

· 研究简报 ·

## 含羟基(巯基)的叔胺型螯合树脂的合成及吸附性能\*

倪才华

(湖北荆州师范专科学校化学系 荆沙 434100)

徐羽梧

(武汉大学化学系 武汉 430072)

**关键词** 螯合树脂, 巯基, 吸附性能, 贵金属

已有研究表明: 含硫氮的螯合树脂对于贵金属离子有优良的吸附性能<sup>[1~3]</sup>, N,N-二乙氨基环氧丙烷(ON)和N,N-二乙氨基环硫丙烷(SN)分子中均带一个叔氨基团以及分别含有环氧环硫基团, 如果将这两种单体分别与带有仲氨基的高分子载体进行开环加成反应, 即可得到含羟基或巯基的叔胺型螯合树脂, 比较这两类树脂的吸附性能, 将有助于了解巯基胺树脂和羟基胺树脂的特性, 从而寻找对于贵金属离子有特殊吸附性能的树脂。

陈正国曾经用聚- $\beta$ 氯乙基缩水甘油醚与多乙烯多胺反应, 得到一类含仲氨基的树脂(PA)。本工作在此基础上较为详细地探讨了PA与ON、SN的反应条件, 以较高的产率合成得到分子中同时含有羟基(巯基)和叔氨基的螯合树脂, 并用静态吸附法研究了这些树脂对某些金属离子的吸附性能。

### 1 树脂的合成

1.1 PA、ON、SN的合成 PA按文献[7]方法合成, N,N-二乙氨基环氧丙烷(ON)按文献[8]方法制备, N,N-二乙氨基环硫丙烷(SN)按文献[9]方法制备。

1.2 PA-ON, 和PA-SN树脂的合成 将PA用1,4-二氧六环浸泡12h, 缓缓加入适量氢氧化钠, 升温至80℃, 搅拌1h后, 分几次加入ON(SN), 继续反应54h后, 产物用水洗至中性, 再用丙酮作溶剂, 索氏提取器抽提6h后, 真空干燥, 得粉末状树脂。

### 2 吸附性能测定

2.1 吸附容量测定(静态法) 对Ag(I): 称取树脂250mg, 置于50ml锥形瓶中, 加入25ml的0.1mol/l HNO<sub>3</sub>溶液, 避光放置22h, 在康氏振荡器上振荡2h, 滤液用Volhard法测Ag(I)的浓度, 计算吸附容量。

对Au(III)、Pd(II)、Pt(IV): 取25mg树脂, 分别配制浓度约为1.2mg/ml的金属离子盐酸溶液, 操作同上。用I.C.P.法测金属离子浓度。

对Hg(II)、Cu(II)、Zn(II): 取树脂62.5mg, 分别配制金属离子浓度为0.025mol/l

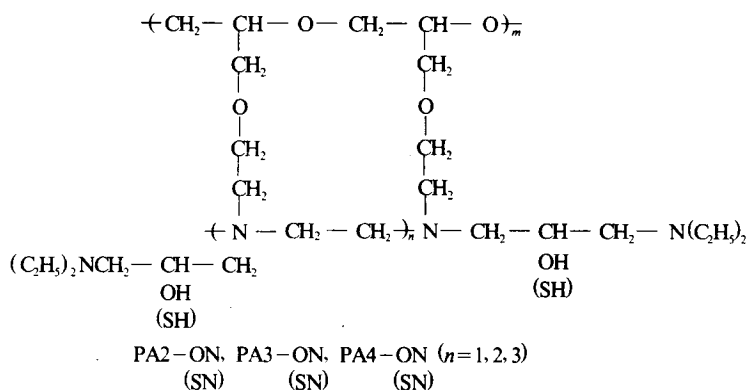
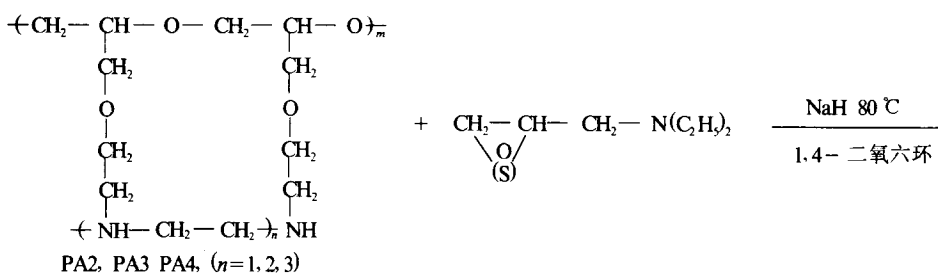
\* 1994-03-06收稿; 国家自然科学基金资助课题

的缓冲溶液 (pH=5.6), 吸附操作同上, 用 EDTA 法测定金属离子浓度。

2.2 吸附率测定 分别配制浓度为 Au(III) 0.0005, Pd(II) 0.00094, Pt(IV) 0.0005(mmol/ml) 的盐酸溶液, 取树脂 25mg, 溶液 25ml 进行吸附后, 用 I.C.P. 法测定吸附前后各金属离子浓度, 计算吸附率, 吸附选择性测定类同。

### 3 螯合树脂的合成

3.1 合成路线 PA 分别与 ON, SN 反应, 预期路线及产物结构如下:



3.2 反应条件 徐锋在研究 PA 与 ON 反应时, 曾先后用 NaOH 水溶液和无水乙醇作溶剂, 合成结果均不理想<sup>[6]</sup>。为了提高产率, 我们改变条件, 先后在不同碱催化, 不同溶剂, 温度下反应, 结果 (见表 1), 发现催化剂的选择是关键。

Tab.1 The reaction of PA with ON catalysed by alkalis

| PA4<br>(g) | ON<br>(g) | dioxane<br>(ml) | H <sub>2</sub> O<br>(ml) | Catalysts<br>Name (g) | PA4-ON<br>(g) |
|------------|-----------|-----------------|--------------------------|-----------------------|---------------|
| 3.0        | 5.3       | 4.0             | 6.0                      | KOH 0.3               | 3.6           |
| 3.0        | 5.3       | 10.0            | 0                        | NaH 1.0               | 5.4           |

我们分析, 用 NaH 代替 KOH 作催化剂, 产率大大提高, 这可能是由于 NaH 与 NH 反应, 使之变成 N<sup>-</sup>·Na<sup>+</sup>, 大大增加了与 ON 反应的活性。我们按这一反应条件, 用 NaH 作催化剂, 1,4-二氧六环为溶剂, 以 PA 与 ON 和 SN 分别反应, 合成了一系列新型螯合树脂, 结果见表 2。

此外我们还研究了反应时间对产率的影响, 见表 3。结果表明, 随着反应时间的延

Tab.2 The results of syntheses of chelating resins

| Resins | PA (g) |     | Monomers (g) |     | Yields (g) | Elemental analyses (%) |      |      |      | — OH (SH) (mmol/g) |
|--------|--------|-----|--------------|-----|------------|------------------------|------|------|------|--------------------|
|        | PA     | g   | Monomers     | g   |            | S                      | N    | C    | H    |                    |
| PA2-ON | PA2    | 2.5 | ON           | 4.5 | 4.9        |                        | 9.9  | 62.7 | 10.5 | 3.86               |
| PA3-ON | PA3    | 3.0 | ON           | 5.4 | 5.2        |                        | 8.4  | 56.3 | 9.2  | 4.35               |
| PA4-ON | PA4    | 3.0 | ON           | 5.4 | 5.4        |                        | 10.1 | 60.0 | 10.7 | 4.35               |
| PA2-SN | PA2    | 3.0 | SN           | 4.7 | 4.4        | 8.4                    | 6.5  | 53.3 | 8.7  | 3.64               |
| PA3-SN | PA3    | 3.0 | SN           | 5.6 | 5.0        | 9.7                    | 7.7  | 54.7 | 8.9  | 4.06               |
| PA4-SN | PA4    | 2.5 | SN           | 3.8 | 3.9        | 11.6                   | 8.7  | 54.1 | 9.9  | 4.32               |

Tab.3 The influence of reaction time on yields of resins

| PA4 (g) | Reactents |  | Yields of resins (g) |        |        |        |
|---------|-----------|--|----------------------|--------|--------|--------|
|         | ON (g)    |  | 10 (h)               | 24 (h) | 48 (h) | 54 (h) |
| 3.0     | 5.4       |  | 3.85                 | 4.85   | 5.15   | 5.30   |

长, 产率是增加的, 但时间过长对产率无影响。

#### 4 树脂的吸附性能

用静态法测定了上述树脂对 Ag(I)、Au(III)、Pd(II)、Pt(IV)、Hg(II)、Cu(II)、Zn(II) 的吸附容量, 实验结果见表 4 及讨论如下:

Tab.4 The adsorption capacities of the chelating resins (mmol/g)

| Resins Name | S (%) | N (%) | Ag (I) |                    | Au (III) | Pd (II) | Pt (IV) | Hg (II) | Cu (II) | Zn (II) |
|-------------|-------|-------|--------|--------------------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|
|             |       |       | pH=7   | HNO <sub>3</sub> * | HCl**    | HCl**   | HCl*    | pH=5.6  | pH=5.4  | pH=5.4  |
| PA2-ON      |       | 9.9   | 3.74   | 0.16               | 4.61     | 2.62    | 3.17    | 3.45    | 0.51    | 0.63    |
| PA3-ON      |       | 8.4   | 3.21   | 0.32               | 4.71     | 2.23    | 2.31    | 1.88    | 0.22    | 0.20    |
| PA3-ON      |       | 10.1  | 4.16   | 0.21               | 4.54     | 3.06    | 3.55    | 5.33    | 0.95    | 0.90    |
| PA2-SN      | 8.4   | 6.5   | 3.05   | 1.66               | 3.99     | 3.03    | 1.96    | 1.05    | 0.36    | 0.16    |
| PA3-SN      | 9.7   | 7.7   | 2.89   | 1.84               | 3.50     | 1.74    | 1.13    | 0.52    | 0.15    | 0.12    |
| PA4-SN      | 11.6  | 8.7   | 4.26   | 1.79               | 5.54     | 4.19    | 3.20    | 1.67    | 0.83    | 0.35    |

\* 1 mol/l \*\* 2 mol/l

4.1 对 Ag(I) 的吸附容量 通过在不同介质中测定看到: PA-ON 树脂在中性溶液中显著大于在酸性溶液中的吸附容量, 因为在 PA-ON 中, 对 Ag(I) 起主要作用的是氨基; 中性溶液中的游离氨基较多, 因而吸附容量较大, 而在酸性溶液中, 氨基变成铵盐, 故吸附容量大大下降, 巯基树脂 PA-SN 在酸性溶液中的吸附容量也是减小的, 这是因为一方面氨基变成铵盐, 另一方面在 HNO<sub>3</sub> 作用下, —SH 有可能氧化成 —S—S—, 从而吸附容量下降。

4.2 对 Au(III)、Pd(II)、Pt(IV) 的吸附容量 从表 4 可见, 各树脂对 Au(III) 都有较高的吸附容量, 最高的 PA4-SN 吸附可达 5.54 mmol/g, 这是因为无论是硫氮含量还是巯基叔氨基含量, PA4-SN 树脂都是较高的, 对这三种离子的吸附容量, Au(III) >

Pt(IV) > Pd(II), 这充分说明含叔氨基和巯基, 羟基的树脂对于贵金属离子有较好的吸附性能。

4.3、对 Hg(II)、Cu(II)、Zn(II) 的吸附容量 对该三种离子的测定结果表明: 树脂对于 Hg(II) 有一定的吸附容量, 而对于 Cu(II)、Zn(II) 吸附容量很小, 在对 Hg(II) 的吸附中, PA-ON 比 PA-SN 吸附容量要高, 可能因为树脂中的叔氨基团对 Hg(II) 的吸附更加重要, 因为 PA-ON 比 PA-SN 有更高的氮含量, 同时吸附是一种螯合作用, 氧原子比硫原子体积小, 故羟基, 氨基与 Hg(II) 更易形成稳定的螯合环, 详细原因有待于进一步研究。

就上述吸附容量规律性来看, PA4-ON(SN) 的吸附容量通常较高, 其原因是这两种树脂有较高的功能基含量, 然而例外的是 PA2-ON(SN) 往往比 PA3-ON(SN) 吸附容量高, 可能是由于树脂中环的大小有所不同, 导致对金属离子吸附性能的差异, 这同时说明吸附过程的复杂性, 对于其本质的认识, 有待于进一步研究。

4.4 吸附率 我们还测定了树脂对 Au(III), Pd(II), Pt(IV) 三种离子的吸附率, 结果见表 5。数据表明 PA4-SN 比 PA4-ON 对 Au(III), Pd(II) 两种离子的吸附率要高, 这与它们的吸附容量规律性是一致的。

Tab 5 The adsorption rates of the chelating resins

| Chelating resins | Au (III)<br>HCl* | Pd (II)<br>HCl* | Pt (IV)<br>HCl* |
|------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| PA4-ON           | 64.35            | 59.02           | 87.55           |
| PA4-SN           | 96.71            | 86.80           | 86.47           |

\* 2 mol/l

4.5 吸附选择性 将 Au(III), Pd(II), Pt(IV) 三种离子两两混合, 配得三组混合离子溶液, 分别测定了两种树脂在混合溶液中的吸附选择性, 结果见表 6。

Tab 6 The adsorption selectivities of the resins

| Resins | Au (III) - Pd (II) |         |         | Au (III) - Pt (IV) |         |         | Pd (II) - Pt (IV) |         |         |
|--------|--------------------|---------|---------|--------------------|---------|---------|-------------------|---------|---------|
|        | [M]                | [M]     | $\beta$ | [M]                | [M]     | $\beta$ | [M]               | [M]     | $\beta$ |
|        | Au (III)           | Pd (II) |         | Au (III)           | Pt (IV) |         | Pd (II)           | Pt (IV) |         |
| PA4-ON | 0.187              | 0.386   | 4.65    | 0.217              | 0.334   | 3.43    | 0.328             | 0.190   | 0.43    |
| PA4-SN | 0.269              | 0.326   | 1.55    | 0.204              | 0.364   | 5.44    | 0.194             | 0.273   | 2.35    |

表 6 中 [M] 为吸附后溶液中金属离子浓度, 吸附前混合溶液浓度: Au(III): 0.554, Pd(II): 0.55, Pt(IV): 0.486 (mg/ml). 介质为 1.5~2.0 mol/l HCl.  $\beta$  为分离因子, 定义式:

$$\beta = \frac{[PYM_1][M_2]}{[PYM_2][M_1]}$$

[M]<sub>1</sub>, [M]<sub>2</sub> 为溶液中两种金属离子浓度, [PYM<sub>1</sub>][PYM<sub>2</sub>] 为树脂上金属离子浓度。

从表 6 看到, 在各二元混合离子溶液中, 以  $\beta$  值看, 在金钯, 金铂体系中, 树脂对金的选择性略好, 在钯铂系中, PA4-ON 对铂的选择性略好, 而 PA4-SN 对钯的选择

性略好。这些事实与前面谈到的吸附容量变化规律一致的。

### 参 考 文 献

- [1] 钱庭宝, 何炳林. 化学试剂, 1982, 4(3): 149
- [2] 徐羽梧, 倪才华. 高分子学报, 1991, (1): 57
- [3] 倪才华, 徐羽梧. 化学试剂, 1992, 14(3): 153
- [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] 程信良, 陈义镛. 第三届离子交换与吸附讨论会预印集, 宁波: 1987, 292
- [6] 徐羽梧, 徐 锋. 离子交换与吸附科学技术讨论会论文预印集, 宁波: 1987, 165
- [7] 徐羽梧, 陈正国. 离子交换与吸附, 1986, 4: 24
- [8] Henry Gilman. *J Am Chem Soc.* 1949, 71: 1478
- [9] John M Stewart. *J Org Chem.* 1964, 6: 1655

## SYNTHESES AND ADSORPTION PROPERTIES OF CHELATING RESINS CONTAINING HYDROXYL AND MERCAPTO GROUPS

NI Caihua

(Department of Chemistry, Jingzhou Normal College, Jingzhou 434100)

XU Yuwu

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

**Abstract** A series of trialkylamine type chelating resins containing hydroxyl and mercapto groups were synthesized by the reactions of polymers PA with diethylamino-methyloxirane (ON) and diethylamino-methylthiirane (SN) respectively. The adsorption properties of these resins for some metal ions such as Au(III), Pd(II), Pt(IV), Ag(I), Hg(II), Cu(II), Zn(II) were measured by static method. The results indicated that the resins can adsorb some noble metal ions effectively.

**Key words** Chelating resin, Trialkylamine, Mercapto, Adsorption properties, Noble metal ion