

УДК 541(64 + 49)

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АМИДООКСИМНОЙ ХЕЛАТНОЙ НЕПРЯДЕНОЙ ТКАНИ

© 1993 г. Лю Юн, Фу Руовен, Цзен Ханмин

Институт материаловедения Жонгшанского университета

510275 Гуанджоу, Китайская Народная Республика

Поступила в редакцию 19.06.92 г.

Систематически исследованы восстановительно-адсорбционные свойства непряденой ткани на основе поливинилформала с привитыми амидооксимными группами (АО-ПВФ) и ее селективность по отношению к Au^{3+} . Механизм окислительно-восстановительной реакции АО-ПВФ с Au^{3+} изучен методами ИК-фурье-спектроскопии, элементного анализа, рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и другими аналитическими методами. АО-ПВФ характеризуется не только повышенной восстановительно-адсорбционной способностью, но и повышенной селективностью по отношению к золоту. Ион золота восстанавливается до элементного золота, которое кристаллизуется на поверхности полимера в виде зерен. В ходе реакции восстановления большая часть амидооксимных групп окисляется до аминных, а небольшая часть – до карбоксильных. При низких температурах реакции на начальной стадии образуются хелатные соединения.

ВВЕДЕНИЕ

Начиная с 1960-х годов большое внимание ученых привлекала проблема исследования способности амидооксимных соединений сорбировать ионы урана, золота, меди и других металлов. Во многих работах рассматривались закономерности процесса адсорбции, его механизм, методики извлечения урана из морской воды [1 - 5]. Однако нам не удалось найти никаких публикаций, посвященных окислительно-восстановительным реакциям амидооксимных хелатных соединений. Недавно мы впервые обнаружили возможность протекания таких реакций, исследовали их основные закономерности и получили ряд важных результатов [6]. Так, амидооксимные хелатные соединения могут восстанавливать ионы драгоценных металлов, что позволяет провести их концентрирование, восстановление и выделение более эффективным и простым способом. Поэтому исследование восстановительных свойств амидооксимных хелатных соединений представляет собой важную задачу. В настоящей работе мы исследовали восстановительно-адсорбционные свойства и селективность амидооксимной хелатной непряденой ткани на основе поливинилформала (АО-ПВФ) по отношению к Au^{3+} . Механизм окислительно-восстановительной реакции АО-ПВФ с Au^{3+} был изучен методами ИК-фурье-спектроскопии, элементного анализа, рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и другими аналитическими методами. Сделан ряд важных заключений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение АО-ПВФ

Для получения АО-ПВФ использовали прививку акрилонитрила на нетканую ткань на основе поливинилформала (инициатор – $KMnO_4$) с последующей реакцией с гидроксиламином. Содержание амидооксимных групп в продукте составляло 9.4 ммоль/г. Методика синтеза подробно описана в работе [7].

Измерение восстановительно-адсорбционной способности АО-ПВФ по отношению к Au^{3+}

Высушенный образец АО-ПВФ размера 2×2 или 0.5×0.5 мм помещали в колбу, добавляли определенное количество водного раствора, содержащего ионы Au^{3+} и перемешивали некоторое время для установления равновесия. Концентрацию ионов Au^{3+} до и после реакции определяли с помощью автоматического адсорбционного фотометра WFX-1C. Восстановительно-адсорбционную способность рассчитывали по уравнению

$$Q = (c_0 - c_1)V / W,$$

где Q – восстановительно-адсорбционная способность; c_0 и c_1 – концентрации ионов Au^{3+} до и после реакции; V – объем раствора; W – вес образца АО-ПВФ.

Рентгеновская дифракция

После реакции образцы ткани тщательно промывали дистиллированной водой, сушили с помощью инфракрасной лампы при $70^\circ C$ и изучали рентгеновскую дифракцию на приборе D/тах-III А.

Сканирующая электронная микроскопия

Образцы ткани помещали на предметный столик с помощью двусторонней клейкой ленты и на-

пыляли под вакуумом, после чего исследовали на электронном сканирующем микроскопе S-520.

ИК-спектроскопия

Образцы грунтовали КВг, спрессовывали в диски и снимали ИК-спектры на Фурье-спектрометре NIC 170 SX.

Элементный анализ

Содержание углерода и водорода в образцах находили с помощью элементного анализа. Остаток после определения взвешивали. Содержание кислорода рассчитывали, вычитая из 100% содержание углерода, водорода, азота и остаток.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Восстановительно-адсорбционная способность и селективность АО-ПВФ по отношению к ионам Au^{3+}

В табл. 1 представлены данные по восстановительно-адсорбционной способности АО-ПВФ и скорости восстановления золота в различных условиях. Как и ожидалось, АО-ПВФ имеет повышенную восстановительно-адсорбционную способность по отношению к золоту, которая может достигать ~1600 мг Au/г АО-ПВФ. Это значительная величина для использования в целях концентрирования, регенерации или выделения золота из раствора.

Как видно из табл. 1, восстановительно-адсорбционная способность и степень извлечения Au^{3+} зависят от условий реакции. При увеличении содержания Au^{3+} в растворе степень извлечения уменьшается, а восстановительно-адсорбционная способность повышается. Увеличение количества исходного АО-ПВФ, напротив, приводит к возрастанию степени извлечения и падению восстановительно-адсорбционной способности. Уменьшение размеров образца АО-ПВФ увеличивает как степень извлечения, так и восстановительно-адсорбционную способность. Изменение температуры мало влияет на обе характеристики, но существенно меняет скорость реакции (этот эффект будет рассмотрен в другой публикации).

АО-ПВФ обладает не только повышенной восстановительно-адсорбционной способностью, но и повышенной селективностью по отношению к иону Au^{3+} (табл. 2). При наличии в растворе ионов Au^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} в пределах точности определения только ионы Au^{3+} сорбируются на АО-ПВФ даже в том случае, когда концентрация ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} в 1 - 95 раз больше, чем ионов Au^{3+} . Мы считаем, что высокая селективность АО-ПВФ по отношению к Au^{3+} связана с окислительно-восстановительной реакцией между ними. Из табл. 2 также видно, что селективность АО-ПВФ по отношению к ионам Au^{3+} не зависит от таких параметров как начальная концентрация, количество АО-ПВФ и объем раствора. При любых значениях

этих параметров адсорбция ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} не наблюдается.

Структура и морфология продуктов реакции

Морфологию продуктов реакции АО-ПВФ с Au^{3+} исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 1). На поверхности прореагировавшего АО-ПВФ видно большое ко-

Таблица 1. Восстановительно-адсорбционная способность АО-ПВФ по Au^{3+}

Содержание Au^{3+} , мг	Вес АО-ПВФ, мг	Размер АО-ПВФ, мм	Объем раствора, мл	Температура, °С	Восстановительно-адсорбционная способность, мг Au/г	Степень извлечения, %
37.7	47.9	2 × 2	100	25	787	100
38.5	23.6	0.5 × 0.5	100	25	1631	100
82.4	23.7	0.5 × 0.5	100	25	2397	68.9
38.8	22.6	2 × 2	100	25	1544	89.9
38.2	23.6	2 × 2	100	45	1492	92.2

Таблица 2. Восстановительно-адсорбционная селективность АО-ПВФ по отношению к ионам Au^{3+}

Вес АО-ПВФ, мг	Объем раствора, мл	Ион	Концентрация иона, м. д.	Восстановительно-адсорбционная способность, мг/г	Степень извлечения, %
20.7	15	Au^{3+}	800	579	99.96
		Cu^{2+}	3406	0	0
		Zn^{2+}	1063	0	0
21.9	50	Au^{3+}	800	1626	89.0
		Cu^{2+}	3406	0	0
		Zn^{2+}	1063	0	0
21.0	30	Au^{3+}	400	562	98.3
		Cu^{2+}	1703	0	0
		Zn^{2+}	532	0	0
22.9	100	Au^{3+}	400	1463	83.8
		Cu^{2+}	1703	0	0
		Zn^{2+}	532	0	0
21.1	50	Au^{3+}	52	122	99.3
		Cu^{2+}	4950	0	0
		Zn^{2+}	1394	0	0

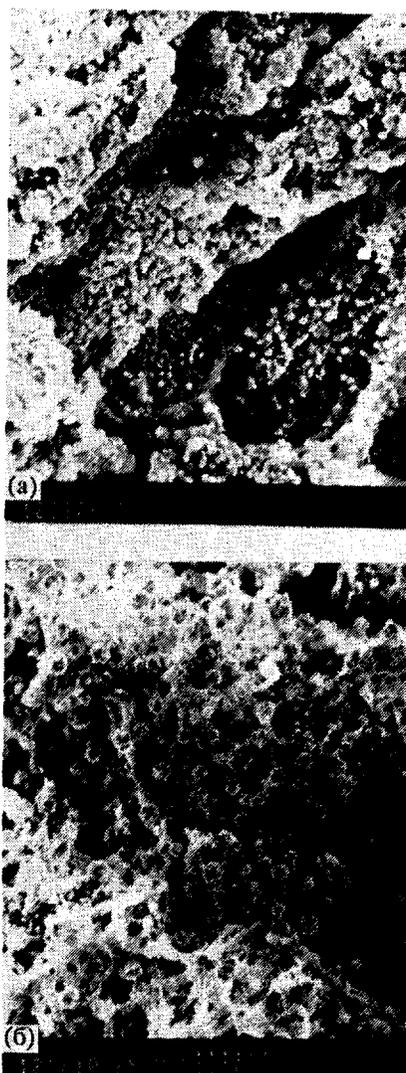


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии продукта реакции АО-ПВФ с Au^{3+} при времени реакции 1.5 (а) и 5 ч (б).

личество зерен в виде "розочек". Это и есть кристаллы восстановленного золота. При увеличении времени реакции размеры кристаллов увеличиваются благодаря увеличению адсорбционно-восстановительной способности АО-ПВФ по отношению к ионам Au^{3+} .

Структуру восстановленного золота исследовали методом рентгеновского дифракционного анализа. Результаты этого исследования представлены на рис. 2, на котором хорошо видны пики, соответствующие кристаллам элементарного золота. Никаких других линий на дифрактограмме нет. Восстановленное золото появляется через 4 мин после начала реакции. С увеличением времени реакции соответствующий пик растет.

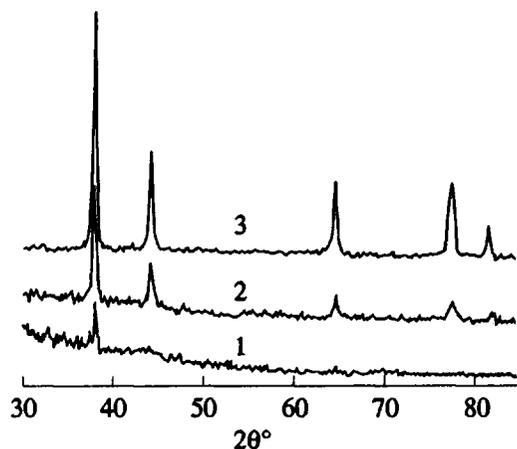


Рис. 2. Рентгенодифракционные кривые продукта реакции АО-ПВФ с Au^{3+} через 4 (1), 20 мин (2) и 5 ч (3) после начала реакции.

Этот факт подтверждает протекание окислительно-восстановительной реакции между АО-ПВФ и ионами Au^{3+} и образование элементарного золота. Такой результат получен впервые.

В ходе реакции восстановления ионов Au^{3+} происходит кристаллизация элементарного золота на поверхности АО-ПВФ, тесно связанная с процессом адсорбции. Поскольку процессы окислительно-восстановительной реакции и адсорбции невозможно рассматривать отдельно, мы предложили в этой работе термин "восстановительная адсорбционная способность", понимая под этим способность АО-ПВФ как восстанавливать, так и адсорбировать ионы Au^{3+} .

Механизм окислительно-восстановительной реакции АО-ПВФ с Au^{3+}

Чтобы выяснить, почему АО-ПВФ обладает способностью восстанавливать ионы Au^{3+} , мы исследовали структурные изменения, происходящие в АО-ПВФ в ходе окислительно-восстановительной реакции, методом ИК-фурье-спектроскопии (рис. 3).

Кривая 1 на рис. 3 представляет собой спектр непрореагировавшего образца. Полосы при 1652 и 926 см^{-1} соответствуют продольным колебаниям связей $C=N$ и $N-O$ оксимной группы. Полоса вблизи 1600 см^{-1} соответствует продольным колебаниям $C-NH_2$ амидооксимной группы. В ходе окислительно-восстановительной реакции пик при 926 см^{-1} постепенно ослабевает. Когда восстановительная способность АО-ПВФ по отношению к ионам Au^{3+} достигает ~ 8 ммоль/г, пик становится совсем слабым. При восстановительной способности 9.7 ммоль/г (что превышает содержание амидооксимных групп в АО-ПВФ, равное 9.4 ммоль/г) пик при 926 см^{-1} исчезает совсем. Очевидно, оксимные группы постепенно расходуются в ходе окислительно-восстановительной реакции, пока не исчерпываются окон-

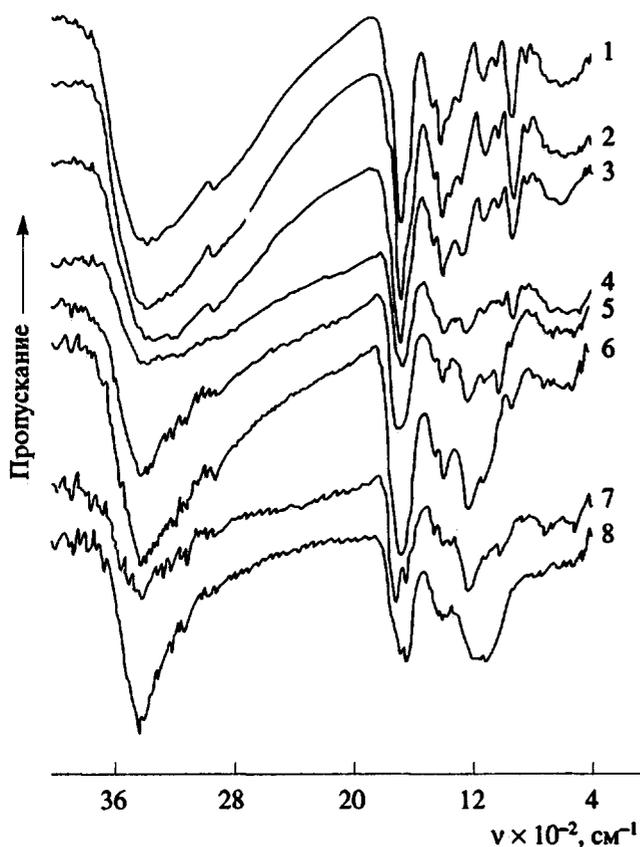


Рис. 3. ИК-фурье-спектры АО-ПВФ с восстановительно-адсорбционной способностью, равной 0 (1), 0.1 (2), 1.1 (3), 4.0 (4), 7.9 (5), 8.3 (6), 9.7 (7) и 12.1 ммоль/г (8).

чательно при восстановительной способности 9.4 ммоль/г.

Следовательно, амидоксимные группы принимают участие в окислительно-восстановительной реакции. Возникает вопрос, какие при этом образуются продукты? Из кривых 2 - 8 на рис. 3 видно, что пик при 1650 см⁻¹ расширяется в ходе реакции. Когда восстановительная способность достигает 9.7 ммоль/г, появляются две полосы при 1692 и 1652 см⁻¹. Это означает, что амидоксимные группы АО-ПВФ в основном окисляются до амидных. Усиление пика при 1220 см⁻¹ и расширение полосы при 1700 см⁻¹ указывают на то, что в ходе реакции образуется также некоторое количество карбоксильных групп.

Данные элементного анализа также подтверждают этот вывод. Из табл. 3 видно, что содержание азота и водорода в полимере уменьшается в ходе реакции. Однако даже при восстановительной способности АО-ПВФ, равной 11.93 ммоль/г, в прореагировавшем образце остается 9.75% азота (около 44% того количества, которое было до начала реакции). Из рис. 3 ясно, что в реакции участвуют группы С=N-OH, а оставшийся азот может содержаться в группах NH₂ амидоксимных фрагментов. Это означает, что при восстано-

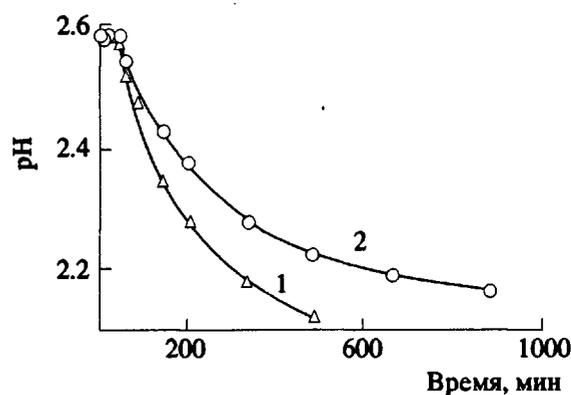


Рис. 4. Изменение pH в ходе реакции АО-ПВФ с Au³⁺ при 25°C. 1 - АО-ПВФ - 48 мг, Au³⁺ - 377 м. д. 100 мл; 2 - АО-ПВФ - 23 мг, Au³⁺ - 388 м. д. 100 мл.

вительной способности до 12 ммоль/г основной реакцией является окисление С=N-OH до С=O.

Увеличение содержания кислорода и больший по сравнению с азотом расход водорода в некоторых образцах также подтверждают тот факт, что небольшое количество амидоксимных групп окисляется до карбоксильных.

Определяя значения pH реакционного раствора, мы обнаружили увеличение концентрации ионов водорода в конце реакции (рис. 4). Однако в первые 30 мин значения pH раствора не меняются, т.е. ионы водорода не выделяются, хотя в соответствии со схемой окислительно-восстановительного процесса они должны выделяться

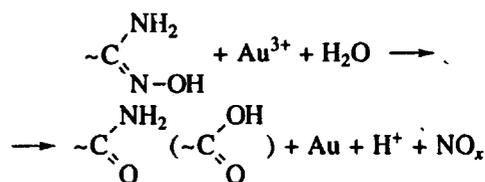


Таблица 3. Элементный состав АО-ПВФ после реакции

Восстановительно-адсорбционная способность, ммоль/г	Элементный состав, мас. %			
	C	H	N	O
0	40.89	6.56	22.26	30.29
0.1	41.83	6.55	21.00	30.62
0.08	40.55	6.81	21.81	30.84
0.84	40.23	6.50	18.58	34.67
1.06	40.36	6.61	19.67	33.34
4.20	40.56	5.70	14.29	39.44
8.28	43.98	5.36	12.79	37.87
11.93	45.19	5.33	9.75	39.73

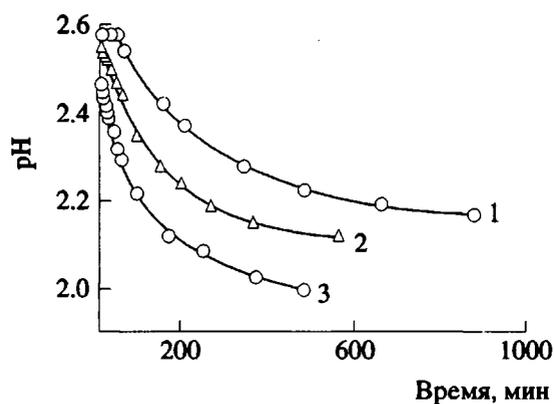
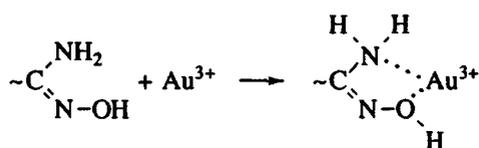
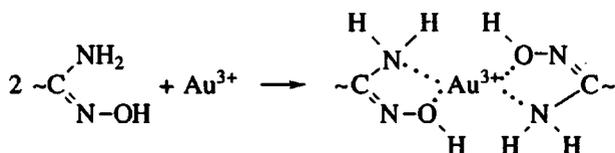


Рис. 5. Изменение pH в ходе реакции при температуре 25 (1), 45 (2) и 65°C (3).

Однако в случае образования хелатного комплекса



или



значения pH должны оставаться постоянными. Полученные нами данные позволяют предполагать, что на начальных стадиях реакции происходит образование хелатных комплексов.

При увеличении температуры реакции наблюдается увеличение скорости выделения ионов водорода и исчезает индукционный период на временной зависимости pH (рис. 5). Это означает, что при повышении температуры усиливается восста-

новительная способность АО-ПВФ по отношению к ионам Au^{3+} и возрастает скорость окислительно-восстановительной реакции, которая при некоторой температуре (65°C) становится доминирующей и на начальной стадии.

ВЫВОДЫ

АО-ПВФ обладает не только повышенной восстановительно-адсорбционной способностью, но и повышенной селективностью по отношению к золоту. Восстановительно-адсорбционная способность может достигать 1600 мг Au^{3+} /г АО-ПВФ. Условия реакции влияют на восстановительно-адсорбционную способность и степень извлечения золота, но не влияют на селективность. АО-ПВФ восстанавливает ионы золота до элементного золота, которое кристаллизуется на ее поверхности в виде зерен, имеющих форму розочек. Восстановительная способность АО-ПВФ обусловлена окислением амидоксимных групп, большая часть которых окисляется до амидных, а меньшая – до карбоксильных групп. При невысоких температурах реакции на начальных стадиях происходит образование хелатных комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fetscher C.A. Pat. 3088, 798; 3154, 499 U.S.
2. Omichi H., Katakai A., Sugo T., Okamoto J., // Sep. Sci. Technol. 1986. V. 21. N. 6/7. P. 563.
3. Astheimer L. // Sep. Sci. Technol. 1983. V. 18. N. 4. P. 307.
4. Li Zhaolong, Hai Yang Tong Bao, 1985. V. 4. N. 4. P. 61.
5. Verman P. // Pure and Appl. Chem. 1980. N. 1. P. 1763.
6. Lu Yun, Zeng Hanmin, Fu Ruowen, Li Weiping, Xu Zhida. Pat. 91103814.0 Chinese.
7. Xu Zhida. Studies on the Preparation and Adsorption Property of Amidoxime-Group-Containing Chelating Fiber. Master Dissertation, Zhongshan University, 1990.

The Reductive Characteristics of Amidoxime Chelate Nonwoven Fabric

Lu Yun, Fu Ruowen, and Zeng Hanmin

The Material Science Institute of Zhongshan University, 510275 Guangzhou, P. R. China

Abstract – In this paper, the reductive-adsorption capacity and selectivity of amidoxime chelate polyvinyl formal nonwoven fabric (AO-PVFF) for Au^{3+} was investigated systematically. At the same time, the redox mechanism of AO-PVFF reacting with Au^{3+} was researched using FT-IR, elemental analysis, X-ray diffraction, SEM, and other analytical methods. The experimental results indicate that AO-PVFF have not only higher reductive-adsorption capacity but also higher selectivity for gold. Gold ion was reduced into elemental gold and then crystallized on the AO-PVFF surface as grains. The reductive ability of AO-PVFF was attributed to the oxidation of the amidoxime group. During reductive reaction, most amidoxime groups were oxidized to amide groups, while a small amount was oxidized to carboxyl groups. At lower reaction temperatures, there was a chelating process in the initial reaction stage.