

螯合树脂研究

XII. 以聚硫醚为主链的异丙巯基胺树脂的合成及其吸附性能*

董世华 唐万雄** 胡运华

(武汉大学化学系, 武汉)

摘 要

由聚环硫氯丙烷与多乙烯多胺反应制得的聚合物(PB)再与环硫丙烷反应, 合成了四种以聚硫醚为主链的异丙巯基胺树脂(PBM₁₋₄)。树脂对 Au³⁺、Pd²⁺、Pt⁴⁺、Ag⁺ 和 Hg²⁺ 等离子具有强的吸附能力, 对 Cu²⁺ 次之, 对 Zn²⁺ 和 Pb²⁺ 很弱。树脂对贵金属具有高的选择性, 能从含 Au³⁺、Cr³⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Mn²⁺、Zn²⁺ 和 Fe³⁺ 的溶液中定量吸附 Au³⁺ 而不吸附其它离子。

关键词 聚硫醚、螯合树脂、贵金属、聚环硫氯丙烷、环硫丙烷

本文作者曾报道了以聚(氧)醚为主链的异丙巯基胺树脂是一类对贵金属离子具有较好吸附性能的螯合树脂^[1]。为改善树脂的吸附性能, 改变树脂的主链结构和提高树脂中配位原子的含量是重要途径。Zolotov^[2] 和 Shestakov^[3] 等曾报道聚硫醚 $-(CH_2S)_n$ 树脂对铂系金属具有良好的吸附选择性。因此, 具有聚硫醚结构的异丙巯基胺树脂可能赋予新的性能。本工作采用聚环硫氯丙烷与多乙烯多胺反应制得的聚合物(PB)与环硫丙烷作用, 合成了四种以聚硫醚为主链的异丙巯基胺树脂(PBM₁₋₄), 并研究了上述树脂对 Au³⁺、Pd²⁺、Pt⁴⁺、Ag⁺、Hg²⁺ 等贵重金属的吸附性能。

实 验 部 分

1. PB 树脂的合成

(1) PB₁ 树脂的合成 参照文献[4]方法合成, 稍作改进。在干燥的氮气保护下, 将 0.10ml 新蒸的 BF₃·Et₂O 加到预先用冰浴冷却并装有 10g (0.092mol) 环硫丙烷和 13ml 二氯乙烷的 100ml 三口瓶中, 反应 6h 后, 加入 6.6g (0.10mol) 乙二胺于 35ml 二氯乙烷的溶液, 分别在冰浴中反应 1.5h; 室温下 1h; 55℃ 下 1.5h; 75—80℃ 下 6.5h, 经适当处理后, 用蒸馏水洗涤至中性和无 Cl⁻ 为止, 依次用乙醇、乙醚洗涤, 在 50℃/10mmHg 柱下真空干燥至恒重, 得淡黄色固体, 产量 8.32g, 产率 68.0%。元素分析: S%, 18.88; N%, 8.93; Cl%, 0.96。

* 1988年9月4日收到; ** 现在中山大学工作。

(2) PB_2 、 PB_3 和 PB_4 树脂的合成 按 PB_1 的合成方法制得 PB_2 、 PB_3 和 PB_4 , 均为淡黄色固体。

2. PBM 树脂的合成

(1) PBM_1 树脂的制备 将 1.50g(60 目以上)的 PB_1 树脂于 20ml 蒸馏水中溶胀 24h 后, 在氮气保护下加入 0.85g 环硫丙烷, 室温搅拌 0.5h, 接着加入 20ml 10% 氢氧化钠水溶液, 继续室温搅拌 0.5h 后, 加热至 80°C 反应 10h, 冷却, 过滤, 依次用 0.5% 硝酸, 蒸馏水洗至中性, 再用丙酮洗涤, 在 $50^\circ\text{C}/10\text{mmHg}$ 柱下真空干燥至恒重, 得淡黄色固体树脂, 重 2.08g, 产率 88.51%。元素分析: S%, 30.15; N%, 6.26。

(2) PBM_2 、 PBM_3 和 PBM_4 树脂的制备 按 PBM_1 的合成方法制备 PBM_2 、 PBM_3 和 PBM_4 。

3. 树脂的吸附性能测定

盐溶液的配制: Au^{3+} 、 Pd^{2+} 和 Pt^{4+} 溶液用分析纯 $AuCl_3 \cdot HCl \cdot 4H_2O$ 、 $PdCl_2$ 和 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 分别溶于一定浓度的盐酸中配制; Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 溶液用分析纯的 $Cu(NO_3)_2$ 、 $HgCl_2$ 、 $ZnCl_2$ 和 $Pb(NO_3)_2$ 分别溶于 $pH = 5.6$ 的 Clark-Lubs 溶液中配制; Ag^+ 用分析纯的 $AgNO_3$ 分别溶于蒸馏水和 1N 硝酸中配制。

采用静态法测定吸附容量、吸附率及吸附选择性。

(1) 吸附容量测定 准确称取一定量的树脂(60 目以上), 置于 50ml 带塞锥形瓶中, 加入 25ml 配制好的某浓度和酸度的盐溶液, 室温静置 18h, 振荡 6h, 过滤, 测定金属离子浓度, 由吸附前后浓度的变化计算树脂的吸附容量。 Au^{3+} 、 Pd^{2+} 和 Pt^{4+} 浓度采用 I.C. P. 法测定; Ag^+ 浓度用 Volhard 法测定; Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 浓度用 EDTA 容量法测定; Hg^{2+} 用 EDTA 返滴定法测定。

(2) 吸附率测定 准确称取一定量的树脂(60 目以上), 置于 50ml 带塞锥形瓶中, 加入 25ml 一定浓度的盐溶液, 振荡 4h; 过滤, 测定吸附前后离子浓度, 由吸附前后离子浓度的变化计算其吸附率。

(3) 吸附选择性的测定 准确称取一定量树脂(60 目以上), 置于 50ml 带塞锥形瓶中, 加入 25ml 混合离子溶液, 室温静置 18 小时, 振荡 6h, 过滤, 用 I. C. P. 法测定各种离子的浓度, 按上述方法计算树脂对各种离子的吸附容量或吸附率。

结果与讨论

1. PBM 树脂的合成

(1) 合成路线及主要结构

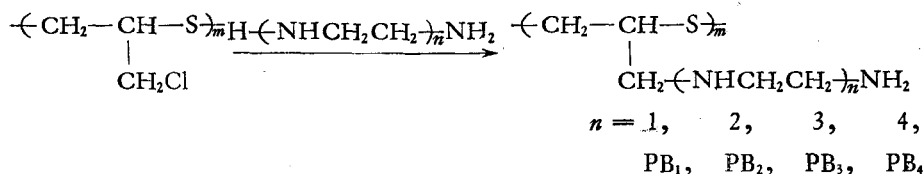
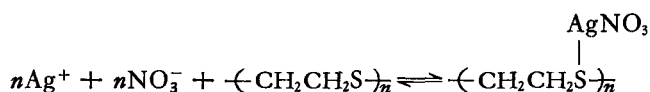


表 2 PBM 树脂的合成

树 脂	PB 树脂		环硫丙烷 (g)	产 量 (g)	产 率 (%)	元素分析(%)		
	类 型	(g)				S	N	Cl
PBM ₁	PB ₁	1.50	0.85	2.08	88.5	30.15	6.26	0
PBM ₂	PB ₂	1.50	1.18	2.65	98.9	23.40	8.73	0
PBM ₃	PB ₃	1.50	1.17	2.37	88.8	30.99	6.33	0
PBM ₄	PB ₄	1.50	1.70	2.85	89.1	24.89	7.82	0

静态吸附容量。由表 3 数据可见,树脂对贵金属离子具有较高的吸附容量,对其它金属的吸附容量较低,其顺序为: $\text{Au}^{3+} > \text{Ag}^+ > \text{Pd}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Pt}^{4+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \approx \text{Pb}^{2+}$ 。其吸附容量的大小与树脂的硫、氮含量有关。其中,以硫含量最高的 PBM₃ 树脂 (S%: 30.99) 对 Au^{3+} 的吸附容量最大,达 $9.61\text{mmol Au}^{3+}/\text{g}$ 树脂。但对 Pd^{2+} 、 Pt^{4+} 和 Ag^+ 的吸附容量以 PBM₄ 树脂为最大,分别可达(m mol/g 树脂): 6.84, 2.33, 6.64。值得指出的是: 树脂对 Ag^+ 的吸附容量在 1N 硝酸溶液中比在中性介质中要高。这与 Saegusa^[6] 的结果相反,但与我们在研究具有硫醚结构的其它类型的树脂时所出现的规律一致^[7]。这可能由于聚硫醚主链中的硫原子参与配位作用的结果,正如 Refikov^[8] 指出 $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{S)}_n\text{-}$ 对 Ag^+ 的吸附容量随介质中 NO_3^- 浓度的增大而增大,是因为存在如下平衡:



因此,硝酸根浓度的增加有利于银盐络合物的形成。PBM 树脂对贵金属的吸附容量均比相应的 PB 树脂高,如 PBM₄ 树脂对 Au^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Ag^+ (中性) 的吸附容量 (m mol/g 树脂) 分别为: 9.18; 6.84 和 6.64, 比 PB₄ 树脂^[4] 分别为 5.64; 3.40 和 4.39 高得多,但对 Hg^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附容量 PBM₄ 树脂恰比 PB₄ 树脂低,前者对 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附容量 (m mol/g 树脂) 分别为 3.72 和 2.05; 后者为 7.50 和 3.16。可见 PBM 树脂对贵金属的选择性亦有所改善。PBM 树脂对贵金属的吸附容量比前报^[1] 中以聚(氧)醚为主链的

表 3 PBM 树脂对金属离子的吸附容量

树脂	吸附容量 ($\text{mmolM}^{n+}/\text{g-树脂}$)								
	Ag^+		Au^{3+} (2NHCl)	Pd^{2+} (2NHCl)	Pt^{4+} (1NHCl)	Hg^{2+} (pH = 5.6)	Cu^{2+} (pH = 5.6)	Pb^{2+} (pH = 5.6)	Zn^{2+} (pH = 5.6)
	(pH = 7)	(1HNO ₃)							
PBM ₁	6.18	6.37	7.92	5.39	1.70	2.09	0.73	0.06	0.19
PBM ₂	4.95	5.59	9.09	3.89	1.49	1.54	0.47	0.02	0
PBM ₃	6.30	6.68	9.61	6.16	1.46	2.30	1.81	0.02	0.34
PBM ₄	6.64	6.34	9.18	6.84	2.33	3.72	2.05	0.15	0.66

树脂用量: 12.5mg (测 Au^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{4+}); 62.5mg (测其它金属离子),

金属离子浓度: Au^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{4+} 为 1mg/ml ; Ag^+ 为 0.1M , 其它离子为 0.025M 。

异丙巯基胺树脂高,这显然是树脂中硫配位原子含量的提高以及聚硫醚 $\text{-(CH}_2\text{CH-S-)}$ 主链结构所作的贡献。

(2) 吸附率 上述树脂对贵金属具有较高的吸附率。其中 PBM₄ 树脂对 Au^{3+} 、 Pd^{2+} 的稀溶液(含量为 $100\mu\text{g/ml}$) 吸附率(%)分别为 99.8 和 97.4; 但对 Pt^{4+} 的吸附率较低,仅为 79.0%。

(3) 吸附选择性 树脂对贵金属具有高的吸附选择性。其中 PBM₄ 树脂在 Au^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 等 8 种离子共存的溶液中, 尽管其它离子浓度为 Au^{3+} 浓度的 10 倍, 树脂只定量地吸附 Au^{3+} , 而不吸附其它离子; 在 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 混合溶液中, 树脂除吸附少量 Cu^{2+} 外, 优先吸附 Ag^+ 而不吸附 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 。结果列于表 4 和表 5。

表 4 PBM₄ 树脂对 Au^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 混合离子体系的吸附选择性

吸 附 率 (%)							
Au^{3+}	Cr^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}
100	0	0	0	0	0	0	0

树脂用量: 12.5mg pH = 4

Au^{3+} 浓度: $100\mu\text{g/ml}$; 其它离子浓度: $1000\mu\text{g/ml}$

表 5 PBM₄ 树脂对 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 混合离子体系的吸附选择性

吸附容量 (mmol/g 树脂)			
Ag^+	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}
3.36	0.61	0	0

树脂用量: 62.5mg pH = 7

金属离子浓度: 0.025M

(4) 树脂对 Au^{3+} 和 Pd^{2+} 的吸附及解吸性能 将 100ml PdCl_2 (或 $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 的 2N 盐酸溶液(浓度为 0.5mg Pd^{2+} (或 Au^{3+})/ml) 分别通过装有 200mg PBM₄ 树脂的吸附柱 ($\phi 0.5 \times 10\text{mm}$), 流速为 40ml/h, 其吸附率(%)分别为: Au^{3+} 98.8; Pd^{2+} 99.4。吸附 Au^{3+} 的树脂呈深红橙色, 吸附 Pd^{2+} 的树脂呈鲜橙色, 它们均可用 1% 硫脲的 2N 盐酸溶液顺利解吸, 其解吸率(%)分别为: $\text{Au}^{3+} = 94.9$; $\text{Pd}^{2+} = 94.0$ 。

3. 树脂及其金属螯合物的红外光谱

图 1 为 PBM₄ 树脂及其 Au^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{4+} 的螯合物红外光谱图和 PB₄ 树脂的红外光谱图。由图可见, 图 1(a) 在 3430 和 1637cm^{-1} 处出现 -NH_2 和 >NH 的特征吸收峰, 1383cm^{-1} 处出现 C-N 吸收峰, 在 730cm^{-1} 附近还出现 C-S 特征吸收峰。图 1(b) 中

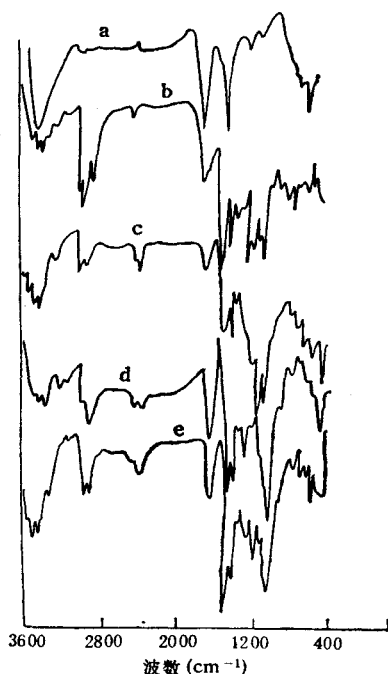


图1 各种树脂的红外光谱图

(a) PB_4 树脂; (b) PBM_4 树脂; (c) PBM_4-Au^{3+} 树脂; (d) PBM_4-Pd^{2+} 树脂;
(e) PBM_4-Pt^{4+} 树脂

除上述氨基特征吸收峰有一定程度减弱外, 在 2425cm^{-1} 处增加—SH 特征吸收峰, 又在 1371cm^{-1} 处增加新的吸收峰, 为— CH_3 特征吸收峰, 证明在 PBM_4 中已有异丙巯基存在。又从树脂的 Au^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{4+} 螯合物的红外光谱图(图 1c—e)表明: PBM_4 树脂螯合上述三种贵金属离子后, 2425cm^{-1} 处的—SH 峰红移 $10-21\text{cm}^{-1}$, 且呈较宽峰, 而在 $1610-1570\text{cm}^{-1}$ 范围内出现红移 $27-58\text{cm}^{-1}$ 左右的 $>\text{NH}$ 吸收峰。此外, 在图 1d 中, 在 438cm^{-1} 处出现新吸收峰为 $\text{Pd}-\text{N}$ 特征吸收峰, 这与 During 发现的 $\text{Pd}-\text{N}$ 的伸缩振动范围在 $528-436\text{cm}^{-1}$ 的结果吻合。在图 1c 中 $624-496\text{cm}^{-1}$ 处出现新吸收峰; 在图 1e 中 $544-464\text{cm}^{-1}$ 处出现新吸收峰, 这些新峰的归属为 $M^{n+}-\text{S}$ 或 $M^{n+}-\text{N}$, 尚待进一步分析。

参 考 文 献

- [1] 董世华, 唐万雄, 武汉大学学报(自然科学版), 待发表。
- [2] Zolotov, Y. A., et al., *Anal. Chim. Acta*, **1983**, 148, 135.
- [3] Шестаков, В. А., Малофеева, Г. И., Петрухин, О. М., Маруева, Е. А., Эсенова, Н. К., Муринов, Ю. И., Никитин, Ю. Е. и Золотов, Ю. А., *Ж. Аналит. Химий*, **1983**, 38(12), 213.
- [4] 徐羽梧, 杨杰, 董世华, 科学通报, **1988**(14), 1079.
- [5] Zussman, M. P. and Tirrell, D. A., *J. Polym. Sci. Polym. Chem., Ed.*, **1983**, 21, 1417.
- [6] Saegusa, T., Kobayashi, S., Hayashi, K. and Yamada, A., *Polymer J.*, **1978**, 10(4), 403.
- [7] Dong Shihua and Liu Fang, "XIAN INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FUNCTIONAL AND

FINE POLYMERS², Preprints, (CHINA), 1988, 321.

[8] Refikov, S. R., et al., *Dokl. Akad. Nauk. SSR*, 1983, 253, 213.

[9] During, J. R., Layton, R., Sink, D. W. and Mitchell, B. R., *Spectrochim Acta*, 1965, 21, 1367.

STUDY ON CHELATING RESINS

XII. Syntheses and Adsorption Properties of New Chelating Resins of Aminoisopropylmercaptan Type with a Polythioether Backbone

DONG Shihua TANG Wanxiong and HU Yunhua

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan)

ABSTRACT

The four new chelating resins of aminoisopropylmercaptan type with a polythioether backbone (PBM₁, PBM₂, PBM₃, PBM₄) were synthesized by the reaction between methylthiirane with various polyethylene polyamine resins (PB₁, PB₂, PB₃, PB₄) obtained from the treatment of polychloromethylthiirane with ethylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine and tetraethylenepentamine, respectively. These resins exhibit high adsorption capacity and selectivity for noble metal ions. From an aqueous solution containing Au³⁺, Cr³⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ and Fe³⁺ only gold can be quantitatively adsorbed by the resin PBM₄.

Key words Polythioether, Chelating resin, Noble metal, Methylthiirane