

关于离子交换分离技术 (2)



内 容

- (一) 离子交换分离法概述
- (二) 离子交换剂
- (三) 离子交换树脂的物理性能
- (四) 离子交换树脂的化学特性
- (五) 离子交换实验技术
- (六) 应用



(一) 离子交换分离法概述



1. 定义及原理

① 定义

离子交换分离法是利用离子交换剂与溶液中的离子之间所发生的交换反应进行分离的方法。

② 原理

离子交换分离法是基于物质在固相与液相之间的分配。



2. 分离形式及特点

- ①**分离形式**：柱分离，电渗析隔膜，离子交换纸上色层，离子交换纤维薄层。
- ②**特点**：吸附的选择性高，适应性强，处理对象广，分离容易，使用设备简单。
- ③**应用**：离子交换法**分离对象广**，几乎所有无机离子以及许多结构复杂性质相似的有机化合物都适用。适应工业生产大规模分离要求，也适合实验室超微量物质的分离。



(二) 离子交换剂

- 离子交换剂可分为无机和有机两大类，目前用的最多的是人工合成的有机高分子聚合物的离子交换剂——离子交换树脂。



1. 离子交换树脂的结构 (2)

交联剂：由于二乙烯苯的加入，致使长链的聚苯乙烯构成了**立体网状结构**。因此，把二乙烯苯称为**交联剂**。

交联度：交联剂在树脂单体总量中所占质量分数称为**交联度**。一般**交联度为4—14**，常见为8。

其中交联度的影响有：

- (1) 网状结构的紧密度
- (2) 孔径大小
- (3) 交换速度
- (4) 选择性



2. 离子交换树脂的分类 (1)

① 按物理结构分类:

凝胶型 (孔径为5nm);

大孔型 (孔径为20—100nm);

② 按合成的树脂所用原料单体分类:

苯乙烯系、酚醛系、丙烯酸系、环氧系、
乙烯吡啶系。



2. 离子交换树脂的分类 (2)

最常用的分类是依据树脂离子交换功能团分。主要可分为：

- (1) 强酸性阳离子交换树脂
- (2) 弱酸性阳离子交换树脂
- (3) 强碱性阴离子交换树脂
- (4) 弱碱性阴离子交换树脂



几种离子交换树脂 (1)

类型	结构	活性基团	使用pH值	商品号
强酸型	交联的聚苯乙烯	$-\text{SO}_3\text{H}$ (磺酸基)	0~14	国产 #732 Amberlite1R-120(美) Dowex 50(美) Zerolit225(英) 神胶1号 (日)
弱酸型	聚丙烯酸	$-\text{COOH}$ (羧基) $-\text{OH}$ (酚羟基)	不能小4 不能小于 9.5	国产 #724

几种离子交换树脂 (2)

类型	结构	活性基团	使用 pH值	商品号
强碱型	交联的聚苯乙烯	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ (磺酸基)	0~14	国产 #717 国产 #201 Amberlite1RA-400 (410) (美) Dowex 50(美) Zerolit225(英) 神胶801 (日)
弱碱型	交联的聚苯乙烯	$-\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ $-\text{NH}_2(\text{CH}_3)\text{OH}$	0~7	国产 #704和# 330 Amberlite1R-45 (410) (美) Dowex 3(美) Zerolit H

特殊作用的离子交换剂

- **螯合树脂**：含有特殊的活性基团，可以有选择性地与某些金属离子进行交换。如：国产 #401型是属于氨基羧基 $[-N(CH_2COOH)_2]$
- **大孔树脂**：比一般的树脂有更多、更大的孔道，比表面积大，离子容易迁移扩散，富集速度快，耐氧化、耐磨、耐冷热变化等，具有较高的稳定性。



特殊作用的离子交换剂

- **萃淋树脂**——一种含有液态萃取剂的树脂,如TBP（磷酸三丁酯）萃淋树脂,可用于处理工业废水中的六价铬离子等。
- 氧化还原树脂, 纤维交换剂等。





(三) 离子交换树脂的物理性能



1. 粒度

①**有效粒径**是指筛分树脂时，**10%**体积的树脂颗粒通过，而**90%**体积的树脂颗粒保留的筛孔直径。

②**均一系数**是指能通过**60%**体积树脂的筛孔直径与能通过**10%**体积的树脂的**筛孔直径之比**。均一系数越**接近1**，表明树脂**颗粒越均匀**。在文献上常常见到用筛目数表示树脂粒度。



2. 含水量

定义：树脂颗粒在水中吸收水分达到平衡后用离心法在规定转速和时间内除去外部水分，得到含平衡水的湿树脂，然后 105°C 烘干，比较烘干前后的重量，即得到平衡含量占湿树脂的重量百分数，这就是**含水量**。

含水量的大小取决于亲水基团的多少及树脂孔隙的大小。对凝胶型树脂，交联度对含水量的影响比较大。



3. 密度

真体积 $V_{真}$

质量为 w_1 的含有平衡水的湿树脂加到水中，观察排开水的量，即得到树脂的真体积 $V_{真}$ 。

视体积 $V_{视}$

将含平衡水的树脂装入量筒，敲击振动使体积达极小，得树脂空间体积，即为视体积 $V_{视}$ 。

湿视密度 $d_{视}$ ：树脂的湿视密度 $d_{视} = w_1 / V_{视}$

湿真密度： $d_{真} = w_1 / V_{真}$



4. 膨胀度及机械性能

干燥的树脂接触溶剂后的体积变化称为**绝对膨胀度**；湿树脂从一种离子型态转变为另一种离子形态时的体积变化称为**相对膨胀度**。

树脂膨胀与下列因素有关：

- (1) 可交换基因性质，易电离，水合程度高则膨胀程度高。
 - (2) 骨架，尤其与交联度，孔径有关。
 - (3) 外部溶液性质。
- **机械性能**：即保持树脂颗粒完整的能力。



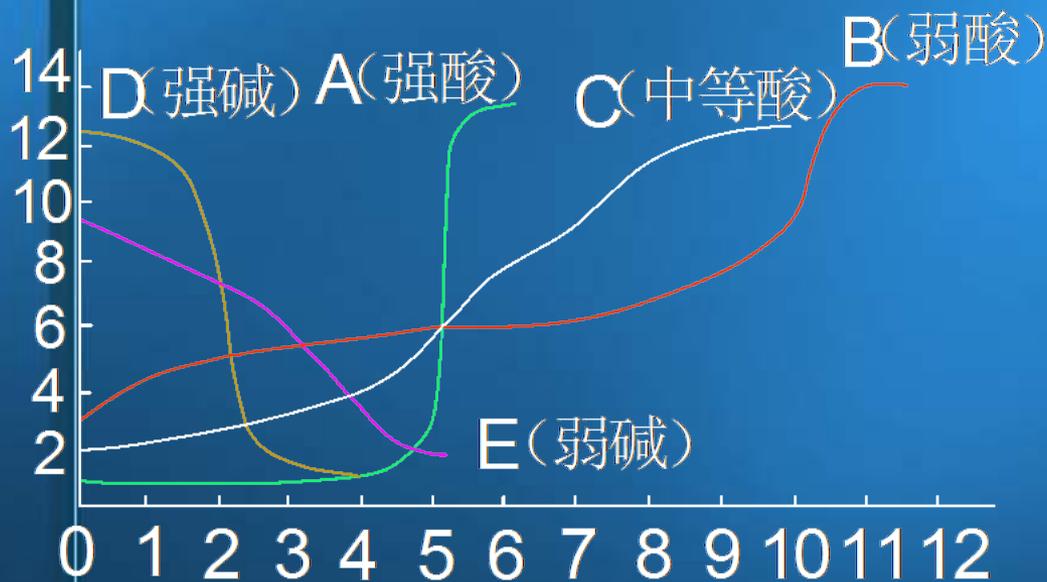


(四) 离子交换树脂的化学特性



1. 酸碱性

离子交换树脂是聚电解质，其功能团释出 H^+ 或 OH^- 能力的不同表示它们的酸碱性。图中表示各种类型树脂的滴定曲线。不同类型离子交换树脂的**有效PH范围**。



各种类型离子交换树脂的滴定曲线

树脂类型	PH
强酸性	4- 14
弱酸性	6- 14
强碱性	1- 12
弱碱性	0- 7

不同类型离子交换树脂的**有效PH范围**



2. 交换容量及化学稳定性

•定义:

每克干树脂能交换离子的物质的量，以mmol（毫摩尔）为单位。

总交换容量或称全交换容量、极限交换容量、最大交换容量。它是由树脂中**功能基含量**所决定的。交换容量应注明树脂的离子形态。如 $R-SO_3H$ ，交换容量为 5.2mmol/g （干树脂），转化成Na型即 $R-SO_3Na$ ，交换容量为 **4.67mmol/g** （干树脂）



2. 交换容量及化学稳定性

- **工作交换容量：**指在一定工作条件下树脂所能发挥的交换容量。
- **化学稳定性：**主要指耐化学试剂、耐氧化、耐辐射的性能。



3. 交换容量的测定

阳离子交换树脂交换容量的测定步骤：称取干燥的氢型阳离子交换树脂1g（准确至0.001g），置入250ml干燥的锥形瓶中，加入100.00ml. 1 mol/LNaOH标准溶液，密闭，静置12h后,移取上清液25.00ml于锥形瓶中,加2-3滴酚酞指示剂，用0.1mol/L的HCl标准溶液滴定至酚酞变色为终点：

$$\text{交换容量}(mmol / g) = \frac{(CV)_{NaOH} - 4(CV)_{HCl}}{\text{干燥树脂质量}}$$



4. 例题

- 称取1.000g干燥OH⁻型阴离子交换树脂，置入干燥的锥形瓶中，加入0.1242 mol/L HCl标准溶液200.0ml，密闭，放置过夜。取上层清液50.00ml，加入甲基橙指示剂数滴，用0.1010mol/L NaOH标准溶液滴定至呈橙红色，用去NaOH溶液48.00ml，该树脂交换容量是多少？
- 解：根据交换容量的概念及测定数据可得：

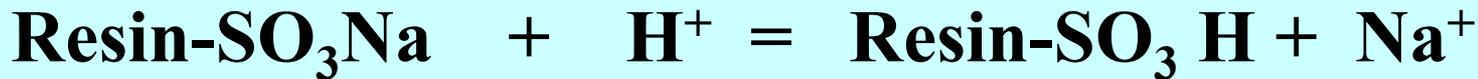
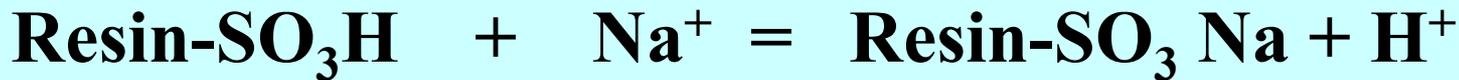
$$\text{交换容量} = \frac{(200.00 \times 0.1242) - 4(0.1010 \times 48.00)}{1.000} = 5.45 \text{ mmol/g}$$

一般离子交换树脂的交换容量约为3~6mmol/g



5. 离子交换剂的交换反应

阳离子交换反应:



阴离子交换反应:



- 阳离子交换剂只与阳离子交换，阴离子交换剂只与阴离子交换。



(一) 萃取方式

在实验室中进行萃取分离主要有以下三种方式。

a. 单级萃取 又称间歇萃取法。

通常用60—125mL的梨形分液漏斗进行萃取，萃取一般在几分钟内可达到平衡，分析多采用这种方式。

b. 多级萃取 又称错流萃取。

将水相固定，多次用新鲜的有机相进行萃取，提高分离效果。

c. 连续萃取

使溶剂得到循环使用，用于待分离组分的分配比不高的情况。这种萃取方式常用于植物中有效成分的提取及中药成分的提取研究。

- *萃取时间，一般从30s到数分钟不等。



(二) 分层

- 萃取后应让溶液静置数分钟，待其分层，然后将两相分开。
- 注意：在两相的交界处，有时会出现一层乳浊液
产生原因：因振荡过于激烈或反应中形成某种微溶化合物
消除方法：增大萃取剂用量、加入电解质、改变溶液酸度、振荡不过于激烈



(三) 洗涤

- 所谓洗涤：就是将分配比较小的其它干扰组分从有机相中除去。
- 洗涤方法：洗涤液的基本组成与试液相同，但不含试样。将分出的有机相与洗涤液一起振荡。
- 注意：此法使待测组分有一些损失，故适用于待测组分的分配比较大的条件下，且一般洗涤1—2次。



（四）反萃取

- 反萃取：破坏被萃物的疏水性后，将被萃物从有机相再转入水相，然后再进行测定。
- 反萃取液：酸度一定（与原试液不同），或加入一些其它试剂的水溶液。
- 选择性反萃取：采用不同的反萃液，可以分别反萃有机相中不同待测组分。提高了萃取分离的选择性。



第四章 离子交换分离法

一. 概述

二. 离子交换剂的种类和性质

三. 离子交换树脂的亲和能力

四. 离子交换分离操作

五. 离子交换分离法的应用



一. 概述

- 何谓离子交换分离法：
利用离子交换剂与溶液中的离子之间所发生的交换反应进行分离的方法。是一种固—液分离法。
- 离子交换分离法特点：
 - (1) 分离效率高
 - (2) 适用于带电荷的离子之间的分离*，还可用于带电荷与中性物质的分离制备等。
 - (3) 适用于微量组分的富集和高纯物质的制备
 - (4) 方法的缺点是操作较麻烦，周期长。一般只用它解决某些比较复杂的分离问题。



二.离子交换剂的种类和性质

(一) 离子交换剂的种类

(二) 离子交换树脂的结构

具有网状结构且在网状结构的骨架上有可以与被交换离子起交换作用的活性基团

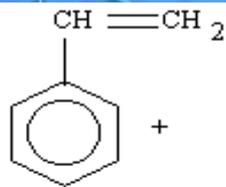
(三) 交联度和交换容量



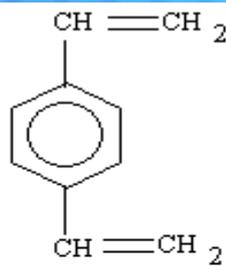
(一) 离子交换剂的种类

- 无机离子交换剂：
 - (1) 天然沸石：交换容量小，使用pH值范围窄
 - (2) 高价金属磷酸盐、高价金属水合氧化物
- 有机离子交换剂：
 - (1) 有网状结构且骨架上有可以与被交换离子起交换作用的活性基团
 - (2) 难溶于水、酸和碱，对有机溶剂、氧化剂、还原剂和其它化学试剂具有一定的稳定性。对热也较稳定。

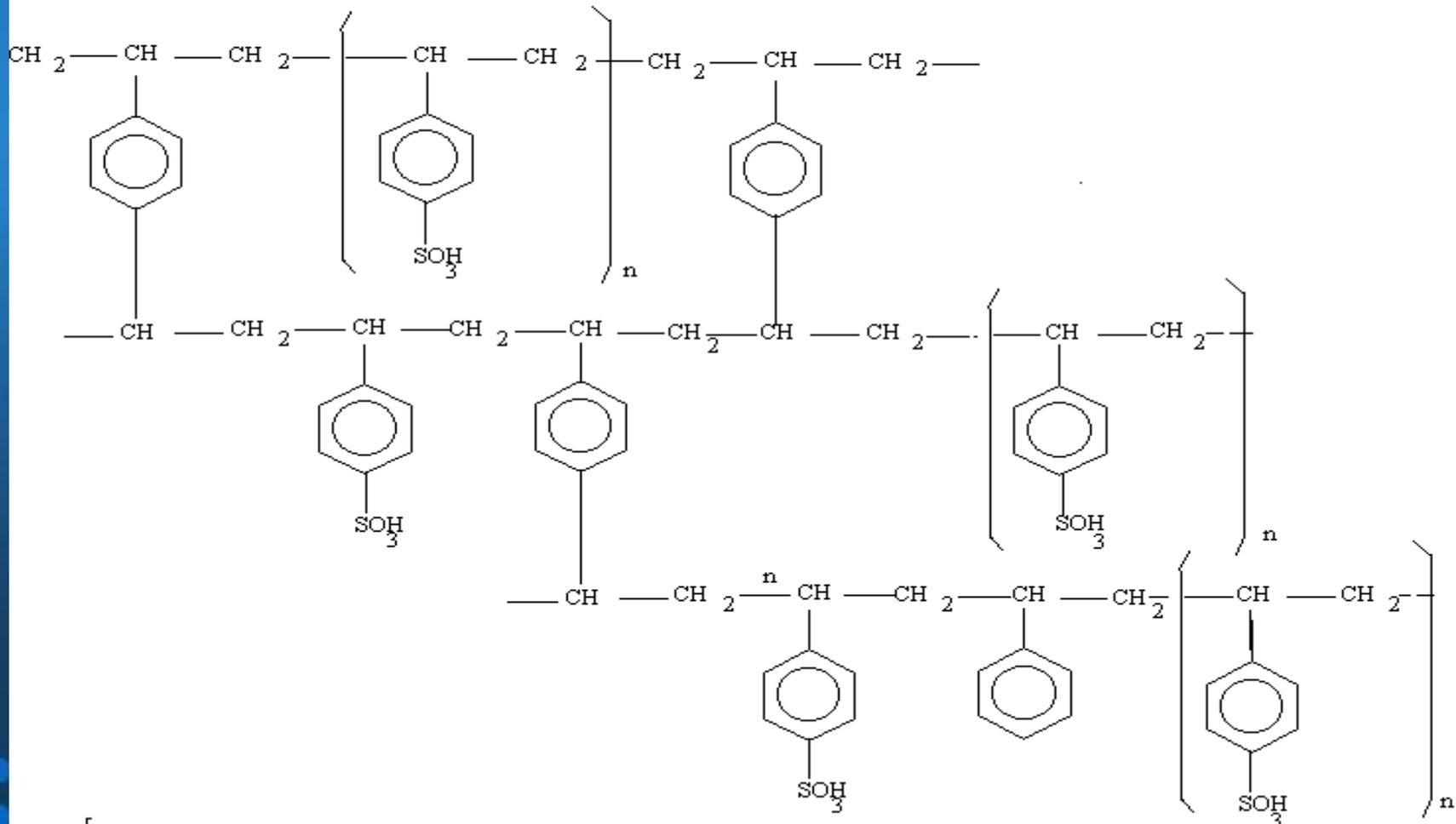




+



聚合—磺化



有机离子交换剂

表 8—9 有机离子交换剂分类

分类		功能基团	使用 pH 范围	交换容量 (干)	
				mmol/g	
凝胶型树脂	阳离子交换树脂	强酸性阳离子交换树脂	$-\text{SO}_3\text{H}$	1—14	4—5
		弱酸性阳离子交换树脂	$-\text{COOH}$ 或 $-\text{OH}$	6—14	≥ 9
	阴离子交换树脂	强碱性阴离子交换树脂	季铵碱 $-\text{N}(\text{CH}_3)^+\text{OH}^-$	0—12	2.5—4
		弱碱性阴离子交换树脂	伯胺、仲胺或叔胺	0—9	5—9
	螯合(离子交换)树脂	$-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	弱酸—弱碱		
氧化还原(离子交换)树脂	含氧化或还原基团	—			
大孔型树脂	阴离子交换树脂	强酸性阳离子交换树脂	$-\text{SO}_3\text{H}$	1—14	4—5
		弱酸性阳离子交换树脂	$-\text{COOH}$ 或 $-\text{OH}$	6—14	—9
	阴离子交换树脂	强碱性阴离子交换树脂	季铵碱 $-\text{N}(\text{CH}_3)^+\text{OH}^-$	0—12	3—4
		弱碱性阴离子交换树脂	伯胺、仲胺或叔胺	0—9	—5
	螯合(离子交换)树脂	$-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	弱酸—弱碱		
纤维交换剂	阳离子交换树脂	$-\text{COOH}$ 或 $-\text{SO}_3\text{H}$			
	阴离子交换树脂	季铵碱 $-\text{N}(\text{CH}_3)^+\text{OH}^-$ 或伯胺、仲胺或叔胺			
萃淋树脂	有机高分子大孔结构与萃取剂的共聚物型树脂	磷酸三丁酯与苯乙烯— 二乙烯苯聚合物			



凝胶树脂

- 遇水溶胀，水分子进入树脂的内部，产生孔隙。
- 内部孔径平均为 20\AA — 40\AA ，适用于离子半径 $<10\text{\AA}$ 的无机离子化合物。
- 树脂干燥后失去交换能力（无孔状态），必须在水中溶胀后使用。
- 不适用于油类物质。



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/308137030111007001>