

以硫醚为主链的螯合树脂研究

II. 2-氨基噻唑树脂的合成及吸附性能*

孙维林** 沈之荃 张一烽

(浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 聚环硫氯丙烷和环硫氯丙烷与环氧氯丙烷共聚物, 在少量二乙烯三胺存在下制得交联聚合物, 将交联聚合物与 2-氨基噻唑反应, 制得二种侧链带有氨基噻唑的新型螯合树脂。它们对贵金属具有优良的吸附性能和高的吸附选择性。通过 X-射线光电子能谱初步探讨了树脂对金属离子的螯合作用。

关键词 螯合树脂, 聚环硫氯丙烷, 2-氨基噻唑, 贵金属, X-射线光电子能谱

含硫、氮配位原子的螯合树脂是一类对过渡金属, 特别是对贵金属离子具有良好的吸附性能的螯合树脂。因为有机硫和氮化合物一般具有软碱或中间碱的性质, 而贵金属离子则多属软酸, 故它们二者易形成稳定的螯合物。文献报道较多的是以交联聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯为母体的含硫、氮螯合树脂。它们大多数以碳-碳链为主链, 侧链带各种不同的螯合基团如多乙烯多胺、吡唑、二硫代羧酸、异硫脲以及巯基胺等。这些树脂对贵金属的吸附能力主要依赖于侧链的螯合基团的数量、性质以及对某些特定金属离子的选择性; 而主链即碳-碳链结构对其吸附能力则无多大贡献, 因为它缺少活性配位原子。

为了提高树脂中功能基的含量, 改善其对贵金属离子的吸附性能, 徐羽梧、董世华等^[1-3]制备了以聚硫醚为主链的侧链带有硫或氮配位原子的螯合树脂, 这类树脂对贵金属离子有良好的吸附性能。本工作分别以聚环硫氯丙烷和环硫氯丙烷与环氧氯丙烷共聚物为骨架, 以二乙烯三胺为交联剂, 与 2-氨基噻唑反应, 合成了以聚硫醚为主链, 侧链带氨基噻唑的新型螯合树脂。研究了树脂对贵金属离子的吸附性, 用 XPS 探讨了吸附机理。

1 实验部分

1.1 试剂

聚环硫氯丙烷及环硫氯丙烷与环氧氯丙烷共聚物自制^[4-5]。2-氨基噻唑, AR, EMERCK 公司产品; 1,4-二氧六环: AR, 上海试剂一厂; 二乙烯三胺: AR, 上海染料化工十四厂; 氯金酸: AR, 上海试剂一厂; 氯铂酸、氯化钯: AR, 广东汕头达濠精细化学品公司; 分析用试剂及指示剂均符合使用要求。

1.2 2-氨基噻唑树脂的合成

1.2.1 交联预聚物的合成 准确称取用稀土配位催化剂制备的聚合物, 加入定量的二氧六环, 搅拌使其溶解, 慢慢滴加聚合物官能基数 10mol% 的二乙烯三胺及少量三乙胺, 此时慢慢出现凝胶化, 滴加完毕后, 用油浴加热, 在 70℃ 下反应 16—20h, 即有淡黄色的交联预聚物生成。产率 90% 以上, 此交联预聚物经氯含量测定后备用。

* 1994-01-14 国家自然科学基金资助项目; ** 现在中国科学院化学研究所

1.2.2 聚环硫氯丙烷接 2-氨基噻唑树脂(C2AT)的合成 上述制备的交联预聚物在定量的二氧六环中溶胀, 加入相当于一 Cl 功能基 1.5 倍摩尔数的 2-氨基噻唑, 不断搅拌下, 升温至 70—80℃, 反应 20h, 然后回流 4h, 所得固体产物用丙酮洗数次, 直至小分子被洗去, 然后用蒸馏水洗至中性无 Cl⁻ 为止, 最后依次用少量乙醇、乙醚洗涤, 于 50℃ 下真空干燥至恒重, 得黄色固体树脂, 产率 70%。

1.2.3 环硫氯丙烷与环氧氯丙烷共聚物接 2-氨基噻唑树脂(CE2AT)的合成 由共聚物经二乙烯三胺交联的预聚物在定量的二氧六环中溶胀, 加入相当于一 Cl 功能基 2 倍摩尔数的 2-氨基噻唑, 不断搅拌下, 升温至 80—90℃, 反应 20h, 再升温回流 4h, 得固体粗产物, 然后用(C2AT)后处理方法, 得到黄色固体树脂, 产率 50%。

1.3 C2AT 及 CE2AT 的分析、表征

树脂的含量由 Perkin-Elmer-240 元素分析仪测定。树脂的残氯量及含量用氧瓶燃烧半微量分析法测定^[6-7]。树脂的红外光谱在 Shimadzu IR-470 仪器上测得。X-射线光电能谱用 ESCALAB MK-II X-Ray Photoelectroscopy 测得, 测定时以 AlK_α X 射线(E_x = 1481.9eV) 作为激发光源, 用 CAE(Constart Analyzer Energy) 方式在 10⁻⁸mbar 真空下, 分别测定组成元素的窄扫描谱, 以苯环碳的 C_{1s} 峰为 285.0eV, 作为结合能校准。

1.4 吸附性、金属离子浓度的测定

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, 加入金属离子溶液, 室温放置 20h, 振荡 2h, 测定溶液中金属离子浓度, 由吸附前后金属浓度的变化计算树脂的吸附容量和吸附率。

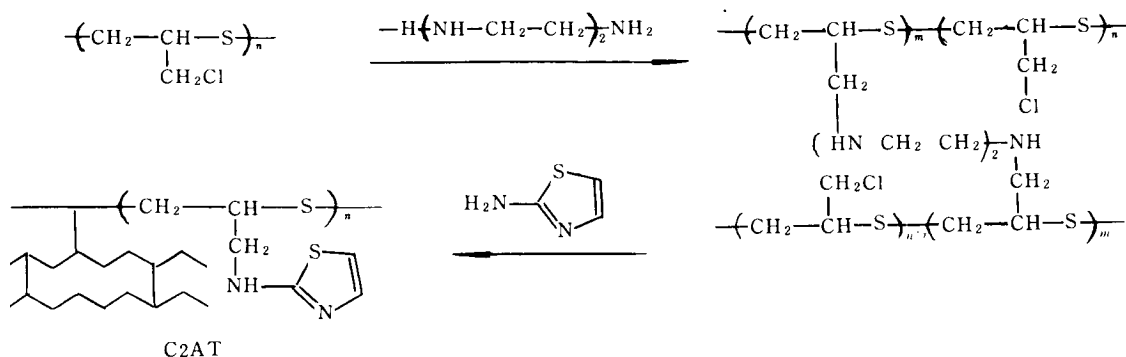
树脂的吸附选择性测定: 准确称取一定量的 C2AT 树脂于 50ml 带塞锥形瓶中, 加入 25ml 混合离子溶液, 室温静置 20h, 用原子吸收法测定溶液中各种离子的浓度, 由吸附前后各种离子浓度的变化计算树脂对各种离子的吸附容量。

金属离子浓度测定方法: Ag(I) 浓度用 Volhard 法测定; Hg(II) 参照文献 [6] 方法测定; Au(III)、Pt(IV)、Pd(II) 及其它金属离子浓度用日立 180-50 型原子吸收分光光度计测定。

2 结果与讨论

2.1 影响 C2AT 合成的诸因素

树脂的合成路线和预期的主要结构如下:



若以环硫氯丙烷与环氧丙烷共聚物为起始原料, 经上述反应, 得共聚物为骨架的树脂 CE2AT. 实验结果表明: 反应温度、试剂摩尔比、反应时间对 C2AT 的含量和残氯量的影响较大. 温度低于 50°C , 残氯量比较高, 含硫量也不高, 表明取代反应较慢, 只有当温度升至 70°C 以上时, 残氯量及含硫量趋于稳定, 若温度更高, 可能伴随其它付反应而使树脂的产率受到影响. 该反应的试剂摩尔比对残氯量基本上无影响, 含硫量随试剂摩尔比增大略有升高, 可能的原因是当 $[\text{Cl}]:$ 氨基噻唑 $[-\text{NH}_2]$ 在 1:1 情况下, $-\text{NH}_2$ 已经过量, 而决定取代官能数的主要因素是大分子的空间效应. 反应时间对合成的影响最大, 因为大分子效应, 在较短的时间内不可能有较多的 Cl 被取代. 反应刚开始时, 取代速度较快, 但当达到一定反应时间后, 由于大量的噻唑基进入, 空间位阻的加大, 取代反应进行缓慢, 最后趋向平衡, 本反应到达 16h 以上, 官能数增加就较少了. C2AT 的最佳合成条件为 80°C , $[-\text{Cl}]: [-\text{NH}_2] = 1:1.5$, 反应时间 20h.

2.2 C2AT 和 CE2AT 结构的表征

表 1 为交联预聚物和两树脂元素分析结果及树脂中氨基噻唑功能基含量. 表 2 为两树脂的红外光谱吸收峰数据.

Tab.1 The results of elementary analysis and content of 2-aminothiazol functional groups of resins

Name of resins	N%	S%	Cl%	Contents of FG
CMT prepolymer	2.31	28.22	27.86	
C2AT	8.15	32.98	6.95	3.62
CE2AT	9.72	18.20	8.31	3.52

Tab.2 IR data of C2AT and CE2AT

Name of resins	IR data
CMT prepolymer IR data	$2400\text{cm}^{-1}(-\text{SH})$; 680 ; $1410\text{cm}^{-1}(\text{C}-\text{S})$; 1033cm^{-1} $(\text{C}-\text{N})$; $750\text{cm}^{-1}(\text{C}-\text{Cl})$; $3400\text{cm}^{-1}(-\text{OH})$
2AT IR data	$1620\text{cm}^{-1}(\text{C}=\text{C} \text{ or } \text{C}=\text{N})$; 510 , 620 , 750cm^{-1}
C2AT resin IR data	$1600\text{cm}^{-1}(\text{C}=\text{C} \text{ or } \text{C}=\text{N})$; 500 , 600 , 750cm^{-1}
CMT-ECH prepolymer IR data	$2400\text{cm}^{-1}(-\text{SH})$; 680 , $1410\text{cm}^{-1}(\text{C}-\text{S})$; 1100cm^{-1} $(\text{C}-\text{O}-\text{C})$; $750\text{cm}^{-1}(\text{C}-\text{Cl})$; $3400\text{cm}^{-1}(-\text{OH})$
2AT IR data	$1620\text{cm}^{-1}(\text{C}=\text{C} \text{ or } \text{C}=\text{N})$; 510 , 620 , 750cm^{-1}
CE2AT resin IR data	$1600\text{cm}^{-1}(\text{C}=\text{C} \text{ or } \text{C}=\text{N})$; 500 , 600 , 750cm^{-1}

综合元素分析结果和 IR 谱图吸收数据, 说明所合成的树脂结构与预期的结构相符.

2.3 C2AT 和 CE2AT 对金属离子的吸附性

2.3.1 酸度对 C2AT 吸附 $\text{Au}(\text{III})$ 的影响 实验表明: 在 $1-3\text{mol/L}$ 盐酸溶液中, C2AT 树脂对 $\text{Au}(\text{III})$ 的吸附率变化不大, 均在 96% 左右, 当酸度再提高, 吸附率开始

降低,这是由于质子化了的树脂在吸附 AuCl_4^- 时遇到了高浓度 Cl^- 的强烈竞争。

2.3.2 C2AT 和 CE2AT 对各金属离子的吸附容量 表3列出了 C2AT 与 CE2AT 对金属离子的吸附容量,表中结果表明,它们对贵金属离子具有较强的吸附能力,对其它金属的吸附容量较低,其吸附容量的大小与树脂的硫、氮含量有关。树脂含硫量高,对 Au(III) 、 Pd(II) 、 Ag(I) 、 Hg(II) 的吸附容量就高,但对 Pt(IV) 的吸附,要求有一定含氮量,含氮量高对 Pt(IV) 的吸附容量就大。C2AT 与 CE2AT 树脂的功能基含量几乎相同,含硫量的主要差别在于树脂的骨架上的硫的含量,前者是硫醚为骨架,后者则是硫醚与氧醚的共聚物为骨架,这些骨架上的 S 或 O 参与了配位,从而导致对不同金属离子的选择吸附。

Tab.3 Adsorption capacities of resins for metal ions

Ions	mg-M/g-R	resins	C2AT	CE2AT	Ions	mg-M/g-R	resins	C2AT	CE2AT
Ag(I)	(pH=7)		627	408	Hg(II)	(1 mol / l HNO_3)		547	376
Ag(I)	(1mol / l HNO_3)		704	435	Zn(II)	(pH=5.16)		58	12
Au(III)	(2mol / l HCl)		516	448	Pb(II)	(1 mol / l HNO_3)		59	—
Pt(IV)	(2mol / l HCl)		248	300	Cr(III)	(2 mol / l HCl)		46	50
Pd(II)	(2mol / l HCl)		401	243	Co(II)	(2 mol / l HCl)		26	12
Cu(II)	(pH=4)		47	0	Bi(III)	(2 mol / l HCl)		44	0
Cd(II)	(1 mol / l HNO_3)		40	—					

Conditions: amount of resin is 25 ~ 30mg for Au, Pt, Pd and 50 ~ 60 mg for others, $[\text{Au(III)}]$, $[\text{Pt(IV)}]$, $[\text{Pd(II)}] = 1.0\text{mg/ml}$, $[\text{Ag(I)}] = 0.1\text{mol/l}$, the concentration of other ions is 0.025mol/l , total volume of solution are 20ml respectively, static state method: stewing 20h and shaking 2h

2.3.3 树脂的吸附选择性 C2AT 与 CE2AT 树脂对(A)组为 Au(III) 与 Co(II) 、 Bi(III) 、 Zn(II) 、 Cu(II) 、 Cr(III) 共存体系和 C2AT 树脂对(B)组为 Ag(I) 、 Cu(II) 、 Pb(II) 、 Cd(II) 共存体系进行吸附选择性试验,结果表明:在 2mol/L HCl 的 A 组混合离子体系中,尽管其余五种金属离子的浓度为 Au(III) 的5倍,两种树脂分别对 Au(III) 的吸附容量占 90% 以上,而其它离子的吸附容量在 10% 以下,在 1mol/L HNO_3 的(B)组混合离子体系中,树脂 C2AT 对 Ag(I) 的吸附量为 647mg/g-R ,对 Cu(II) 为 9.1mg/g-R 。 Pb(II) 为0, Cd(II) 为 33.6mg/g-R 。以上结果表明,这两个树脂对 Au(III) 、 Ag(I) 具有较好的吸附选择性。C2AT 树脂对 Au(III) — Pd(II) 的选择性系数为 2.2,对 Au(III) — Pt(IV) 的选择性系数为 1.9,表明树脂对 Au(III) 的吸附有一定的选择性。

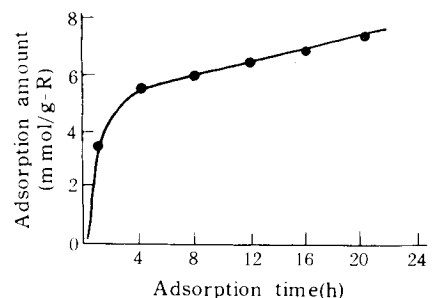


Fig.1 Sorption rate curve of C2AT for Ag(I)

Conditions: C2AT 50mg, $[\text{Ag(I)}] = 0.1\text{mol/l}$ (1mol/l HNO_3 solution), $V = 25\text{ml}$

2.3.4 树脂 C2AT 对 Ag(I) 的吸附速度 测定了 C2AT 树脂对 AgNO₃ 溶液的吸附速度, 结果(见图 1) 表明, 开始时吸附较快, 到达一定吸附量后, 吸附速度减慢, 最后接近吸附饱和.

2.3.5 树脂 C2AT 的重复使用性 将树脂 C2AT 对 Au(III) 和 Ag(I) 进行吸附和解吸试验. 树脂与 AgNO₃ 溶液接触 24h 后, 测定其吸附容量, 然后用 15% 氨水解吸, 解吸后树脂经水洗干燥后称重, 再作对 Ag(I) 的吸附实验, 结果见表 4. 将树脂 C2AT 与 Au(III) 进行吸附和解吸试验, 树脂与 Au(III) 的 HCl(2mol / L) 溶液接触 24h, 测定其吸附容量, 然后用 2% 硫脲溶液解吸后树脂经水洗, 干燥, 称重, 进行重复实验, 结果见表 5. 表 4、5 表明: 此树脂经 4 次重复使用, 其吸附容量稍有下降, 但下降幅度很小, 具有较好的使用价值.

Tab.4 Adsorption and desorption properties of C2AT for Ag(I)

Using times	1	2	3	4
Weight of resin(g)	0.250	0.243	0.240	0.240
Adsorption amount (m mol / g-R)	6.02	5.99	5.97	5.82

Condition: [Ag(I)]=0.1mol / L

Tab.5 Adsorption and desorption properties of C2AT for Au(III)

Using times	1	2	3	4
Weight of resin(mg)	36	35	33	33
Adsorption amount (mg / g-R)	532	521	502	509

Condition: [Au(III)]=1 mg / ml

2.4 树脂的 X- 光电子能谱(XPS)

C2AT 树脂及吸附 Pt(IV) 后的 XPS 数据示于表 6. 图 2 是质子化了的 C2AT 吸附 PtCl₆²⁻ 后, Pt_{4f} 的 XPS 图, 从表 6 及图 2 可以看出, 树脂吸附 Pt(IV) 后, 其 Pt_{4f_{7/2}} 结合能分别降低了 2.7 和 2eV, 而 S_{2p} 和 N_{1s} 结合能都有一定程度的升高, 显然, 表明树脂上的 S、N 原子的电荷向 Pt 原子发生转移, 表明树脂上的 S、N 原子与 Pt 原子之间有化学键形成; 从图中可以看出, 4f_{7/2} 分成二种状态的峰, 一种状态结合能下降 2.7eV, 峰面积 47%, 另一种状态结合能下降 2.0eV, 峰面积 12%, 这表明了树脂对 Pt(IV) 的吸附是以螯合的形式作用为主, 同时由 S 结合能的变化, 也证明在吸附过程中, 树脂主链上的 S 原子参与了配位.

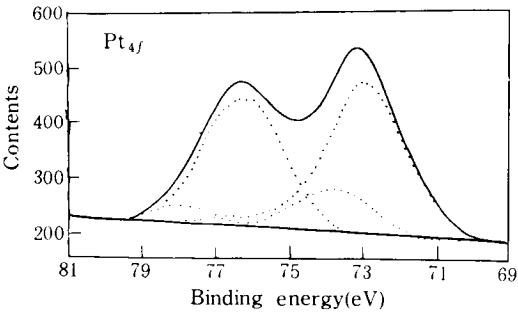


Fig.2 Pt_{4f} XPS of Pt(IV) adsorbed on C2AT (—) and its division peaks(.....)

Tab.6 XPS data of protonated C2AT which Pt Cl₆²⁻ was adsorbed

XPS (eV)	Pt _{4f_{7/2}}	S _{2p}	N _{1s}	Cl _{2p}	C _{1s}
Porotonated C2AT		163.0 164.4	399.2 400.1	197.8	285.0
C2AT-Pt(IV)	72.9 73.6	163.3 164.8	399.7 401.1	197.9	285.0

Condition: XPS data of Pt_{4f_{7/2}} is 75.6 eV

参 考 文 献

- [1] 徐羽梧, 杨 杰, 董世华. 武汉大学学报(自然科学版), 1989, 3: 119
- [2] 董世华, 胡运华. 应用化学, 1991, 8(4): 16
- [3] 董世华, 刘芳, 胡运华. 高等学校化学学报, 1990, 11: 511
- [4] 沈之荃, 孙维林, 张一烽. 科学通报, 1994, 39(8): 717
- [5] 孙维林, 博士学位论文, 浙江大学, 1994
- [6] 兰州大学化学系, 中科院上海药物研究所编著, 有机微量定量分析, 科学出版社, 北京: 1978
- [7] Kechiro H, Koichiro V. *Micro Chennircal Journal*, 1967, 12: 46

STUDY ON CHELATING RESINS CONTAINING
POLYTHIOETHER MAIN CHAINII. SYNTHESIS AND ADSORPTION PROPERTIES
OF CHELATING RESIN BEARING 2-AMINOTHIAZOL

SUN Weilin, SHEN Zhiquan, ZHANG Yifeng

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Chelating resins (C2AT, CE2AT) bearing 2-aminothiazol groups have been first synthesized by the reaction of polychloromethylthiirane (PCMT) or copolymer containing chloromethylthiirane and epichlorohydrin (PCMT-ECH) with 2-aminothiazol by using diethylenetriamine as the crosslinking agent. These resins chelate strongly with Ag(I), Au(III) and Hg(II), moderately with Pt(IV) and Pd(II), as well as weakly with Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Cr(III), Co(II), Bi(III). C2AT has excellent absorption selectivity for Au(III) and Ag(I). The Ag(I) or Au(III) adsorbed on C2AT resins can be easily and quantitatively eluted by 15% aqueous ammonia solution or 2% aqueous thiourea solution respectively. The adsorption mechanism of Pt(IV) adsorbed on C2AT resin was studied by XPS.

Key words Chelating resins containing S, N, Polychloromethylthiirane, 2-Aminothiazol, Noble metal, X-ray photoelectric spectrometry