

哌嗪氨基二硫代甲酸型螯合树脂的合成及其吸附性能

崔元臣 陈 权

(河南大学化学化工学院, 开封, 475001)

摘 要 用哌嗪和二硫化碳反应合成氨基二硫代甲酸中间体, 再与二卤代烃反应得到 1,4-双(二硫代酯基)哌嗪聚合物, 考察了中间体和螯合树脂对 Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Pd^{2+} , Cr^{3+} 的静态吸附性能. 结果表明, 两者均可以吸附金属离子, 缩聚后的螯合树脂具有更强的吸附能力.

关键词 哌嗪, 螯合树脂, 合成, 吸附.

氨基二硫代甲酸型螯合树脂是近十年来发展起来的一类新型螯合树脂, 由于它不与碱金属离子和碱土金属离子螯合, 而与许多贵金属离子和重金属离子形成稳定常数很高的螯合物, 因而能选择性的捕集海水及稀溶液中痕量的金属离子^[1], 作为氨基二硫代甲酸型螯合树脂的母体, 文献报道的主要有聚苯乙烯、聚醚、聚甲基丙烯酸衍生物以及含多乙烯多胺的聚合物^[2-5]等.

哌嗪二硫代甲酸类化合物是一种高效能的金属离子捕集剂, 可以有效地除去废水中有毒的重金属离子^[6, 7].

本文采用 1,2-二氯乙烷与之缩合生成一种新型的螯合树脂, 并用静态法研究了它对 Cu^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Ag^+ 等金属离子的吸附性能、pH 条件对吸附性能的影响及处理电镀废水实验. 结果表明: 这种缩合后的树脂在酸性溶液中有很好的吸附性能, 对金属离子的选择性也有明显提高.

1 实验部分

1.1 螯合树脂的合成

将哌嗪、无水 K_3PO_4 、DMF 按配比加入到三口烧瓶中, 搅拌 30min 后, 加入 CS_2 , 继续搅拌到氨基二硫代甲酸中间体 (Pzdtc) 生成, 加水搅拌, 抽滤, 分别用水和无水乙醇洗涤, 50°C 下真空干燥 2h, 得到淡黄色粉末, 熔点: 210°C , 产率 83%.

上述粉末加入 DMF, 再加入 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, 直至用 TLC 检测 (GF254, 石油醚为展开剂, 碘蒸气为检定剂) 反应完全, 加水搅拌洗涤, 抽滤, 再分别用水和无水乙醇洗涤, 抽滤. 在 50°C 下真空干燥 2h, 即得 1,4-双(二硫代酯基)哌嗪聚合物, 熔点: 287°C , 产率 76%.

1.2 螯合树脂吸附性能的测定

称取 0.100g 吸附剂，加入 5ml 单一金属离子 ($0.025\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) 的标准溶液，室温下振荡 8h，放置过夜，测定溶液中金属离子的浓度，根据吸附前后金属离子浓度的变化，按下式计算吸附量和吸附率：

$$Q = V(C_0 - C) / W$$
$$E = (C_0 - C) / C_0$$

式中， Q ：吸附量($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)； C_0 ：吸附前金属离子浓度($\text{mmol}\cdot\text{ml}^{-1}$)； C ：吸附后溶液中金属离子浓度 ($\text{mmol}\cdot\text{ml}^{-1}$)； W ：吸附剂的重量(g)； V ：溶液的体积(ml)； E ：吸附率 (%)。

准确称取 0.100g 树脂，置于具塞的锥形瓶中，加入混合离子溶液 (各种金属离子的浓度均为 $0.025\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)，重复以上操作，分别测定各种离子浓度，按上述方法计算树脂对各种离子的吸附容量。

1.3 介质酸度对吸附性能的影响

取 0.100g 吸附剂三份置于具塞锥形瓶中，加入 50ml 金属离子溶液 ($0.025\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)，再分别加入不同 pH 值的缓冲溶液，放置 4h 后，测定过滤后滤液中残留的金属离子浓度。所用的缓冲体系分别为：pH= 6.5, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH}$ ；pH= 5.8, $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ ；pH= 4.6, 4.0, 3.2, $\text{NaAc}\text{-HAc}$ 。

对中间体 (Pzdtc) 进行上述同样的操作。

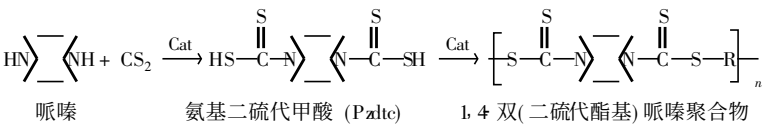
1.4 废水实验

取开封市某电镀厂的电镀废水，用化学方法测定其重金属离子的初始浓度和 pH 值。取 2L 废水置于烧杯中，加入 1.000g 的吸附树脂，振荡 2h 后，过滤，然后测定滤液中重金属离子的浓度。

2 结果与讨论

2.1 树脂的合成与结构确认

树脂的合成路线如下：



样品的元素分析数据见表 1，由表 1 可知，可能是燃烧不够充分，含硫量明显偏低，但随含碳量的增加，含氮和含硫量在减少，说明树脂与 1,2-二氯乙烷发生了缩聚反应，生成了 1,4 双(二硫代酯基)哌嗪聚合物树脂。

由红外光谱数据可知，对于 Pzdtc: 2437cm^{-1} ν (S-H)， 1118cm^{-1} ν (C-N)， 1578cm^{-1} 是 CS (S) 中的 ν (C=S)， 1412cm^{-1} ν_s (C=S)， 1266cm^{-1} ， 998cm^{-1} ν (C-S)， 1202cm^{-1} ν (C=S)。对于树脂: 1155cm^{-1} ν (C-N)， 1664cm^{-1} 是 CS (S) 中的 (C-S)， 1405cm^{-1} ν_s (C-S)， 1275cm^{-1} ， 992cm^{-1} ν (C-S)， 1205cm^{-1} ν (C-S)，

772cm⁻¹是—CH₂—的平面摇摆吸收。S—H键是 Pzdtc 特有的，而树脂的亚甲基的平面摇摆吸收也是二者最大的区别。

另外，聚合物不溶于常见的酸、碱，也不溶于水、醇、酯、酮、苯、DMF 等溶剂，仅微溶于二乙醇胺，溶于甲基磺酸^[8]。而中间产物能溶于稀 NaOH 溶液。从溶解性的差异，也进一步证明了的聚合物存在。

表 1 中间体和聚合物的元素分析

Table 1 The results of elemental analysis of Pzdtc and resin

吸附剂	理论值/ %				实际值/ %			
	C	N	S	H	C	N	S	H
中间体	30.25	11.76	53.78	4.21	30.67	11.52	49.74	4.57
聚合物	36.36	10.61	48.48	4.55	35.65	10.62	45.53	4.62

2.2 树脂的吸附性能

树脂的吸附能力除受被测溶液离子的组成、含量、特性（有的易水解）等影响外，还受环境酸度、温度的影响。在给定的条件下，树脂对金属离子的吸附容量见表 2。

表 2 两种吸附剂对金属离子的吸附容量 (mmol·g⁻¹)

Table 2 The sorption capacities of two sorbents for metallic ions (mmol·g⁻¹)

金属离子	Ag ⁺	Pd ²⁺	Pb ²⁺	Ni ²⁺	Cr ³⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Co ²⁺
	pH= 7.0 0.01mol·L ⁻¹ HCl		pH= 5.0	pH= 5.6	pH= 4.0	pH= 5.6	pH= 5.6	pH= 5.6
中间体	5.12	3.60	0.53	1.60	0.55	1.94	0.58	1.56
聚合物	6.50	3.81	1.00	2.21	0.71	2.90	1.54	2.11

实验条件：吸附剂 0.100g，50ml 0.025mol·L⁻¹ 金属离子溶液，室温振荡 8h。

由表 2 可以看出，中间体和聚合物对每种离子都具有很高的吸附容量，对 Ag⁺，Pd²⁺ 等金属离子具有更好的吸附性能，因为二者都是多配位体结构，中间体可以与金属离子发生横向络合，生成大分子链状结构，而缩合后的聚合物之间可以与金属离子形成网状结构，更有利于提高其吸附容量。

2.3 介质酸度对金属离子吸附性能的影响

溶液的酸度是影响吸附能力的主要因素，由表 3 可见，树脂对金属的最佳吸附 pH 值为 4 左右，介质酸度对 Ag⁺ 和 Pb²⁺ 的吸附影响较大，而对 Pd²⁺ 和 Cr³⁺ 影响均不明显，相差 5% 左右，在 pH= 2—6 之间吸附率均在 98% 以上。

表 3 介质酸度对中间体和树脂吸附性能的影响

Table 3 The effect of acidity of medium on sorption of Pzdtc, resin sorbent

吸附剂	Ag ⁺			Pd ²⁺ 1)		Pb ²⁺			Cr ³⁺		
	pH2	pH4	pH6	pH2	pH4	pH2	pH4	pH6	pH2	pH4	pH6
中间体	34.1	36.6	57.8	99.3	99.9	27.4	37.8	21.1	98.0	98.4	98.2
聚合物	84.7	89.0	91.2	99.4	99.9	29.1	40.8	24.0	98.0	98.6	98.2

1) pH> 5 时，Pd²⁺ 大部分已经水解。

2.4 对金属离子吸附的选择性

对 A 组 (Pd^{2+} 与 Pb^{2+} , Cr^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 共存体系) 和 B 组 (Ag^{+} 和 Pd^{2+} 与 Pb^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 共存体系) 进行吸附选择性实验, 结果表明: 在介质为 $0.01\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl 的 A 组混合离子体系中, 树脂几乎定量吸附 Pd^{2+} , 对 Pb^{2+} 有少量吸收, 而对其它几种离子不吸附; 在 $\text{pH}=7$ 的 B 组混合离子体系中, 树脂只吸附 Ag^{+} , Pd^{2+} 和少量的 Pb^{2+} , 而不吸附 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 其吸附容量高达 $6.50\text{mmol Ag}\cdot\text{g}^{-1}$. 树脂吸附选择性很强, 对各种离子的结合能力有明显差异, 优先吸附结合能力强的离子, 已被吸附的离子还能被结合能力更强的离子所置换. 以上结果表明, 这类吸附剂对 Ag^{+} 和 Pd^{2+} 具有较好的吸附选择性. 另外, 吸附剂不吸附水体中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 用该吸附剂处理含重金属离子废水, 不会影响水的本底浓度.

2.5 电镀废水处理实验

由表 4 可知, 本实验制得的树脂去除电镀废水中的重金属离子效果良好, 经一次处理后 Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} 等离子均可达到排放标准, 去除率均大于 98%.

表 4 树脂处理电镀废水中的金属离子

Table 4 Electroplating wastewater containing heavy metal ions absorbed by resin

	原液($\text{pH}=3.0$) / $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	处理后($\text{pH}8.2$) / $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	排放标准 / $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$
Pb^{2+}	23.0	0.24	1.0
Cu^{2+}	12.5	0.04	1.0
Zn^{2+}	56.7	0.45	5.0
Ni^{2+}	28.4	0.21	2.0
Cr^{3+}	10.6	0.05	3.0

3 结论

主链含哌嗪的氨基二硫代甲酸型螯合树脂对贵金属具有较好的吸附性能, 在一定的条件下, 可以定量的吸附痕量级的贵金属离子, 对某些混合体系的金属离子选择性也较强.

参 考 文 献

[1] 陈义镛, 顾振楣, 聚乙烯苄多乙烯多胺二硫代羧酸大孔型螯和树脂合成与性质的研究. 高分子通讯, 1982, 6 443—450

[2] Mathew B, Pillai V N R, Crosslinked Polystyrene Supported Dithiocarbamates as Metal Complexing Agents. *European Polymer Journal*, 1994, (1) : 30—35

[3] 徐羽梧, 陈正国, 以聚醚为主链的氨基二硫代甲酸型螯和树脂的合成及其吸附性能. 离子交换与吸附, 1987, (1) : 9—14

[4] Mathew B, Pillai V N R, Metal Complexation of Crosslinked Polyacrylamide Supported Dithiocarbamates —— Effect of the Molecular Character and Extent of Crosslinking on Complexation. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Chemical Sciences*, 1992, (1) : 104—108

- [5] Mathew B, Pillai V N R, N N Methylene bis acrylamide Crosslinked Polyacrylamides as Supports for Dithiocarbamate Ligands for Metal Ion Complexation. *Polymer International*, 1992, (3) : 28—31
- [6] Lau O W, Ho S Y, Simultaneous Determination of Traces of Ions in Water by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry after Preconcentration as Their Piperazine 1,4-bis (Dithiocarbamate) Complexes. *Anal. Chim. Acta*, 1993, (2) : 280—287
- [7] Liu Li lian Kao, Cheng Tsai heung, Young Durr shyung et al, Trace Analysis of Heavy Metals with Two New Disodium Bisdithiocarbamates. *J. Chin. Chem. Soc.*, 1995, **42** 773—782
- [8] Norio Kobayashi, Akiko Osawa, Tamotsu Fujisawa, The Synthesis and Properties of Soluble Polydithiocarbamates. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1974, **47** (9) : 2287—2291

SYNTHESIS AND SORPTION PROPERTIES OF NEW CHELATING RESINS OF DITHIOCARBAMIC ACID TYPE CONSISTING A PIPERAZINE BACKBONE

CUI Yuan chen CHEN Quan

(Chemistry and Chemical Engineering College, Henan University, Kaifeng, 475001)

ABSTRACT

Two sorbents (Pzdtc, Resin) were synthesized by the reaction between di(alkyldithioate) piperazine and dichloroethane respectively. The sorption and selectivity properties of two sorbents for Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Pd^{2+} were also determined. In general, the two sorbents have high sorption capacities for metal ions and resin have better sorption and selectivity properties.

Keywords: piperazine, chelate resin, synthesis, sorption.