

硼特效树脂离子交换法分离硼的研究

肖应凯 刘卫国

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 810008)

肖云 G. H. Swihart

(Department of Geological Sciences, the University of Memphis, Memphis, TN 3515, U. S. A)

摘要 本文对 Amberlite IRA743 硼特效树脂交换分离硼的特性及其影响因素进行了研究。它适用于各种地质样品中硼的分离提取, 特别是在硼同位素地球化学研究时必须进行硼纯化的场合。

关键词: 硼分离 硼特效树脂 离子交换

前 言

在硼同位素质谱测定中, 为了消除同质异位素的干扰, 避免物质热电离的抑制和保持应有的高真空, 样品引入质谱计以前必须将硼从样品中分离出来。从样品杂质中分离硼可采用硼酸甲酯蒸馏和离子交换两种方法, 近些年来, 离子交换法分离硼得到了更快速发展, 特别是硼特效树脂的采用。Amberlite IRA743 是一种广泛采用的硼特效离子交换树脂。Kunin^[1]首先研究了它对硼的离子交换特性, 随后很多学者用它来进行硼的分离。因为 Amberlite IRA743 树脂只吸附 $B(OH)_4^-$ 离子, 因此交换溶液必须呈碱性, 但是不同的作者却采用了不同的 pH 值, 例如 Leeman 等人^[2]将溶液的 pH 值调至 8.0, Davidson^[3]建议溶液的 pH 值为 5.0, 而 Aggawal^[5]指出, 溶液的 pH 至少为 10。

本文详细研究了溶液的 pH 值对 Amberlite IRA743 树脂交换吸附硼的影响, 并改进了对硼淋洗的方法, 获得了满意的测定结果。

实 验 部 分

1. 离子交换树脂及交换柱的制备

Amberlite IRA 743(美国 Eohm&Baas 公司生产)是一种硼特效树脂, 含有一疏水性苯乙烯骨架和硼酸基团, 能从碱性溶液中强烈地吸附硼酸根阴离子, 交换容量为 $10.9 \text{ mgB/g}^{[1]}$ 。取 0.5 ml 直径为 $0.25-0.32 \text{ mm}$ 树脂, 用水浸泡后装入一直径为 0.4 cm 的聚乙烯交换柱中, 树脂柱高度为 5.5 cm , 树脂柱分别用 $10 \text{ ml } 2.0 \text{ mol/L HCl}$, $10 \text{ ml H}_2\text{O}$ 和 $10 \text{ ml } 3.0 \text{ mol/L NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 洗涤, 最后用 $10-15 \text{ ml H}_2\text{O}$ 洗至中性后备用。

2. 离子交换过程和硼的测定

将样品或具有不同 pH 值的硼标准溶液(含硼约 20 mg)以 $0.5-0.8 \text{ ml/min}$ 的流速通过离子交换柱, 交换完后用 $10 \text{ ml H}_2\text{O}$ 洗涤容器及交换柱, 必要时用 $10 \text{ ml } 2.0 \text{ mol/L NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液洗涤被吸附的其它阴离子, 再用 H_2O 洗至中性。最后用 $10 \text{ ml } 75^\circ\text{C}$ 的 0.1 mol/L HCl

洗脱被树脂吸附的硼。

样品中的浓度采用甲亚胺分光光度法测定,测定精度为 3%。

本试验采用无硼的离子交换水,所有容器均为聚乙烯或石英制品。

结果和讨论

1. pH 值的影响

在水溶液中硼同时以 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 形式存在,它们的比例由溶液的 pH 值所控制,在 pH 值大于 10 时,硼几乎全部以 $B(OH)_4^-$ 形式存在。由于 Amberlite IRA 743 树脂只吸附硼酸根阴离子,因此交换溶液必须具有高的 pH 值,使硼完全以硼酸根阴离子形式存在,随着溶液 pH 值的降低, $B(OH)_3$ 形式的成分将逐渐增加,硼的吸附回收将随之降低。但本试验结

表 1. 不同 pH 值溶液(体积为 10ml)中硼的吸附回收

pH 值	1.00	2.16	3.13	4.13	5.09	6.76	8.97	10.0	12.0	13.0	14.0
加入硼(μg)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.1	19.9	19.9	19.8	20.0	20.1	20.1
回收硼(μg)	3.01	20.3	19.5	19.1	19.5	20.0	19.4	19.4	19.3	20.0	18.8
回收率(%)	15.0	102	97.5	95.5	97.5	100	97.5	98.0	96.5	99.5	93.5

果并非如此,对 pH 值变化范围为 1—14 的溶液中硼交换回收的结果列于表 1。结果表明,在 pH2 至 13 的宽广范围内,10ml 交换溶液中硼的回收并不随 pH 值而有规律性的变化,只有当 pH 值为 1 和 14 时才明显降低。

2. 交换溶液体积的影响

表 2 列出了对不同 pH 值(2—13)溶液的体积对硼吸附回收影响的结果,它清楚表明随着溶液 pH 值的降低,所取溶液的允许体积将降低,超高此体积时,硼的吸附回收将明显降低。例如当溶液酸度为 pH 1 时,1.0ml 交换溶液中硼的回收为 98.0%,而交换体积增加到 4.0 和 8.0ml 时,硼的回收分别只有 46.6%和 16.4%;当溶液酸度为 pH2 时,溶液体积为 30ml,硼的回收才明显降低。从表 2 的数据我们可获得对不同 pH 值的溶液的最大允许交换体积,它们随

表 2. 交换溶液体积对硼吸附回收的影响

pH 值	1.00	1.00	1.00	2.01	2.01	2.01	2.01	3.00	3.00	4.00	4.00
溶液体积(ml)	1.00	4.00	8.00	10.0	20.0	30.0	40.0	210	500	210	500
加入硼(μg)	19.8	19.9	19.9	19.6	19.7	19.7	19.4	20.0	19.8	20.0	19.9
回收硼(μg)	19.4	9.28	3.26	19.4	19.5	15.0	4.67	19.9	13.2	19.7	20.4
回收率(%)	98.0	46.6	16.4	99.0	99.0	76.1	24.0	99.5	66.7	98.5	102
pH 值	4.00	4.00	5.00	5.00	6.00	6.00	8.00	10.0	11.0	11.0	13.0
液液体积(ml)	750	1000	500	1000	500	1000	1000	1000	1000	2000	1000
加入硼(μg)	20.0	20.0	19.9	20.0	19.9	20.0	20.2	19.9	20.0	20.1	19.9
回收硼(μg)	19.7	19.5	19.9	19.5	20.0	19.8	19.8	19.2	19.6	20.0	19.4
回收率(%)	98.5	97.5	100	97.7	100	99.0	98.0	96.5	98.0	99.5	97.5

溶液 pH 值的增加迅速增加,其关系如图 1 所示,当溶液 pH 为 4 及其以上时,最低的允许交换体积达 1000ml,时硼仍能定量回收。

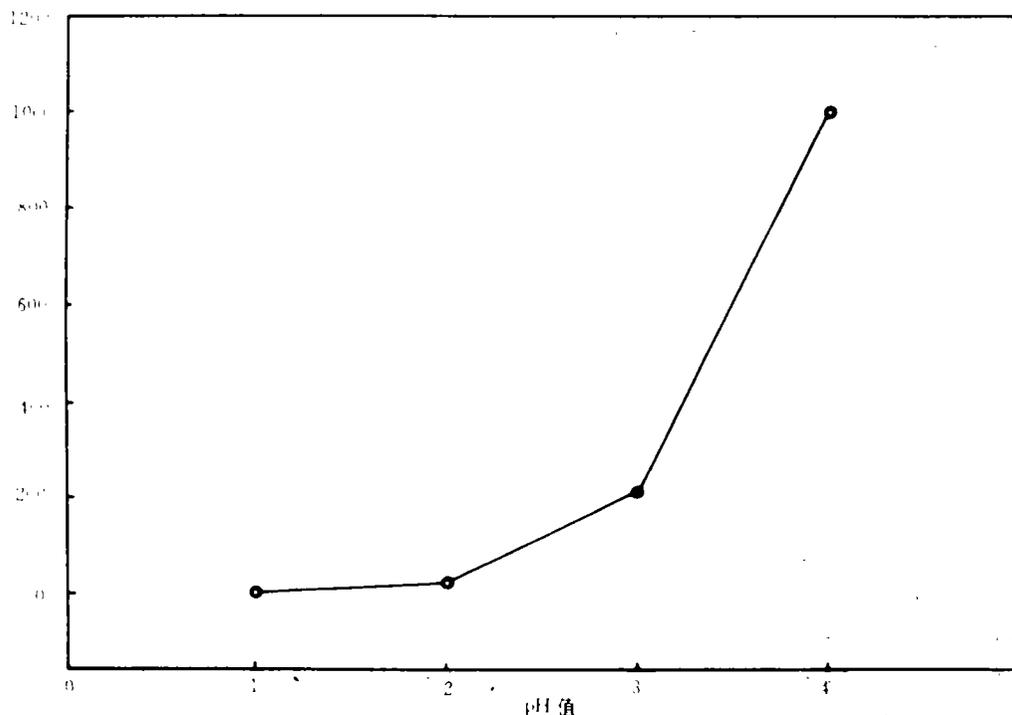


图 1. 不同 pH 值溶液的最大允许交换体积

3. 盐度对硼回收的影响

表 3 中的试验结果表明,溶液中盐的存在对硼的吸附回收有利,可增加交换溶液的体积。对 pH 2 的 1.0mol/L NaCl 溶液,交换溶液体积为 40ml,没有 NaCl 时允许交换体积只有 30ml。

表 3. 溶液 (pH2) 盐度对硼吸附回收的影响

NaCl 浓度 (mol/L)	0	1.0	1.0	3.6	3.6
溶液体积 (ml)	40	40	60	40	100
加入硼, (μg)	20.1	19.7	19.9	29.1	19.8
回收硼, (μg)	13.6	20.1	14.8	30.2	19.8
回收率 (%)	67.7	102	74.4	101	100

4. Amberlite IRA 743 树脂的离子交换特性

表 2 结果似乎表明 Amberlite IRA 743 树脂能从任何 pH 值的溶液中吸附硼,其实不然,Amberlite IRA 743 树脂只能从碱性溶液中吸附硼酸根阴离子,它所以能从低 pH 值的溶液中吸附硼是由它的离子交换特性决定的。Amberlite IRA 743 树脂的叔胺离子交换基团除了能强烈地吸附硼酸根阴离子以外还能吸附 Cl^- 、 SO_4^{2-} 阴离子,但对这些阴离子的吸附能力较弱,用 8ml 2.0mol/L $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液可完全将他们洗脱,而完全不洗脱硼。在较强酸性溶液中,硼完全以不能被 Amberlite IRA 743 树脂吸附的 $B(OH)_3$ 形式存在,但溶液中存在的 Cl^- 、 SO_4^{2-}

等阴离子首先会部分地被 Amberlite IRA 743 树脂吸附而置换出 OH^- 离子, 使交换柱中溶液的 pH 升高, 当溶液的 pH 达到一定值时, 将会有 $\text{B}(\text{OH})_3$ 离子开成。对于低 pH 溶液, Cl^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子是大量的, 交换柱中溶液的 pH 值将很快升至 9 以上, 使绝大多数的硼将以 $\text{B}(\text{OH})_3$ 形式存在, 保证了硼的定量吸附。但是由于 Amberlite IRA 743 树脂对 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子的吸附能力很弱, 超过了其交换容量时不再会有 OH^- 离子放出, 柱中溶液的 pH 值将会随交换溶液的继续注入而下降至与交换溶液的 pH 值相同, 硼的吸附也随之降低, 甚至已被树脂吸附的硼将会被后来注入的低 pH 值的交换溶液洗脱。

为证明以上推断的正确性, 进行了以下试验: 将 60ml 含有 49.2mg $\text{B}(\text{H}_3\text{BO}_3)$ 形式, 硼的浓度为 0.82mg/ml) pH 2 的溶液通过 Amberlite IRA 743 树脂柱, 每约 10ml 分部收集流出液, 并测量收集液的 pH 和硼的浓度, 结果列于表 4。头 3 份(共 30ml)交换流出液的 pH 值由 2 分别上升至 9.85 和 9.92, 无任何硼被洗出。但到了第 4 份时, 交换总体积为 40ml, 流出液的 pH 值降至 6.06, 并有 1.9(μg)硼流出。第 5, 6 份时, 流出液的 pH 值更加降低, 而流出液的硼量增加。溶液中盐的存在能增加 Amberlite IRA743 树脂对 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子的交换容量, 以及盐效应等因素, 从而能减缓流出液 pH 降低的速度(见图 2), 因此相同 pH 值的溶液含盐量较高时, 允许的交换溶液的体积将增加。

表 4. 交换流出液 pH 值的变化和硼的含量(交换溶液 pH 为 2)

交换流出液体积, ml	10.3	10.7	9.6	10.4	9.3	8.8
交换流出液的 pH 值	9.85	9.83	9.92	6.06	2.11	2.08
交换流出液中硼浓度, $\mu\text{g/ml}$	0	0	0	0.19	1.63	1.18

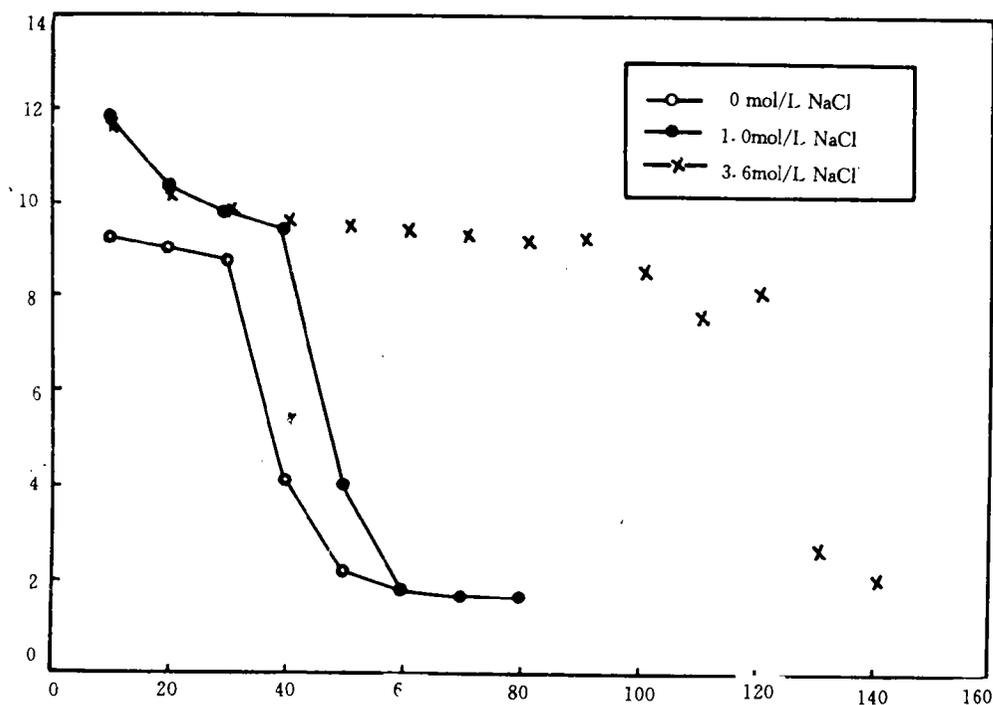


图 2. 溶液(pH2)含盐量交换流出液 pH 值变化的影响

5. 硼的淋洗

由于 Amberlite IRA 743 树脂对 $B(OH)_4^-$ 离子吸附能力很强, 很难用碱将硼从树脂上淋洗下来。但是由于在酸性溶液中 $B(OH)_4^-$ 离子将会转化成不被树脂吸附的 $B(OH)_3$ 形式, 因此任何酸溶液均能将硼从树脂上淋洗下来。但 Xiao^[1] 的实验发现, 尽管采用 2.0mol/L HCl 溶液的 HCl 淋洗硼, 也很难达到硼的定量回收, 如果采用热的(90℃)0.1mol/L HCl 溶液, 硼的淋洗体积将大为缩小。表 4 的结果指出了溶液温度对硼淋洗的影响。当采用 0.1mol/L HCl 溶液淋洗时, 随着淋洗液温度的增高, 硼的回收率逐渐增高, 当采用 75℃0.1mol/L HCl 溶液淋洗时, 8ml 淋洗液能定量从树脂柱上洗脱硼。

表 5. 淋洗液(0.1mol/L HCl)温度对硼回收的影响

淋洗液温度(℃)	25	25	25	25	55	55	55	55	55	55	75	75	75	75	
淋洗液体积(ml)	5.5	7.8	11.3	15.1	3.1	5.4	7.3	9.2	11.6	14.1	3.3	5.4	7.9	9.8	11.9
回收率(%)	0	66.7	79.4	93.5	8.45	10.4	72.8	86.2	96.2	95.2	4.2	79.4	98.3	99.1	98.9

6. 样品中硼分离和测定

采用以上所描述的离子交换分离过程进行了海水中硼的分离和测定, 并与直接测定结果相对照, 以检查它的分离回收效果。采用甲亚胺法测定硼时只有 Al、Fe 等少量元素干扰, 而海水中这些元素的含量很低, 不会对硼的测定带来干扰, 所以直接测定的结果应是可靠的。对海水五次直接和交换分离后测定的硼的浓度分别为 4.36 ± 0.06 和 $4.35 \pm 0.05 \mu\text{g/g}$, 回收率为 99.8%。

参 考 文 献

- [1] Kunin R. and Preuss A. . I & EC Product Research and Development, 1964,3:304.
- [2] Leeman W. P. ,Vocke R. D. ,Beary E. S. ,and Paulsen P. J. ,Geochim. et Cosmochim. Acta, 1992, 55: 3901.
- [3] Davidson G. R, and Bassett R. L. ,Environ. Sci. Technol. ,1993,27:172.
- [4] Aggarwal J. K. ,and Palmer M. R. ,Analyst, 1995,120:1301.
- [5] Xiao Y. ,Boron mass balance in arid land soil. M. S. Thesis. The University of Memphis 1996.

The Investigation of Ion Exchange Technique For Extracting Boron From Aqueous Fluids by Boron Specific Ion Exchange Resin

Y. K. Xiao W. G. Lin

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining, Qinghai 810001)

Y. Xiao G. H. Swihart

(Department of Geological Sciences, the University of Memphis, Memphis, TN 38152)

Abstract

The ion exchange characteristics of Amberlite IRA 743 resin for boron has been studied in detail in this study. The results show that Amberlite IRA 743 resin, a boron — specific ion exchange resin, can quantitatively extract boron as $B(OH)_4^-$ form from weak basic solution. The boron in natural aqueous fluids with low pH also is extracted by Amberlite IRA 743 resin if Cl^- and SO_4^{2-} anions are present in natural aqueous fluids due to adsorption of Cl^- and SO_4^{2-} , resulting in increase of pH of sample solution in the column. However the volume of sample solution being exchanged should be restricted. The volume of sample solution being exchanged is decreased with decrease of pH in sample solution.

Keywords: Separation of boron, Ion exchange, Boron specific ion exchange resin