

Synthesis of Polystyrene-Modified Alkoxycarbonyl Thiourea Chelating Resin and Its Adsorption Performance for Ag(I)

Shuai Wang, Yan-na Wang, hong Zhong, Liu-yin Xia, Zhan-fang Cao, Guang-yi Liu

College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China

E-mail: zhonghongcsu@163.com

Abstract: A novel polystyrene-modified alkoxycarbonyl thiourea chelating resin (PSATU) was prepared by the reaction of chloromethylated crosslinking polystyrene with diethylenetriamine and then oxydiethane-2,1-diyl dicarbonisothiocyanatide successively. PSATU was characterized by FT-IR, and characteristic peaks of bonds such as C=O, C-O-C, C=S, N-H and N-C-N appear in FT-IR spectrum, which justifies that PSATU contains the functional groups of amidocyanogen, alkoxycarbonyl and thioureido. The adsorption performance of PSATU for Ag(I) was studied by batch test. The adsorption capacity of PSATU for Ag(I) reached $4.48\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, when the adsorption conditions are as follows: initial concentration of Ag(I) 0.1mol/L , concentration of HNO_3 1.0mol/L , contact time 20h and temperature 30°C . The adsorption kinetics was well fit Boyd's diffusion equation of liquid film, and the adsorption isotherm was well fit Langmuir model. The positive value of adsorption enthalpy ΔH and the negative values of Gibbs free energy change ΔG are indicative of an endothermic and spontaneous process. Comparing with FT-IR spectrum of PSATU, characteristic peaks of C=O, C=S and N-H bonds changed obviously after adsorption, indicating that the corresponding functional groups coordinate with Ag during the adsorption process.

Keywords: polystyrene; alkoxycarbonyl thiourea chelating resin; adsorption; Ag(I)

聚苯乙烯改性烷氧羰基硫脲螯合树脂的合成及对 Ag(I) 的吸附性能

王帅, 王彦娜, 钟宏, 夏柳荫, 曹占芳, 刘广义

中南大学化学化工学院 长沙, 中国 410083

E-mail: zhonghongcsu@163.com

摘要: 以氯甲基化聚苯乙烯树脂为基体, 依次与二乙烯三胺和双异硫氰酸乙二酯基酯反应, 合成了侧链上含有烷氧羰基硫脲基的新型螯合树脂 (PSATU)。PSATU 树脂的红外光谱存在 C=O、C-O-C、C=S、N-H 和 N-C-N 的吸收峰, 树脂结构与预期相符。采用静态吸附法研究了 PSATU 树脂对 Au(III) 吸附性能, 结果表明, 在 Ag(I) 初始浓度 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 HNO_3 浓度 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、吸附时间 20h、吸附温度 30°C 的条件下, PSATU 树脂对 Ag(I) 的吸附容量可达 $4.48\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。吸附动力学和热力学实验表明, 吸附过程符合 G. E. Boyd 液膜扩散方程和 Langmuir 等温吸附模型, 吸附焓变 ΔH 大于 0, 吉布斯自由能变化 ΔG 小于 0, 吸附过程为吸热的自发过程。PSATU 树脂吸附 Ag(I) 后 C=O、C=S 和 N-H 键的吸收峰发生了变化, 表明吸附过程中 Ag 与相应官能团发生了配位。

关键词: 聚苯乙烯; 烷氧羰基硫脲螯合树脂; 吸附; Ag(I)

1 引言

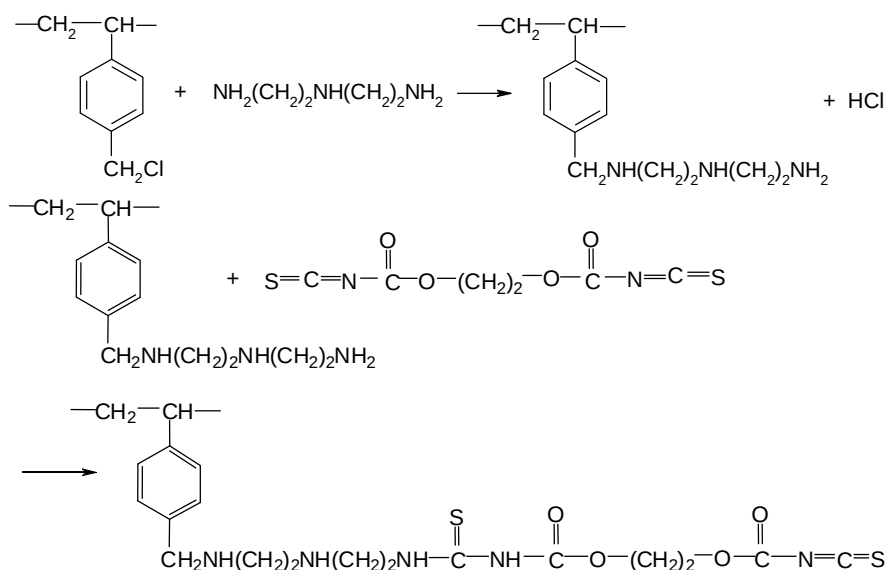
采用树脂矿浆法 (RIP) 从矿石浸出液中提取贵金

属, 具有操作简单、回收率高、生产成本低等优点, 已经在生产获得应用。然而, 由于近年来开采的矿石成分越来越复杂、品位逐渐降低, 造成贵金属提取分离效率降低, 制备高吸附容量和高吸附选择性的吸附树脂已成为该工艺的关键技术。硫脲基团对贵金属具

资助信息: 国家自然科学基金 (20476105), 中南大学自由探索计划 (No. 201012200145)

有优良的螯合作用，将硫脲及其衍生物高分子化，合成出的硫脲螯合树脂对贵金属离子具有优异的吸附性能，是一种很有发展前景的分离功能高分子材料^[1-3]。本课题组前期曾合成一系列炔氧羰基硫脲螯合树脂，该树脂对 Au(III)、Ag(I)、Pt(IV)、Pd(II) 等贵金属离子具有较高的吸附容量和优良的吸附选择性^[4-7]。本文以氯甲基化聚苯乙烯树脂为骨架，经胺化、酯化反应，合成侧链型的炔氧羰基硫脲螯合树脂——聚苯乙烯改性炔氧羰基硫脲螯合树脂 (PSATU)，并考察 PSATU 树脂对 Ag(I) 的吸附性能与机理。

2 实验部分



2.2.2 合成步骤

首先将氯球与二乙烯三胺在四氢呋喃中反应，合成氨化聚苯乙烯树脂，氯与氨基摩尔比为1:2，反应温度为70℃，反应时间为8h；再将氨化聚苯乙烯树脂与双异硫氰酸乙二酯基酯反应得到PASTU树脂，氨基与异硫氰酸酯基摩尔比为1:1.5，反应温度为35℃，反应时间为10h。

2.2.3 树脂吸附性能测定

采用静态法测定 PSATU 的吸附容量。在 100ml 带塞锥形瓶中加入 0.25g 干基树脂，移入 25ml 一定浓度的 Ag(I) 离子溶液，控制温度振荡一定时间，测定溶液中 Ag(I) 离子的浓度，按式 1 计算树脂的吸附容量。

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

2.1 试剂与仪器

氯甲基化聚苯乙烯树脂 (氯球)，工业品，含氯量为 19.6%，徐州市水处理研究所提供；双异硫氰酸乙二酯基酯，自制^[4]；四氢呋喃，二乙烯三胺、硝酸等均为分析纯。G510PFTIR 型红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司)；Zn-85A 型气浴恒温振荡器 (上海荣华实验仪器厂)。

2.2 实验方法

2.2.1 合成原理

PSATU树脂的合成反应方程式如下：

式中Q为树脂的吸附容量 (mmol·g⁻¹)，C₀和C_e分别为 Ag(I) 离子的初始浓度与吸附后的浓度 (mol·L⁻¹)，V 为溶液体积 (ml)，m 为干基树脂的质量 (g)。

3 结果与讨论

3.1 树脂的红外光谱分析

采用KBr压片法对PSATU树脂进行红外光谱分析，主要吸收峰如下 (cm⁻¹)：ν_{C=O} 1695.25，ν_{aC-O-C} 1128.45，ν_{SC-O-C} 1252.22，ν_{C=S} 1065.32，ν_{N-H} 3420.84，δ_{N-H} 741.10，ν_{N-C-N} 1513.11，树脂中存在羰基、烷氧基、氨基以及N-C-N键，说明树脂结构与预期相符。

3.2 PSATU 树脂的吸附性能

3.2.1 吸附动力学

称取 0.250g PSTU 树脂于 100ml 具塞锥形瓶中，

加入 Ag(I) 初始浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 HNO_3 浓度 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液 25ml，在 30°C 下恒温振荡，测定不同时间 PSATU 树脂对 Ag(I) 的吸附容量 Q ，结果如图 1 所示。由图可知，PSATU 树脂对 Ag(I) 的吸附容量随吸附时间的增加而增大，经过 20h 的吸附，树脂对 Ag(I) 的吸附容量可达 $4.48 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

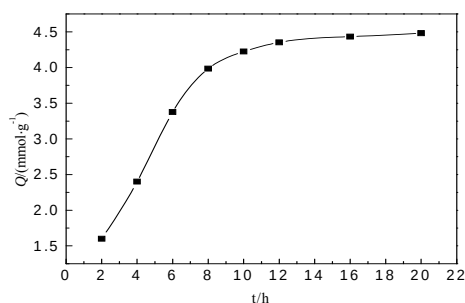


Figure 1. Effect of contact time on adsorption capacity
图 1. 吸附时间对吸附容量的影响

采用 Boyd 液膜扩散方程 (式 2) [8] 对图 1 数据进行拟合，结果如图 2 所示，拟合直线方程为 $-\ln(1-F)=0.00361t-0.09133$ ，线性相关系数 $R=0.9948$ ，说明吸附过程受液膜扩散控制。

$$-\ln(1-F) = kt \quad (2)$$

式中 k 为液膜扩散系数 (min^{-1})， t 为吸附时间 (min)， $F=Q/Q_m$ 为树脂的吸附饱和度， Q 和 Q_m 分别为时间 t 时和平衡时的吸附容量 ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)。

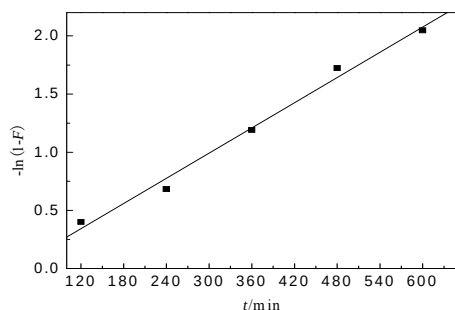


Figure 2. Relationship of $-\ln(1-F)$ vs. t for adsorption of Ag(I)
图 2. Ag(I) 吸附的 $-\ln(1-F)$ 与 t 的关系曲线

3.2.2 等温吸附过程

在 HNO_3 浓度 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、吸附温度 30°C 、吸附时间 8h 的条件下，测定 Ag(I) 初始浓度不同时 PSATU 树脂对 Ag(I) 离子的吸附容量，结果如图 3 所示。由图可知，PSATU 树脂的吸附容量随 Ag(I) 离子初始浓度增加而增大，在 Ag(I) 初始浓度为 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，树脂

的吸附容量可达 $4.07 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

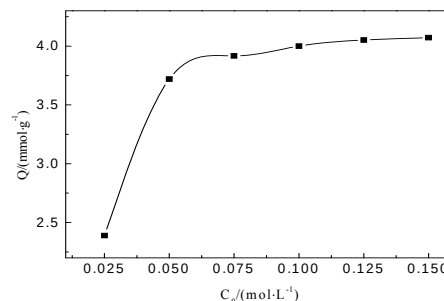


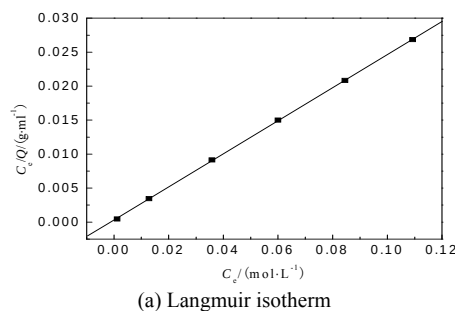
Figure 3. Effect of initial concentration of Ag(I) on adsorption capacity
图 3 Ag(I) 初始浓度对吸附容量的影响

采用 Langmuir 吸附等温式 (式 3) 和 Freundlich 吸附等温式 (式 4) [4] 对图 3 数据进行拟合，结果如图 4 所示，拟合直线方程分别为 $C_e/Q=0.7076C_e-0.02722$ 和 $\ln Q=0.11608 \ln C_e+1.71504$ ，线性相关系数 R 分别为 0.9996 和 0.9548，说明吸附数据更符合 Langmuir 模型，吸附过程为单分子层吸附。

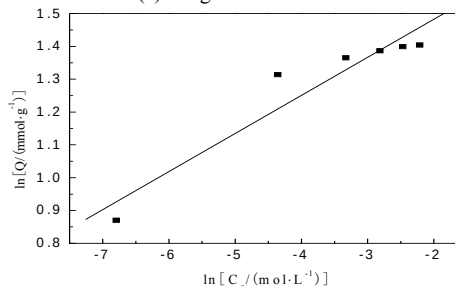
$$C_e/Q = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_a} \quad (3)$$

$$\ln Q = (1/n) \ln C_e + \ln K_F \quad (4)$$

式中 K_a 为 Langmuir 吸附平衡常数， K_F 、 $1/n$ 为 Freundlich 常数。



(a) Langmuir isotherm



(b) Freundlich isotherm

Figure 4. Isotherm of adsorption of PSATU for Ag(I)
图 4 PSATU 树脂对 Ag(I) 的等温吸附拟合曲线

3.2.3 吸附温度的影响

在 Ag(I) 初始浓度 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 HNO_3 浓度 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、吸附时间 8h 的条件下, 测定吸附温度对 PSATU 树脂吸附容量的影响, 结果如图 5 所示。结果表明, PSTU 树脂对 Ag(I) 的吸附容量随温度的升高而增大, 说明吸附过程为吸热过程。

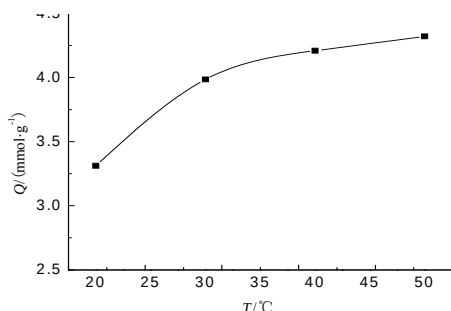


Figure 5. Effect of adsorption temperature on adsorption capacity
图 5 吸附温度对吸附容量的影响

采用温度系数法公式 (式 5) [9, 10] 对图 5 实验数据进行拟合, 结果如图 6 所示。拟合直线方程为 $\ln D = 8.458 - 1320.328/T$, 线性相关系数 $R = 0.9924$, 由直线斜率计算得到吸附过程的焓变 $\Delta H = 10.977 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

$$\ln D = \frac{-\Delta H}{RT} + C \quad (5)$$

式中, D 为静态分配比, $D = V(C_0 - C_e)/(mC_e)$ ($\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$), ΔH 为吸附焓变 ($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), R 为气体普适常量 ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T 为热力学温度 (K), C 为常数。

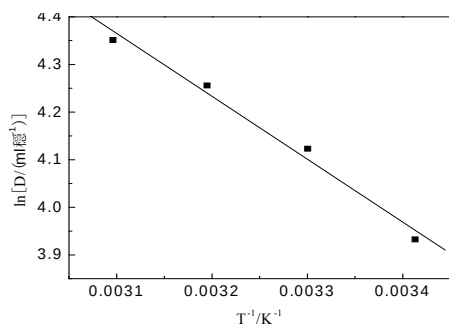


Figure 6. Fitting curve of $\ln D$ vs. T^{-1}
图 6 $\ln D-T^{-1}$ 拟合曲线

根据式 6 和式 7 可计算吉布斯自由能的变化值 ΔG 及熵变 ΔS , 结果如表 1 所示。 ΔG 小于 0, 说明树脂对 Ag(I) 的吸附是自发进行的过程; ΔS 为正数, 说明吸附前后体系的混乱度变大, 可以解释为随着吸附的进行, Ag(I) 金属离子逐渐由水相向树脂相扩散, 导致金属离子在两个体系的混合。

$$\Delta G = -nRT \quad \text{式 (6)}$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \quad \text{式 (7)}$$

式中 n 为 Freundlich 常数。

Table 1. Calculation results of ΔG and ΔS

表 1 ΔG 和 ΔS 的计算结果

参数	温度 (°C)			
	20	30	40	50
$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-20.985	-21.702	-22.418	-23.134
$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	109.085	107.851	106.693	105.607

3.2.4 溶液酸度的影响

在 Ag(I) 初始浓度 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 HNO_3 浓度 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、吸附时间 8h、吸附温度 30°C 的条件下, 测定吸附温度对 PSATU 树脂吸附容量的影响, 结果如表 2 所示。由表 2 可以看出, 随着溶液中 HNO_3 浓度的增大, 树脂对 Ag(I) 的吸附容量增加, HNO_3 浓度达到 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, 吸附容量随着 HNO_3 浓度的增大而减小。

Figure 2. Effect of solution acidity on adsorption capacity

表 2 溶液酸度对吸附容量的影响

$C(\text{HNO}_3)$ / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	3	2	1	0.1	0.01	0.001
$Q/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	3.62	3.84	3.98	4.11	3.89	3.86

3.2.5 吸附配位机理分析

采用 KBr 压片法对吸附 Ag(I) 后的 PSATU 树脂进行红外光谱分析, 并与吸附前的树脂进行对比, 结果表明, $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ 偏移到了 1052.38 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 偏移到了 1693.28 cm^{-1} , $\nu_{\text{aC-O-C}}$ 偏移到了 1114.71 cm^{-1} , $\nu_{\text{N-H}}$ 偏移到了 3394.85 cm^{-1} , 其它吸收峰变化不大, 说明树脂中的硫脲基、羰基和氨基均参与了配位。

References (参考文献)

- [1] Wang Shuai, Zhong Hong, Wang Zhongnan, et al. Progress of absorption and separation materials for precious metal ions[J].

- Applied Chemical Industry, 2010,39(5):747-750.
王帅, 钟宏, 王仲南等. 选择性吸附贵金属离子的螯合树脂的研究进展[J], 应用化工, 2010,39(5):747-750.
- [2] Radi S, Ramdani A, Yahya L, et al. Preparation of pyrazole compounds for attachment to chelating resins[J]. European Polymer Journal, 2000, 36(9):1885-1892.
- [3] Shah R, Devi S. Chelating resin containing S-bonded dithizone for the separation of copper (II), nickel (II) and zinc (II) [J]. Talanta, 1998, 45(6): 1089-1096.
- [4] Wang Shuai, Zhong Hong, Liu Guangyi, Zhang Qian, Li Ting. Synthesis and adsorption properties for Au(III) of a novel alkoxycarbonyl thiourea resin[J]. Journal of Central South University of Technology, 2008, 15(4): 463-468.
- [5] Peng Yaqin, Zhong Hong, Wang Shuai. Research on the Synthesis of Thiourea Chelate Resin and Its Adsorption performance for Au (III) [J]. Precious Metals, 2010,31(1): 25-28.
彭亚勤, 钟宏, 王帅等. 聚苯乙烯基硫脲螯合树脂的制备及对 Au(III) 吸附性能的研究[J]. 贵金属, 2010,31(1): 25-28.
- [6] Wang Shuai, Zhong Hong, Zhang Qian, et al. The chelate mechanism of alkoxycarbonyl thiourea resin and Ag^+ [J]. Materials Review, 2010,24(5): 26-28.
王帅, 钟宏, 张骞等. 烷氧羰基硫脲树脂与 Ag^+ 离子的螯合机理, 材料导报, 2010,24(5): 26-28.
- [7] Wang Shuai, Zhong Hong, Li Haipu, et al. Adsorption behaviors of Pt(IV) and Pd(II) on polymeric ester thiourea resin[J]. Chinese Journal of Reactive Polymers, 2008, 17(1-2): 96-103.
- [8] Boyd G.E, Adason A. W, Myers L.S. The exchange adsorption of ions from aqueous solution by organic zeolites II. Kinetics [J]. Journal of the American Chemical Society. 1947, 69(3): 2836-2848.
- [9] Sun Changmei, Qu Rongjun, Jia Chunnuan, et al. A chelating resin containing N and O atoms: Synthesis and adsorption properties for Hg(II) [J]. European Polymer Journal, 2006, 42(1): 188-194.
- [10] Garcia-Deigado R.A, Cotoruelo L.M. Equilibrium study of single-solute adsorption of anionic surfactants with polymeric XRD resins [J]. Separation Science and Technology. 1992, 27(7): 975-987.