

螯合树脂研究

VIII. 以聚硫醚为主链的氧杂多乙烯多胺型 螯合树脂的合成及其吸附性能*

徐羽梧 张超灿 董世华
(武汉大学化学系)

摘 要

由聚[2'-氯乙基-2,3-环硫丙基醚]和多乙烯多胺反应,合成了四种以聚硫醚为主链的氧杂多乙烯多胺型螯合树脂,它们对贵金属离子 Au (III)、Pd (II)、Pt(IV)、Ag⁺ 等具有优良的吸附性能。

关键词 螯合树脂、贵金属、吸附选择性、含硫、氮树脂

含硫、氮配位原子的螯合树脂对贵金属离子具有良好的吸附性能。文献报道较多的是以聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸甲酯类为高分子载体,在其侧链上引入含硫、氮原子的螯合基团^[1]。近年来,文献报道了一些主链为聚硫醚链的树脂的合成及其吸附性能。Zolotov 等^[2,3]将硫化氢与甲醛在碱性介质中反应合成了具有 $(-CH_2S)_n$ 结构的树脂,它对金、银、钯、铂等离子具有强的吸附能力。作者^[4]曾用聚环硫氯丙烷与多乙烯多胺反应,合成了以聚硫醚为主链的胺型树脂,其对贵金属离子也具有较高的吸附容量。

本工作的主要目的是通过聚[2'-氯乙基-2,3-环硫丙基醚]和多乙烯多胺反应,合成几种新的主链为聚硫醚、侧链含氧杂多乙烯多胺结构的螯合树脂,并研究它们对贵金属离子及金属离子的吸附性能。其次,通过与聚氧醚为主链的相应的胺型树脂^[5]进行比较,了解高分子主链对树脂吸附性能的作用。

实 验 部 分

1. β -氯乙烯缩水甘油醚 (II) 的合成

按文献[7]方法合成。产率 47%, b. p. 59—60°C/2mmHg, n_D^{25} 1.4491 (文献值 n_D^{25} 1.4492)。

2. 2'-氯乙基-2,3-环硫丙基醚 (III) 的合成

参照文献[6]的方法合成。产率 48.2%, b.p. 54—55°C/0.4mmHg, n_D^{20} 1.5097 (文

* 国家自然科学基金资助课题, 1987 年 3 月 25 日收到。

18.43、48.63、7.97 和 0.21% 比较接近二个仲氨基参与反应的计算值。假定 O 含量为 10.52%, 则各种元素之总和为 95.14%。余下的 4.86% 可能是羟基上的氧含量。而羟基的来源有二, 一是氯的水解, 二是预聚物的末端带羟基。这里近似的计算表明合成 PB 树脂过程中存在着 Cl 的水解反应。由于结构复杂, 准确的计算是困难的。

2. 整合树脂的吸附性能

用静态法测定了树脂对 Au(III)、Pd(II)、Pt(IV)、Ag⁺、Hg²⁺、Zn²⁺ 和 Pb²⁺ 等的吸附容量, 结果见表 2。表明 PB 树脂对贵金属具有优良的吸附性能。其中以 PB₃ 较好。它对 Au(III)、Pd(II)、Pt(IV) 的吸附容量可分别达到 1.47、0.54 和 0.71g 金属/g 树脂, 其吸附容量高的原因可能是除了树脂的 S、N 含量较高外, 类似冠醚的环化结构可能也起一定的作用。其次, 对于金的吸附, 树脂的氧醚结构可能亦有贡献。从表 2 可看出, PB 树脂对金钼、铂、银等的吸附容量比相应的以聚氧醚为主链的胺树脂 (PC) 要高得多, 说明配位原子硫对贵金属离子的络合作用远远大于氧。

表 2 整合树脂的吸附容量

编号	Au(III) · 2NHCl*		Pd(II) · 2NHCl		Pt(IV) 1NHCl		Ag ⁺	Hg ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺
	(mmol/g)	(mg/g)	(mmol/g)	(mg/g)	(mmol/g)	(mg/g)	pH = 7	pH = 5.6	pH = 5.6	pH = 5.6
PB ₁	3.25	640	3.20	340	2.31	450	3.48	0.65	0	0.03
PB ₂	4.42	870	4.79	510	2.53	493	3.92	0.69	0.1	0.04
PB ₃	7.46	1469	5.08	541	3.61	705	4.61	5.11	0.6	0.06
PB ₄	7.01	1381	5.45	580	3.99	779	4.88	3.74	0.6	0.14
PC ₂	2.46	485	0.42	75			1.06			
PC ₃	1.37	270	0.37	71			1.42			

* Au³⁺、Pd²⁺、Pt⁴⁺ 浓度 1mg/ml; AgNO₃ 浓度 0.1 M; 其它金属离子浓度 0.025M

此外, 还研究了 PB₃ 树脂对 Au(III)、Pd(II) (2NHCl) 和 Pt(IV) (1NHCl) 的吸附率, 室温振荡 4 小时, 吸附率分别为 99.47、99.9 和 96.2%。研究不同接触时间及介质酸度对 Pt(IV) 的吸附率的影响结果 (表 3) 表明, 在 1NHCl 中, 树脂与 Pt(IV) 液接触半小时, 吸附率可达 94.5%, 吸附速度是较快的。其次, 在 0.1NHCl 下, 吸附率较高, 为 99.9%。随着酸性增大, 吸附率有下降的趋势。

表 3 接触时间及酸度对 Pt(IV) 吸附率的影响

树脂 \ 吸附率(%)	接 触 时 间 (h)*				介 质 酸 度 (N)**			
	0.5	1	2	4	pH = 2	0.1	1	2
PB ₃	94.5	94.8	95.8	96.2	99.1	99.9	96.2	89.4

* 1N HCl, Pt(IV) 浓度 100μg/ml; ** 振荡 4 小时, Pt(IV) 浓度 100μg/ml

参 考 文 献

- [1] Sanni, S. K., Reedijk, J., *Coord. Chem. Rev.*, **1984**, 59, 1.
- [2] Zolotov, Y. A., Petrukhin, O. M., Malofeeva, G. I., Macrcheva E. V. et al. *Anal. Chem. Acta.*,

1983, 148, 135.

- [3] рафиков, С. Р., Никитин, Ю. Е., Бикбаева, Р. С., Гаврилова, А. А., Адеев, Р. С., *ДАН СССР*, **1980**, 253 (3), 644.
- [4] 徐羽梧, 杨杰, 董世华, 高分子学术论文报告会预印集, 北京, 1985, 220.
- [5] 徐羽梧, 陈正国, 离子交换树脂与吸附, **1986**, 3(2), 18.
- [6] Джахаров, В. А., Кязимов, Ш. К., Аббасова, С. Д., *Доклады Академии Наук-Азербайджанской ССР*, **1977**, 33 (2)49.
- [7] 王富华, 张超灿, 徐羽梧, 武汉大学学报(自然科学版) **1984**, 2, 51.
- [8] Vandenberg, E. J., *J. Polym. Sci., Part A-1*, **1969**, 7, 525.

STUDY ON CHELATE RESINS

VIII. Syntheses and Adsorption Properties of Chelate Resins Containing A Polythioether Backbone and Dioxymonosulfur Polyethylene Polyimines in Side Chain

XU Yuwu, ZHANG Chaocan and DONG Shihua

(Department of Chemistry, Wuhan University)

ABSTRACT

Four new chelate resins (PB₁₋₄) containing a polythioether backbone and dioxymonosulfur polyethylene polyimines in side chain were synthesized by the reaction of poly (2'-chloroethyl-2,3-epithiopropyl ether) with polyethylene polyamines. The adsorption capacities of resin PB for metal ions such as Au(III), Pd(II), Pt(IV), Ag⁺, Hg²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ were determined and compared with the corresponding resin PC containing polyether backbone. The experimental results showed that the resin PB, especially PB₃ and PB₄, possessed good adsorption ability for noble metal ions. The maximum adsorption capacities for Au(III), Pd(II) and Pt(IV) were 1.47, 0.54 and 0.78 g metal/g resin, respectively. But the capacities of the resin PC were much lower than that of the resin PB. It is obvious that polythioether mainchain in the resin PB plays an important role in adsorption of noble metal ions.

Key words Chelating Resin, Noble metal, Selective Adsorption, Resin containing sulfur and nitrogen