

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*

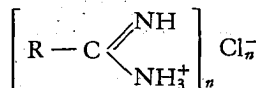
陈义镛 华放 吴小彬

(杭州大学化学系, 杭州)

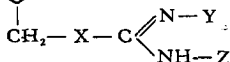
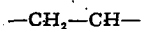
摘 要

合成了对 Au^{3+} 具有高吸附容量的聚乙烯苄硫脲大孔型螯合树脂(硫脲树脂)。大孔型交联的氯甲基化聚苯乙烯以 1,4-二氧六环为溶剂,无水乙醇为溶剂与硫脲反应,功能基转化率理论值的 98.8%。树脂对 Au^{3+} 的吸附容量为 $819mgAu^{3+}/g$ 树脂,最佳时达 $920mgAu^{3+}/g$ 树脂。硫脲功能基与 Au^{3+} 的螯合比是 1。探讨了 pH 对 Au^{3+} 吸附率的影响,研究了硫脲树脂对 Au^{3+} 的吸附速率。红外光谱、元素分析探讨了树脂的结构。硫脲树脂可从电镀的废水中回收纯金,回收率 $\geq 95.7\%$,纯度为 99.98%。

Koster 等^[1]报道用专利^[2]的方法合成具有下列通式,具有二个共振(resonating)氨基的螯合树脂对贵金属离子有优良的螯合性。专利^[3,4]



报道具有下列结构的螯合树脂对贵金属离子也有优良的螯合性。Green 等^[5]将负载有共振氨基的螯合树脂(SRXL)的纸,用于 X-射线光谱法、中子活化法测定金。Даванков^[6]用含有氮、硫或磷的树脂吸附贵金属或重金属离子。Fritz 等^[7]用聚丙烯酸酯型 Amberlite XAD-7 树脂分离、测定金。



X: S, O, NH, $(CH_2)_n$ ($n = 1-4$)

Y: H, CH₃

Z: H, CH₃, CH=CH₂, CH₂CH=CH₂, C₆H₅

具有硫脲结构的树脂对贵金属离子有优良的螯合性^[3-5,8,9]。关于硫脲树脂的合成已有初步报道^[4,10,11]。本文研究了高吸附容量的聚乙烯苄硫脲大孔型螯合树脂的合成方法。探讨了溶剂种类、试剂比例、反应时间的影响,使树脂的功能基转化率达到理论值的 98.8%,吸附容量为 $819mgAu^{3+}/g$ 树脂 ($4.16mmolAu^{3+}/g$ 树脂)。红外光谱、元素分析讨

* 中国科学院科学基金资助的课题;王伟祖、潘国光、孙美娟、邵颖、胡春木、郑振国同志参加了部分实验工作; 1983年8月13日收到。

论了树脂的结构。硫脲树脂在 pH1—3 能定量地吸附 Au^{3+} ，用静态法、柱法测定了对 Au^{3+} 的吸附速率。探索了硫脲树脂从电镀金的废水中回收纯金的方法，金回收率 $\geq 95.7\%$ ，金纯度高达 99.98%。

实 验 部 分

1. 试剂

大孔型交联的氯甲基化聚苯乙烯珠体，交联度 6%DVB，粒度 60 目(以下称氯球)：含氯量 21.66%，南开大学化学系合成；含氯量 16.3%，上海树脂厂生产。硫脲为 AR；氯化金 $AuCl_3 \cdot HCl \cdot 4H_2O$ AR，纯金 99.99%。

2. 硫脲树脂的合成

1,4-二氧六环溶胀的氯球中，加入一定量硫脲/— CH_2Cl 摩尔比的饱和硫脲无水乙醇溶液或水溶液，在一定的温度下反应到预定的时间，过滤，用蒸馏水洗涤，再用乙醇、乙醚洗数次，过滤后于 60°C 真空干燥。

3. 性能测定

用孔雀绿显色，比色法测定溶液中 Au^{3+} 的浓度。用静态法、柱法测定硫脲树脂对 Au^{3+} 的吸附性。元素分析中有 * 号的数据是中国科学院化学所测定的。氮用 Kjeldahl 法测定。

结 果 与 讨 论

1. 硫脲树脂对 Au^{3+} 的吸附容量

表 1 硫脲树脂的吸附容量

氯 球		硫 脲 树 脂				
交联度 DVB(%)	含 氯 量		树脂编号	合成方法	吸 附 容 量	
	重量(%)	(mmolCl/ g 树脂)			(mmolAu ³⁺ / g 树脂)	(mmolAu ³⁺ / g 树脂)
6	21.66*	6.11	I	醇法	819	4.16
			II	水法	743	3.77
6	16.3	4.60	III	水法	628	3.19

表 1 数据表明用无水乙醇作溶剂比水好；氯球含氯量高好。含氯量高的以无水乙醇为溶剂制得的硫脲树脂具有最佳的 Au^{3+} 吸附容量。

2. 溶剂、反应时间对硫脲树脂质量的影响

由图 1 和表 2 知氯球与硫脲反应进行得很快，在无水乙醇中反应半小时，树脂含氮量已达 11.3%。若在无水乙醇或水中反应 2 小时，则树脂含氮量为 $\geq 11.38\%$ ，功能基转化率分别为理论值的 98.8% 或 97.5%。

无水乙醇是优良的溶剂，反应时间在 1—24 小时内，制得的硫脲树脂的含氮量皆恒定在 11.5% 左右，树脂的功能基含量稳定。但是，以水为溶剂时，反应 4 小时以后，随反应时间增加，树脂含氮量成比例地下降。如，反应 2、8、24 小时，含氮量为 11.38%、11.05%、

表 2 溶剂对制得的硫脲树脂的功能基含量及吸附容量的影响**

硫脲树脂	溶剂	树脂含氮量 (%)	功能基含量 (mmol 硫脲基 / g 树脂)		功能基转化率 (%)	吸附容量 (mmol Au ³⁺ / g 树脂)
			由含氮量算得	理论值		
I	无水乙醇	11.53	4.12	4.17	98.8	4.16
II	水	11.05	3.94	4.17	94.5	3.77

** 硫脲 / -CH₂Cl = 3 (摩尔比), 反应 8h.

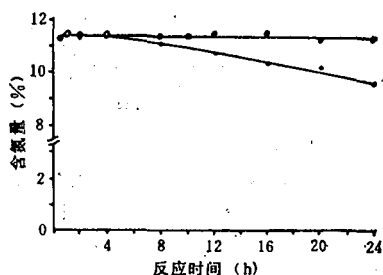


图 1 反应时间对硫脲树脂含氮量的影响

溶剂: —○— 无水乙醇; —●— 水; 硫脲 / -CH₂Cl = 3 (摩尔比)

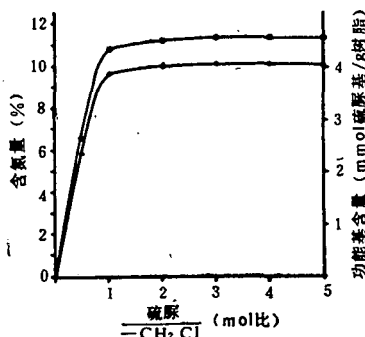


图 2 试剂摩尔比对树脂含氮量及功能基含量的影响

氯球含氮量: 21.66%, 无水乙醇, 反应 4h.

9.53%, 功能基含量为 4.07、3.94、3.40 (mmol 硫脲基 / g 树脂), 功能基转化率为 97.5%、94.5%、81.5%。另一方面, 树脂的含硫量为 14.36%, S/N 克原子为 0.658, 较理论值 0.500 的高。上述事实表明, 当以水为溶剂时, 延长反应时间导致部分硫脲功能基水解成巯基, 这与 Parrish^[10] 报道一致。用无水乙醇为溶剂时, 则不发生水解反应。

以水为溶剂, 若能正确控制反应条件也可制得功能基含量较高的硫脲树脂, 这可避免使用易燃的无水乙醇又可降低生产成本。

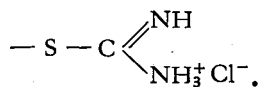
3. 试剂摩尔比对硫脲树脂功能基含量的影响

由图 2 知试剂摩尔比从 1 增加到 3, 硫脲树脂含氮量略有增加, 摩尔比为 3—5, 含氮量恒定在 11.4%, 功能基含量为 4.1 (mmol 硫脲基 / g 树脂)。最佳试剂配比为 3。

在试剂摩尔比低的情况下, 反应也是很顺利的。如摩尔比为 0.5 时, 由含氮量算得的硫脲树脂的功能基含量为 2.35 (mmol 硫脲基 / g 树脂), 已达到定量转化理论值 (2.48) 的 94.8%。

4. 硫脲树脂的结构和与 Au³⁺ 的整合比

图 3 中曲线(a)中 670cm⁻¹ 处 C—Cl 键强吸收峰和 1260cm⁻¹ 处因与邻近 Cl 而加强的 CH₂ 非平面摇摆振动吸收峰在曲线(b)中已大为削弱或基本消失^[12]。曲线(b)中 1640cm⁻¹ 峰是 C=NH、C—NH₃⁺Cl⁻ 峰, 700cm⁻¹ 峰是 CH₂—S—C 峰。说明 Cl 已转化为



硫脲树脂螯合 Au^{3+} 后,在曲线(c)的 $1180cm^{-1}$ 处出现新峰。

硫脲树脂有两种表达形式。鉴于讨论 2 所陈述的理由及红外光谱分析,作者认为结构 1 更为合理。表 2 数据表明,硫脲树脂的功能基含量: 树脂对 Au^{3+} 的吸附容量,树脂

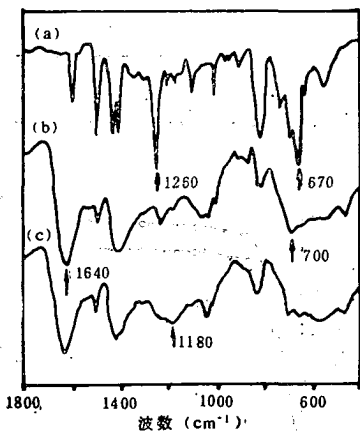


图 3 树脂的红外光谱图
a-氯球; b-硫脲树脂; c-硫脲树脂- Au^{3+} 。

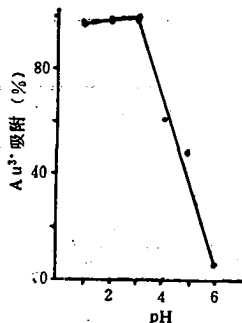
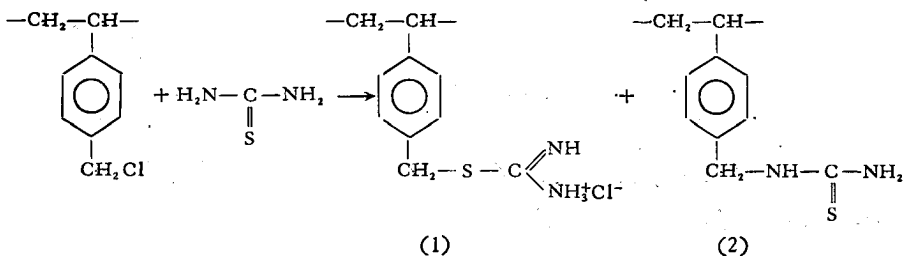


图 4 pH 对 Au^{3+} 吸附率的影响
树脂 I 100mg, Au^{3+} 32.5mg,
缓冲溶液 15ml, 总体积 35ml,
振荡 5h, 测残 Au^{3+} 。



I、II 分别为 1:1.01; 1:0.96, 故功能硫脲基与 Au^{3+} 的螯合比为 1。制得的最佳硫脲树脂在 pH2, 吸附时间为 14.5h, 吸附容量高达 $920mgAu^{3+}/g$ 树脂。此数据表明除螯合外还存在部分物理吸附

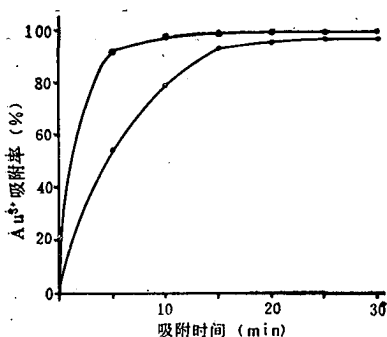


图 5 硫脲树脂对 Au^{3+} 的吸附速率
—○—0.100 $mgAu^{3+}/ml$; —●—1.300 $mgAu^{3+}/$
ml 树脂 I 100mg, Au^{3+} 溶液 20ml, pH 2, 振荡一
定时间,测残 Au^{3+}

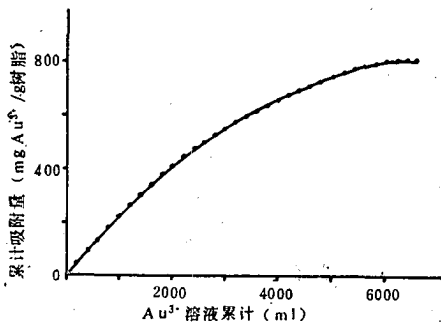


图 6 柱法测定硫脲树脂对 Au^{3+} 的吸附量
0.102 $mgAu^{3+}/ml$, pH 1.8, 流速:
3 树脂床体积,每 200ml流出液测一次
残 Au^{3+} 。

5. 硫脲树脂对 Au^{3+} 的吸附率受溶液 pH 的影响

溶液 pH 在 2—3 之间, 硫脲树脂对 Au^{3+} 具有最佳的吸附率, 其值在 98.5% 以上, pH 大于 3, 吸附率敏锐地下降。pH6 时吸附率仅为 5.2%。

6. 硫脲树脂对 Au^{3+} 的吸附速率

树脂对 Au^{3+} 的吸附较快。浓度为 100ppm Au^{3+} , 25min, Au^{3+} 吸附率已达到 95.5%。1300ppm Au^{3+} , 30min, Au^{3+} 吸附率达 97.0%。

7. 柱法吸附

图 6 曲线最后出现平台, 表明树脂已达最大吸附量, 其值为 826(mg Au^{3+} /g 树脂)。略微高于静态法测得的 819(mg Au^{3+} /g 树脂)值。

8. 硫脲树脂在电镀金的废水中回收纯金

此硫脲树脂可用于从电镀金的含金废水中回收纯金, 回收率为 95.7%, 金纯度为 99.98%。

致谢 大孔型交联的氯甲基化聚苯乙烯珠体由南开大学化学系、上海树脂厂提供; 金纯度由中国造纸公司上海造币厂分析; 部分元素分析由中国科学院化学研究所分析, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Koster, G. and Schmuckler, G., *Anal. Chim. Acta*, 1967, 38, 179.
- [2] U. S. Pat., Application, 1965, 467, 995.
- [3] Schmuckler, G., *Ger. Offen.*, 1969, Januar, 1, 964, 922(Cl: C22b, 11/04), 12 pages; *Chem. Abstr.*, 73: 102, 399m.
- [4] Hugin, J., *Brit.* 1966, June, 1, 153, 717 (Cl:C22b, 11/00), 6 pages
- [5] Green, T. E., Law, S. L., and Campbell, W. J., *Anal. Chem.*, 1970, 42(14), 1749.
- [6] Даванков, А. Б., *Тр. Моск. Хим. Технол. Инст.*, 1970, (64), 118; *Chem. Abstr.*, 75: 77568x.
- [7] Fritz, J. S. and Millen, W. G., *Talanta*, 1971, 13, 323.
- [8] Мясоедова, Г. В., и др., *ЖАХ*, 1973, 28, 1550.
- [9] Мясоедова, Г. В., и др., *ЖАХ*, 1972, 27, 2004.
- [10] Parrish, J. R., *Chem. Ind.*, 1956, (7), 137.
- [11] 钱庭宝、李春荣、王补森、朱端慧、宋福云、何炳林, 化学试剂, 1981, (4), 193.
- [12] 陈义镛、顾振楣, 高分子通讯, 1982, (6), 443; Chen yiyong, Gu Zhenmei, *Polyme. Commun.* 1983, (2), 152.

SYNTHESES OF MACRO-POROUS CHELATE RESINS OF POLYVINYLBNZYLTHIOUREA AND THEIR CHELATE PROPERTIES FOR Au^{3+}

CHEN Yiyong, HUA Fang and WU Xjiaobin
(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou)

ABSTRACT

Macro-porous chelate resins of polyvinylbenzylthiourea (or thiourea resin TUR) with higher adsorption capacity for Au^{3+} have been prepared. After swelling in 1,4-dioxane the macro-porous crosslinked chloromethylated polystyrene beads were treated

with saturated alcoholic solution of thiourea, the obtained TUR with 98.8% conversion of functional group. The adsorption capacity of TUR for Au^{3+} is equal to 819 mg Au^{3+}/g resin (4.16 mmol Au^{3+}/g resin) under the best condition, the adsorption capacity reaches to 920 mg Au^{3+}/g resin. In polymeric complex the chelate mole ratio of

$\text{Au}^{3+}/-\text{S}-\text{C} \begin{cases} \text{NH} \\ \text{NH}_3^+\text{Cl}^- \end{cases}$ approaches to 1. The influence of pH on the percentage of

adsorption for Au^{3+} was investigated. The adsorption rates of TUR for Au^{3+} were determined by means of the static state method and the column method. The structure of TUR was confirmed by IR-spectra and elemental analysis. The resin can be used in recovering of gold from the wastewater of gold electroplating industry; with Au recovery of $\geq 95.7\%$ and 99.8% Au purity.