L(以硫酸计)时,SAPP树脂对铀的吸附容量可保持100 mg/g(干)以上,在实际的铀矿石浸出液中,SAPP树脂对铀的吸附容量达60 mg/g(干),用2 mol/L硫酸溶液对负载铀的SAPP树脂进行静态淋洗,铀解吸率可达100%,有望应用于从铀矿石酸法浸出液中提取铀。

张瑜等^[18]将3-氨基-6-氰基吡啶接到CPS上,再利用[3+2]环加成方法将氰基转化成四唑基,制备了一种四唑改性螯合树脂(图4),并在乙醇体系中研究了四唑改性树脂对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附性能,实验结果表明四唑改性螯合树脂对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 的最大吸附量分别为:1.40、1.28、1.42 mmol/g。相比于以往所报道的吸附剂,所制备的四唑改性树脂附剂具有较高的吸附容量,在乙醇染料中对金属离子的分离富集具有良好的应用潜力。

Chen等^[19]将4-乙烯基吡啶(4VP)接枝到氯甲基苯乙烯树脂表面,制备了吡啶环螯合树脂(图5)。该树脂对 Cr^{4+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 具有明确的吸附性能。随着ATRP时间的延长和4VP消耗量的增加,4VP接枝率呈线性增加,表明树脂表面吡啶环的密度增加。吸附实验表明,当pH值大于5.0时,可吸附 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 离子,当pH值小于3.0时, Cr^{4+} 可被选择性吸附,这些结果表明该树脂在重金属废水处理方面具有潜在应用价值。

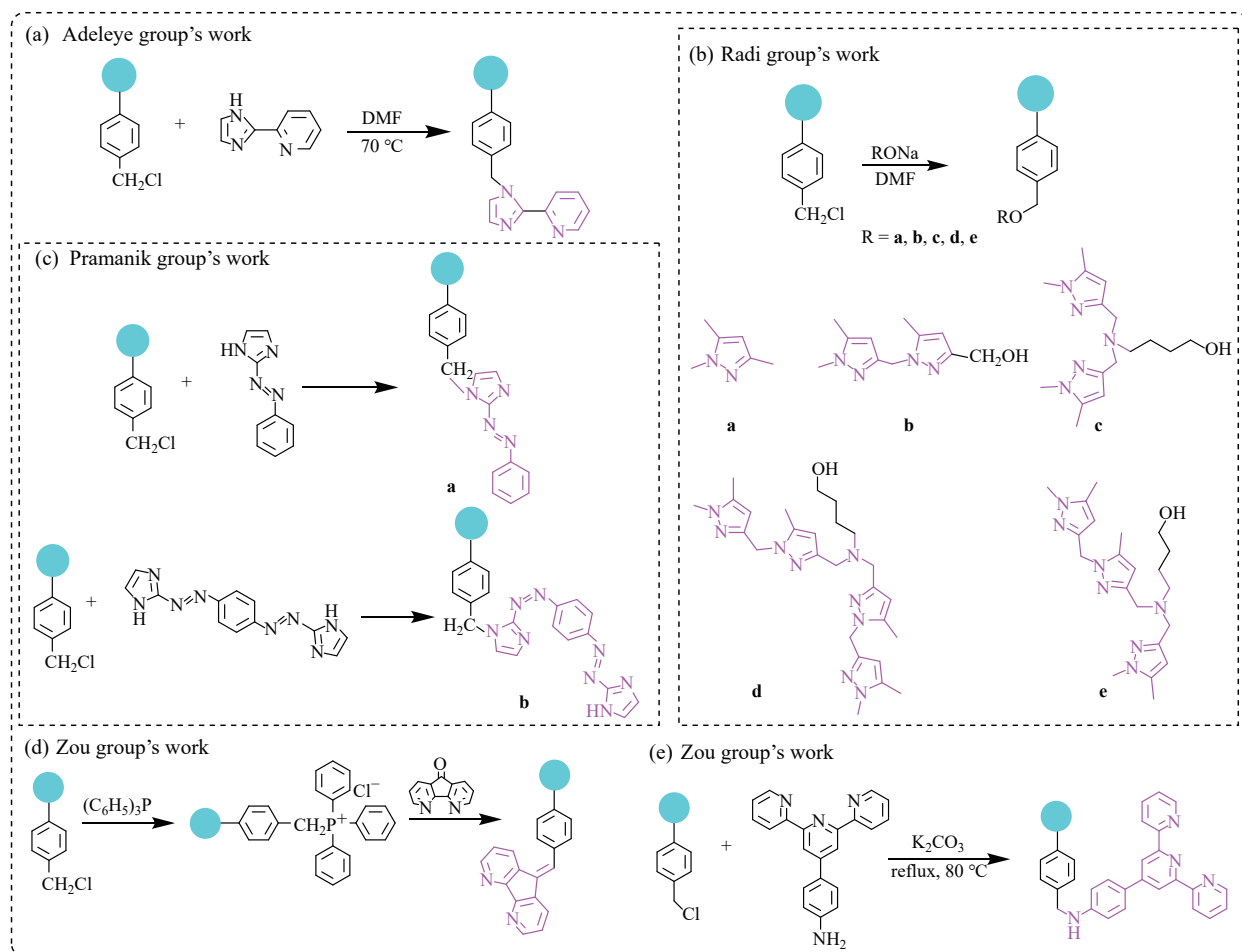
图4 四唑改性螯合树脂的合成^[18]Figure 4 Synthesis of novel tetrazole modified chelating resin^[18]图5 4-乙烯基吡啶(4VP)树脂的制备^[19]Figure 5 Preparation of 4-vinylpyridine (4VP) resin^[19]

自从20世纪80年代开始,胺基吡啶螯合树脂的合成与应用得到了广泛的研究与发展。氨基化吡啶中胺基的氮原子和吡啶环上的氮原子具有较强的配位能力,通常能与很多的重金属金属离子配位形成具有稳定结构的络合物,可以利用胺基高反应活性将其接枝到不同的高分子载体上。Altepamiakian等^[20]在1985年,合成了2-胺基吡啶螯合树脂,发现该树脂对 Pt^{4+} 具有良好的吸附性能。陈义镛^[21]在1988年合成了2-胺基吡啶螯合树脂、3-胺基吡啶螯合树脂和4-胺基吡啶螯合树脂。经研究发现,4-胺基吡啶树脂对 Au^{3+} 表现出优异的吸附能力。Myasoedaova等^[22]把甲基吡啶引入到了CPS上制备了甲基吡啶树脂,该甲基吡啶树脂对 Au^{3+} 、 Pt^{4+} 、 Pd^{2+} 具有良好的选择吸附功能。随后陈义镛和Chen等^[23,24]分别合成了2种含氮杂环螯合树脂(图6),在上述树脂中,螯合树脂A对 Au^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Ru^{3+} 、 Os^{4+} 、 Pt^{4+} 、 Ir^{4+} 有比较

图6 含氮杂环螯合树脂^[23,24]Figure 6 Nitrogen containing heterocyclic chelating resin^[23,24]

好的吸附性能,最大吸附容量分别达到了5.4、3.7、3.5、3.1、2.5、2.2 mmol/g。吸附金属离子饱和后可用2%硫脲的0.1 mol/L HCl洗脱液进行定量洗脱。螯合树脂B对 Au^{3+} 、 Os^{5+} 、 Pt^{4+} 、 Ru^{3+} 、 Ir^{4+} 的最大吸附容量为950、520、436、418、314、302 mg/g。

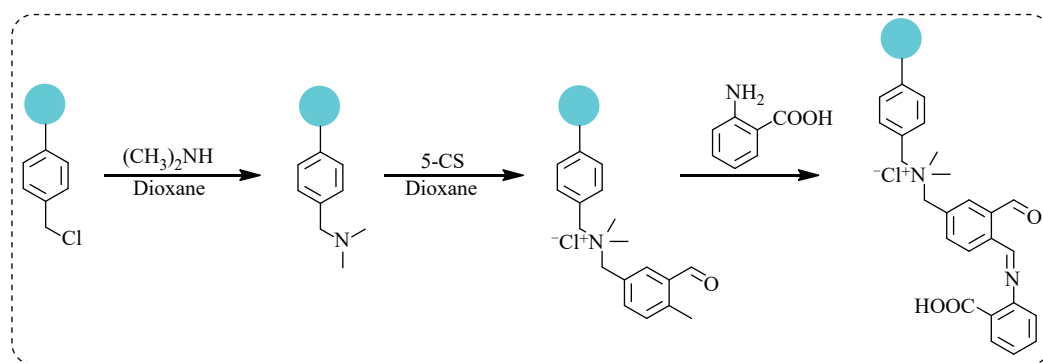
Okewole等^[25]利用2,2'-吡啶基咪唑对氯甲基聚苯乙烯功能化改性,制备了一种螯合离子交换剂,用于对合成硫酸盐溶液中的镍与其他廉价金属离子选择性吸附和分离(图7a)。分别使用间歇法和柱法研究了微球对 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 和 Fe^{2+} 离子的吸附性能,通过pH值约为2条件下吸附金属离子,然后选择性解络,证明了吸附剂材料对 Ni^{2+} 具有选择性。Radi等^[26]在CPS上引入羟基吡啶制备了5个吡啶类螯合树脂(图7b),该系列螯合树脂对 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 等重金属离子有良好的选择吸附性能。例如,树脂a只选择性吸附 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} ,而对 Pb^{2+} 、 Cs^{+} 、 Ca^{2+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 和 K^{+} 则完全没有螯合吸附性能。而树脂b,不仅能螯合吸附 Hg^{2+} 和 Cd^{2+} ,而且还可与 Na^{+} 和 K^{+} 进行螯合吸附。值得注意的是,该类吡啶螯合树脂对 Cs^{+} 、 Ca^{2+} 和 Li^{+} 并没有吸附能力。邹滨泽^[27]以CPS为基体,合成了含氮杂环螯合树脂,该树脂可用于对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 等重金属离子进行吸附和富集,具有吸附量大、吸附速率快、可重复使用、树脂粒径大、易于收集等优点。Pramanik等^[28]以咪唑偶氮苯和1,4-双(咪唑偶氮)苯为官能团合成了2种多氮型螯合树脂,并对其吸附性能进行探究,结果表明树脂a对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 有良好的选择性吸附(图7c),树脂b对 Ag^{+} 、 Cu^{2+} 有良好的选择性吸附。Zou等^[29]以CPS为载体,合成了具有4,5-二氮芴-9-酮的异芴酮侧基的聚氯甲基苯乙烯螯合树脂(CPS-DI)(图7d),通过分批实验研究了螯合树脂对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Pb^{2+} 上的吸附性能。结果表明,CPS-DI螯合树脂对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Ni^{2+} 具有高亲和力,最大吸附容量分别为2.55、1.34和0.94 mmol/g。

图7 几种含氮杂环类树脂的结构及合成路径^[25,26,28-30]Figure 7 Structure and synthesis pathways of several nitrogen-containing heterocyclic resins^[25,26,28-30]

通过色谱柱实验模拟了CPS-DI的吸附过程,证明了CPS-DI螯合树脂可以处理和回收重金属离子,将有效解决含重金属离子废水的深度处理问题。随后,该课题组^[30]以4'-(4-二甲基氨基苯基)-2,2':6',2"-三吡啶为原料,合成了一类含三联吡啶苯胺侧基的聚氯甲基苯乙烯螯合树脂(CPS-TA)(图7e)。批量吸附实验结果表明,CPS-TA螯合树脂对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Pb^{2+} 具有优异的吸附能力,最大吸附量分别为5.02、3.38和1.27 mmol/g。热力学参数表明CPS-TA螯合树脂对离子的吸附是自发过程。CPS-TA螯合树脂具有良好的可重复使用性。此外,作者还证实了吸附铜后的树脂(CPS-TA-Cu)对 H_2O_2 降解双酚A具有优异的催化性能。该树脂的开发为处理含有机污染物和重金属的废水提供了一种新的有效途径。

Zhang等^[31]以CPS为原料,通过季铵单元与表面的水杨醛缩邻氨基苯甲酸(SABA)键合,合成螯合树脂(CPS-DMA-SABA)(图8),CPS-DMA-

SABA经蒸馏水洗涤后,易转化为两性离子螯合树脂(CPS-DMA-SABZ),吸附性能实验结果表明,当pH在4.5~6.6范围内,CPS-DMA-SABA对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 的选择性最高,吸附容量分别为1916、1620、1291、780 $\mu\text{g/g}$ 。此外,CPS-DMA-SABA在水溶液中与金属离子接触时也会发生颜色变化,因此,CPS-DMA-SABA不仅可以作为固相萃取剂,还可以作为指示剂,用于检测溶液中是否含有重金属离子。Atkovska等^[32]通过无溶剂聚合和Friedel-Crafts烷基化反应,合成了一种基于氯乙烯和二乙烯基苯的高比表面积微/介孔超交联树脂(HCLR),随后用氨基对超交联树脂进行官能化,制备了氨基修饰超交联树脂(HCLR-NH),并进一步探究HCLR和HCLR-NH对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附性能。与未改性树脂相比,HCLR-NH从水溶液中去除2种金属离子的效率更高。金属离子浓度为5 mg/L的水溶液中,HCLR-NH对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附率分别为70%和48%,而在相

图 8 CPS-DMA-SABA 树脂的合成^[31]Figure 8 Synthesis of CPS-DMA-SABA resin^[31]

同的测试中, HCLR对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附率分别为25%和17%。

刘云^[33]以酚醛树脂为基体, DETA为改性剂, 通过单因素法优化合成工艺, 制备了DETA改性的间苯二酚甲醛树脂(RFD)和DETA改性3-氨基苯酚甲醛树脂(AFD), 并探究其对水溶液中 Pd^{2+} 离子的吸附行为。实验结果表明RFD和AFD对 Pd^{2+} 离子的吸附容量分别达到326和361 mg/g, 吸附率分别为81.5%和90.2%。此外, 在印刷电路板浸出模拟液(PCBs)中, DETA功能化树脂仍对 Pd^{2+} 离子仍展现出较高的吸附选择性, 在工业领域具有较好的应用前景。Bahsaine等^[34]通过使用DETA对Merrifield树脂(MHL)进行修饰, 开发了一种螯合离子交换树脂(图9), 为了评估MHL-DETA从合成磷酸溶液中提取 Cr^{3+} 的有效性, 通过优化接触时间、金属离子浓度和温度等不同因素进行分批振荡吸附试验。当增加接触时间和降低金属离子浓度时, MHL-DETA对 Cr^{3+} 的吸附效率提高, 而温度变化对过程的影响并不明显。在不改变溶液pH值的情况下, 室温下120 min内该树脂对 Cr^{3+} 吸附率可达95.88%。在最佳条件下(120 min、25 °C和300 mg/L), 总吸附容量为

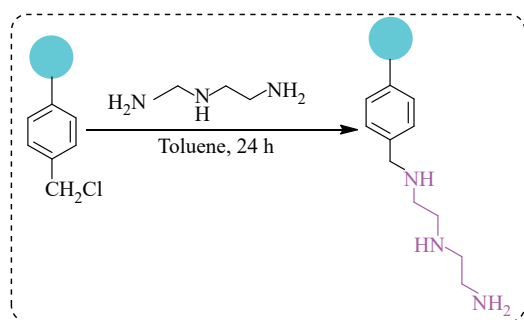
38.35 mg/g。

此外, 还有以氮杂环为母体聚合而成的树脂, 常见的如吡啶树脂, 用乙烯基吡啶代替苯乙烯聚合得到含氮原子的螯合树脂, 对重金属离子同样有较好的吸附效果。Li等^[35]合成了一类聚4-乙烯基吡啶树脂, 通过静态吸附实验研究了吸附时间、硝酸浓度、金属离子杂质和初始 Th^{4+} 浓度对树脂吸附 Th^{4+} 的影响, 对吸附动力学和等温线进行了分析。结果表明, 树脂对 Th^{4+} 的吸附在30 min内达到吸附平衡, 树脂对 Th^{4+} 的吸附效率随硝酸酸度的增加而提高, 吸附容量随着 Th^{4+} 初始浓度的增加而提高。Tomar等^[36]对ReillexTM 402聚(4-乙烯基吡啶)进行改性, 制备了具有吡啶鎓和甲基铵基双阳离子基团的双官能树脂, 该树脂对含有各种金属离子的硝酸介质中的钷吸附具有选择性, 并且对 Pu^{4+} 的选择性高于 U^{6+} 、 Am^{3+} 和高产裂变产物。

含氮基团具有优异的配位能力, 能够与特定金属离子(如铜、镍、钴、锌等)形成稳定的络合物。因此, 含氮螯合树脂能够在复杂的离子环境中表现出高度的选择性, 对目标金属离子的分离和提取效率较高。此外, 该类树脂具有较好的化学稳定性, 能够在强酸、强碱及高温条件下稳定工作, 并且能够在长时间内保持较高的吸附效率。含氮螯合树脂的高吸附能力和良好的再生性能, 可降低整体操作成本, 具有经济效益。并且, 含氮螯合树脂的结构可以通过改变氮基团的种类、密度和分布等方式进行调节, 使其对不同金属离子的吸附性能得到优化, 能够根据不同的分离需求进行定制化设计。

1.2 以氧原子为配位原子的螯合树脂

氧原子作为螯合树脂中的重要配位中心, 具

图 9 MHL-DETA 树脂的合成^[35]Figure 9 Synthesis of MHL-DETA resin^[35]

有独特的电子结构, 外层的6个电子中, 有2个电子可以与其他原子形成共价键, 剩余的4个电子则以2对孤电子对的形式存在, 能够通过配位键与金属离子相互作用。在螯合树脂的结构中, 氧原子以多种形式存在, 包括醇羟基、酚羟基、链状醚键、冠状醚键、羰基和羧基等官能团。这些含氧基团具有较高的配位能力, 能够与金属离子牢固结合, 尤其是对硬酸型重金属离子展现出良好的螯合作用。

根据软硬酸碱理论(HSAB理论), 氧原子通常属于硬碱型配位原子, 因而特别适合与硬酸型的金属离子(如: 钙、镁、锌等)形成稳定的配位化合物。这种特性使得含氧配位基团的螯合树脂在吸附硬酸型重金属离子时表现出优异的选择性和吸附性能。例如, 含有羟基和羧基的树脂在与重金属离子接触时, 能够通过氧原子的孤对电子与金属形成稳定的螯合物, 从而有效去除废水中的金属离子。此外, 含有冠状醚结构的螯合树脂还具备出色的金属离子捕捉能力, 能够选择性地吸附碱金属和碱土金属离子。近年来, 随着科学家对氧基螯合树脂的深入研究, 已经开发出多种基于氧原子的螯合材料, 特别是在环境修复、工业废水处理和金属回收等领域展现出广阔的应用前景。通过优化结构设计和调控氧基团的空间排列, 含氧螯合树脂的螯合效率和选择性得到了显著提升, 这为复杂金属离子的分离和富集提供了新的可能性。

陈义镛等^[37]合成了多种含乙二醇、多甘醇及多甘醇单醚功能基团的螯合树脂, 并探究其对 Au^{3+} 、 Pt^{4+} 、 Pd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 等金属离子的螯合吸附性能。经过实验证明, 这几种树脂对 Au^{3+} 离子都有较高的吸附性能, 最高吸附率可达100%, 吸附容量高达226.3 mg/g, 并且可用3%硫脲-1 mol/L 盐酸溶液对吸附的 Au^{3+} 进行洗脱, 洗脱率高达95.8%, 有望用于对工业废水中 Au^{3+} 回收。Zhang等^[38]以聚乙烯亚胺(PEI)为主链, 甲氧基联苯基为刚性基团, 亚甲基单元为柔性链, 合成了一系列空间有序的螯合树脂POMen (其中 n 为间隔长度)。POMen的热性能分析表明它们具有近晶结构。在液态下, 聚[6-(4-氧甲基-4'-联苯氧基)乙烯亚胺] (POMe6)对 Pb^{2+} 表现出优异的吸附能力, 当初始pH值为5.0, 初始重金属离子浓度低于10 mmol/L, 达到螯合吸附平衡时, 吸附容量为387 mg/g。此外, 经过吸附/解吸循环后,

LPOMe6仍表现出优异的吸附性能, 去除 Pb^{2+} 效率大于90%。

小分子冠醚类化合物对碱金属离子以及碱土金属离子具有良好的螯合能力, 但具有较强的毒性, 并且使用后几乎无法分离回收, 导致其应用受到了很大限制。而将小分子冠醚接枝到高分子树脂上制备的高分子冠醚树脂不仅克服了小分子冠醚的缺点, 还能增强高分子树脂的选择性能。近年来, 已合成了许多含有冠醚结构的螯合树脂, 该类螯合树脂对碱金属具有较好选择性及吸附性能。冠醚类螯合树脂通常是由小分子冠醚作为原料, 然而小分子冠醚的合成异常困难, 产率一般偏低, 同时小分子冠醚大都对人体具有较高毒性, 所以该类树脂的应用和发展受到了极大限制。然而1979年, Warshawsky等^[39]提出了“假冠醚聚合物”的概念, 并用CPS和聚乙二醇反应合成了假冠醚聚合物。当假冠醚聚合物为含有3~5个氧原子的小环假冠醚时, 能与阳离子配位形成螯合物, 当含有7~11个氧原子的假冠醚聚合物能与氟、氯配合形成络合物, 当含有11~15个氧原子的假冠醚聚合物可与过渡金属离子形成卤素络合物。束家有等^[40]以苯酚、多缩乙二醇二氯化物、多缩乙二醇为原料合成了一系列的乙二醇二苯醚的新单体, 然后与甲醛发生聚合反应制备了一系列含有多个氧化乙烯交联型酚醛聚合物假冠醚树脂(图10a), 该类树脂具有较好的耐热性, 并且对 K^+ 、 Pb^{2+} 、 Ag^+ 、 Fe^{3+} 浓度在 10^{-5} ~ 10^{-4} mmol/L范围内, 几乎能够实现100%吸附。用0.5~1 mol/L的盐酸洗脱吸附金属离子的树脂, 再生后的树脂可重复使用10次, 并且富集效率依然能够得到保持。该方法合成的假冠醚聚合物成本低, 具有较高的络合容量和富集性能, 可作为色谱单体或固定相应用于分析化学、分离工程等其它领域。刘淑芬等^[41]以多甘醇为起始原料, 通过中间体多甘醇二苯磺酸酯合成了假冠醚螯合树脂(图10b), 吸附实验结果表明, 该类假冠醚聚合物除冠醚氧原子参与配位外, $-\text{CH}_2\text{OH}$ 中的氧原子也参与了配位, 对 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 等金属离子有良好的选择性能及螯合吸附性能, 可以用于净化含 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 等金属离子废液。含氧螯合树脂还包括羟基羧酸类螯合树脂、 β -二酮类螯合树脂、多元酚类螯合树脂等^[42]。孙言志等^[43]在酚醛树脂中引入了双羰基功能基团, 合成了一类双羰基酚醛螯合树脂

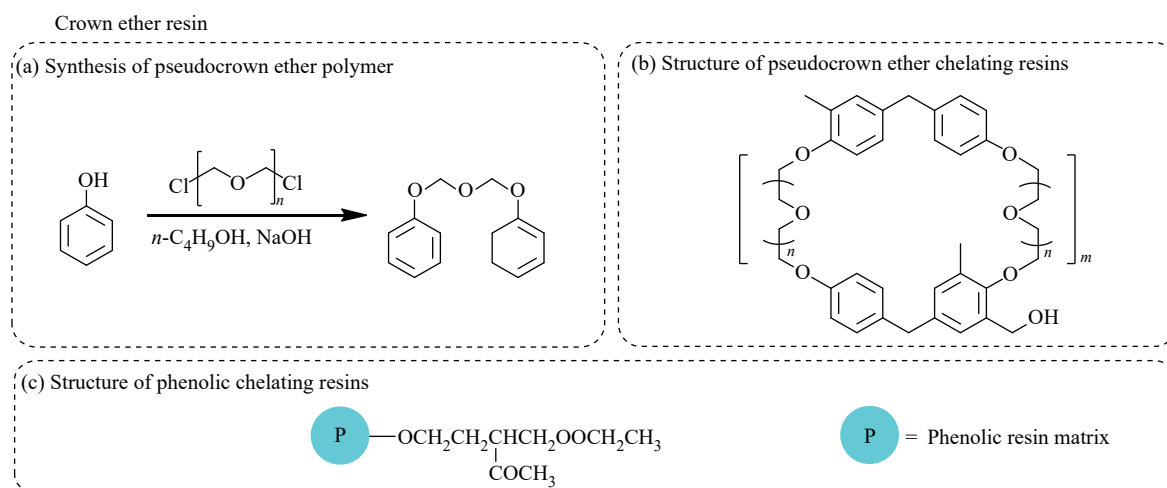


图 10 假冠醚和酚醛螯合树脂的结构示意图^[40,41,43]

Figure 10 Schematic diagram of the structures of pseudo crown ether and phenolic chelating resin^[40,41,43]

(图10c), 该螯合树脂可与 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pb^{2+} 等金属离子形成结构稳定的螯合物, 对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pb^{2+} 离子的饱和吸附容量分别为 0.59、0.36、0.16、0.03 mmol/g。

不同的金属离子由于其电荷、半径和化学性质的不同, 与氧原子的相互作用强度也不同, 这使得螯合树脂在选择性吸附方面具有优势, 可以针对特定金属离子进行设计。氧原子在螯合树脂中的吸附作用机理主要依赖于配位作用、静电作用和氢键等多种相互作用形式。这些机制共同作用, 决定了树脂的吸附性能和选择性, 使其在水处理、金属回收及其他应用中具有重要价值。

1.3 以硫、磷原子为配位原子的螯合树脂

在有机化学中, 硫原子通常以二价的形式存在, 外层电子中包含 2 对孤对电子, 这使得硫原子能够通过配位键, 许多研究表明, 硫醇基和二硫醚基团的螯合树脂能够高效吸附和回收 Hg^{2+} 、 Au^{3+} 等贵金属离子, 并能在多次循环使用后保持优异的螯合性能。因此, 含硫螯合树脂在电镀废水处理、矿石浸出液中的贵金属回收等方面显示出了极大的应用潜力。

磷原子也常作为螯合树脂中的配位原子, 特别是在膦酸类螯合树脂中, 这些功能基团对某些特定的金属离子(如: 稀土金属、铀等)展现出良好的选择性吸附性能。例如, 膦酸螯合树脂被广泛应用于钍、铀、钨等金属的分离与富集, 尤其是在核工业废水处理中具有重要应用价值。尽管磷配位树脂的应用范围相对有限, 但其对特定金属离子的螯合能力使其在某些特殊领域具有不可替代

的作用。随着新型螯合树脂的不断开发, 含硫和磷原子的螯合材料在金属离子回收、催化剂制备以及高附加值金属的分离等方面的应用前景日益广泛, 未来有望在工业废水处理和资源再生中发挥更大的作用。

曲荣君等^[44]使用了相转移催化法合成了末端有醇羟基的硫醚类螯合树脂(图11a), 该类硫醚螯合树脂末端的醇羟基可与水分子中的氢原子形成氢键, 从而增强了该类硫醚螯合树脂的亲水性。经多次吸附性能测试后发现该类硫醚螯合树脂对 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Au^{3+} 有较好的选择吸附性能, 对 Ag^+ 和 Hg^{2+} 的饱和吸附容量分别是 1.48 和 2.5 mmol/g。Saha 等^[45]研究了巯基($-\text{SH}$)螯合树脂对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附性能(图11b), 研究结果表明, 该硫醇型螯合树脂对金属离子吸附性能在很大程度上受溶液 pH 的影响, 随着 pH 的增加, 其吸附性能逐渐增强, 吸附剂对金属的吸附能力依次为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ 。在软硬酸碱理论中, $-\text{SH}$ 基团中的硫是软碱, 它具有较大的电子云, 可以较容易地与软酸(金属离子)形成配位键, 硬酸和硬碱的反应倾向相对较弱, 它们之间的配位较为强烈, 而软酸和软碱之间的配位较为稳定。硫原子作为软碱能够与软酸的金属离子形成稳定的配合物。如 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 等, 倾向于与巯基($-\text{SH}$)基团发生强烈的络合作用。如果金属离子是硬酸, 如 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等, 则不易与巯基络合。

以磷原子和砷原子为功能基通常是膦酸和胂酸, 这类螯合树脂应用范围较小。膦酸螯合树脂对铀、钼、钨、钼、钒、稀土金属具有良好的螯合

吸附性能。Ferrah 等^[46]使用有膦酸接枝的 PS 开发了一种螯合聚合物吸附剂(图12a), 通过 FTIR 和元素分析证明其结构, 并进一步探究该树脂

对 Cd^{2+} 的萃取性能。结果表明, 该类螯合树脂能有效吸附水溶液中的 Cd^{2+} 。在环境温度下, 初始 pH 值为 5.0 时, 该树脂对 Cd^{2+} 的最大吸附容量为

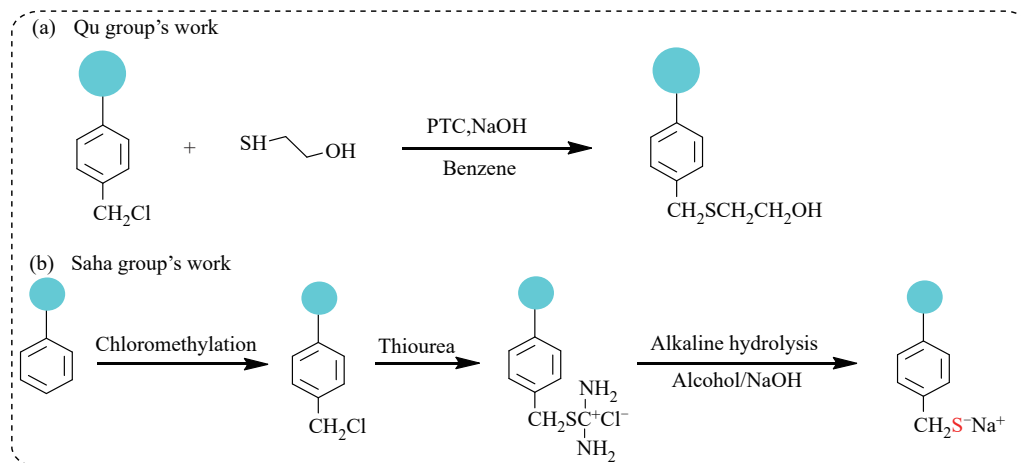


图 11 硫醚和硫醇类螯合树脂合成路径^[44,45]

Figure 11 Synthesis pathway of sulfide and thiol chelating resins^[44,45]

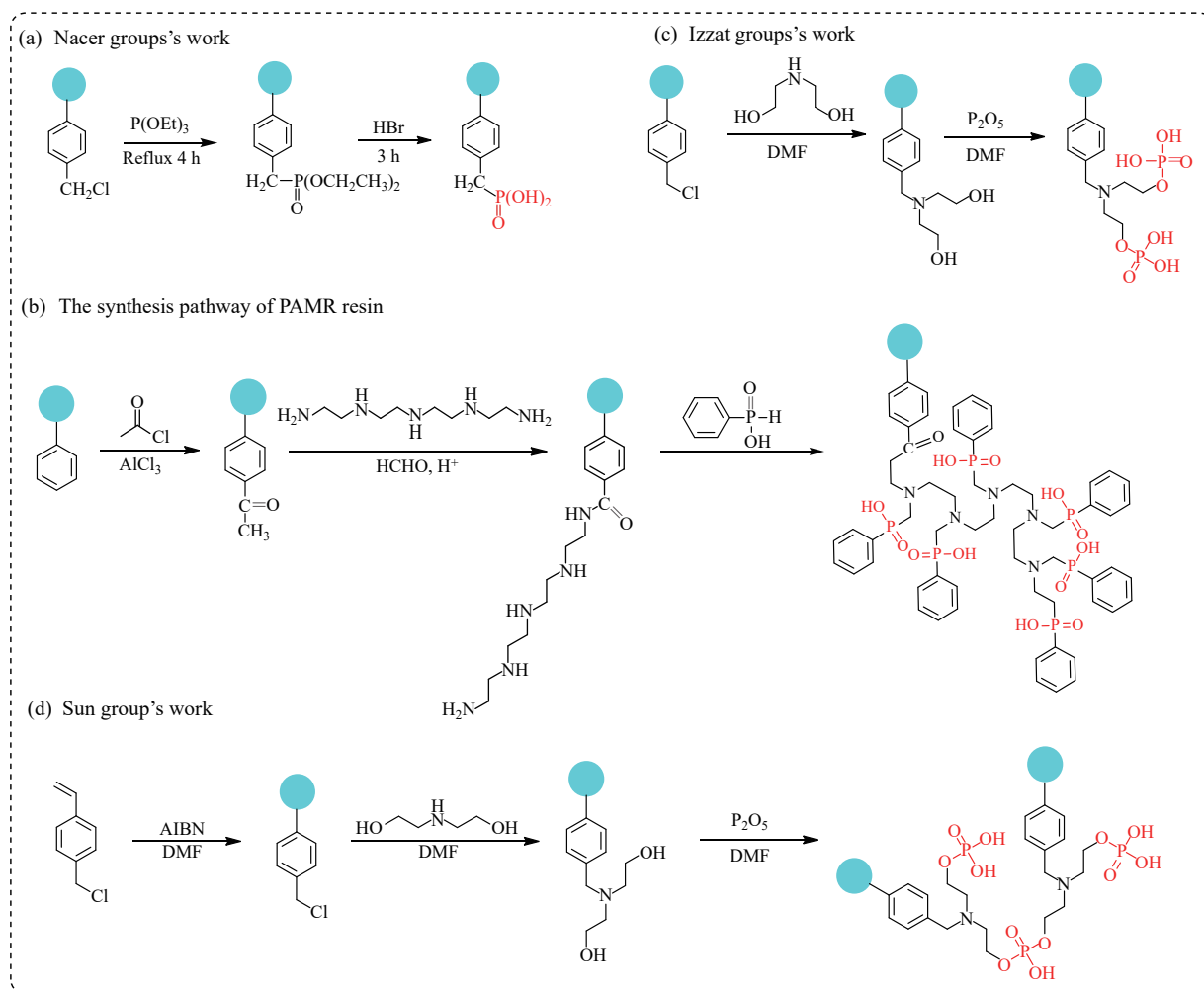


图 12 一些膦酸树脂的结构及合成路径^[46-49]

Figure 12 Structure and synthesis pathway of some phosphonic acid resins^[46-49]

37.9 mg/g。付春燕^[47]用乙酰化聚苯乙烯微球参与制备的聚氨基膦酸螯合树脂(PAMR) (图12b), 在pH为2.5时, 对 La^{3+} 的吸附量达到133.32 mg/g (0.96 mmol/g), 吸附平衡所需时间在12 h以上。PAMR对 La^{3+} 的吸附过程可以通过Langmuir等温线模型和准二级动力学模型进行解释, 表明此吸附过程是在树脂表面的单分子层吸附, 速率控制受液膜扩散影响比较大, 分析热力学参数表明此吸附过程为可自发进行的吸热反应。Kazi等^[48]由叔丁基过氧化氢引发*N*-(3-膦酰基丙基)二烯丙基氯化铵水溶液与交联剂二氯化四烯丙基哌嗪鎓盐水溶液以摩尔比为9:1的比例进行环聚合反应, 制备了一种pH值响应型交联树脂(图12c), 该树脂对水溶液体系中 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的最大吸附量分别为7.18和6.76 mmol/g。Sun等^[49]制备了一种聚苯乙烯磷酸酯树脂(PSP) (图12d), 磷酸酯基团同时用作交联位点和螯合位点, 以提高吸附剂的亲水性和吸附性能。在pH=4时, PSP可以实现对 Pb^{2+} 的最佳吸附并在20 min内达到平衡。与其他基于聚苯乙烯的吸附剂相比, PSP在较低pH可表现出更快的吸附速率。

2 混合配位原子重金属离子吸附螯合树脂

混合配位原子型螯合树脂是近年来螯合材料研究的一个重要方向, 它涉及在同一螯合树脂结构中融合2种或多种不同类型的配位原子。这些配位原子通过协同作用, 显著增强了树脂对多种重金属离子的选择性吸附能力。常见的混合配位原子类型包括氧-氮(O-N)型、氧-硫(O-S)型、硫-氮(S-N)型以及氧-硫-氮(O-S-N)型等。具体的化合物如硫杂冠醚、胍类、Schiff碱和羟肟酸等。

混合配位树脂中的不同配位原子能够与金属离子形成多个配位点, 因而具备更强的配位能力和金属选择性。以O-N型螯合树脂为例, 其氧原子和氮原子各自具有不同的配位特性, 能够有效吸附软酸型和硬酸型的金属离子。Schiff碱和羟肟酸类螯合树脂就是典型的O-N型螯合树脂, 在与铜、铁、钴等过渡金属离子发生螯合作用时, 展现出了优异的吸附效率和稳定性。此外, O-S型和S-N型螯合树脂则通过氧、硫或硫、氮的配位组合, 更加适合吸附贵金属, 或软酸型金属离子, 如 Hg^{2+} 、 Au^{3+} 、 Pd^{2+} 等。例如, 硫杂冠

醚类螯合树脂凭借其独特的三维空间结构和强螯合作用, 在重金属离子的去除和贵金属的富集过程中展现出显著效能。这类螯合树脂通过不同配位原子的协同作用, 显著提升了树脂对多种金属离子的识别和选择性。

2.1 O-N型螯合树脂

在螯合作用中, 金属离子与螯合配体(如氧、氮等)的电荷需相互补偿, 以确保络合物的电中性或稳定性, 这有助于进一步提高螯合物的稳定性。乙二胺四乙酸(EDTA)型螯合树脂是当前应用最为广泛的螯合树脂之一, 其多个羧基基团能与重金属离子形成多点稳定的配位键, 表现出极高的选择性吸附性能, 尤其在水处理、重金属污染治理和贵金属回收中具有显著优势。著名的EDTA型螯合树脂包括Diaion CR-10、Dowex A-1、Chelex 100、Amberlite IRC-958、XKA-1、Lewatit TP-207、D401(南开大学)、D751、G751(上海树脂厂)等, 这些树脂在实际应用中已经证明了其优异的吸附效果。例如, Yang等^[50]通过固相合成法在水相中合成了一系列改性氨基、亚氨基羧基树脂。这类氨基羧基改性树脂不仅能够酸碱条件下表现出良好的pH缓冲能力, 还能通过其功能基团与 Pb^{2+} 等重金属离子进行高效螯合, 展现了优异的吸附性能。研究表明, 聚苯乙烯-乙二胺四乙酸(PS-EDTA)的吸附效率高达99.9%, 显著优于其他改性树脂, 如PS-DTPA和PS-TTOA, 尤其在 Pb^{2+} 吸附方面表现突出。此外, 这类树脂不仅对重金属离子具有良好的吸附能力, 还能有效吸附某些有机污染物(如苯酚), 在废水处理领域展现了广阔的应用前景。

吴佳林等^[51]通过悬浮聚合法制备了poly-(DBS-co-DVB)树脂, 并利用亚氨基二乙酸二乙酯对其进行改性, 合成了EDTA螯合树脂。随后, 研究人员进一步探讨了该树脂在水溶液中对镉离子的吸附性能, 分析了pH、吸附时间、吸附温度以及镉离子浓度对吸附效果的影响。实验结果显示, EDTA螯合树脂对镉离子的吸附性能随pH值的增加先增强后减弱, 且吸附量随着时间的延长逐步增加, 最终趋于平衡。当pH值为6时, 镉离子的吸附量达到最大, 为7.45 mg/g, 而在pH值为8时, 吸附量略有下降至5.54 mg/g。这一吸附过程符合Langmuir等温吸附模型, 表明EDTA螯合树脂在金属离子吸附领域具有广泛的应用潜力和良好的

实际效果。

Leinonen 等^[52]在 Chelex 100 树脂上接枝了亚氨基二乙酸合成了 EDTA 型螯合树脂 Chelex 100, 并对其吸附性能进行表征。发现微量镍在亚氨基二乙酸螯合树脂 Chelex 100 中的分布系数随 pH 值的增加而增加, 其分布系数(KD)接近 2.0×10^6 。在较高的 pH 值下, 由于不明络合剂的竞争, KD 下降到 5000。在三组分 $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Ni}^{2+}$ 离子交换体系的平衡中, 当 pH 为 8, Na^+ 离子浓度为 6 mol/L 时, $\text{H}^+/\text{Ni}^{2+}$ 交换占主导地位, 镍的实际离子交换容量为 2.15 mmol/g。王琴会等^[53]用一种“grafting from”——表面引发原子转移自由基聚合(SI-ATRP)方法, 对 CPS 进行改性, 制备一种高容量亚氨基二乙酸(IDA)型螯合树脂(图13a), 并研究了该树脂对铜、铅、镍 3 种重金属离子的吸附性能。结果表明: 在 30 °C 下, 树脂对 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的最大吸附容量分别为 1.29、1.19 和 0.83 mmol/g。电负性较高的金属离子倾向于与树脂中的氮和氧原子发生强烈的配位作用; 离子半径较小的金属离子具有较高的电荷密度, 因此能够更强烈地与树脂结合, 高电荷金属离子通常具有更强的配位能力, 从而在 IDA 树脂上的吸附效果更佳。此外, 金属离子的水合效应和配位数也对吸附过程产生重要影响。Zu 等^[54]对聚苯乙烯(PS)进行氯乙酰化并引入亚氨基二乙酸

(IDA), 合成了一种新型 IDA 型螯合树脂(PS-IDA)(图13b), 并探究了该类树脂对 Sr^{2+} 的吸附性能。结果表明 PS-IDA 在 pH=10 时对非放射性的 Sr^{2+} 和 ^{90}Sr 去除率分别为 98.0% 和 99.6%。在模拟地下水中, PS-IDA 对痕量 ^{90}Sr 具有良好的去除效果 ($^{90}\text{Sr}:\text{Na}^+:\text{K}^+:\text{Cs}^+:\text{Mg}^{2+}$ (摩尔比))= $1:6.6 \times 10^{15}:3.8 \times 10^{14}:2.5 \times 10^{14}:1.5 \times 10^{13}$ 。

薛乐乐等^[55]使用对氨基水杨酸(PASA)对 CPS 微球修饰, 制备了氨基水杨酸-交联聚苯乙烯(ASA-CPS)螯合树脂(图14), 然后用甲醇对 ASA-CPS 微球进行酯化, 再对酯化产物进行胺化, 制得了羟肟酸-交联聚苯乙烯(AHA-CPS)螯合树脂。考察了主要反应条件对取代反应的影响, 初步试验了 ASA-CPS 和 AHA-CPS 对离子的螯合性能。结果表明, ASA-CPS 对 Fe^{3+} 具有一定的螯合能力, 吸附容量达 4.21 mmol/g; AHA-CPS 与 ASA-CPS 相比, 具有更好的螯合能力, 对 Fe^{3+} 吸附容量达 15.44 mmol/g。

Santander 等^[56]合成了聚[(2-甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵[P(MOTA)]基螯合树脂。该树脂对 Cr^{6+} 的吸附能力非常高, 且吸附速度很快, 符合伪二级动力学模型。吸附实验结果表明, 该树脂对 Cr^{6+} 吸附容量为 24.3 mg/mL。使用 1.0 mol/L NaOH 和 1.0 mol/L NaCl 的混合物从树脂中洗脱 Cr^{6+} , 洗脱效率接近 100%。

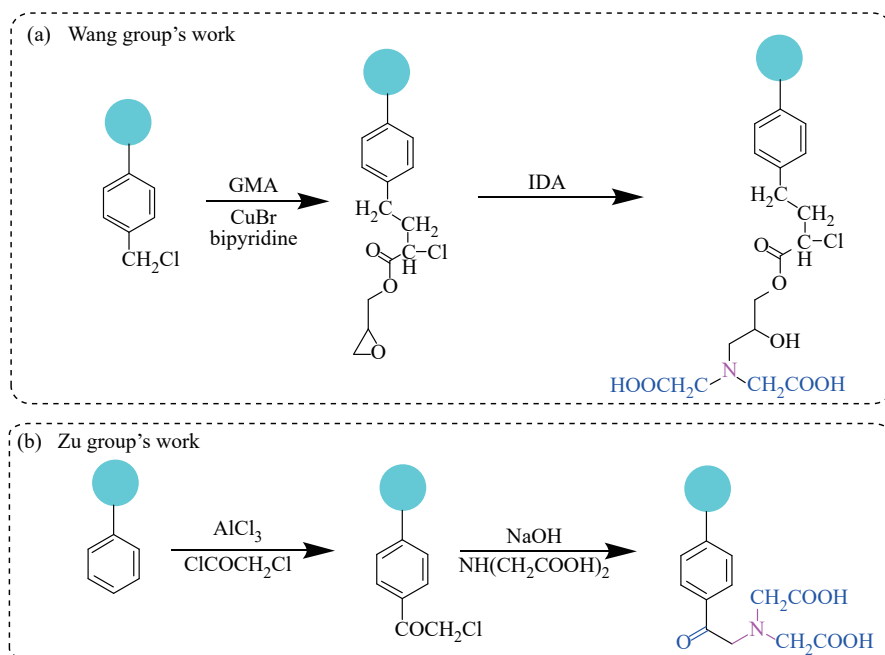


图 13 IDA 型螯合树脂的合成路径^[53,54]

Figure 13 The synthetic pathway of IDA chelating resin^[53,54]

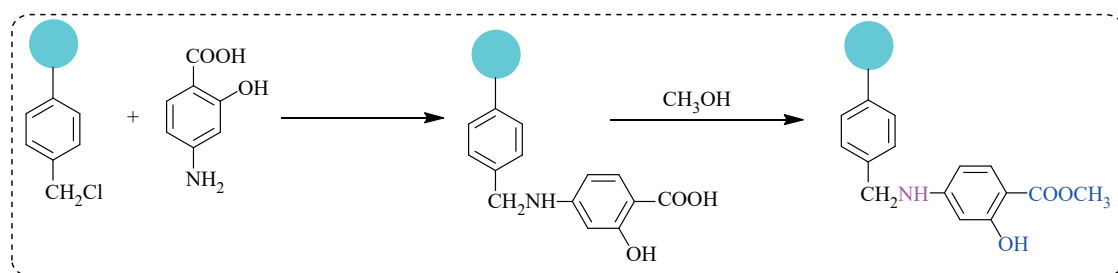


图 14 氨基水杨酸-交联聚苯乙烯螯合树脂的制备^[55]

Figure 14 Preparation of amino salicylic acid crosslinked polystyrene chelating resin^[55]

偕胺肟化合物能有效地与多种重金属离子形成稳定的配合物,从而在工业废水处理和资源回收方面显示出其独特的应用价值。例如,它们在铜、铁等金属的提取过程中,能显著提高萃取效率和选择性。目前已有很多文献报道偕胺肟化合物在这方面的应用,尤其是在海水中提取铀的应用更为广泛。Shaaban等^[57]采用乙二胺和氯乙酸钠对聚(丙烯酸胺-*co-N,N'*-亚甲基双丙烯酸胺)进行后续处理,制备了具有亚氨基二乙酸官能的螯合树脂。所制备的螯合树脂对 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Cd^{2+} 离子表现出优异的吸附性能,其吸附容量分别为1.7、1.5、1.6和1.77 mmol/g。随后他们^[58]又以聚(丙烯酸胺-*co-N,N'*-亚甲基双丙烯酸胺)(CPM)负载丙烯酸基团(CPM-EA-AN),在碱性条件下与羟胺功能化,合成了一种偕胺肟螯合树脂(PAO-AM)。通过批量实验,研究溶液pH、金属离子浓度、接触时间和吸附温度对金属离子吸附的影响。结果发现PAO-AM对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Pb^{2+} 具有强吸附力,最大吸附容量分别为2.3、1.94和1.14 mmol/g。郎哲思等^[59]以丙烯腈(AN)-二乙烯基苯(DVB)-甲基丙烯酸(MA)为骨架,制备了含有偕胺肟基团的大孔螯合树脂。考察了溶液pH、吸附时间、铀初始质量浓度对丙烯酸骨架螯合树脂吸附容量的影响。结果表明:以甲苯为致孔剂,在交联度为10%,甲基丙烯酸用量为10%条件下,合成树脂的阴离子交换容量为4.3 mmol/g(干树脂);在25℃下,pH=5,吸附时间为2 h,溶液中碳酸钠质量浓度为50 g/L,铀质量浓度为300 g/L条件下,该树脂吸附接近饱和,吸附容量为20.0 mg/g(干树脂)。大孔聚氯乙烯(PVC)树脂由于其结构稳定、机械强度高、化学惰性强,已成为制备螯合树脂的重要基础材料之一。作为常见的母体材料,PVC通过适当的化学改性,能够引入多种功能基团,如氨基、羟肟酸基、

膦酸基等,从而赋予其优异的螯合能力。常希俊等^[60]以PVC为原料合成了丙烯酰胺肟型螯合树脂。该类丙烯酰胺肟型螯合树脂对 Au^{3+} 、 Ag^{+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等金属离子具有高度选择性,可以用于4种离子的定量富集。并且该类树脂对富集之后的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 有较好的解吸附能力,可用于 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的分离。陈广源等^[61]以氯球为基体,加入2-氨基-5-氰基吡啶反应得到树脂(APN),然后在碱性条件下,APN与盐酸羟胺发生胺肟化反应,制备得到偕胺肟吡啶螯合树脂(APO)(图15a),探究了不同酸度、盐度条件下制备的APO树脂对溶液中 Cu^{2+} 的吸附性能。实验结果表明,当溶液pH为5和2时,Langmuir模型模拟得到的最大吸附量分别为1.21、0.33 mmol/g。随着酸度的升高,吸附量略有降低;随着盐度的增加,吸附量会逐渐增大。Wang等^[62]以氯甲基化聚(苯乙烯-二乙烯基苯)(CMPS)珠粒为原料,经双氰胺(DCDA)修饰,合成了一种含 α 胺肟-胍官能团螯合的PSGA树脂(图15b)。所得的PSGA树脂对 Ag^{+} 的吸附在很宽的pH范围内几乎达到100%。另外,在 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Ni^{2+} 共存的情况下,PSGA树脂可以选择性地分离 Ag^{+} 。Chen等^[63]通过两步法制备了胺肟官能化螯合树脂(图15c),并评估了该类树脂对重金属离子的吸附性能。实验结果表明该类螯合树脂对 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的最大吸附容量分别为3.48、2.54、1.33和0.89 mmol/g。此外,PAO-g-PS对重金属离子的具有选择性吸附,几乎不受 Na^{+} 、 K^{+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等常见共存离子的影响,吸附-解吸循环表明该树脂具有良好的可重复使用性和稳定性。

Wang等^[64]使用 SnCl_4 作为催化剂,通过氯甲基化的CPS与水杨基异羟肟酸(SHA)发生Friedel-Crafts烷基化反应,从而将水杨酰羟肟酸(SHA)接枝到聚苯乙烯球(CPSs)上,制备了一类

新型螯合树脂(SHA-CPSs) (图16a)。并进一步探究其吸附性能, 实验结果表明, SHA-CPSs在318 K时对 Cu^{2+} 的饱和吸附量可能高达34.2 mg/g。

SHA-CPSs对重金属离子的螯合能力取决于pH和温度。SHA-CPSs还表现出选择性的金属配位, 其螯合能力按 $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ 的顺序降

Amine oxime chelating resin

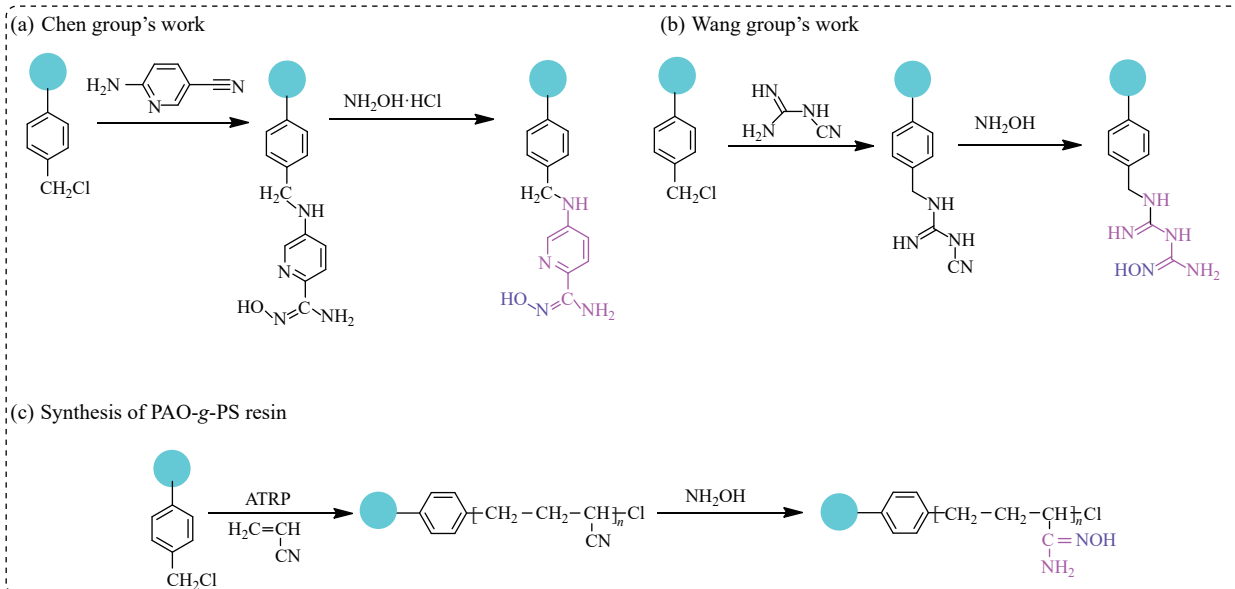


图 15 胺肟型螯合树脂的合成示意图^[61-63]

Figure 15 Schematic diagram of synthesis of amine oxime chelating resin^[61-63]

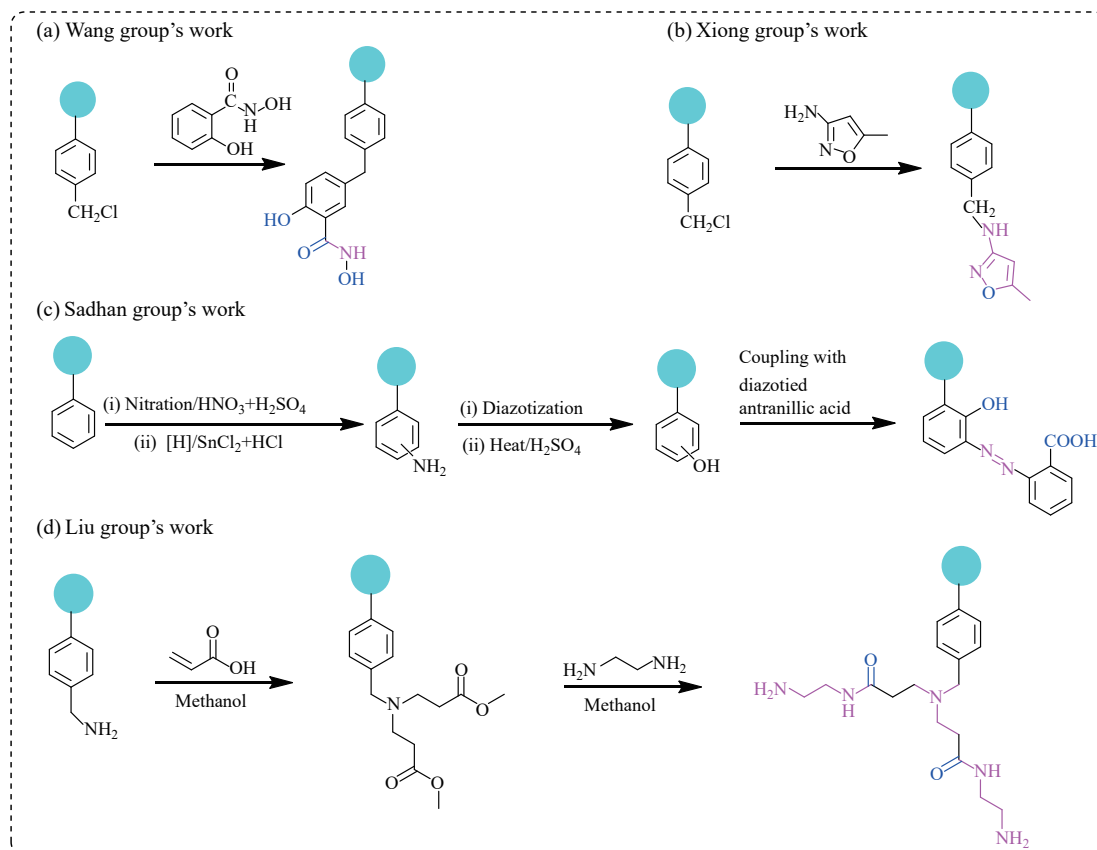


图 16 SHA-CPSs、AMI、重氮聚苯乙烯和 PAMAM 树脂的合成^[64-67]

Figure 16 Synthesis of SHA-CPSs, AMI, Diazo polystyrene and PAMAM resin^[64-67]

低。Xiong等^[65]以氯甲基化聚苯乙烯为原料合成了一种3-氨基-5-甲基异噻唑(AMI)螯合树脂(图16b),在最佳条件下制备的AMI官能团容量和官能团转化率分别为2.39 mmol/g和52.0%。根据Langmuir模型计算,在298 K时AMI对 Hg^{2+} 的最大吸附容量为335.6 mg/g。解吸研究表明,使用2.0 mol/L HNO_3 溶液可以有效洗脱 Hg^{2+} ,而不会降低AMI树脂的吸附能力。该树脂可用于从受污染的天然水中分离和富集 Hg^{2+} 。Chattopadhyay等^[66]合成了一种由聚苯乙烯二乙烯基苯共聚物合成的一种稳定螯合树脂(图16c),聚苯乙烯首先用酚基官能团化,然后通过 $\text{N}=\text{N}$ 键与重氮化的邻氨基苯甲酸偶联。研究了螯合树脂对 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 的吸附能力,树脂对100 mL溶液中存在的10 mg的 Cr^{3+} 和10 mg的 Cr^{6+} 进行5次重复测定,回收率为(96.9±2.9)%。Liu等^[67]通过低代的聚氨基胺(PAMAM)和氯乙酸功能化市售的氨化聚苯乙烯基质制备了新型螯合树脂(PS-PAMAM-IDA)。使用不同代的PAMAM获得不同的螯合树脂(图16d)。采用分批法研究了溶液的pH值、动力学研究、树脂负载量、基体效应等对金属离子吸附的影响。结果表明,PS-1.0G PAMAM-IDA树脂是最优异的吸附剂,对 Ni^{2+} 的最大吸附容量为(24.09±1.79) mg/g。

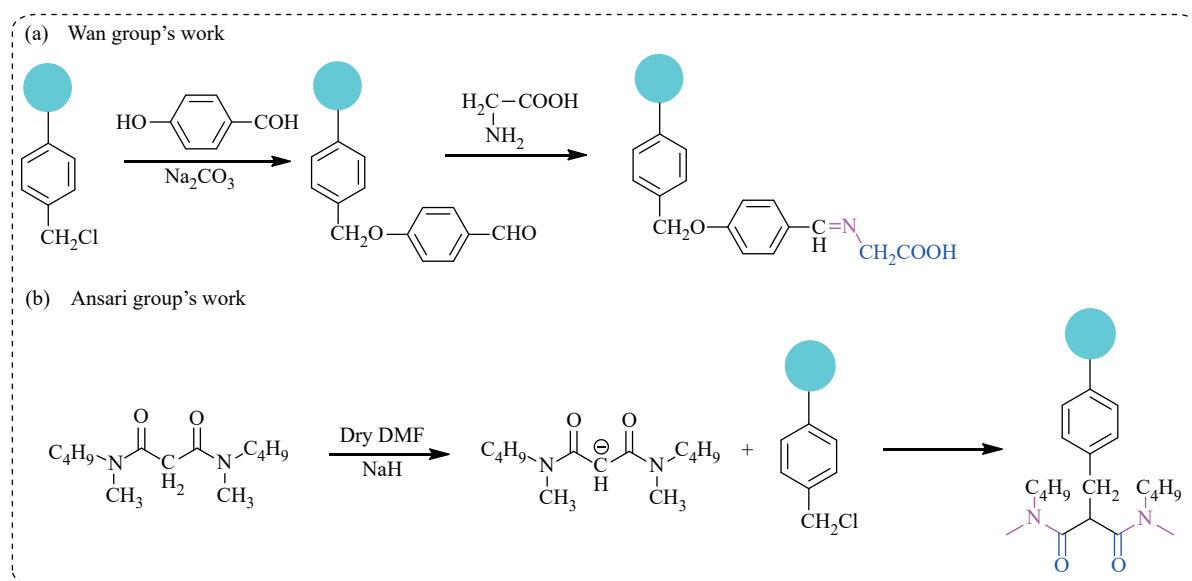
Arasaretnam等^[68]以二甲基甲酰胺为原料,将邻氨基苯甲酸与邻苯二酚、水杨酸与邻苯二酚缩合,合成了2种甲醛基三元树脂,即邻氨基苯甲酸-邻苯二酚-甲醛(ACF)和水杨酸-邻苯二酚-甲醛(SCF)。此外,作者还探究了该类树脂与 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 金属离子的交换性能。结果表明,所合成树脂的交换能力取决于接触时间和pH值。2种树脂的螯合性能都依赖于pH值,随着pH值从1增加到5,金属离子的交换能力增加,ACF的离子交换容量增加率大于SCF。王农等^[69]以丙烯酸(AA)为单体,EDTA二钠为改性添加剂,过硫酸铵(APS)/亚硫酸钠为氧化还原型引发剂, N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(NMBA)为交联剂,采用水溶液聚合法合成EDTA改性高吸水树脂。发现使用改性添加剂乙二胺四乙酸二钠盐能够使改性树脂吸附 Cu^{2+} 的性能明显增强。在最佳工艺条件下,制备的EDTA改性高吸水树脂在0.1 mol/L的硫酸铜溶液中对 Cu^{2+} 吸附量高达225.18 mg/g。王玮等^[70]用一步共缩聚法

合成了以环氧聚合物为基质的苯并咪唑、吡啶单配螯合树脂,用核磁共振碳谱 ^{13}C -NMR和红外光谱(IR)测定了单配基螯合树脂的结构,并研究了其配位机制。在 $\text{pH}=1.0\sim 6.0$ 的缓冲溶液中用原子吸收法测定该类螯合树脂对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Co^{2+} 氯化物的配合容量,螯合树脂的配体含量达到2.47~3.10 mmol/g。氨甲基吡啶螯合树脂(MAMPE)在pH值为5.0时对 Cu^{2+} 有很好的选择性,最高配合容量为1.67 mmol/g,半程配合时间 $t_{1/2}=7$ min。苯并咪唑螯合树脂(AMBME)在 $\text{pH}=2.0$ 介质中选择性配合 Cd^{2+} ,配合容量为0.75 mmol/g,并具有反向pH依从特性。

万敏等^[71]研究了在缚酸剂 Na_2CO_3 存在条件下,通过溶胀CPS微球表面的氯甲基与对羟基苯甲醛(HBA)发生亲核取代反应,制得了醛基(AL)化改性的交联聚苯乙烯(ALCPS)微球(图17a),利用所制得的ALCPS微球与甘氨酸(GL)发生缩合反应,制备了同时含有席夫碱配基与羧基的席夫碱型螯合树脂AGCPS微球,并对所制备的席夫碱型螯合树脂的螯合吸附性能进行了初步检验。结果表明,ALCPS微球对铜离子基本不吸附,而AGCPS微球对铜离子显示出良好的吸附性能,浓度为0.002~0.016 mol/L范围内的硫酸铜液中,其吸附容量为0.5 mmol/g。Ansari等^[72]利用CPS和 N,N' -二甲基- N,N' -二丁基丙二酰胺反应合成了一类二酰胺类螯合树脂(图17b),相较于三价金属离子,该树脂对六价和四价的铜系元素金属离子具有良好的选择吸附性能,如 U^{6+} 、 Th^{4+} 和 Pu^{4+} 。批量固相萃取实验研究表明,该类树脂对 U^{6+} 和 Th^{4+} 最大吸附容量分别为(18.78±1.53)和(15.74±1.59) mg/g。通过连续几个周期的铀吸附测量,对接枝树脂的实用性进行了评估。结果表明树脂对铀离子的吸附效率在连续使用30天后也保持不变,该树脂有望用于废水中U的预浓缩。

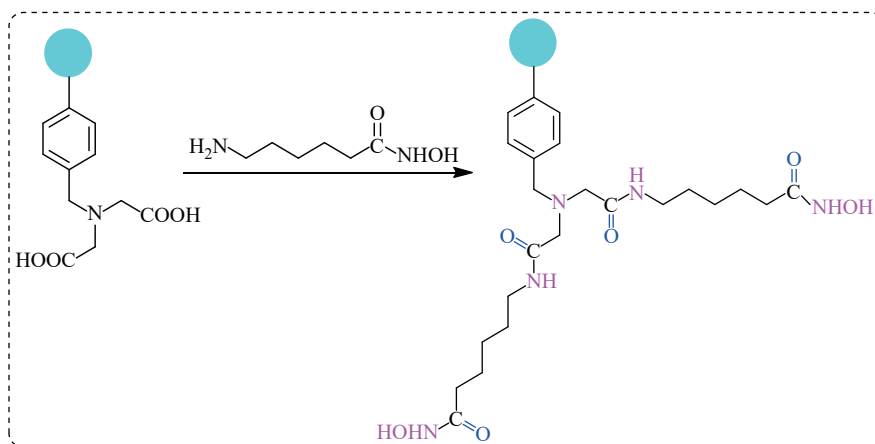
陆妙龙等^[73]通过直接胺化-氯乙酸化合成了低成本及性能优异的亚胺二乙酸基型螯合离子交换树脂。该类螯合树脂对二价金属离子具有良好的选择性及螯合吸附性能,即使体系中存在大量一价金属离子,也可以很好地选择性螯合吸附二价金属离子,在富集、分离和回收二价金属离子方面具有广泛的应用。

Shah等^[74]以4,4'-蔡二氧基双苯甲醛和乙二胺为原料,间甲酚为溶剂,合成了一种新的席

图 17 ALCPS 微球和丙二酰胺螯合的合成^[71,72]Figure 17 Synthesis of ALCPS microspheres and malonamide-containing chelating resins^[71,72]

夫碱聚合物[聚4,4'-萘二氧基双苯甲醛乙二醇胺](PNBOBen), 该树脂在酸性介质中表现出低溶胀比。此外, 他们还对吸附介质(pH值)、振荡速率和平衡时间进行了优化, 探究了PNBOBen对 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 吸附行为。实验结果表明PNBOBen对 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附符合Langmuir、Freundlich和Dubinin-Radushkevich (D-R)等温式, 且PNBOBen对 Cu^{2+} 的吸附选择性高于 Ni^{2+} 。钱超义等^[75]以环氧环己烷作为改性单体, 通过环氧氯丙烷和环氧环己烷阳离子开环聚合得到共聚醚主链, 然后以联苯为介晶基元、亚氨基二乙酸为末端螯合基团合成了液晶聚醚螯合树脂。在pH为6、 Cu^{2+} 浓度为0.15 mol/L、吸附时间为240 min时, 该树脂

对 Cu^{2+} 最大静态吸附量可达27.4 mmol/g。此外, 这种树脂的侧链聚醚液晶螯合树脂具有较好的洗脱再生性能, 在有色金属冶炼工业中去除或回收 Cu^{2+} 方面具有较好的应用前景。Zhu等^[76]通过将6-氨基-N-羟基己酰胺(6-AHHA)接枝到其官能团上, 合成了一种螯合树脂D851-6-AHA (图18)。通过扫描电子显微镜-能量散射光谱仪(SEM-EDS)、X射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FIR)、X射线光电子能谱(XPS)分析揭示了D851-6-AHA树脂中存在多种活性官能团, Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 的吸附含量分别为91.50和611.92 mg/g。Fadel等^[77]制备了亚氨基二乙酸螯合树脂(IDAR), 用于去除水介质中的重金属离子。所制备的树脂对 Cu^{2+} 、

图 18 D851-6-AHHA 树脂的合成路径^[76]Figure 18 The synthetic pathway of D851-6-AHHA resin^[76]

Ni^{2+} 、 Hg^{2+} 和 Co^{2+} 表现出很强的吸附行为。采用间歇法研究了溶液 pH 值、金属离子浓度、吸附时间、吸附温度等因素对吸附性能的影响。结果表明,该树脂对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Hg^{2+} 和 Co^{2+} 的最大吸附容量分别为 1.79、1.72、0.96 和 1.26 mmol/g 树脂,实验数据采用 Langmuir 等温线模型和 Freundlich 等温线模型进行分析,平衡吸附实验表明,吸附过程符合 Langmuir 吸附模型,并对吸附过程的动力学和热力学参数进行了估算,这些参数表明,吸附过程是自发的,符合准二级动力学。此外,还利用柱技术研究了 IDAR 螯合树脂对金属离子的去除能力。用 0.2 mol/L HNO_3 溶液成功地洗脱了负载 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Hg^{2+} 的螯合树脂,树脂可重复使用 5 次,吸附容量损失较小,在这些条件下, Co^{2+} 被部分洗脱,并渗透到柱的整个长度。

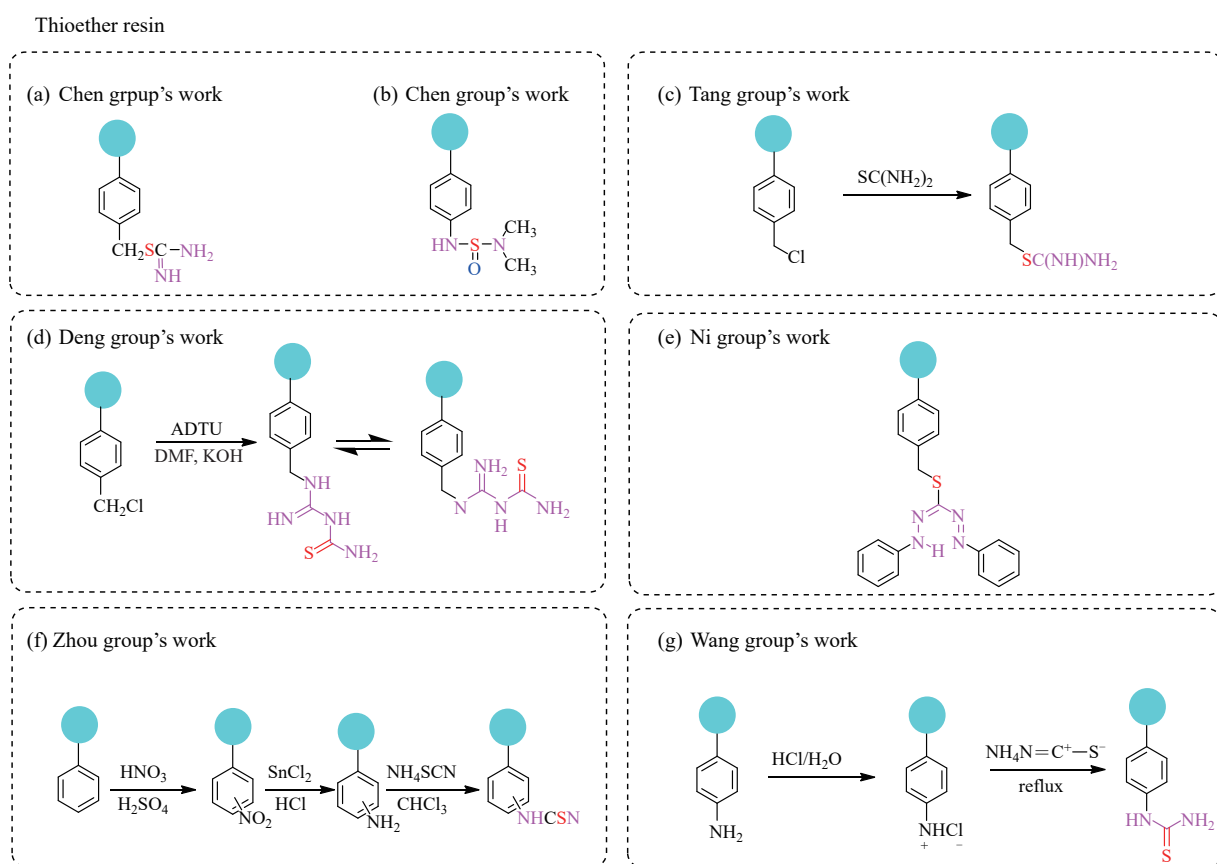
氮和氧的电负性较高,能够有效地吸引金属离子的正电荷,增加配位作用的稳定性。二价金属离子通常具有较强的配位能力,可以与多个配位原子形成稳定的几何结构,如八面体或四面体,使它们更容易与含有 N 和 O 的螯合树脂形成稳定的配位复合物。许多螯合树脂具有多个配位位点(如多个 N 或 O 原子),能够与金属离子形成多配位的螯合物,这种多配位效应通常会显著增强金属离子的结合能力。N 和 O 原子还可以通过氢键或静电作用,进一步增强与金属离子的相互作用,从而提高配位能力,使 N 与 O 原子对二价金属离子(Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 等)有更强的吸附能力。但过强的吸附能力也会导致树脂在解吸附时更难以将这些金属离子洗脱出来,影响后续树脂的正常使用以及金属的回收利用。

2.2 N—S 型螯合树脂

N—S 型螯合树脂,特别是含有硫脲结构的螯合树脂,因其独特的分子结构在贵金属离子的选择性吸附方面表现出优异性能。硫脲基团中的氮原子和硫原子同时作为配位中心,与金属离子形成稳定的螯合物。这种结构赋予了 N—S 型螯合树脂在贵金属离子的分离、富集和回收中强的选择性和高效的吸附能力。硫脲螯合树脂的吸附性能依赖于氮、硫原子与贵金属离子的协同作用。氮原子通常与硬酸性金属离子结合,而硫原子则偏向于与软酸型金属离子(如金、银、钯、铂等)螯合,从而使硫脲树脂对这些贵金属离子具有极高的选择性。研究表明,这类树脂在低浓度的金属

溶液中依然能表现出高效的吸附性能,因此在从工业废水中回收贵金属离子、矿石浸出液处理以及电镀废液净化等方面具有重要的应用价值。此外,硫脲螯合树脂不仅具备良好的吸附容量,还能通过简单的洗脱方法实现再生,从而有效降低了操作成本,增强了工业应用的经济性。随着材料科学的发展,N—S 型螯合树脂的结构设计也逐渐向高效化、智能化方向发展,通过调整硫脲基团的排列和优化配位原子的电子结构,进一步提高了树脂对贵金属的选择性和吸附速率,为贵金属的高效分离与回收提供了新的解决方案。

陈义镛等^[78]将 CPS 和硫脲反应合成了硫脲类螯合树脂(图 19a),该硫脲螯合树脂可以从电镀废水中选择性吸附 Au^{3+} ,最佳条件下的吸附容量高达 920 mg/g,对 Au^{3+} 离子的回收率 $\geq 95.7\%$,纯度为 99.98%。随后,陈志勇等^[79]以交联聚苯乙烯为母体,与二硫化碳(CS_2)、二甲胺($(\text{CH}_3)_2\text{NH}$)相联接枝合成了含硫脲基的螯合树脂(图 19b),该树脂对 Au^{3+} 、 Pd^{2+} 的饱和吸附容量分别达到 1.0 和 8.2 mmol/g。Deng 等^[80]通过氯乙基交联聚苯乙烯与脒基硫脲(ADTU)制备了一种带有基硫脲(ADTU)的螯合树脂(图 19c)。由 Langmuir 模型估算出该树脂在 313 K 时对 Hg^{2+} 的饱和吸附容量高达 1215 mg/g。解吸过程表明,在 1 mol/L HCl +8% 硫脲的洗脱条件下,汞的回收率可达到 99.2%。Tang 等^[81]通过氯甲基化聚乙酸乙烯酯接枝聚苯乙烯-二乙烯基苯(PVA-g-PS-DVB)与硫脲反应,制备了含有异硫脲基团的螯合树脂(图 19d)。该硫脲螯合树脂在静态吸附过程中,当 pH 值为 1.5 时,对 Au^{3+} 的最大吸附量为 1000 mg/g。此外,该树脂还可以将吸附的 Au^{3+} 还原为金单质,在 pH 值为 2.0 时,最大还原率为 90%。此外,该类硫脲螯合树脂对 Au^{3+} 的吸附量随溶液温度的升高而增加,随着溶液离子强度的增加而降低。Shah 等^[82]以 CPS 为母体合成了双硫脲螯合树脂,该树脂对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 有良好的吸附选择性,实现了在二元和三元混合物中实现对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的分离,且没有任何交叉污染。倪才华等^[83]以硫脲和甲醛为原料一步法聚合得到一种硫脲螯合树脂(图 19e)。研究发现,该树脂中甲醛和硫脲是以交替共聚的方式存在,对 Ag^+ 和 Au^{3+} 有较高的吸附容量和良好的螯合吸附选择性,有望用于稀溶液中浓缩和回收 Ag^+ 、 Au^{3+} 。

图 19 硫脲型树脂的结构及合成示意图^[78-81,83,84,86]Figure 19 Structure and synthesis diagram of thiourea resins^[78-81,83,84,86]

周小华等^[84]从PS经多步反应合成了硫脲螯合树脂(图19f),该螯合树脂在 Pd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 等混合离子溶液中,对 Pd^{2+} 有较高的吸附容量和良好的螯合吸附选择性,对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 仅有少量吸附甚至不吸附。在一定条件下,能定量的洗脱树脂中的 Pd^{2+} 。王铭剑等^[85]基于胺基聚苯乙烯(APS)制备了一种胺基和芳环协同的硫代酰胺螯合树脂(ATMCR),并将其应用于电镀废水中银回收。当pH值为1~2时,ATMCR的吸附容量达177.6 mg/g。此外,ATMCR对工业处理前后2种含银电镀废水中 Ag^{+} 的回收率分别达98.48%和99.59%。在 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和COD共存时,ATMCR对 Ag^{+} 选择性吸附能力最强,回收率大于98%,具备较好的工业应用前景。Zhang等^[86]通过CPS与N-甲基硫脲(DMTU)的反应,成功地制备了氯甲基化聚苯乙烯-N-甲基硫脲螯合树脂(图19g),DMTUR在包含 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Ni^{2+} 的金属离子混合物中表现出对 Hg^{2+} 的高选择性吸附。

刘春萍等^[87]以线性环氧酚醛树脂与苯基硫脲

为原料,在四丁基溴化铵(TBAB)相转移催化条件下合成了负载苯基硫脲酚醛型螯合树脂。该螯合树脂对 Ag^{+} 有良好的选择性及螯合吸附性能,吸附容量为1.08 mmol/g。将定量吸附 Ag^{+} 后的树脂,用5%硫脲~1 mol/L HNO_3 洗脱再生,但是再生树脂的吸附能力有所下降,树脂重复使用3次后,树脂的吸附容量降低了28.4%。将合成的树脂用于处理含 Ag^{+} 废液,银的回收率可达93.8%。曹小玉等^[88]通过对苯二甲酰基二异硫氰酸酯与DETA的界面缩聚反应,制备了一种含有硫脲基团的螯合树脂。采用静态吸附法研究了该树脂对铜离子的吸附性能,树脂对 Cu^{2+} 吸附在15 h后基本达到平衡,pH值在4~5范围内,吸附量可达1.12 mmol/g。通过分析树脂吸附动力学和吸附等温线,表明对苯二甲酰基硫脲树脂对 Cu^{2+} 的吸附规则遵循Boyd液膜扩散方程和Langmuir等温吸附方程,整个吸附过程为吸热过程。Liu等^[89]比较了2种含有S原子和N原子的硫脲基异构体树脂(D840和TMMR)(图20)以及阴离子交换树脂D301对 Ag^{+} 的吸附能力,进一步探究了外部因素对吸附的影响,揭

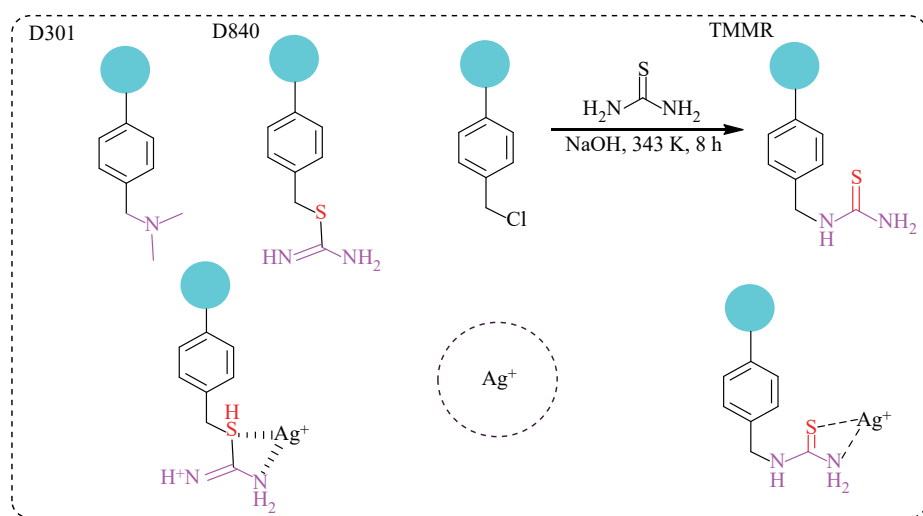


图 20 D301、D840、TMMR 树脂结构及对银离子吸附示意图^[89]

Figure 20 D301, D840, TMMR resin structure and schematic diagram of silver ion adsorption^[89]

示了吸附机理。采用 FTIR、高分辨率的扫描电子显微镜 (FESEM)、BET 比表面积测试法和 XPS 等手段对吸附前后的树脂进行分析, 并进行了热力学、动力学模型拟合和密度泛函理论计算, 发现酸性条件 ($\text{pH} = 2.0 \sim 5.0$)、吸附剂量 1.5 g/L 和反应时间 ($10 \sim 12 \text{ h}$) 有利于 Ag^+ 的吸附, 最大吸附量可达 602.1 mg/g 。作者还推测了酸性条件下 Ag^+ 吸附的可能机制, D301 对 Ag^+ 的吸附主要表现为质子化叔胺基 N 和 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^2]$ 之间的相互吸引, D840 通过双重效应吸附银离子, 双键 N 被质子化, S 和单键 N 很容易通过静电吸引与 Ag^+ 螯合形成稳定的结构。TMMR 与 D840 相似, 吸附结合了 S 和 N 的同时螯合以及与苯苄基连接的另一个 N 的更强质子化。

李曦等^[90]使用环硫氯丙烷和氨水反应, 采用乳液异相反应法合成了巯基螯合树脂。在与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 等过渡金属离子共存体系中, 该类螯合树脂对贵金属离子具有良好的选择性及螯合吸附能力。例如, 在 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 中性混合离子溶液中, 该树脂对 Ag^+ 的吸附容量为 4.23 mmol/g , 而对其他离子几乎没有吸附, 体现出其良好的选择性。因此, 该类树脂分离回收贵金属离子方面具有潜在的应用价值。Wang 等^[91]制备了三巯基三嗪官能化的聚苯乙烯螯合树脂, 并将其用于从水溶液中吸附 Ag^+ , 系统地研究了初始 Ag^+ 浓度、接触时间、溶液 pH 值和共存离子对 Ag^+ 吸附容量的影响。室温下, Ag^+ 的最大吸附容量高达 187.1 mg/g (图 21)。

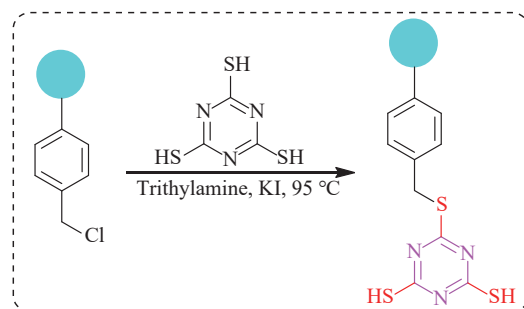
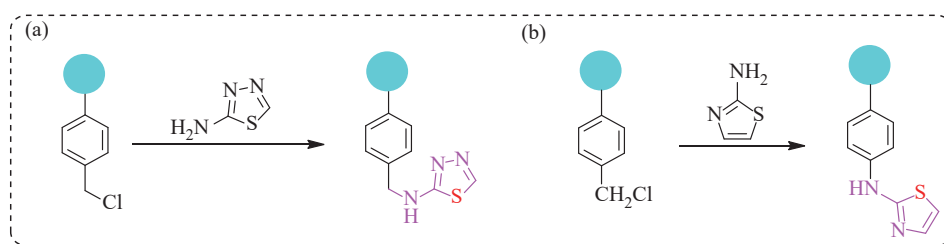


图 21 三巯基三嗪官能团树脂的合成^[91]

Figure 21 Synthesis of trimercaptotriazine functional group resin^[91]

Guo 等^[92]通过聚氯乙烯负载的二乙基三胺 (PVC-DETA) 和 CS_2 /氨基硫脲之间的反应合成了基于聚氯乙烯 (TPV) 的氨基硫脲树脂。随后对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ag^+ 、 Au^{3+} 的单离子溶液以及含有 Ag^+ 或 Au^{3+} 的二元离子溶液的吸附特性进行了研究。实验结果表明 TPV 对 Ag^+ 和 Au^{3+} 显示出高吸附选择性。吸附平衡数据与 Langmuir 等温线模型密切相关, Au^{3+} 的最大吸附容量为 0.73 mmol/g , Ag^+ 的最大吸附容量为 1.69 mmol/g 。

Xiong 等^[93]以 CPS 与 2-氨基-1,3,4-噻二唑为原料, 合成了噻二唑型螯合树脂 (PS-ATD) (图 22a), 最佳条件下制备的 PS-ATD 树脂官能团容量为 3.65 mmol/g , 官能团转化率百分比为 88.6%。通过批次色谱柱实验研究了树脂对 Pt^{4+} 的吸附性能。结果表明, 该树脂对 Pt^{4+} 的吸附能力优于其他金属离子, 最大饱和吸附容量为 222.2 mg/g 。此外, 树脂可以通过使用 $1 \text{ wt}\%$ 硫脲和 0.1 mol/L HCl 的

图 22 噻唑型螯合树脂的合成示意图^[92,93]Figure 22 Synthesis of polystyrene-2-aminothiazole (PS-AT)^[92,93]

混合物解吸 Pt^{4+} 离子再生, 为从水溶液中高效回收 Pt^{4+} 提供潜在的应用。随后, 该课题组^[94] 又将 2-氨基噻唑接枝到 CPS 中, 通过一步反应合成了一种新的螯合树脂聚苯乙烯-2-氨基噻唑(PS-AT)(图22b), 通过元素分析和红外光谱对其结构进行了表征。结果表明, 在 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Co^{2+} 存在下, 该树脂对 Au^{3+} 具有出色的选择性, 在 308 K 下获得的最大吸附容量为 733.8 mg/g。

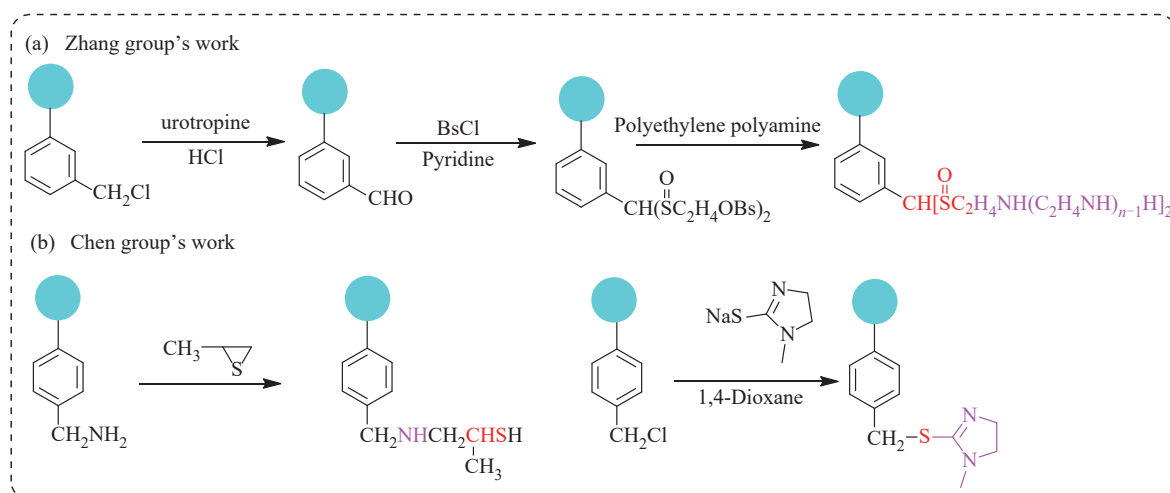
张雪等^[95] 以交联聚苯乙烯-二乙烯苯微球为基体, 制备了多乙烯多胺螯合树脂(图23a), 其中多乙烯多胺分别为乙二胺、二乙烯三胺和三乙烯四胺。研究了在 pH 值为 5 的乙酸铵-醋酸缓冲溶液体系下, 几种树脂对 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 等金属离子的静态饱和吸附量。结果发现, 该类树脂对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 4 种金属离子不吸附, 对其他 5 种金属离子的静态饱和吸附量顺序为 $\text{Ag}^+ > \text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ 。陈义镛等^[96] 以胺甲基化聚苯乙烯和二甲基环硫乙烷合成了具有硫醚结构的螯合树脂(图23b), 该树脂在 0.1~0.2 mol/L HCl 的酸度范围

内可以选择性地吸附 Au^{3+} , 对 Au^{3+} 的饱和吸附容量为 239.5 mg/g。该课题组^[97] 使用 CPS 和含硫氮杂环反应合成了对贵金属离子具有良好选择性的螯合树脂, 对 Au^{3+} 、 Pt^{4+} 、 Pd^{2+} 的吸附容量分别高达 4.3、2.1、2.3 mmol/g, 可以定量从高浓度的 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 溶液中选择性螯合吸附出 Au^{3+} 。

N-S 型螯合树脂由于其氮和硫基团的共同作用, 能够与特定金属离子(如铅、镉、铜等)形成稳定的配位复合物。由于含有双功能基团, N-S 型螯合树脂可以在较广的 pH 范围内与金属离子结合, 提高了其对金属离子的吸附容量。此外, 该树脂具有高选择性、良好的稳定性和再生性以及适应复杂环境的能力, 这些特性使其在环境保护、资源回收等领域具有大的应用潜力和良好的经济效益。

2.3 N-S-O 型螯合树脂

N-S-O 型螯合树脂是一类同时包含氮(N)、硫(S)和氧(O)3 种配位原子的多功能螯合材料, 因其多配位中心的协同作用, 展现出卓越的重金属和贵金属离子吸附性能。N-S-O 型树脂的独特优势在于其配位原子之间的协同作用: 氮原子与

图 23 多胺、硫醚和含硫氮杂环螯合树脂的合成^[95,96]Figure 23 Synthesis of novel chelating resins with polyamines, sulfide and sulfur-containing nitrogen heterocyclic^[95,96]

硬酸型金属离子配位,硫原子与软酸型金属离子螯合,而氧原子则通过其孤对电子与金属离子形成强力配位键,这种多功能配位使得树脂能够同时吸附多种金属离子,并且在复杂的金属混合体系中表现出更高的选择性。此外, N—S—O 型螯合树脂的另一个显著优势在于其在极端条件下的稳定性。例如,这类树脂在酸性或碱性环境中仍能保持较高的螯合效率,并且能够在多次吸附-解吸循环中保持结构的完整性和性能的稳定性。因此, N—S—O 型树脂的应用不仅限于常规的重金属去除,还适用于高附加值金属的富集和分离。Ni 等^[98]以硫脲和甲醛为原料,通过简单的一步反应合成了一种螯合树脂,并研究了该类树脂对 Ag^+ 、 Au^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{4+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 等金属离子的吸附容量、吸附速率以及选择性。实验结果表明,该树脂对 Ag^+ 和 Au^{3+} 有较好的选择性,其吸附容量分别为 13.1 和 6.95 mmol/g。在稀溶液中吸附率接近 100%。等温吸附实验结果表明,该吸附为单分子层吸附过程,有望在工业上用于从稀溶液中富集和回收 Ag^+ 和 Au^{3+} 。徐羽梧等^[99]不经预聚合使用环硫(氧)氯丙烷和三(二)乙醇胺的钠盐进行反应制备了交联硫、氮杂冠醚型螯合树脂,该树脂对 Au^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{4+} 吸附容量都较大,螯合吸附的选择性能较差。Sun 等^[100]以聚 2-羟乙基甲基苯乙烯(PSME)和二乙醇胺(EDA)为原料,合

成了一种含 S、N 和 O 原子的螯合树脂(PSME-EDA)(图 24a),当 Hg^{2+} 的初始浓度为 0.02 mol/L 时,该树脂对 Hg^{2+} 的饱和吸附容量为 1.1 mmol/g。尚婷等^[101]以 CPS 为母体合成聚苯乙烯二羧甲基二硫代氨基甲酸螯合树脂(PSDC)(图 24b),并将树脂用于吸附废水中的铅、铜、镍、铬重金属离子,对其吸附性能进行了研究。结果发现目标产物在高温下对铅、铜、镍、铬离子有更好的吸附,树脂吸附离子 30 min 后可达到平衡,对不同金属离子的较佳吸附 pH 值分别为 6、5、5 和 4.5。

Donia 等^[102]制备了含有氨基和巯基的螯合物树脂,研究了所得树脂与水溶液中 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Hg^{2+} 的相互作用。此外,作者进一步探究了该类树脂对金属离子对吸附行为以及选择性。与 Zn^{2+} 或 Cd^{2+} 相比,该树脂对 Hg^{2+} 具有更高的选择性。此外,该类树脂可以使用 HNO_3 或酸化的硫脲再生后重复利用。韩得满等^[103]以 CPS 为基体,1-甲烷磺酰吡啶(MSP)为改性基团制得螯合树脂(PS-MSP)(图 24c)。该类树脂对 Pd^{2+} 具有良好的选择性吸附,最大吸附量为 223.8 mg/g,且能够被含有 3 wt% 硫脲的 1 mol/L 的 HCl 溶液完全解吸,实现有效循环利用,在钯催化剂回收中具有较好的应用前景。张思婷等^[104]以 CPS 为大分子引发剂,甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为单体,2,2'-联吡啶(Bpy)/CuBr 为催化剂,采用表面引发原子

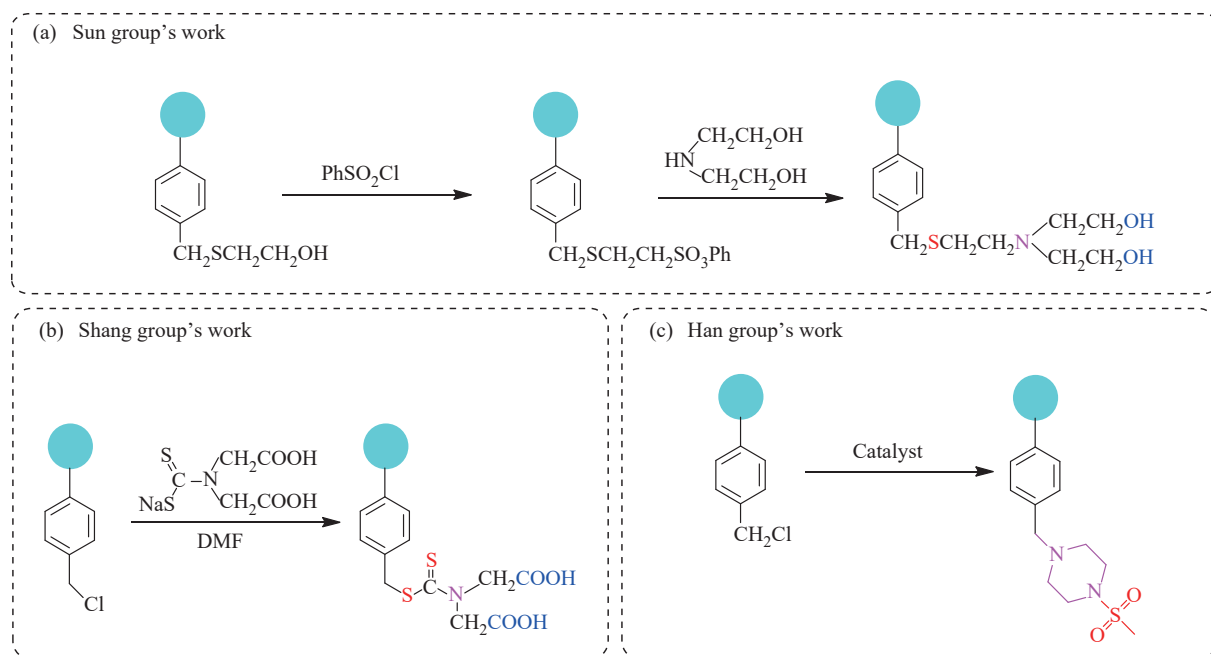


图 24 PSME-EDA、PSDC 和 PS-MSP 螯合树脂的合成^[100,101,103]

Figure 24 Synthesis of NPSME-EDA, PSDC and PS-MSP chelating resins^[100,101,103]

转移自由基聚合(SI-ATRP)技术,使甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)接枝在CMCPS树脂表面,制得环氧聚合物,再将此聚合物与氨基硫脲(TSC)反应,制备出氨基硫脲型聚苯乙烯螯合树脂(图25)。吸

附测试结果表明,树脂对 Ag^+ 的吸附量在 $\text{pH}=3$ 时吸附效果最佳,测得 25°C 下树脂静态饱和吸附容量为 298.17 mg/g ,且树脂对 Ag^+ 的吸附容量随溶液初始浓度增加而增大。

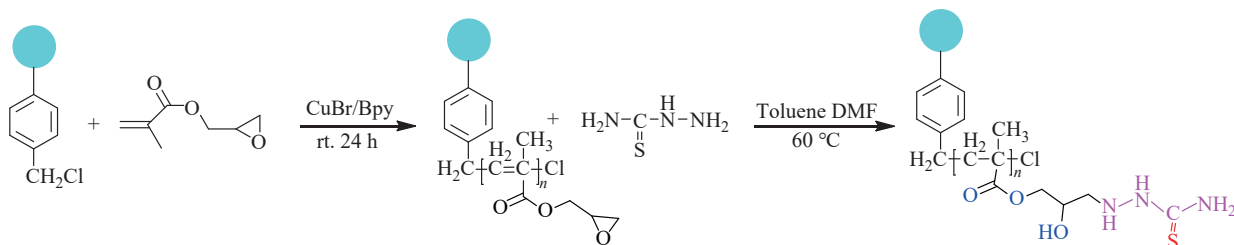


图 25 氨基硫脲型螯合树脂的合成路线^[104]

Figure 25 Synthesis route of amino thiourea chelating resin^[104]

Elsayed等^[105]从水杨酸的硫代氨基脲衍生物中制备了 Cd^{2+} 吸附树脂(Cd-RTCS)。该树脂对 Cd^{2+} 最大吸附容量达到 $(164\pm 1)\text{ mg/g}$ 。

刘春萍等^[106]以聚氯乙烯和三乙烯四胺、二硫化碳、氯乙酸钠为原料,合成了氨基二硫代羧酸功能化聚氯乙烯树脂。该螯合树脂对 Au^{3+} 的最大吸附量为 229.3 mg/g ,吸附后可以用5%硫脲-1 mol/L HCl洗脱金离子, Au^{3+} 的洗脱率最高达87.2%。薛新茹等^[107]以硫脲和甲醛原料制备硫脲-甲醛螯合树脂,将其应用于吸附溶液中的 Au^{3+} 并探究了最佳吸附条件,当吸附时间为3 h、溶液质量浓

度为 1.0 mg/mL 时,该树脂对 Au^{3+} 最大吸附量为 599.52 mg/g ,离子强度改变对硫脲甲醛螯合树脂吸附性无明显影响。此外, Au^{3+} - Ni^{2+} 、 Au^{3+} - Pb^{2+} 、 Au^{3+} - Cd^{2+} 二元混合离子体系实验表明,该树脂对 Au^{3+} 有最好的吸附选择性。Zhou等^[108]以CPS为原料,合成了一种含亚砷和二甘醇的螯合树脂PVESO(图26a),并探究了该树脂对 Hg^{2+} 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附性能。当 pH 值在 $1.0\sim 7.0$ 范围内,该树脂对 Hg^{2+} 和 Ag^+ 具有高选择性,其最大吸附容量分别为 1.56 和 0.75 mmol/g 。Ji等^[109]合成了一种新的螯合树脂,其通过含硫的聚乙二

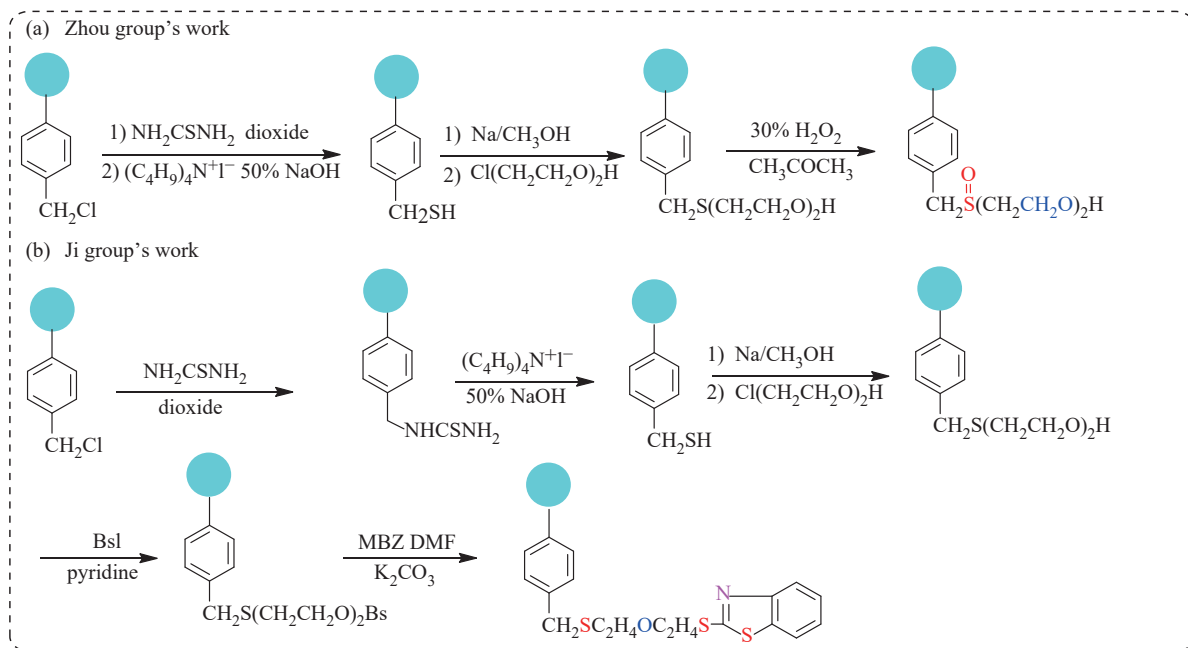


图 26 PVESO 和 MBZ 树脂的合成^[108,109]

Figure 26 Synthesis of PVESO and MBZ resins^[108,109]

醇的亲水性间隔基,将2-巯基苯并噻唑(MBZ)掺入大孔CPS中(图26b)。该类树脂可以有效地从酸性水溶液中去除 Hg^{2+} 和 Ag^+ ,回收率分别为98.6%和97.5%。

高洁等^[110]制备了多胺螯合树脂(DA)(图27),并以 Cu^{2+} 为吸附质研究了该树脂对重金属离子的吸附性能。实验结果表明,该树脂对 Cu^{2+} 的吸附符合二级动力学模型,吸附为熵推动的自发吸热过程。在pH为5时,DA树脂对 Cu^{2+} 的饱和吸附量达到1.36 mmol/g,超过了商用树脂S984,表现出良好的吸附性能。阎虎生等^[111]以甲基丙烯酸缩水甘油酯为功能单体合成含有环氧基的多孔树脂,然后与半胱胺反应,得到含硫、氮和氧原子配位基团的螯合树脂,该类树脂受pH值影响较大,在pH为1或2的介质中,所合成的螯合树脂对 Hg^{2+} 的吸附作用远大于对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附作用,但在pH值为5的介质中其吸附量相近。因此该螯合树脂可用于在酸性介质中对 Hg^{2+} 的高度选择性吸附,并有望用于含汞离子废水处理。

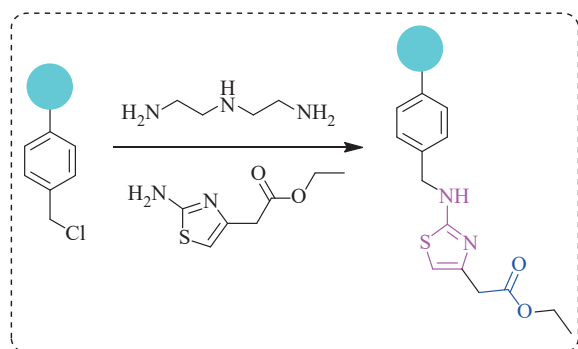


图 27 多胺螯合树脂(DA)的合成^[110]

Figure 27 Synthesis of polyamine chelating resin (DA)^[110]

多原子混合配位型螯合树脂包含多种功能基团(如羧基、酚羟基、胺基、醚基等),这些功能基团可以通过不同的方式与金属离子或其他阳离子形成配位键,从而增强吸附能力,多个功能基团可以同时与同一金属离子形成配位复合物,提高吸附的稳定性和能力。含氧、氮、硫等原子的功能基团通过提供孤对电子与金属离子形成配位键。由于功能基团的多样性,多原子混合配位型螯合树脂可以形成多层次的吸附,允许多个金属离子在同一时间被吸附,从而提升捕获效率,多原子混合配位型螯合树脂的吸附机理是一个复杂的过程,涉及多个功能基团的协同作用、配位、静电相

互作用以及氢键等多种相互作用,这些机制共同决定了其在金属离子去除、环境治理和资源回收等应用中的性能。不同类型的螯合树脂对重金属离子吸附性能总结见表1。

3 影响螯合树脂功能的因素

在螯合树脂中,各功能基对不同金属离子的吸附能力和选择性具有重要影响,可具体划分为以下几种方面:(1)功能基的化学特性:一些功能基可以与金属离子形成配位键,金属离子在水溶液中的存在形式(如:阳离子或络合物)会影响其与功能基的相互作用,其空间结构可能会影响其与金属离子的接触,使某些金属离子更易被吸附;(2)金属离子的化学特性:不同金属离子的大小和电荷状态决定了它们与功能基的配位能力。较小的金属离子(如:锌离子)可能更容易与某些功能基形成强配位,而较大的金属离子(如:钙离子)则可能由于空间限制而难以配位;(3)复杂环境的影响:溶液的pH值会影响功能基的离子化程度,从而影响吸附能力。例如,在酸性条件下,羧基可能更容易被质子化,从而降低其与金属离子的配位能力。高离子强度会屏蔽树脂与金属离子之间的静电相互作用,可能导致吸附能力下降。在复杂的水相环境中,其他离子(如:钠离子、钙离子)可能与金属离子竞争功能基的结合位点,从而影响目标金属的吸附选择性。

而螯合树脂吸附金属离子的机理主要涉及几个关键过程,包括配位作用、离子交换以及物理吸附等。以下是对螯合树脂吸附金属离子的机理的详细描述,以及其性能与结构之间的关系。

3.1 配位作用

螯合树脂中的功能基元(如氨基、羧基、酚羟基等)能够与金属离子形成配位键。金属离子与功能基之间的电子相互作用使得形成稳定的络合物。多齿配位:螯合树脂的设计通常使得功能基能够多齿配位,这样可以提高金属离子的吸附能力和选择性。例如,二齿或多齿的配位可以增强与金属离子的结合力,具体配位结构如图28所示。

3.2 离子交换

在某些情况下,金属离子可能通过离子交换的方式与树脂中的离子(如: Na^+ 、 H^+ 等)发生替换。这种过程通常与金属离子的电荷和大小有关。

表1 不同类型螯合树脂对重金属离子吸附性能总结

Table 1 Adsorption properties of different types of chelating resins for heavy metal ions

螯合树脂	重金属离子	最大吸附容量 (mg/g)	参考文献
N 型	DETA	Ni ²⁺	37.7 [11]
	AP、AC	Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺	70, 40, 88 [15]
	SAPP	U ³⁺ , U ⁴⁺	60 (干) [17]
	CPS-DI	Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Ni ²⁺	162, 277, 55 [29]
	CPS-TA	Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺	319, 198, 263 [30]
O 型	POMen	Pb ²⁺	387 [38]
S, P, As 型	PAMR	La ³⁺	133.32 [47]
O-N 型	AHA-CPS	Fe ³⁺	862 [55]
	AMIR	Hg ²⁺	335.6 [65]
	PAMAM	Ni ²⁺	24.09 [67]
	EDTANa ₂	Cu ²⁺	225.18 [69]
	D851-6-AHA	Cr ³⁺ , Pb ²⁺	91.50, 611.92 [76]
N-S 型	ADTU	Hg ²⁺	1215 [80]
	异硫脲基	Au ³⁺	1000 [81]
	ATMCR	Ag ⁺	177.6 [85]
N-S-O 型	PTF	Ag ⁺ , Au ³⁺	1412, 1369 [98]
	TSC-PGMA	Ag ⁺	298.17 [105]
	硫脲-甲醛基	Au ³⁺	599.52 [107]
	DA	Cu ²⁺	86 [110]

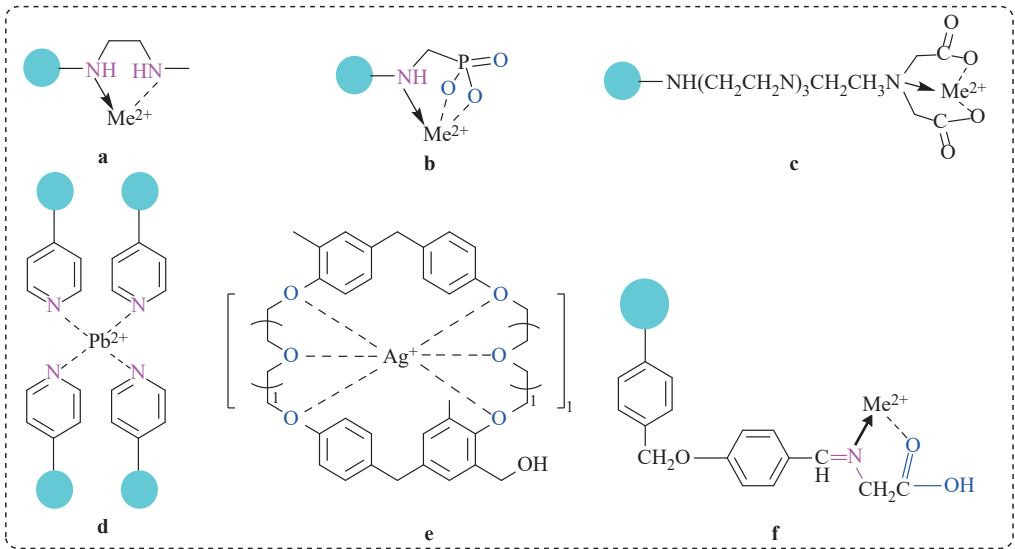


图 28 螯合树脂与金属离子配位示意图^[15,19,41,71]

Figure 28 Schematic diagram of coordination between chelating resin and metal ions^[15,19,41,71]

3.3 物理吸附

除了化学结合，金属离子的吸附也可能受范德华力和氢键的影响，尤其是在功能基表面与金属离子之间的微弱相互作用。

3.4 功能基的种类和分布

不同的功能基对不同金属离子的选择性吸附影响显著。例如，羧基对重金属离子的亲和力较

强，而氨基则可能对过渡金属离子有较好的选择性。功能基在树脂中的分布密度和空间位置会影响吸附能力。高密度的功能基可以提供更多的结合位点，从而提高吸附量。

3.5 树脂的交联度

交联程度较高的树脂通常具有更强的机械强度和更低的膨胀性，能够在多变的环境条件下保

持稳定的性能。然而,过高的交联度可能会限制树脂的亲水性,影响金属离子的吸附能力。

3.6 立体结构

树脂的孔径和孔隙率直接影响金属离子的扩散和吸附速率。在设计时,需考虑孔结构能否有效容纳目标金属离子。螯合树脂吸附金属离子的机理是较为复杂的,涉及多个相互作用过程。功能基的种类、树脂的交联度和立体结构等因素直接影响树脂的吸附性能。因此,在螯合树脂的设计和优化过程中,需综合考虑结构与性能之间的关系,以实现特定金属离子的高效吸附。在吸附过程中,金属离子首先需要通过液膜扩散到树脂表面,随后再进入树脂的孔隙中。因此,扩散过程是影响吸附速率的重要因素。树脂的孔径、孔隙率及表面化学性质会直接影响金属离子的扩散速率和吸附能力。较大的孔隙和合适的表面功能团有助于提高吸附效率。随着时间的推移,逐渐达到吸附平衡,影响此过程的主要因素包括树脂的物理化学特性、环境条件(如温度、pH)等。

本文主要列举了以聚苯乙烯为基体树脂,即苯乙烯-二乙烯基苯共聚物,以及少量其他形式的基体树脂而合成的螯合树脂,多是以氯甲基聚苯乙烯或伯胺树脂为前体,合成多种含有功能基元的螯合树脂。但随着时代的发展,不同类型的共聚物合成的螯合树脂层出不穷,如聚(6-丙烯酰氨基-*N*-羟基己酰胺)(PAHHA)树脂^[112]、聚(丙烯酸-共丙烯酰胺)树脂^[113]以及聚苯乙烯-聚羟肟酸树脂^[114]等,这类螯合树脂通过选择不同的单体和反应条件,可以调节共聚物的组成和结构,从而优化其物理化学性质,以满足特定应用的需求。共聚物结合了不同单体的优良特性,可能在机械强度、热稳定性、溶解性等方面表现出比单一聚合物更好的性能。共聚物可以设计成在不同条件下对特定金属离子或分子具有更强的选择性,提高其在水处理和资源回收等领域的效率。此外还有以纤维素、壳聚糖、几丁质等为原料合成的螯合树脂,这些材料源自自然界,生物降解性强,使用后对环境影响较小,符合可持续发展的要求,而且通常对生物体具有良好的相容性,适用于医药和食品领域的应用。这些树脂易于改性和加工,可以根据需求调整其物理化学性质,制成不同形态的螯合树脂。相较于合成树脂,天然聚合物通常来源广泛、成本较低、经济效益较高。

4 结论和展望

螯合树脂凭借其卓越的选择性吸附能力、化学稳定性和多功能性,已成为解决工业废水处理和环境修复中重金属污染问题的重要材料之一。在吸附金属阳离子方面,螯合树脂展现出极大的应用潜力和广阔的研究前景。影响螯合树脂性能的关键因素在于其结构中的官能团和配位基团,因此,对配位体的设计要求十分严苛。理想的螯合树脂不仅应具有高效的金属络合能力和优异的耐酸碱性能,还应易于解吸,以便实现高效的再生和循环使用。尽管螯合树脂在废水处理中的金属离子去除方面已经取得了显著的应用成果,但在选择性、成本控制和环境友好性等方面仍面临着一定的挑战。例如,某些螯合树脂对特定金属离子的吸附过于强烈,导致解吸困难,影响再生能力,pH波动对树脂的吸附性能也有显著影响。

此外,树脂针对目标金属离子的选择性不足,可能会影响应用效率。同时,现有螯合树脂的合成成本较高,制约了其在大规模工业应用中的推广。因此,未来的研究重点应集中在如何进一步提升螯合树脂的吸附效率、选择性和再生性能。通过优化螯合树脂的官能团设计,开发对特定金属离子具有高选择性的新型树脂材料,有望有效解决选择性不足和解吸困难等问题。此外,结合绿色化学的理念,寻找低成本、环境友好的螯合树脂合成方法,也是推动该领域发展的重要方向。我们认为今后的研究方向主要有以下三个方面:

(1)绿色合成与可持续发展。今后的研究将着眼于开发更加绿色、环保的合成路线,以降低螯合树脂的生产成本 and 环境影响。通过引入可再生资源作为原料、采用环境友好的溶剂和催化体系,既能确保螯合树脂的高效性能,又能符合可持续发展的要求。这一方向将有助于推动螯合树脂在工业规模上的应用,同时减少环境负担。

(2)多功能复合材料的开发。未来螯合树脂的发展不仅限于单一金属离子的吸附,还将着重于多功能复合材料的设计。通过将不同类型的功能基团引入到同一材料中,使其能够在复杂环境下同时吸附多种重金属离子甚至有机污染物。这类多功能复合材料将适用于更广泛的环境和工业废水处理需求,提升处理效率并扩大应用范围。

(3)智能响应型螯合树脂的设计。未来研究

可能会朝着智能响应型螯合树脂的方向发展,即能够根据环境条件(如pH、温度、离子强度等)自适应调节其吸附性能的材料。这种智能材料不仅能够提升吸附效率,还能优化解吸过程,提高再生能力和循环使用率。这类材料的开发将显著提升螯合树脂在复杂废水处理及资源回收中的应用价值。

总之,随着材料科学和环境化学的不断进步,螯合树脂的设计与合成将继续朝着高效、低成本、可持续和多功能的方向发展,未来该领域的研究成果有望在环境治理、资源回收以及高附加值金属分离等方面发挥重要作用。

参考文献

- 1 Zhao, M. H.; Xu, Y.; Zhang, C. S.; Rong, H. W.; Zeng, G. M. New trends in removing heavy metals from wastewater. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2016**, 100(15), 6509–6518.
- 2 Yang, J. Y.; Hou, B. H.; Wang, J. K.; Tian, B. Q.; Bi, J. T.; Wang, N.; Li, X.; Huang, X. Nanomaterials for the removal of heavy metals from wastewater. *Nanomaterials*, **2019**, 9(3), 424.
- 3 Azimi, A.; Azari, A.; Rezakazemi, M.; Ansarpour, M. Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review. *ChemBioEng Rev.*, **2017**, 4(1), 37–59.
- 4 Sahni, S. K.; Reedijk, J. Coordination chemistry of chelating resins and ion exchangers. *Coord. Chem. Rev.*, **1984**, 59, 1–139.
- 5 Kim, J.; Park, C. W.; Lee, K. W.; Lee, T. S. Adsorption of ethylenediaminetetraacetic acid on a gel-type ion-exchange resin for purification of liquid waste containing Cs ions. *Polymers*, **2019**, 11(2), 297.
- 6 Saegusa, T.; Kobayashi, S.; Yamada, A. Graft copolymerization of 2-methyl-2-oxazoline onto chloromethylated polystyrene and hydrolysis of graft copolymer to a chelating resin of poly(styrene-g-ethylenimine). *Macromolecules*, **1975**, 8(4), 390–396.
- 7 Xiong, C. H.; Chen, X. Y.; Liu, X. Z. Synthesis, characterization and application of ethylenediamine functionalized chelating resin for copper preconcentration in tea samples. *Chem. Eng. J.*, **2012**, 203, 115–122.
- 8 徐超. 高效高选择性分离去除典型重金属离子的新型多胺类螯合树脂制备、表征、性能与机制. 硕士学位论文, 南京: 南京大学, **2014**.
- 9 孟启, 吕科翰, 夏丰敏, 倪梦焱. 多胺型聚苯乙烯树脂的合成及对Cu²⁺的吸附性能. *化工进展*, **2016**, 35(10), 3258–3262.
- 10 孟启, 刘培萍, 刘江, 华佳. 多胺修饰聚苯乙烯大孔吸附树脂的制备及性能研究. *化工新型材料*, **2018**, 46, 5.
- 11 汤红仙, 金加洪, 陈强, 张秀芹, 孙小强. 多胺型螯合树脂的制备及吸附性能研究. *材料导报*, **2009**, 23(16), 88–90.
- 12 Chen, Y. N.; Zhao, W.; Wang, H.; Li, Y. H.; Li, C. X. Preparation of novel polyamine-type chelating resin with hyperbranched structures and its adsorption performance. *R. Soc. Open Sci.*, **2018**, 5(2), 171665.
- 13 何炳林, 周勤馨. 交联聚N-(乙烯苄基)乙二胺的合成(I). *高分子通讯*, **1982**, 3, 49.
- 14 何炳林, 周勤馨. 交联聚N-(乙烯苄基)乙二胺的合成(II). *高分子通讯*, **1982**, (3), 213–218.
- 15 朱建星. Mannich反应制备胺基树脂及由其制备的螯合树脂的吸附性能初探. *辽宁化工*, **1985**, 4, 144–147.
- 16 Kumar, R.; Jain, S. K. Synthesis, characterization and application of a new chelating resin containing 2-(4-methylbenzylidene)hydrazones. *Adsorpt. Sci. Technol.*, **2011**, 29(9), 917–926.
- 17 陈树森, 任宇, 勾阳飞, 丁海云, 王凤菊, 宿延涛. 从高浓度硫酸体系中提取铀的螯合树脂的研制. *湿法冶金*, **2016**, 35(2), 146–149.
- 18 张瑜. 新型四唑改性螯合树脂的制备及其吸附性能的研究. 硕士学位论文, 西安: 西北大学, **2014**.
- 19 Chen, Y. N.; Zhao, W.; Zhang, J. C. Preparation of 4-vinylpyridine (4VP) resin and its adsorption performance for heavy metal ions. *RSC Adv.*, **2017**, 7(8), 4226–4236.
- 20 Alteparmakian, V.; Mura, P.; Olby, B. G.; Robinson, S. D. Platinum group metal chelates derived from 2-mercapto-, 2-hydroxy- and 2-amino-pyridines and-pyrimidines. *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, 104(1), L5–L6.
- 21 陈义镛, 卢步祥. 氨基吡啶树脂的合成及其对贵金属离子的吸附性. *高分子学报*, **1989**, 20(4), 437–442.
- 22 Myasoedova, G. V.; Antokolskaya, I. I.; Shvova, O. P.; Bolshakova, L. I.; Savvin, S. B. A selective sorbent for concentrating noble metals. *Talanta*, **1976**, 23(11-12), 866–868.
- 23 Chen, Y. Y.; Yuan, X. Z. Synthesis and properties of 1-(2-aminoethyl)piperazine resin used in the sorption of the platinum group and gold ions. *React. Polym.*, **1994**, 23(2-3), 165–172.
- 24 陈义镛, 袁兴中, 季明荣, 徐文英. 1-(2-氨基乙基)吡咯烷树脂的合成及其对贵金属的吸附. *高分子学报*, **1993**, 24(2), 225–232.
- 25 Okewole, A. I.; Antunes, E.; Nyokong, T.; Tshentu, Z. R. The development of novel nickel selective amine extractants: 2,2'-pyridylimidazole functionalised chelating resin. *Miner. Eng.*, **2013**, 54, 88–93.

- 26 Radi, S.; Ramdani, A.; Lekchiri, Y.; Morcellet, M.; Crini, G.; Morcellet, J.; Janus, L. Preparation of pyrazole compounds for attachment to chelating resins. *Eur. Polym. J.*, **2000**, 36(9), 1885–1892.
- 27 邹滨泽. 新型含氮杂环基螯合树脂的制备及其性能研究. 硕士学位论文, 兰州: 兰州大学, **2023**.
- 28 Pramanik, S.; Dhara, S.; Bhattacharyya, S. S.; Chattopadhyay, P. Separation and determination of some metal ions on new chelating resins containing N,N donor sets. *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 556(2), 430–437.
- 29 Zou, B. Z.; Zhang, S. J.; Sun, P.; Ye, Z. F.; Zhao, Q. L.; Zhang, W.; Zhou, L. C. Preparation of a novel Poly-chloromethyl styrene chelating resin containing heterofluorenone pendant groups for the removal of Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from wastewaters. *Colloid Interface Sci. Commun.*, **2021**, 40, 100349.
- 30 Zou, B. Z.; Zhang, S. J.; Sun, P.; Zhao, Q. L.; Zhang, W.; Zhang, X.; Ran, L.; Zhou, L. C.; Ye, Z. F. Synthesis of a novel Poly-chloromethyl styrene chelating resin containing Tri-pyridine aniline groups and its efficient adsorption of heavy metal ions and catalytic degradation of bisphenol A. *Sep. Purif. Technol.*, **2021**, 275, 119234.
- 31 Zhang, T. L.; Ma, H. M.; Wang, J. J.; Zhu, C. Y.; Wang, B. B. Synthesis and characteristics of a chelating resin as an extractant and chromogenic reagent of heavy metal ions in solid phase extraction. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2013**, 31(8), 1108–1116.
- 32 Burevska-Atkovska, K.; Olivieri, F.; Avolio, R.; Castaldo, R.; Cocca, M.; Errico, M. E.; Gentile, G.; Grozdanov, A. Amino-modified microporous hyper-crosslinked resins for heavy metal ions adsorption. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2024**, 700, 134720.
- 33 刘云. 二乙烯三胺功能化酚醛树脂材料对Pd(II)的吸附性能研究. 硕士学位论文, 郑州: 郑州大学, **2022**.
- 34 Bahsaine, K.; El Mehdi Mekhzoum, M.; Benzeid, H.; el kacem Qaiss, A.; Bouhfid, R. Chromium (III) adsorption from the phosphoric acid medium using DETA grafted Merrifield resin. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2023**, 30(25), 67720–67729.
- 35 Zheng, R. C.; Mao, G. S.; Fu, Z. H.; Zhang, X.; Yu, S. J.; Yue, Y. Z.; Li, J. Y. Adsorption of Th(IV) in nitric acid medium by a new poly(4-vinylpyridine) resin. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2023**, 332(10), 3903–3910.
- 36 Kumar, S. S.; Chatterjee, S.; Rao, A.; Gamre, S.; Kumar, A.; Sharma, A.; Tomar, B. S. Evaluation of pyridinium-based bifunctional resins for the separation of Pu(IV) from acidic solutions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2017**, 314, 1031–1037.
- 37 陈义镛, 戴振韬. 含有多甘醇、多甘醇单醚功能基的树脂的合成及其对贵金属离子的吸附性. *高分子学报*, **1989**, 20(2), 146–151.
- 38 Yuan, X.; Zhang, C. C.; Xie, M. L.; Li, X. Spatially ordered chelating resin based on liquid-crystal phase with highly selective removal of metal ions. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2020**, 586, 124235.
- 39 Warshawsky, A.; Kalir, R.; Deshe, A.; Berkovitz, H.; Patchornik, A. Polymeric pseudocrown ethers. 1. Synthesis and complexation with transition metal anions. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101(15), 4249–4258.
- 40 束家有, 李彤, 曾凡生. 多缩乙二醇二苯醚与甲醛缩聚合成酚醛型聚合物假冠醚的研究. *高分子学报*, **1991**, 22(3), 271–279.
- 41 刘淑芬, 郑科, 刘春萍, 孙琳, 曲荣君. 聚合物假冠醚研究 (II) 新型聚合物的合成、吸附特性与绿色应用. 离子交换与吸附, **2002**, 18(6), 487–494.
- 42 Nonaka, T.; Uemura, Y.; Ohse, K.; Jyono, K.; Kurihara, S. Preparation of resins containing phenol derivatives from chloromethylstyrene-tetraethyleneglycol dimethacrylate copolymer beads and antibacterial activity of resins. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, 66(8), 1621–1630.
- 43 孙言志, 纪春暖, 刘春萍, 曲荣君. 悬挂双羧基功能基的酚醛树脂的合成及表征. 烟台师范学院学报(自然科学版), **2002**, 18(2), 88–91.
- 44 曲荣君. 新型螯合树脂的设计、合成及性能研究. 硕士学位论文, 天津: 天津大学, **2003**.
- 45 Saha, B.; Iglesias, M.; Dimming, I. W.; Streat, M. Sorption of trace heavy metals by thiol containing chelating resins. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2000**, 18(1), 133–167.
- 46 Ferrah, N.; Abderrahim, O.; Didi, M. A.; Villemin, D. Sorption efficiency of a new sorbent towards cadmium(II): methylphosphonic acid grafted polystyrene resin. *J. Chem.*, **2013**, 2013(1), 980825.
- 47 付春燕. 新型聚氨基磷酸螯合树脂的合成及其对稀土离子的吸附性能研究. 硕士学位论文, 赣州: 江西理工大学, **2022**.
- 48 Kazi, I. W.; Ullah, N.; Ali, S. A. A new resin containing aminopropylphosphonate chelating ligand for high-performance mitigation of heavy metal ions. *ChemistrySelect*, **2018**, 3(47), 13408–13418.
- 49 Sun, J. H.; Zhao, X. X.; Sun, G. X.; Zhao, H.; Yang, Z.; Yan, L. G.; Jiang, X. C.; Cui, Y. Highly efficient and rapid Pb(ii) removal from acidic wastewater using superhydrophilic polystyrene phosphate resin. *New J. Chem.*, **2022**, 46(34), 16567–16575.
- 50 Yang, L. Q.; Li, Y. F.; Jin, X. L.; Ye, Z. F.; Ma, X. J.; Wang, L. Y.; Liu, Y. P. Synthesis and characterization of a series of chelating resins containing amino/imino-carboxyl groups and their adsorption behavior for lead

- in aqueous phase. *Chem. Eng. J.*, **2011**, 168(1), 115–124.
- 51 常希俊. 聚乙烯乙二醇丙酰胺大孔螯合树脂的合成及其富集分离微量元素的应用研究, 高等学校化学学报, **1988**, 9, 6.
- 52 Leinonen, H.; Lehto, J. Ion-exchange of nickel by iminodiacetic acid chelating resin Chelex 100. *React. Funct. Polym.*, **2000**, 43(1-2), 1–6.
- 53 王琴会. 基于 ATRP 制备的新型螯合树脂及其对重金属离子的吸附性能. 硕士学位论文, 西安: 西北大学, **2012**.
- 54 Diao, J. J.; Zu, J. H.; Han, G.; Xue, Y.; Pan, X. H.; Jin, M. J.; Liu, S. Y.; Tang, Q. Selective removal of ^{90}Sr by a novel IDA-chelating resin from contaminated groundwater. *Sep. Purif. Technol.*, **2023**, 325, 124644.
- 55 薛乐乐, 黄英, 邓茂盛. 新型羟肟酸螯合树脂的合成及应用. 粘接, **2015**, 42(3), 47–51.
- 56 Santander, P.; Morales, D.; Rivas, B. L.; Kabay, N.; Yilmaz, I.; Kuşku, Ö.; Yuksel, M.; Bryjak, M. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by a highly efficient chelating resin. *Polym. Bull.*, **2017**, 74(6), 2033–2044.
- 57 Shaaban, A. F.; Fadel, D. A.; Mahmoud, A. A.; Elkomy, M. A.; Elbahi, S. M. Removal of Pb(II), Cd(II), Mn(II), and Zn(II) using iminodiacetate chelating resin by batch and fixed-bed column methods. *Desalin. Water Treat.*, **2013**, 51(28-30), 5526–5536.
- 58 Shaaban, A. F.; Fadel, D. A.; Mahmoud, A. A.; Elkomy, M. A.; Elbahi, S. M. Synthesis of a new chelating resin bearing amidoxime group for adsorption of Cu(II), Ni(II) and Pb(II) by batch and fixed-bed column methods. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2014**, 2(1), 632–641.
- 59 郎哲思, 封宇, 王凤菊, 陈树森. 吸附铀的丙烯腈骨架螯合树脂的研制. 湿法冶金, **2015**, 34(5), 356–360.
- 60 常希俊, 罗兴寅, 苏致兴, 赵曦白, 鲁怡红. 聚乙烯乙二醇丙酰胺大孔螯合树脂的合成及其富集分离微量元素的应用研究. 高等学校化学学报, **1988**, (6), 574–579.
- 61 陈广源, 孙诗书, 张小朋, 史载锋. 偕胺肟吡啶树脂对含盐体系中 Cu(II) 的去除. 工业水处理, **2021**, 10, 41.
- 62 Wang, Y.; Ma, X. J.; Li, Y. F.; Li, X. L.; Yang, L. Q.; Ji, L.; He, Y. Preparation of a novel chelating resin containing amidoxime-guanidine group and its recovery properties for silver ions in aqueous solution. *Chem. Eng. J.*, **2012**, 209, 394–400.
- 63 Chen, Y. N.; Zhao, H.; Li, Y. H.; Zhao, W.; Yang, X. L.; Meng, X. H.; Wang, H. Two-step preparation of an amidoxime-functionalized chelating resin for removal of heavy metal ions from aqueous solution. *J. Chem. Eng. Data*, **2019**, 64(9), 4037–4045.
- 64 Wang, R. X.; Lei, C. P.; Wang, H. J.; Shi, X. H. Chelating properties of salicylhydroxamic acid-functionalized polystyrene resins and its application to efficient removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *Chem. Res. Chin. Univ.*, **2015**, 31(3), 471–476.
- 65 Xiong, C. H.; Chen, X. Y.; Yao, C. P. Preparation of a novel heterocycle-containing polystyrene chelating resin and its application for Hg(II) adsorption in aqueous solutions. *Curr. Org. Chem.*, **2012**, 16(16), 1942–1948.
- 66 Pramanik, S.; Dey, S.; Chattopadhyay, P. A new chelating resin containing azophenolcarboxylate functionality: synthesis, characterization and application to chromium speciation in wastewater. *Anal. Chim. Acta*, **2007**, 584(2), 469–476.
- 67 Liu, Y. C.; Li, X. N.; Wang, C. Z.; Kong, X.; Zhou, L. Z. Poly(styrene-co-divinylbenzene)-PAMAM-IDA chelating resin: synthesis, characterization and application for Ni(II) removal in aqueous. *J. Cent. South Univ.*, **2014**, 21(9), 3479–3484.
- 68 Arasaretnam, S.; Dilshani Jayarathna, U. P. Synthesis, characterization, and metal adsorption properties of formaldehyde-based terpolymeric resins derived from anthranilic acid, salicylic acid, and catechol. *J. Chem.*, **2020**, 2020, 8843162.
- 69 曾一文, 郭娟, 王农. EDTA 改性高吸水树脂对铜离子的吸附研究. 化学研究与应用, **2017**, 29(10), 1498–1504.
- 70 王玮, 李星, 束怡, 夏亚子, 刘立琼, 束家有. 含吡啶咪唑单配基螯合树脂的性能与结构表征. 武汉大学学报(理学版), **2010**, 56(3), 284–288.
- 71 万敏, 高保娇, 程伟, 赵新龙. 基于醛基化改性的交联聚苯乙烯微球制备席夫碱型螯合树脂的研究. 化学通报, **2012**, 75(2), 166–171.
- 72 Ansari, S. A.; Mohapatra, P. K.; Manchanda, V. K. A novel malonamide grafted polystyrene-divinyl benzene resin for extraction, pre-concentration and separation of actinides. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 161(2-3), 1323–1329.
- 73 陆妙龙, 徐荣南, 饶国宣, 袁根娣. 亚胺二乙酸基型螯合离子交换树脂(D-751)的合成方法. 化学世界, **1984**, (10), 10–14.
- 74 Shah, A.; Khuhawar, M. Y.; Shah, A. Evaluation of sorption behavior of polymeric resin [poly 4,4'-(naphthyl bis(oxy)) bisbenzaldehyde ethylenediamine] for Cu(II) and Ni(II) ions. *Chem. Soc. Pak*, **2014**, 36, 277.
- 75 钱超义, 李萌, 王爽, 高庆, 姚怀伟, 梁政勇. 新型侧链液晶聚醚螯合树脂的合成及其对水中 Cu^{2+} 的吸附性能研究. 化学通报, **2022**, 85(1), 103–109.
- 76 Liu, S. M.; Wang, Z. H.; He, M. Y.; Zhu, J. L. Preparation of 6-amino-N-hydroxyhexanamide-modified porous chelating resin for adsorption of heavy metal ions. *Polymers*, **2024**, 16(14), 1966.
- 77 Fadel, D. A.; El-Bahi, S. M.; Abdelaziz, Y. A. Heavy metals removal using iminodiacetate chelating resin by

- batch and column techniques. *Desalin. Water Treat.*, **2016**, 57(53), 25718–25728.
- 78 陈义镛, 华放, 吴小彬. 聚乙烯苄硫脲大孔型螯合树脂的合成及其对金离子螯合性的研究. *高分子通讯*, **1985**, 16(5), 355–360.
- 79 陈志勇, 周涛, 郑新生. 硫脲树脂的合成及其对贵金属离子的吸附性能. *信阳师范学院学报(自然科学版)*, **1994**, 7(1), 47–49.
- 80 Deng, M. S.; Huang, Y.; Zhang, X.; Feng, Z. J.; Gou, J. F.; Sun, B. J. Preparation of a novel chelating resin bearing amidinothiourea moieties and its removal properties for Hg(II) ions in aqueous solution. *Sep. Sci. Technol.*, **2016**, 51(9), 1499–1508.
- 81 Tang, S. Q.; Lu, Y.; Zeng, H. M. Study on the redox adsorptive properties of fiber containing iso-thiourea group toward Au(III). *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 81(8), 1985–1990.
- 82 Shah, R. Chelating resin containing s-bonded dithione for the separation of copper(II), nickel(II) and zinc(II). *Talanta*, **1998**, 45(6), 1089–1096.
- 83 倪才华, 冯志云. 新型硫脲-甲醛螯合树脂的合成及吸附性能. *荆州师范学院学报*, **2001**, 24(5), 65–68.
- 84 周小华, 董学畅, 吴立生, 杨金美, 赵雷修. 新型硫脲螯合树脂的合成及对钼(II)吸附性能的研究. *贵金属*, **2007**, 28(4), 41–44.
- 85 王铭剑, 王康杰, 刘耀驰. 硫代酰胺螯合树脂的吸附特性与电镀废水汞回收. *精细化工中间体*, **2023**, 53(1), 60–66.
- 86 Zhuo, W. Q.; Xu, H. A.; Huang, R. S.; Zhou, J.; Tong, Z. Z.; Xie, H. J.; Zhang, X. A chelating polymer resin: Synthesis, characterization, adsorption and desorption performance for removal of Hg(II) from aqueous solution. *J. Iran. Chem. Soc.*, **2017**, 14(12), 2557–2566.
- 87 刘春萍, 孙琳, 吕菊波, 刘冰, 曲荣君. 负载苯基硫脲酚醛型螯合树脂对 Ag^+ 的吸附与实验室应用. *离子交换与吸附*, **2005**, 21(4), 335–342.
- 88 曹小玉, 王微宏, 黄小平, 钟宏, 刘广义. 酰基硫脲树脂的合成及其对 Cu^{2+} 的吸附性能研究. *应用化工*, **2015**, 44(3), 389–393.
- 89 Liao, W.; Liu, Y. C.; Liu, Y. C. Adsorption of Ag(I) on chelate resins containing N and S: Comparison and computational study with anionic resin. *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, 339, 126600.
- 90 李曦, 赵雷康, 张超灿. 巯基胺型树脂的合成及其对贵金属离子吸附性能研究. *湖北化工*, **2000**, 17(1), 13–14.
- 91 Wang, S. M.; Li, H. L.; Chen, X. Y.; Yang, M.; Qi, Y. X. Selective adsorption of silver ions from aqueous solution using polystyrene-supported trimercaptotriazine resin. *J. Environ. Sci.*, **2012**, 24(12), 2166–2172.
- 92 Guo, L.; Liu, C. P.; Guo, Z. L.; Sun, L.; Liu, J. S. Preparation of polyvinyl chloride-based thiosemicarbazide resin and its selective adsorption of Ag(I) and Au(III). *J. Dispers. Sci. Technol.*, **2012**, 33(5), 690–696.
- 93 Xiong, C. H.; Zheng, Y. Q.; Feng, Y. J.; Yao, C. P.; Ma, C. N.; Zheng, X. M.; Jiang, J. X. Preparation of a novel chloromethylated polystyrene-2-amino-1,3,4-thiadiazole chelating resin and its adsorption properties and mechanism for separation and recovery of Pt(IV) from aqueous solutions. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2(15), 5379–5386.
- 94 Xiong, C. H.; Zhou, S. G.; Liu, X. Z.; Jia, Q.; Ma, C. N.; Zheng, X. M. 2-Aminothiazole functionalized polystyrene for selective removal of Au(III) in aqueous solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53(6), 2441–2448.
- 95 张雪. 聚苯乙烯负载亚砷及多乙烯多胺螯合树脂的合成表征及吸附性能研究, 硕士学位论文, 烟台: 鲁东大学, **2013**.
- 96 陈义镛. N-甲基-2-硫-咪唑树脂对钼吸附的研究. *功能高分子*, **1989**, 2, 174.
- 97 Chen, Y. Y.; Cai, G. P.; Wang, N. D. Synthesis of N-methyl-2-thioimidazole resin and its complex behavior for noble metal ions. *J. Macromol. Sci. Part A*, **1990**, 27(9), 1321–1333.
- 98 Ni, C. H.; Yi, C. H.; Feng, Z. Y. Studies of syntheses and adsorption properties of chelating resin from thiourea and formaldehyde. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 82(13), 3127–3132.
- 99 徐羽梧, 高峰. 螯合树脂研究 XXV 环硫(氧)氯丙烷与三(二)乙醇胺钠盐反应合成硫氮杂冠醚型树脂. *高分子学报*, **1996**, (1), 28–34.
- 100 Sun, C. M.; Qu, R. J.; Ji, C. N.; Wang, Q.; Wang, C. H.; Sun, Y. Z.; Cheng, G. X. A chelating resin containing S, N and O atoms: Synthesis and adsorption properties for Hg(II). *Eur. Polym. J.*, **2006**, 42(1), 188–194.
- 101 尚婷, 张光华, 懂惟昕. PSDC 螯合树脂的合成及其对重金属离子的吸附性能研究. *化工新型材料*, **2012**, 40(6), 91–93.
- 102 Atia, A. A.; Donia, A. M.; Yousif, A. M. Synthesis of amine and thio chelating resins and study of their interaction with zinc(II), cadmium(II) and mercury(II) ions in their aqueous solutions. *React. Funct. Polym.*, **2003**, 56(1), 75–82.
- 103 韩得满, 王小青, 李嵘嵘, 陈雪露, 樊千雨, 袁其亮, 熊春华. 1-甲磺酰吡啶化聚苯乙烯螯合树脂的合成及对 Pd(II) 的吸附. *高校化学工程学报*, **2021**, 35(6), 1099–1108.
- 104 张思婷. 含 S、N 螯合树脂的合成及吸附性能研究. 硕士学位论文, 银川: 宁夏大学, **2013**.
- 105 Elsayed, N. H.; Monier, M.; Alatawi, R. A. S.

- Thiosemicarbazide-modified/ion-imprinted phenolic resin for selective uptake of cadmium ions. *Mater. Chem. Phys.*, **2021**, 264, 124433.
- 106 刘春萍, 朱冬冬, 孙琳, 刘军深, 皮永蕊. 氨基二硫代羧酸酯功能化聚氯乙烯树脂的合成及对 Au^{3+} 的吸附性能. *黄金*, **2008**, 29(8), 37–40.
- 107 薛新茹, 和芹, 张晓瑜, 张国赏, 钟梓英. 含硫脲树脂的制备及吸附 Au(III) 性能的研究. *化学世界*, **2020**, 61(8), 557–561.
- 108 Ji, C. N.; Qu, R. J.; Cao, C. B.; Chen, H.; Xu, Q.; Sun, C. M.; Wang, C. H.; Yuan, H. F.; Zhou, J. Preparation, characterization, and adsorption properties for metal ions of a novel chelating resin containing sulfoxide and diethylene glycol. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 102(6), 6054–6059.
- 109 Ji, C. N.; Qu, R. J.; Sun, C. M.; Wang, C. H.; Sun, Y. Z.; Zhao, N.; Xie, H. M. Preparation and adsorption selectivity for Hg(II) and Ag(I) of chelating resin immobilizing benzothiazolyl group on crosslinked polystyrene via hydrophilic sulfur-containing PEG spacer. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 100(6), 5034–5038.
- 110 高洁, 刘福强, 李兰娟, 李爱民. 新型多胺螯合树脂对 Cu(II) 的吸附性能研究. *离子交换与吸附*, **2013**, 29(2), 108–116.
- 111 李沂航, 牛卫卫, 张肆硕, 阎虎生. 含硫、氮和氧原子配位基团的螯合树脂的合成及其对 Hg^{2+} 的吸附. *离子交换与吸附*, **2022**, 38(6), 538–547.
- 112 Duan, G. Y.; Cao, Z. F.; Zhong, H.; Ma, X.; Wang, S. Highly efficient poly(6-acryloylamino-N-hydroxyhexanamide) resin for adsorption of heavy metal ions. *J. Environ. Manag.*, **2022**, 308, 114631.
- 113 Zhang, M.; Yang, P.; Lan, G. H.; Liu, Y. Q.; Cai, Q.; Xi, J. N. High crosslinked sodium carboxyl methylstarch-g-poly (acrylic acid-co-acrylamide) resin for heavy metal adsorption: its characteristics and mechanisms. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **2020**, 27(31), 38617–38630.
- 114 Cao, X. Y.; Wang, Q.; Wang, S.; Man, R. L. Preparation of a novel polystyrene-poly(hydroxamic acid) copolymer and its adsorption properties for rare earth metal ions. *Polymers*, **2020**, 12(9), 1905.