

氧化还原树脂的合成及其氧化还原性能*

陈行琦 刘建华 刘志祥 张尚川

(湖南大学化学化工系, 长沙)

摘 要

本文主要叙述了以国产 717 强碱性阴离子交换树脂为基体, 采用甲醛与对苯二酚、邻苯二酚、连苯三酚和 2, 7-萘二酚等聚合生成氧化还原树脂, 它们的氧化还原容量分别为 5.3, 5.4 和 5.2 meq/g-干树脂。文中还介绍了本类树脂的氧化还原电位测定方法, 并据此研究和测定了对苯二酚、邻苯二酚和连苯三酚型树脂的氧化还原电位, 这些电位的测定结果与其氧化还原实验事实相符。也研究了多种氧化剂和还原剂与自制树脂的交换性能, 讨论了这些树脂容量与交换性能的关系。应用所合成的新树脂进行了从硝酸银废液中回收银和对硫化氢试行氧化脱硫处理试验, 效果良好。

关键词 氧化还原树脂、合成、氧化还原电位

普通氧化还原树脂的系统研究应从 1949 年 Yale 大学 Cassidy 发表的有关研究报告^[1]算起, 日本小嶋邦晴对其后近三十年的有关研究成果进行过较系统的论述^[2]。本世纪七十年代初, Kessick 在 Dowex11 体型树脂基体上, 结合带有氧化还原功能基的线型聚合物, 从而形成一种崭新的氧化还原树脂, 他将其称之为蛇笼氧化还原树脂^[3]。意思是: Dowex11 是“笼”, 线型聚合物是“蛇”。我们参照他们的合成方法并扩大了它的应用范围, 以 717 强碱性季铵 I 型阴离子交换树脂 (717 树脂) 的 OH 型与对苯二酚、邻苯二酚、连苯三酚和 2, 7-萘二酚等酚类化合物结合, 并在与酚类等摩尔的甲醛水溶液中回流, 使酚与甲醛在 717 体型树脂内聚合, 所得树脂的氧化还原容量略高于国外文献值^[3], 其初步应用试验结果亦较好。普通氧化还原树脂的氧化还原电位多采用电位差滴定法^[2], 此法是利用溶液与电极界面发生的电极反应与氧化还原反应的物质活度变化关系来测定氧化还原电位^[4-6]。这个方法已成功地应用于本类树脂的氧化还原电位测定。在严格的条件下, 用电位差滴定法测定了三种自制树脂的氧化还原电位, 并用多种氧化剂或还原剂测定了它们的氧化还原性能, 试验结果表明其氧化还原性能稳定。

实 验 部 分

1. 试剂

717、707 强碱性季铵 I 型阴离子交换树脂 (交换容量 $\geq 3.4 \pm 0.2$ meq/g, 上海树脂

* 1986 年 8 月 7 日收到。

厂), Amberlite IRA-402 强碱性阴离子交换树脂 (测得的交换容量 $\geq 3.5\text{meq/g}$), 2, 7-萘二酚 (Pure, 进口), 表 1 中用的其它酚规格均为国产 CP; 甲醛 (36%, AR, 广东台山化工厂); 高纯氮 (北京氧气厂); 所用水均为去离子重蒸馏水。

2. 本类树脂的典型合成方法

以 717 树脂-对苯二酚型的氧化还原树脂的合成为例:

用 20% NaOH 溶液反复处理定量的 717 强碱性阴离子交换树脂, 使之转为 OH 型。再用水将树脂充分洗净后, 加入与树脂交换容量相当的对苯二酚水溶液, 搅拌 20 分钟后, 再加入与对苯二酚等摩尔的甲醛水溶液, 于 95—100°C 迴流 4 小时, 即得 717 树脂-对苯二酚型的氧化还原树脂 (HSR), 它的氧化型为黑色, 还原型的 Cl 型为深褐色, 宜湿态贮存。

表 1 717 树脂-多元酚型氧化还原树脂及其氧化还原容量

所用酚类	合成的氧化还原树脂简记	测得的氧化还原容量 (meq/dry g)	文献 ^[3] 上的氧化还原容量 (meq/dry g)
对苯二酚	HSR	5.3	5.1
邻苯二酚	CSR	5.3	5.2
连苯三酚	PSR	5.4	5.3
2, 7-萘二酚	NSR ⁽¹⁾	5.2	—
苯酚	BSR	0.2	
1-萘酚	NSR ⁽²⁾	0.2	
间苯二酚	RESR	—	
间苯三酚	PHSR	—	

采用与上述类似的方法, 以 717 强碱性阴离子树脂为基体同几种常见的酚 (与甲醛) 合成了表 1 所列的相应各种氧化还原树脂。合成表 1 所列树脂时, 所得产品重量按三种原料 (717 树脂、酚、甲醛) 用量估算的重量大体接近。

3. 氧化还原容量测定

称取一定量的树脂, 依次用水、盐酸和水洗涤后, 以 200ml 0.1N NaHSO₃/0.2NaOH 溶液还原 2 小时。再将树脂用除氧水/盐酸/除氧水依次重复快速淋洗直至流出的水中不含 SO₃²⁻ (以能否使稀 KMnO₄ 溶液褪色检验), 吸干, 加入 1 升 0.02N I₂/1N KI 的标准溶液。每隔一段时间将这种溶液取出一份, 用标准的 0.1N Na₂S₂O₃ 溶液滴定直至 I₂ 浓度不变为止。然后用除氧水洗涤树脂两次, 继而往该树脂中加入 100ml 已除氧的 1N KI 溶液, 搅拌 1 小时, 再用 0.1N Na₂S₂O₃ 标准溶液测定 I₂ 的吸附量。整个实验于室温和高纯氮的保护下进行。根据上述测定的 I₂ 的变化量和树脂对 I₂ 的吸附量, 即可算出树脂的氧化还原容量。表 1 列出了几种自制树脂用 I₂ 测定的氧化还原容量三次平均值, 其中 HSR、CSR、PSR 和 NSR⁽¹⁾ 的氧化还原容量较大, 可用于此后所述实验。

用国产 707 强碱性季铵 I 型树脂 Amberlite IRA 402 树脂与对苯二酚 (和甲醛) 合成了另两种树脂, 它们的氧化还原容量、分别为 5.3 和 5.4meq/g (干), 同以 717 树脂为基体

合成的 HSR 的氧化还原容量相当。

通过实验,作出了本类树脂的氧化度对时间(t)的关系图 1,图 1 表明 HSR、CSR、PSR 的氧化度随时间的变化,说明这类树脂的氧化还原反应速度在开始阶段较快,2 小时即可达到 50 氧化度,但随时间增加氧化速度逐渐变小。氧化表示酚功能基由还原型转化为氧化型,即醌型:

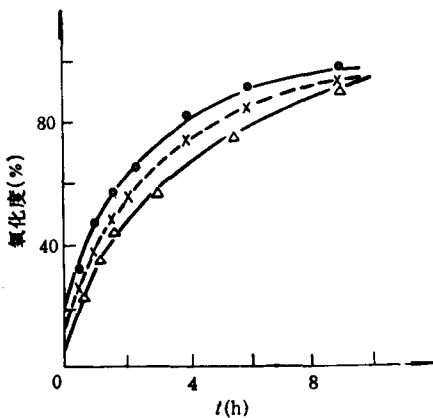
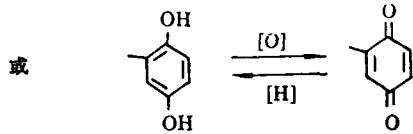
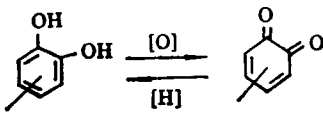


图 1 树脂的氧化度-时间 t 曲线

—○— HSR; —×— CSR; —△— PSR.

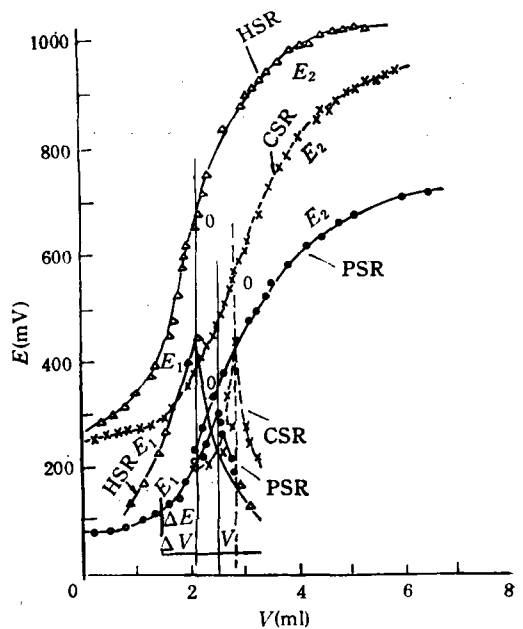


图 2 树脂的氧化电位与一次微分电位滴定曲线

醌式结构是典型的生色基团,故这类树脂的颜色随氧化程度增大而加深,如 CSR,氧化反应开始前为透明的棕红色,随氧化反应进行而逐步变为黑色。

氧化还原电位与氧化还原性能测试

1. 仪器与试剂

国产 PZ-1 型滴定装置, 217 型甘汞电极, 231 型玻璃电极, 213 型铂电极。

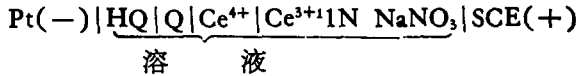
自制氧化还原树脂 HSR、CSR、PSR。

硫酸铈铵、重铬酸钾、高锰酸钾、亚硫酸氢钠、硫酸铁、过氧化氢为 AR 级; 连二亚硫酸钠 CP 级; 高纯氮等试剂均为国产。

各种标准溶液按杭州大学编《分析化学手册第二分册》方法进行配制与标定。

2. 氧化还原电位测定

(1) 实验与装置 树脂的贮存与还原方法同前述,但在整个测试过程中树脂及反应体系均在氮气气氛中,电位滴定时在严格除氧条件下以等体积加入氧化剂滴定。铂电极经烧灼处理,217型甘汞电极以1N NaNO₃作盐桥液构成双盐桥饱和甘汞电极。由铂电极和甘汞电极组成测量电池



(2) 电位测定方法 称取一定量树脂,以前述方法将它进行还原处理,在氮气保护的容器内依次用水-1N HCl-水洗至中性。吸干,加入100ml水,以铂电极作指示电极,217型饱和甘汞电极作参比电极,用0.02N Ce⁴⁺标准溶液作氧化剂进行滴定,每次滴入氧化剂的体积一定,待电位稳定后读取电位(E)与耗氧剂体积量(V),如此继续进行滴定直至E值基本上不随V和时间t的变化而变化时为止。用以上方法测得的数据制作的E-V曲线即为位差滴定曲线。

实验证明:高聚物进行的氧化还原反应相对于简单小分子来说需较长时间,达到终点时电位的突跃不如小分子的突跃来得明显,而且终点后达到滴定剂原有电位是一个缓慢渐进的过程,电位滴定曲线偏离理论电位滴定曲线,但只要采用数学上一次微分法进行处理,就能得到令人满意的结果。图2中分别为HSR、CSR、PSR三种氧化还原树脂的电位滴定曲线与一次微分电位滴定曲线。

3. 氧化还原性能测试

采用表2所列的多种氧化剂或还原剂测定CSR、HSR和PSR的氧化还原容量,由其结果可知,这三种树脂作为还原型树脂使用具有较好的交换性能,而作为氧化型树脂后其应用范围较窄。而且树脂与一价离子或分子进行交换的结果较为满意,对于高价的Fe³⁺、Sn²⁺,树脂的交换容量下降,这是由于Fe³⁺、Sn²⁺易受树脂中固定正电荷排斥的缘故^[3]。

表2 自制树脂与不同氧化剂、还原剂的交换容量

容量 meq./ 克(干)	试 剂	氧 化 剂					还 原 剂	
		I ₂	H ₂ O ₂	KBrO ₃	Fe ³⁺	Ag ⁺	Sn ²⁺	H ₂ S
树脂								
CSR		5.3	5.3	5.6	4.8	5.2	/	5.1
HSR		5.3	5.1	5.5	4.5	5.0	4.0	5.0
PSR		5.4	5.3	/	4.7	5.2	/	/

应用试验实例

1. 从硝酸银废液中回收银

在氮气保护下,将自制树脂用5% NaHSO₃/1N NaOH溶液充分还原,用煮沸后冷却的水洗净,再用2N H₂SO₄洗涤。在连续通入氮气的情况下,将20%醋酸煮沸,然后用这种醋酸清洗树脂以除去硫酸。经上述处理的树脂中加入中性的硝酸银废液,树脂立即变为

暗灰色，2小时后用2N H₂SO₄将其洗净，析出的银用1N HNO₃溶解则又变为较纯的AgNO₃溶液。五次试验结果表明，平均每克干树脂回收银112.8mg，标准偏差0.34。

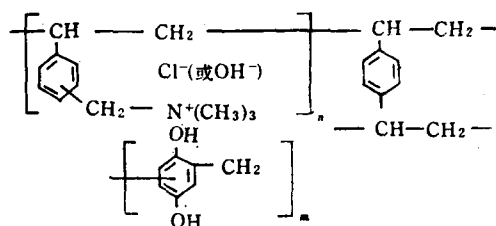
2. 硫化氢氧化脱硫

取一定量树脂装入交换柱，依次用水/1N HCl/水淋洗，以每分钟10滴速度通入含氧的5% Na₂CO₃/1N NaOH溶液2小时，再用水以同样速度流通2小时；将吸收H₂S至饱和的5% Na₂CO₃/1% NaOH以每小时10滴流经交换柱，即有黄色硫产生。析出的硫比重较树脂大，在液体中的硫随流出液先于树脂流出。（不牢固）附着在树脂上的硫收集方法是：将附着有硫的树脂转入容器，加水搅拌后硫与树脂分开，稍静置，再略微振动下倾出水，树脂先随水倾出，硫于容器底部，依此法回收硫磺。树脂水洗后以含氧的5% Na₂CO₃和1% NaOH再生（即树脂由酚式结构氧化成醌式结构），可反复使用。

结果与讨论

1. 树脂结构的初步推想与其性能探讨

Kessik 将此类树脂称之为蛇笼氧化还原树脂^[3]，我们将其结构（以717树脂一对苯二酚型氧化还原树脂为例）初步推想为



717强碱性阴离子交换树脂，充当“蛇笼”；对苯二酚甲醛线型聚合物，通过酚中的-OH与基体树脂中的铵正离子结合，是具有氧化还原功能的“蛇”。

酚与等摩尔甲醛生成的线型聚合物穿插于体型基体树脂内，不易与基体结构脱离，性能稳定，因而它的氧化还原性能不随时间增长而衰减，也不因其它离子存在而受干扰，试验结果见表3和表4。

表3 时间对HSR氧化还原容量 [mcq/g(干)]的影响

次数 (每隔70天测一次)	1	2	3	4	5	平均	标准偏差
氧化还原容量	5.3	5.2	5.2	5.3	5.4	5.3	0.1

表4 Ce⁺⁺、Fe⁺⁺对HSR氧化还原容量 [mcq/g(干)]的影响

测定条件	直接使用新树脂			树脂与Ce ⁺⁺ 或Fe ⁺⁺ 反应之后		
	1	2	3	1	2	3
氧化还原容量	5.4	5.2	5.3	5.3	5.2	5.2

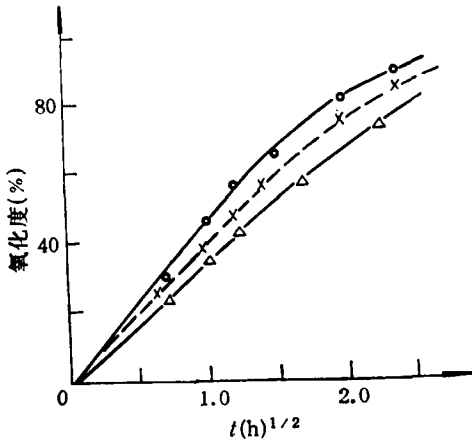


图3 自制树脂氧化度- $t^{1/2}$ 关系
—○— HSR; —×— CSR; —△— PSR.

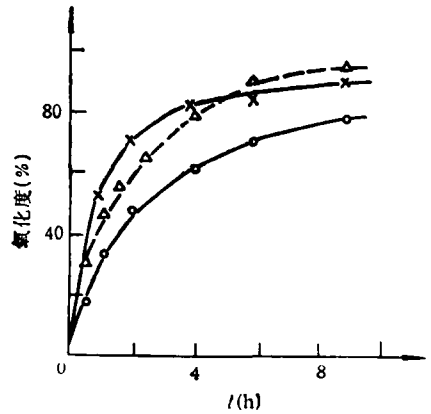


图4 不同氧化剂对 HSR 氧化度- t 关系的影响
—×— H_2O_2 ; —△— I_2 ; —○— Fe^{3+} .

2. 离子扩散是离子交换过程的控制步骤

一般认为离子交换树脂的交换过程实际上包括五个步骤^[7], 实质上是三个步骤, 即膜扩散、离子扩散和交换反应, 其中交换反应进行较快, 故整个交换过程的速度由膜扩散和离子扩散的速度所决定。由图 1 可知, 初期过程进行较快, 若将其氧化度对 $t^{1/2}$ 作图, 则如图 3 所示, 氧化度与 $t^{1/2}$ 函数在初期阶段存在直线关系, 这表明反应速度主要由离子在树脂内的扩散步骤所控制。我们假定 I_2 是实际起作用的氧化性离子, 它通过树脂的扩散比物理吸附慢, 因而扩散过程就成为整个氧化还原过程的控制步骤。图 4 是用 H_2O_2 和 Fe^{3+} 作氧化剂试验的结果。

3. 树脂的标准氧化还原电位估算

采用电化学中能斯特公式的下列形式求出树脂的标准氧化还原电位, $E = (2E_{O_1} + E_{O_2})/3$ 式中 E_{O_1} 树脂的标准电位, E_{O_2} 所用氧化剂 Ce^{4+}/Ce^{3+} 的标准电位 (1610mV), E 为图 3 滴定曲线中有关树脂的等当量点平衡电位, 计算结果见表 5。

表5 三种树脂的氧化还原电位测定结果

电 位	树 脂	HSR	CSR	PSR
$E(mV)$		668	560	350
$E_{c_1}(mV)$		197	35	-280
测定温度		8°C	7°C	1°C

参 考 文 献

- [1] Cassidy, H. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, 402.
- [2] 小嶋邦晴, 岩渊晋, 鸭川博美著, 酸化還元樹脂, 黒柳製本株式会社, 1976.
- [3] Kessick, M. A., *J. Polym. Sci., Part A-1*, 1971, 9, 2957.

- [4] Manecke, G., *Z. Elektro Chem.*, 1954, 58, 369.
[5] Luttinger, L. and Cassidy, H. G., *J. Polym. Sci.*, 1956, 22, 271.
[6] Mantishyan, A. A., Zelenetskii, A. N., Liogon'kii, B. I. and Berlin, A. A; *Vysokomol. Soed., AB*, 1971, 1170.
[7] 邵令娴编, 分离及复杂物质分析, 高等教育出版社, 北京, 1984年版, 第251页.

THE SYNTHESSES OF REDOX RESINS AND THEIR REDOX PROPERTIES

CHEN Xingqi, LIU Jianhua, LIU Zhixiang and ZHANG Shangchuan

(Departments of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha)

ABSTRACT

The syntheses of several redox resins based on the strong-base anion-exchange resins (Chinese commercial products) was described. The redox capacities of such resins prepared from hydroquinone, catamol, pyrogallol and 2,7-dihydroxynaphthalene are 5.2, 5.3, 5.3, 5.4 and 5.2 meq/g dry resin, respectively. These values are slightly higher than those described in the literatures.

Method for measuring redox potential of redox resins, was suggested. The redox potentials of HSR, CSR, PSR were measured which agreed with experimental results of the redox properties. Exchange properties of the resins with the reducers and oxidizers were also studied.

Silver from a waste water containing AgNO_3 and sulphur from H_2S containing gas were recovered by means of these resins.

Key words Redox Resin, Synthesis, Redox Potential, Redox Property