

离子交换树脂在制备发光原料中的应用*

王 芳 人

提 要

本文描述了利用离子交换树脂提纯硫酸锌的方法。用亚硝基红盐作络合剂,它与硫酸锌中的重金属离子生成络合阴离子,通过阴离子树脂的交换作用而被除去。文中讨论了某些树脂的性能、络合剂的用量、交换条件和树脂再生方法,并给出对产品质量进行检验的结果。离子交换树脂也可以用来提纯锌、镉、钙、锶、钡、钠等的氯化物和某些硫酸盐。

发光材料的发光性能对微量杂质的反应很灵敏。某些杂质含量达 10^{-6} 克/克时就会严重地影响发光性能,所以原料的纯度在发光材料的研究中有很重要的意义。一般的化学提纯方法往往会引入大量的不相干的离子,而且提纯过程复杂,需时甚久,易引起沾污。苏联化学研究所早就考虑使用色层方法来提纯 Zn、Cd、 NH_4 等的硫酸盐和 Zn、Mg、Na、Ca 等的氧化物,使其中 Fe、Cu、Co、Ni 的含量与 ZnS 的重量比降到 10^{-7} 以下^[1]。我们采用了离子交换法来提纯 ZnSO_4 和 CdSO_4 的溶液以符合上述要求。

用离子交换法从相当浓的盐溶液中除去少量阳离子杂质时,最适宜的方法是使杂质阳离子处于络合阴离子的状态而在通过阴离子树脂时交换掉。为此苏联化学家采用亚硝基红盐 $[(\text{NaSO}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO})\text{OH}]$ 即 1-亚硝基-2-萘酚-3,6-二磺酸钠盐作为络合剂:它和 Fe、Cu、Co、Ni、Mn 等生成稳定的络合离子,而和 Zn、Cd 并不络合,以达到提纯 ZnSO_4 、 CdSO_4 等溶液的目的^[2]。我们也使用了亚硝基红盐,选择适当的阴离子树脂、适当的滤过条件和树脂的再生方法,应用离子交换法提纯了发光原料。

一、络合剂与金属离子的络合情况及络合离子与树脂的交换情况实验结果如下表:

离 子	Ca	Fe	Ni	Co	Mn	Pb	Tl	Al	Ag	In	空白
加络合剂后溶液颜色	棕黄	深绿	红	黄	黄	黄	黄	黄	黄	黄	黄
通过树脂后树脂的颜色	深棕	深绿	黄绿	红	黑褐	浅黄	绿	暗黄	黄有沉淀	黄绿	浅黄
溶液分析结果	$<10^{-7}$	$\sim 10^{-8}$	$\sim 10^{-7}$	$\sim 10^{-8}$	$<5 \cdot 10^{-7}$	无反应	无反应	无反应	无反应	无反应	无色

由上述结果看来,我们考虑的那些离子都可以和亚硝基红盐络合,所生成的络合离子可以和阴离子树脂交换。

* 1960年6月10日收到。

二、絡合剂对比色分析的影响

在鑑定 Zn 和 Cd 盐的质量时,我們用比色分析的方法来检查微量阳离子杂质。在使用了絡合剂以后,可能存在的微量絡合剂和絡合离子对分析有无影响是需要确定的。

在分析时,我們是用 NH_4CNS 和 Fe 絡合显色,用 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCSSNa}$ 和 Cu 絡合显色,并用有机溶剂萃取其絡合物,由于亚硝基紅盐和其絡合离子不溶于有机溶剂,所以生成的有色物不能萃取到有机液层中。当溶液中亚硝基紅盐量达到 10^{-6} 克/毫升以上时,溶液呈显著的黄色,而且能够和阳离子絡合,以致 Fe 和 Cu 的分析結果偏低。但当亚硝基紅盐量在 10^{-6} 克/毫升以下时,对分析結果无影响(含量为 10^{-6} 克/毫升时呈黄色, 10^{-7} 克/毫升时几近无色)。溶液經树脂滤过以后完全无色,估計絡合剂和絡合离子都被交换,溶液中含量已小于 10^{-7} 克/毫升,因此使用比色分析法来鑑定杂质含量还是适宜的。

三、树脂性能的比較

我們采用了德制 E. M-III, E. M-II, 日制神胶-800 和英制 Zerolit-FF 四种阴离子交换树脂,观察了与絡合离子交换的情况,并测定了它們的交换容量,以比較其性能。

1. 树脂与絡合离子的交换情况

选用上述四种树脂,在同样条件下滤过加了亚硝基紅盐的 ZnSO_4 溶液,結果如下表:

树 脂	树 脂 情 况	溶 液 分 析 結 果		
		Fe, Cu, Co, Ni	Cl	Zn
E. M-III	上层变深自上而下逐渐附有白色 $\text{Zn}(\text{OH})_2$	合 格	有	大量
E. M-II	上层变深附有白色 $\text{Zn}(\text{OH})_2$	合 格	无	大量
神胶-800 号	上层变綠生成大量沉淀,以致流动困难	合 格	无	无反应
Z-FF	上层变黑附有白色 $\text{Zn}(\text{OH})_2$	合 格	有	大量

神胶-800 滤下的溶液加 NH_3 不能生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀,当使用 8-羟基喹啉检查时才有 Zn 的反应,但这时树脂表面却生成了非常多的白色的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀,因此不能使用。

2. 交换容量

为了解树脂交换能力,测定了每克树脂所能交换的离子的毫克当量数,即交换容量值 (S_m)。交换容量是树脂的本征特性,它与离子的特性及其浓度,交换柱的大小都无关,只要在同一 pH 下测量,总是常数。选择 Cl 作为吸附的离子,使通过树脂,测定其流出溶液中 Cl 的含量,直到溶液和树脂之間达到交换平衡。以流出液中 Cl 的浓度对流过体积作

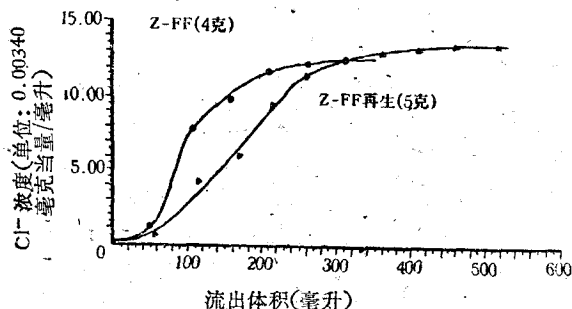


图1 各种树脂的流出曲线
溶液 NaCl, pH: 4~5

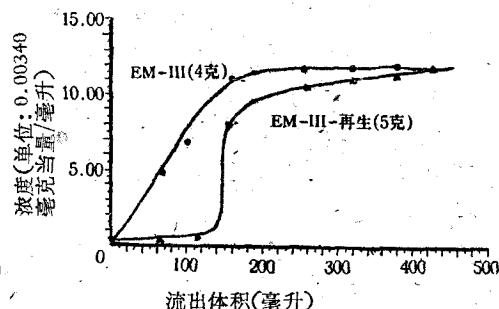


图2 各种树脂的流出曲线
溶液 NaCl, pH: 4~5

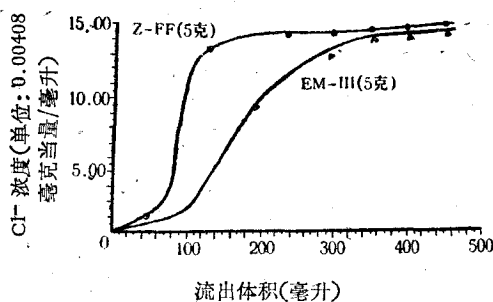


图3 各种树脂的流出曲线
溶液 HCl, pH: 1~2

图,就可得到流出曲线(图1、2、3),从流出曲线纵轴与相应于饱和值的水平直线所包的面
积除以所用树脂的重量,即得交换容量 S_m 值。

树 脂	滤 过 液	pH	S_m
E.M-III	NaCl	4—5	1.38
E.M-III-再生	NaCl	4—5	1.32
Z-FF	NaCl	4—5	1.36
Z-FF-再生	NaCl	4—5	1.47
E.M-III	HCl	1—2	2.08
Z-FF	HCl	1—2	1.22

(被交换的 Cl 的毫克当量数/树脂克数)

在 pH 值较小时, S_m 较大,有利于交换。

E.M-II 因无法再生,不合使用要求, S_m 值未列入。

四、交换过程

用化学纯 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 500 克配成 25% 溶液,加入 2% 亚硝基红盐 15 毫升,充分摇匀后放置 4 小时,由于络合物的形成,溶液由黄绿色逐渐变成绿色或深黄绿色(视 Fe 含量而定),然后在装有树脂的塑料柱或性能稳定的玻璃柱中滤过。最初流下的溶液带有白色 $Zn(OH)_2$ 沉淀,可以倒掉。以后流下的溶液已澄清或仅仅带有乳光。柱上部树脂颜色渐渐变绿变黑,随着溶液流过,色环渐往下移。可以通过树脂的滤过液体积约为树脂体积的 30—60 倍。溶液与树脂的接触时间约 20—50 分。溶液经比色分析测定 Fe、Cu、Co、Ni 的含量,如不合要求时,再加入适量的亚硝基红盐,重复上述步骤。

1. 络合剂用量

原料的纯度对络合剂用量的影响很大。我们预先对用量作了估计,一般化学纯 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 中重金属 (Fe Pb Cu 等) 总含量为 5×10^{-5} 克/克。设全部重金属杂质为 Pb 离子,估计络合时亚硝基红盐和杂质离子络合比例为 6:1 (离子数),这样就可以计算出所需亚硝基红盐的量。计算结果是 500 克 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 需 15 毫升 2% 亚硝基红盐溶液。曾试验了加入 5, 10, 15, 20, 25, 30 毫升 2% 亚硝基红盐溶液,结果见图 4。从结果看来,用量

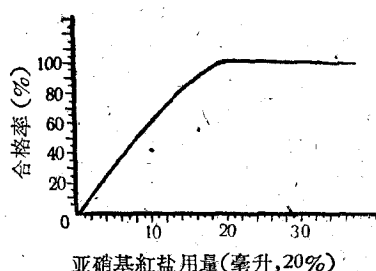


图 4 络合剂用量对于 ZnS 合格率的影响

在 15 或 20 毫升就可以除去杂质到需要的程度。但是由于原料中杂质含量常和标出的规格不一致，交换后尚不能达到要求，这时可以再加入络合剂，再经过交换直到达到所需纯度为止。一般从络合后溶液的颜色就可以估计络合剂用量，如是深绿色，就得多加络合剂。因为 Fe 对发光性能影响较大，分析灵敏度又较高，所以我们拿 Fe 量的多少来表示纯度，大致可得这样的规律：

溶 液 中 Fe 量	络 合 后 颜 色	2% 络 合 剂 量
5×10^{-5} 克/毫升以上	深 绿	30 毫升以上
$\sim 10^{-5}$	绿	15—25 毫升
$\sim 10^{-6}$	黄 绿	10—15 毫升

络合之前应分析溶液中 Fe 含量，含量大于 10^{-5} 时，最好在溶液中加入少量 NH_4OH ，使生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀，过滤后再进行络合。这时，溶液成棕黄色，用 15 毫升络合剂就可以了。

另外曾作了分批加入络合剂的试验（把亚硝基红盐分批加入，络合交换后再加入另一批），及经过通以 NH_3 除去 Fe，通以 H_2S 除去 Cu 后，再以溶液络合交换的试验，希望由此得到更高质量的产物，但经分析和形成发光材料后性能的测定，都无显著结果。

2. 溶液的 pH

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液的 $\text{pH} = 4-5$ ，在这个酸度时络合和交换都良好，但是从交换容量看来， $\text{pH} = 1-2$ 时 S_m 较大，因此进行了不同 pH 时的滤过试验。

络合前 pH 调整到 1—2，加上络合剂，溶液只呈络合剂的浅黄色，不显出络合离子的颜色，放置数小时仍然不变。如 pH 在 4—5 络合后溶液呈络合离子的绿色，这时再加上 H_2SO_4 ，使 pH 又调到 1—2，结果溶液迅速地由绿色变成浅黄色。这两种溶液都通过树脂，结果流下的溶液无色透明，但分析结果 Fe 含量在 5×10^{-7} 克/毫升以上，不合要求。由于亚硝基红盐是有机弱酸，溶液的酸性愈强，其离解的酸根愈少，就影响络合物的形成。即使对已络合好的溶液来说，增加酸也会破坏络合物。

因此，络合溶液的 pH 应在 4—5.5 左右，不能再小，而再大则树脂交换容量降低，而且易于生成大量的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀。

3. 接触时间和柱的式样

交换的情况和接触时间（即溶液和树脂相接触的时间，用 t 表示）有关。曾试验了 $t = 10, 20, 25, 30, 50, 100, 200$ 分等条件，试验了几个“柱直径/高度”比例（以 R 表之）， t 以流速除树脂体积计算。

R, t 对溶液交换情况的影响如下：

R	1/25	2.5/30	2.5/30
t	10	10	20
溶 液	无 色	有 色	无 色

上述数据是保持溶液无色的最小 t 值。

这时树脂很快就变绿了(对 E.M-III), 绿色分布区域大而色不深。仅能通过少量溶液, 以后再通过溶液就绿了。这样很不经济。如果控制 $R = 1/25$ 时, t 大于 25 分钟, $R = 2.5/30$ 时, t 大于 30 分钟, 就可以使上部树脂充分交换, 绿色分布区域小而颜色深。在这种情况下, 可以通过体积 50 倍于树脂体积的 ZnSO_4 溶液(每升 25% 的 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液含 2% 的亚硝基红盐 10 毫升)。 t 和络合剂的量也有关。络合剂加多了, t 就相应地增大。

4. 树脂再生

新树脂使用前先用水浸泡洗净, 然后用 1N H_2SO_4 浸泡过夜, 用纯水洗净酸, 至其 pH 和水相当, 再用 3 个体积的 1N NaOH 流过, 浸泡过夜, 用水洗净碱, 至 pH 和水相当, 就能使用了。用过的树脂须设法洗去络合剂和络合离子, 然后用碱处理。这就是再生过程。

E.M-III: 将树脂上的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 用水洗去然后用 25%—35% H_2SO_4 加入(如树脂呈绿色或黑色须加热酸到 50°C), 不断搅拌使黄绿色进入酸中, 倒去, 重复几次。俟绿色大部退去后, 加酸放置数天, 树脂变回黄色。将它置于玻璃柱中, 又用几倍体积的 15% H_2SO_4 慢慢流过, 检查流出液中 Fe 含量, 直至它降到 10^{-7} 克/毫升左右。用纯水洗净酸, 然后用碱及纯水洗滌。如果树脂呈棕黄色(如 ZnSO_4 溶液曾用 NH_3 除 Fe, 那末交换后树脂就是棕黄色)。可以用冷的 5%—15% H_2SO_4 洗滌, 棕黄色立即退去。洗至酸不再变黄, 就可以用水进行洗滌。如再生处理适当, 树脂的交换能力仍然很强。

Z-FF, 使用后变为黑色。用 5% H_2SO_4 慢慢地通过, 流出酸甚黄。通过十倍体积后再用 10 倍的体积的 15% H_2SO_4 通过, 又用 25% H_2SO_4 通过, 直至流出的酸中 Fe 含量近于 10^{-7} 克/毫升, 然后用水洗净, 用碱及纯水处理。

E.M-III 經三次再生循环, Z-FF 經二次再生循环, 使用结果良好。如果绿色未退去, 则再生后树脂呈黑色, 交换能力大大降低, 对亚硝基红盐几乎不表现交换能力。

E.M-II: 曾使用不同浓度的 HCl , H_2SO_4 , $\text{HCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$, HAc 等洗滌, 结果树脂变黄(新树脂为浅米黄), 交换能力大大降低。到目前还不能再生。

五、结果

1. 溶液的分析 and ZnS 的光谱分析

纯化了的溶液用比色分析(或色层分析)的方法检查其中 Fe、Cu、Co、Ni 的含量, Fe、Cu、Ni 小于 10^{-7} 克/毫升, Co 小于 10^{-6} 克/毫升(由于这是我們所能进行的 Co 分析灵敏度的极限), 就算符合要求。对于质量不能符合上述要求的溶液, 可以再加入适量的亚硝基红盐络合后再通过交换柱, 直至合乎要求为止。用上述方法纯化的溶液一般都能符合要求。

将纯化了的溶液通以纯 H_2S 气体。制得的 ZnS 固体再进行光谱分析。据实验结果, Fe 含量大于 10^{-7} 克/克 ZnS 的次数占 5%, Fe 含量等于 10^{-7} 克/克 ZnS 的占 5%, Fe 含量小于 10^{-7} 克/克 ZnS 的占 90%, 而用一般化学提纯方法制备的 ZnS 中, Fe 含量大于或等于 10^{-7} 克/克的 ZnS 的百分数稍高。含 Cu 的情况大致如此, Co、Ni 在光谱分析中灵敏度较低, 检查不出。

2. 树脂和络合剂对热处理后发光材料性能的影响

为了解可能引入的少量络合物和有机物对材料的影响,曾在材料中(用一般化学提纯法制得)加入树脂和亚硝基红盐,和不含这些物质的材料进行比较。经热处理后测定其发光性能,发现没有什么不同。

3. 发光性能的比较

制得的 ZnS 用数种热处理条件制成光致发光材料,与一般化学提纯法制得的材料进行比较。由于从纯 ZnSO_4 溶液制成发光材料须经过通 H_2S 、烘干、热处理等步骤,最后才进行发光性能的测量,材料的性能对这些步骤中的条件反应很灵敏,而已有的实验对这些条件未进行严格的控制。因此,所得数据只能粗略地反映提纯步骤的质量。

材 料	相 对 发 光 亮 度 (激发停止后 5 分钟)	衰 减 曲 线 斜 率
第一种条件		
商 品	605—1040	1.40—1.57
交 换 法 提 纯	1050—1750	1.44—1.60
旧 法 提 纯	1500—2000	1.54—1.64
第二种条件		
商 品	410—495	1.44—1.60
交 换 法 提 纯	350—530	1.47—1.74
旧 法 提 纯	250—500	1.27—1.62
第三种条件		
商 品	470—660	1.46—1.50
交 换 法 提 纯	250—480	1.41—1.66
旧 法 提 纯	250—580	1.50—1.77
第四种条件		
商 品	860—900	0.79—0.86
交 换 法 提 纯	530—1300	0.96—1.09
旧 法 提 纯	420—680	0.86—0.96

注:商品系工厂生产的 ZnS,不用交换法提纯。旧法系用一般化学提纯法制得的 ZnS。

上述结果说明可以采用离子交换法来提纯 ZnSO_4 , 另外一些实验说明也可用树脂提纯 CdSO_4 、Na、Mg、Sr、Ca 等氯化物和硫酸盐,并且有一些可以不用络合剂。

参 考 文 献

- [1] Е. А. Божевольнов и В. В. Трусов, Очистка концентрированных растворов солей до люминофорной чистоты хроматографическим методом (Материалы V совещания по люминесценции).
- [2] К. В. 契莫托夫主編(刘崇志、水志良译): 离子交换剂的理论与实际应用, 科学出版社, 1958 年。

APPLICATION OF IONIC EXCHANGE RESINS TO THE PREPARATION OF LUMINESCENT MATERIALS

WANG FANG-JEN

ABSTRACTS

A method of purifying ZnSO_4 by ion exchange resin is described. The nitroso-R-salt is selected as the anionic complex-formation agent, with the help of which heavy metal ions in ZnSO_4 solution are separated out by the anion exchanger. The properties of some resins from different manufacturers, the amount of anionic complex-formation agent to be applied, the condition under which ion exchange takes place and the regeneration of resin are presented. Results of testing of the final product by different methods are given.

Ion exchanger may also be utilized for the purification of chlorides of Zn, Mg, Ca, Sr, Ba, Na, etc., and some of the sulfates.