

螯合树脂研究

XI. 一类新的氨基二硫代甲酸型 螯合树脂的合成及吸附性能*

董世华 唐万雄
(武汉大学化学系, 武汉)

摘 要

本文报道了以多乙烯多胺为主链的巯基胺树脂与二硫化碳反应, 合成了四种新型的氨基二硫代甲酸型螯合树脂, 这类树脂对贵金属具有高的吸附容量和优良的吸附选择性。并通过红外光谱和X光电子能谱研究树脂及其金属螯合物。

关键词 螯合树脂、贵金属、吸附、X光电子能谱

氨基二硫代甲酸型树脂是一类对重金属具有优良吸附性能的螯合树脂。由于它几乎能定量地富集一些重金属离子而又不络合碱金属和碱土金属离子, 故可用于从海水或稀溶液中选择性地富集、分离某些痕量的重金属离子, 近年来颇受人们注意, 不但有较多的研究报道^[1-11], 而且还有商品生产^[12,13]。但大多数是以碳-碳为主链, 因此, 树脂对金属离子的吸附主要是侧链的螯合基团的作用。

本工作由环硫氯丙烷与多乙烯多胺反应所得的巯基胺树脂(PA₁₋₄)与二硫化碳作用合成了四种新的氨基二硫代甲酸型树脂(PAS₁₋₄), 这类树脂不但侧链的螯合基团而且其主链的(—CH₂CH₂N—)结构中的氮原子均能对贵金属离子的吸附起作用。因此, 树脂对贵金属离子具有高的吸附容量, 并通过红外光谱和X光电子能谱的测试结果初步探讨树脂对金属离子的螯合作用。

实 验 部 分

1. PA 树脂的合成

参照文献[14]方法。以PA₁树脂为例, 在装有球形冷凝管的100ml三颈瓶中放入5.52g(0.092mol)乙二胺、25ml二氯乙烷, 通氮搅拌和冰浴冷却下滴加10g(0.092mol)环硫氯丙烷(按文献[15]方法合成, b.p. 54—56°C/30mmHg, n_D^{20} 1.5224)溶于5ml二氯乙烷的溶液, 约3小时滴完, 冰浴下继续搅拌2小时后, 升温至70°C再反应12小时, 冷却过

* 1988年5月10日收到; 本文曾在1987年全国高分子学术论文报告会上宣读。

滤,得白色固体,用稀氨水处理,蒸馏水洗涤至中性无氯离子为止,然后依次用乙醇、乙醚洗涤,于 50°C/10mmHg 下干燥至恒重,得 9.01g,产率 74.1%。

2. PAS 树脂的合成

以 PAS₁ 树脂为例。将 4.00g(60 目以上)PA₁ 树脂置于 250ml 锥形瓶中,用 20ml 无水乙醇溶胀 24 小时后,加入 9.6ml 二硫化碳,室温搅拌 30 小时,接着加入由 2.5g 金属钠和 40ml 无水乙醇制得的醇钠溶液,在 65—70°C 反应 11 小时,冷却过滤,依次用乙醇、乙醚洗涤,于 50°C/10mmHg 下干燥至恒重,得 4.58g,产率 64.3%,为浅黄色固体。

3. 树脂对金属离子吸附性能的测定

盐溶液的配制: Au³⁺、Pd²⁺ 和 Pt⁴⁺ 溶液用分析纯的 AuCl₃·HCl·4H₂O、PdCl₂ 和 H₂PtCl₆·6H₂O 分别溶于盐酸中配制; Ag⁺ 溶液用分析纯 AgNO₃ 分别溶于蒸馏水和硝酸中配制; Hg²⁺、Cu²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺ 溶液分别用分析纯的 HgCl₂·Cu(NO₃)₂、Pb(NO₃)₂ 和 ZnCl₂ 溶于 pH = 5.6 的 Clark-Lubs 溶液中配制。

金属离子浓度测定方法: Au³⁺、Pd²⁺ 和 Pt⁴⁺ 浓度用 I. C. P. 法测定; Ag⁺ 浓度用 Volhard 法测定; Hg²⁺ 用 EDTA 返滴定法测定; Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺ 浓度用 EDTA 容量法测定。

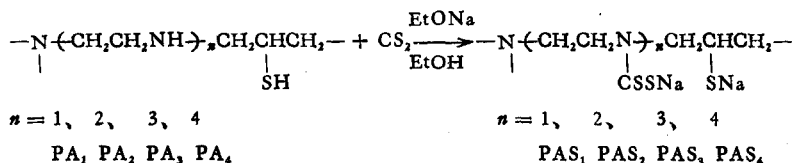
树脂的吸附容量和吸附率均采用静态法测定。称取一定量的树脂于带塞的锥形瓶中,加入盐溶液,室温振荡数小时,测定溶液中金属离子浓度,由吸附前后金属离子浓度的变化计算树脂的吸附容量和吸附率。

树脂的吸附选择性测定: 准确称取一定量的 PAS₄ 树脂(60 目以上)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 6 小时,过滤,用 I. C. P. 法测定溶液中各种离子的浓度,由吸附前后各种离子浓度的变化计算树脂对各种离子的吸附容量或吸附率。

结 果 与 讨 论

1. 整合树脂的合成

前文 [14] 曾报道由环硫氯丙烷和多乙烯多胺作用合成了交联的巯基胺型树脂 (PA₁₋₄)。本工作将 PA₁₋₄ 树脂再与二硫化碳在乙醇钠的乙醇溶液中反应合成四种新的氨基二硫代甲酸型树脂 (PAS₁₋₄),其合成路线及预期聚合物的结构:



其实验结果表明: PAS 树脂的硫含量与相应的 PA 树脂比较,其增加的幅度随 n 的增大而增大如 PAS₄ 与 PA₄ 相比,其硫含量由 11.68% 增加到 28.41%。所得树脂结构均经红外光谱表征(见图 2)。

2. 树脂的吸附性能

(1) 介质酸度对吸附率的影响 图 1 为介质酸度对 PAS 树脂吸附性能的影响。树

表 1 PAS 树脂的制备

树脂	PA _n				CS ₂ (ml)	产率 (%)	元素分析(%)	
	n	S(%)	N(%)	用量 (g)			S	N
PAS ₁	1	25.26	11.17	4.00	9.6	64.2	30.61	9.06
PAS ₂	2	22.16	13.15	3.00	8.4	59.2	30.34	10.71
PAS ₃	3	14.57	15.30	5.00	16.4	53.9	27.62	11.00
PAS ₄	4	11.68	19.22	5.00	20.5	48.3	28.41	12.60

脂在稀的盐溶液(其 $[An^{3+}]$ 、 $[Pt^{4+}]$ 、 $[Pd^{2+}] = 100\mu g/ml$) 中, 对 Au^{3+} 、 Pt^{4+} 的吸附率在 $pH = 4-5$ 时最佳, 分别可达 99.6%(Au^{3+}) 和 97.0%(Pt^{4+}); 但对 Pd^{2+} 吸附甚少, 在 $pH = 4$ 时其吸附率仅 3.7%, 在 $pH = 3$ 时亦只达 22.1%。

(2) 吸附容量 实验结果(见表 2)表明: 这类树脂对贵金属离子具有较强的吸附能力, 其大小次序: $Au^{3+} > Ag^+ > Pt^{4+} > Hg^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+}$ 。PAS 树脂对金、银的吸附容量分别为 1.7—2.6gAu/g-树脂和 7.0—9.7mmolAg-树脂, 均超过目前文献值, 比相应的 PA 树脂对金、银的吸附容量 1.1gAu/g-树脂和 5.0—6.0mmo/Ag-树脂要大; 但对铜、汞的吸附容量分别只 0.65—1.1 mmol Cug-树脂和 1.2—3.1mmol Hg/g-树脂, 比相应的 PA 树脂对铜、汞的吸附容量 2.7—3.6mmol Cu/g-树脂和 5.0mmol Hg/g-树脂要低, 此结果表明, PAS 树脂对贵金属的吸附容量和选择性比 PA 树脂高, 这可能是 PAS

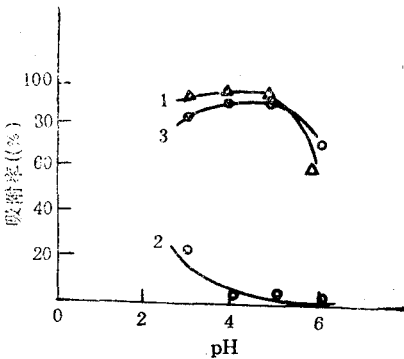


图 1 pH 对 PAS 树脂对 Au^{3+} 、 Rd^{2+} 、 Pt^{4+} 吸附率的影响
—1— Au^{3+} ; —2— Pd^{2+} ; —3— Pt^{4+} 。PAS₁

中的氨基二硫代甲酸基 ($-NH-\overset{\overset{S}{||}}{C}-S-$) 对贵金属离子 (Au^{3+} 、 Pt^{4+}) 具有更强的螯合能力, 可生成稳定性较高的螯合物。

表 2 PAS 树脂对金属离子的吸附容量 (mmol 金属/g-树脂)

树脂	Au^{3+} (pH = 4)	Pt^{4+} (pH = 4)	Ag^+ (pH = 7)	Cu^{2+} (pH = 5.6)	Hg^{2+} (pH = 5.6)	Pb^{2+} (pH = 5.6)	Zn^{2+} (pH = 5.6)
PAS ₁	1680.8*	172.8*	7.16	0.765	2.922	0.281	0.187
PAS ₂	1833.3*	279.8*	7.29	1.129	3.088	0.371	0.235
PAS ₃	2011.9*	145.7*	8.15	0.826	1.237	0.729	0.384
PAS ₄	2649.7*	518.2*	9.71	0.664	1.418	0.940	0.538

* mg 金属/g-树脂; 实验条件: 树脂用量: 测 Au^{3+} 、 Pt^{4+} 用 12.5mg 外, 其它均用 125mg; $[Au^{3+}]$ 、 $[Pt^{4+}] = 1.0mg/ml$; $[Ag^+] = 0.1mol$, 其它离子浓度 = 0.025mol。静态法: 静置 18 小时, 振荡 6 小时。

(3) 吸附选择性 选用了贵金属吸附容量较高的 PAS₄ 树脂对(A)组为 Au^{3+} 与 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 共存体系和(B)组为 Ag^+ 与 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 共

存体系进行吸附选择性试验,结果表明:在 $\text{pH} = 4$ 的(A)组混合离子体系中,尽管其余六种金属离子的浓度为 $[\text{Au}^{3+}]$ 的 10 倍,树脂几乎定量吸附 Au^{3+} ,而对 Cu^{2+} 有少量吸附(其吸附率为 3.3%)外,对其它五种离子不吸附;在 $\text{pH} = 7$ 的(B)组混合离子体系中,树脂只吸附 Ag^+ 而不吸附 Cu^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} . 其吸附容量为 7.41 mmolAg/g-树脂. 以上结果表明这类树脂对 Au^{3+} 、 Ag^+ 具有较好的吸附选择性.

3. 树脂的红外光谱

PA_4 、 PAS_4 和 PAS_4 螯合 Au^{3+} 、 Ag^+ 后各种树脂的红外光谱图(见图 2)表明了相应各树脂在合成过程中,其功能基的变化. 图 2a 在 1121cm^{-1} 处出现 C—N 特征吸收峰;图 2b¹ 在 1454 和 974cm^{-1} 处出现 N—C=S 的新特征吸收峰;在 1129cm^{-1} 处出现 C=S 的新特征吸收峰,这表明在 APS 树脂中已有氨基二硫代甲酸基形成;图 2b 中的 1454 和 974cm^{-1} 吸收峰和 1129cm^{-1} 吸收峰在螯合 Au^{3+} 后分别向高频位移 65cm^{-1} 、 98cm^{-1} 和 71cm^{-1} (见图 2c);在 $\text{PAS}_4\text{-Ag}^+$ 的红外光谱图(见图 2d)中, 1454cm^{-1} 处的吸收峰减弱,在图 2b 中的 1129cm^{-1} 和 974cm^{-1} 吸收峰在螯合 Ag^+ 后分别向高频位移 59cm^{-1} 和 50cm^{-1} .

4. 树脂的 X-光电子能谱 (XPS)

PAS_4 树脂螯合 Au^{3+} 后的 XPS 数据(见表 3)表明:树脂螯合 Au^{3+} 后,其氮、硫原子的电子密度降低而导致 N_{1s} 和 S_{2p} 的结合能升高,其中 N_{1s} 的结合能升高 1.1eV; S_{2p} 结合能升高 0.6eV;而金的 $\text{Au}4f_{7/2}$ 和 $\text{Au}4f_{5/2}$ 的结合能在生成螯合物后均比氯化金的相应的结合能低但比 Au^0 的高. 这表明

图 2 各种树脂的红外光谱
(a) PA_4 ; (b) PAS_4 ; (c) $\text{PAS}_4\text{-Au}^{3+}$; (d) $\text{PAS}_4\text{-Ag}^+$.

树脂在螯合金属离子时,树脂中的氮、硫原子的电荷均向 Au^{3+} 转移而发生化学键合;另一方面亦证明这类树脂对金属离子的吸附中不仅侧链的功能基起作用,而且主链上的氮配位原子亦有贡献.

表 3 PAS_4 和 $\text{PAS}_4\text{-Au}^{3+}$ 的 XPS 数据

样 品	结 合 能 (eV)						
	Au4f7/2	Au4f5/2	C _{1s}	N _{1s}	S _{2p}	S _{2s}	O _{1s}
Au 丝	83.9	87.4	—	—	—	—	—
$\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	87.6	89.7	—	—	—	—	—
$\text{PAS}_4\text{-Au}^{3+}$	84.8	88.1	285	400.4	164.0	227.1	532.1
PAS_4	—	—	285	399.3	163.4	227.0	532.1

参 考 文 献

- [1] 大河原信, 織胜, 中井武, 井本英二, 工业化学杂志, **1966**, 69(4), 766.
- [2] Dingmann, J. F. Jr., Gloss, K. M., Milano, E. A. and Siggia, S., *Anal. Chem.*, **1974**, 46(6), 774.
- [3] Kobayashi, N., Osawa, A., Shimizu, K. and Fujisawa, T., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **1977**, 15(6), 329.
- [4] Saegusa, T., Kobayashi, S., Hayashi, K. and Yamada, A., *Polym. J.*, **1978**, 10(4), 403.
- [5] 钱庭宝, 李春荣, 王补森, 朱端慧, 宋福云, 何炳林, 化学试剂, **1981**, 3(4), 193.
- [6] 陈义镛, 顾振帽, 高分子通讯, **1982**(6), 443.
- [7] Leyden, D. E. and Luttrell, G. H., *Anal. Chem.*, **1975**, 47(9), 1612.
- [8] Suzuki, T. M. and Yokoyama, T., *Polyhedron*, **1983**, 2(2), 127.
- [9] Smith, M. R. and Cochran, H. B., *U. S. P.*, 4, 518, 760. *C. A.*, **1985**, 103, 161294ⁱ.
- [10] Cawlfeld, D. W., Moore, W. M. and Stubbs, J. L. Jr., *U. S. P.*, 4, 537, 937. *C. A.*, **1985**, 103, 216332^c.
- [11] 徐羽梧, 陈正国, 离子交换与吸附, **1987**, 3(1), 9.
- [12] Minagawa, K. and Takizawa, Y., *Anal. Chim. Acta*, **1980**, 115, 103.
- [13] Yamagami, E., Taleishi, S. and Hashimoto, A., *Analyst*, **1980**, 105, 491.
- [14] 徐羽梧, 杨杰, 董世华, 高分子学报, **1988**, (5), 363.
- [15] Tabushi, I., Tamaru, J. and Yoshida, Z., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1974**, 47, 1455.

STUDY ON CHELATING RESINS

XI. Synthesis and Adsorption Properties of Chelating Resins Bearing
Dithiocarbamate Groups

DONG Shihua and TANG Wanxiong

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan)

ABSTRACT

Chelating resins (PAS) bearing dithiocarbamate groups were prepared by the reaction of carbon disulfide with resin (PA) containing secondary amine, which were obtained from polyethylene polyamines and chloromethylthiirane. The adsorption ability and selectivity of PAS for metals were determined. The order of adsorption ability of PAS for metal ions is $\text{Au}^{3+} > \text{Pt}^{4+} > \text{Ag}^+ > \text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. The maximum adsorption capacities of PAS resin for Au^{3+} and Ag^+ are much higher than that of PA resin. PAS resin exhibits excellent selectivities for noble metals.

Key words Chelating resin, Noble metal, Adsorption, Photoelectron spectroscopy