



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105597663 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 25

(21) 申请号 201610004583. 4

(22) 申请日 2016. 01. 04

(71) 申请人 西南科技大学

地址 621010 四川省绵阳市涪城区青龙大道
中段 59 号西南科技大学材料科学与工
程学院

(72) 发明人 李玉香 邓浩 马雪 吴浪 黄毅
辛利平

(74) 专利代理机构 成都蓉信三星专利事务所
(普通合伙) 51106

代理人 刘克勤

(51) Int. Cl.

B01J 20/10(2006. 01)

B01J 20/30(2006. 01)

B01D 15/10(2006. 01)

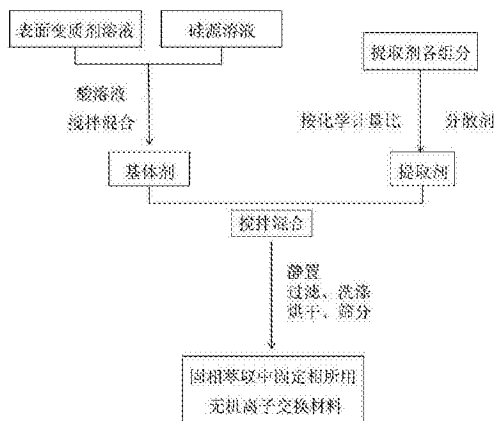
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

固相萃取中固定相所用无机离子交换材料的
制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种固相萃取中固定相所用无机离子交换材料的制备方法,它先在基体溶剂 I 或 II 中加入硅源、表面变质剂,常温常压下搅匀,在酸性条件下反应使其结合;选取对可回收利用元素、稀有元素和放射性元素有高效提取性的原料组分,按化学计量比合成得提取剂;再将以上两种混合体系混匀,加入分散剂,在常压和温度 50 ~ 80℃ 下相互融合共生成沉淀;最后将所得沉淀静置、过滤、洗涤得到颗粒材料,再烘干恒重,研磨、筛分即得。本发明简单、快速、成本低,提取剂可回收且具高效选择性;提取容量和分配系数高;水力学性能和机械强度高。



1. 一种固相萃取中固定相所用无机离子交换材料的制备方法, 本发明包括如下步骤:

A、基体剂的合成:

在基体溶剂I或II中, 按照一定比例加入硅源和占基体溶剂II质量百分比为2~8%的表面变质剂, 常温常压条件下, 搅拌均匀, 酸催化条件下发生化学反应, 反应时间为直至溶液体系透明, 使其混合在一起; 其中表面变质剂为阴离子型聚丙烯酰胺、聚乙二醇400~20000或聚乙烯醇1788/1799;

B、提取剂的合成:

选取一种对可回收利用元素、稀有元素和放射性元素具有高效选择性的原料各组分, 按照生成对应无机盐的化学计量比合成, 得到提取剂;

C、提取材料的合成:

将步骤A和步骤B制得的两种体系混合均匀, 加入分散剂, 在常压和温度50~80℃下相互融合生成沉淀, 其中分散剂为十二烷基苯磺酸钠、烷基磺酸钠或十二烷基三甲基氯化铵, 加入量占溶液总质量的0.01%;

D、提取材料后处理:

所得沉淀静置、过滤、洗涤、干燥得到颗粒材料, 再研磨、筛分即可得到固相萃取中固定相所用无机离子交换材料。

2. 根据权利要求1所述的固相萃取中固定相所用无机离子交换材料的制备方法, 其特征在于, 步骤A中基体溶剂I为甲醇或乙醇。

3. 根据权利要求1所述的固相萃取中固定相所用无机离子交换材料的制备方法, 其特征在于, 步骤A中基体溶剂II为水或乙醇。

4. 根据权利要求1所述的固相萃取中固定相所用无机离子交换材料的制备方法, 其特征在于, 步骤A中硅源为硅胶或正硅酸乙酯。

5. 根据权利要求1所述的固相萃取中固定相所用无机离子交换材料的制备方法, 其特征在于, 步骤A中所述的基体溶剂I或II、表面变质剂和硅源的质量比约为1:1:1, 具体用量根据提取剂所占提取材料质量比例的5~40%。

6. 根据权利要求1所述的固相萃取中固定相所用无机离子交换材料的制备方法, 其特征在于, 步骤A中所述的反应条件为需要3~7 mol·L⁻¹的硝酸溶液、硫酸溶液或者盐酸溶液, 用量为与反应液体积比1:100。

7. 根据权利要求1所述的固相萃取中固定相所用无机离子交换材料的制备方法, 其特征在于, 步骤B中所述的提取剂包括对有价值物质具有高效选择性的难溶性、成粒性差的无机盐。

8. 根据权利要求1所述的固相萃取中固定相所用无机离子交换材料的制备方法, 其特征在于, 步骤D中所述的沉淀静置时间为1~7天。

9. 根据权利要求1所述的固相萃取中固定相所用无机离子交换材料的制备方法, 其特征在于, 步骤D中所述的烘干温度为25~80℃, 也可在真空条件下进行。

固相萃取中固定相所用无机离子交换材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在生物、医药、食品、核工业和环境等领域中对可回收利用、有毒性或放射性等元素具有高效选择性离子交换材料的制备,具体涉及固相萃取中固定相所用无机离子交换材料的制备方法。

背景技术

[0002] 固相萃取是利用被分离物质在液-固两相间的分配作用而进行样品提纯和分离处理的一种技术。该技术可进一步以离子交换材料为填料充填于萃取柱中作固定相,样品溶液中被分离物质选择性吸附到固定相中,使被分离物质与干扰组分间得以分离的同时;再以特定洗脱液洗脱,可使被分离物质得到了分离和富集。目前,其应用对象十分广泛,特别是在生物、医药、食品、核工业和环境等领域中已成为最有效和最受关注的分离和提纯技术之一。

[0003] 无机离子交换材料作为固定相从工业废液、盐湖、海水和生活污水等中提取可回收利用、有毒性或放射性等元素,相比于有机树脂,不仅具有提取时间短、不污染原溶液(J.V.R. Smit, Ammonium Salts of the Heteropolyacids as Cation Exchangers[J], Nature, 181 (1958) 1530-1531.),而且还具有高选择性、热稳定性和抗辐照能力等优点(Chen, G. R.等, Prussian blue (PB) granules for cesium (Cs) removal from drinking water[J], Separation & Purification Technology 2015, 143, 146-151.)。然而,多数具有高提取容量和特异选择性的离子交换材料,例如:杂多酸盐、多价金属磷酸盐、亚铁及铁氰化物等,其大部分都因机械强度和水力学性能差,导致无法满足装柱操作提取等工业化应用。近年来,有采用孔内结晶法将离子交换材料,真空条件下负载到多孔性二氧化硅孔道中提高其机械强度(王启龙等. 硅基磷钼酸铵吸附剂的合成及其对 Cs 的吸附[J],核化学与放射化学, 2014, 36(4): 210-215.),也有使用溶胶-凝胶法复合离子交换材料,高温高压烧结后使材料以满足柱子操作的要求,但是这些技术所需真空、高温高压等条件和成本高等因素,限制了其生产条件的大规模化使用。所以寻找简单、快速和低成本的制备方法用以改善离子交换材料的水力学性能和机械强度,从而制得有效分离和提取可回收利用、有毒或放射性的元素的高提取容量和实现装柱操作的提取材料,受到我国有毒元素处理、稀有元素回收和放射性核素分离等领域的极大关注。

发明内容

[0004] 本发明目的是提供了一种固相萃取中固定相所用无机离子交换材料的制备方法,旨在通过表面变质剂在溶液中的交联网状结构改性基体,分散剂控制提取剂与基体间的界面结合,控制混合溶液体系的退火过程使其凝胶-共沉淀,常压和常温下快速制备出离子交换材料,使其具有提取时间短、耐辐照和耐热能力;并且仍然保持提取剂对可回收利用、有毒性或放射性等元素具有的高效选择性,和相对较高的提取容量和分配系数;同时具备良好的水力学性能和机械强度,和萃取柱操作的能力,具有良好的工业化应用前景。

[0005] 本发明的技术方案是：一种固相萃取中固定相所用无机离子交换材料的制备方法，依次包括如下步骤：

A、基体剂的合成：

在基体溶剂I或II中，按照一定比例加入硅源和占基体溶剂II质量百分比为2~8%的表面变质剂，常温常压条件下，搅拌均匀，一定的酸催化条件下发生化学反应，反应时间为直至溶液体系透明，使其混合在一起；其中表面变质剂为聚丙烯酰胺(阴离子型)、聚乙二醇400~20000或聚乙烯醇1788/1799(化学纯或分析纯)；

B、提取剂的合成：

选取一种对可回收利用元素、稀有元素和放射性元素具有高效选择性的原料各组分(分析纯)，按照生成对应无机盐的化学计量比合成，得到提取剂(例如：杂多酸盐、多价金属酸性盐、亚铁及铁氰化物等)；

C、提取材料的合成：

将步骤A和步骤B制得的两种体系混合均匀，加入分散剂，在常压和温度50~80℃下相互融合生成沉淀，其中分散剂为十二烷基苯磺酸钠、烷基磺酸钠或十二烷基三甲基氯化铵(化学纯或分析纯)，加入量占溶液总质量的0.01%；

D、提取材料后处理：

所得沉淀静置、过滤、洗涤、干燥得到颗粒材料，再研磨、筛分(35~70目)即可得到良好的水力学性能和机械强度的固相萃取中固定相所用无机离子交换材料。

[0006] 在上述方法中，步骤A中基体溶剂I为甲醇或乙醇；基体溶剂II为水或乙醇；硅源为硅胶或正硅酸乙酯；在上述方法中，步骤A中所述的基体溶剂I或II、表面变质剂和硅源的质量比约为1:1:1，具体用量根据提取剂所占提取材料质量比例的5~40%；所述的反应条件为需要3~7 mol·L⁻¹的硝酸溶液、硫酸溶液或者盐酸溶液，用量为与反应液体积比1:100；步骤B中所述的提取剂包括对可回收利用元素，稀有元素和放射性元素具有高效选择性的难溶性、成粒性差的无机盐类，例如：无机盐可为杂多酸盐、多价金属酸性盐、亚铁及铁氰化物等；步骤D中所述的沉淀静置时间为1~7天；步骤D中所述的烘干温度为25~80℃，也可在真空条件(0.05~0.1MPa)下进行。

[0007] 本发明取得的有益效果：本发明方法制备的固相萃取中固定相所用无机离子交换材料，成本低、制备方法简单、快速和操作条件易于控制，且具有提取时间短和耐热能力，保持纯提取剂对可回收利用、有毒性或放射性等元素提取的高效选择性，相对较高的提取容量和分配系数；良好的水力学性能和机械强度，具备装柱操作提取有价值物质的能力，使其提取有价值元素进一步纯化可得到较纯的单元素产品，进一步实现工业流程化的应用。

附图说明

[0008] 图1为本发明的工艺流程简图；图2为本发明制备的成品颗粒实图；图3为本发明的制备成品XRD图。

具体实施方式

[0009] 下面给出的实施案例拟以对本发明作进一步说明，但不能理解为是对本发明保护范围的限制，该领域的技术人员根据上述本发明的内容对本发明作出的一些非本质的改进

和调整,仍属于本发明的保护范围。

[0010] 实施例1:一种固相萃取中固定相所用无机离子交换材料的制备方法,包括下列步骤:

A、基体剂的合成:以乙醇为溶剂,按照一定体积比加入正硅酸乙酯和占水溶剂质量百分比为2~5%的聚乙烯醇1788,其质量比约为10:7.2:10 g,常温常压条件下,搅拌均匀,在5~7 mol·L⁻¹的盐酸(体积:0.1~0.4 mL)溶液下发生反应,反应时间为直至溶液体系透明,使其混合在一起;

B、提取剂的合成:在水溶剂中,按照化学计量比加入焦磷酸钾(K₄P₂O₇·2H₂O)、钼酸钠(Na₂MoO₄·2H₂O)、氧氯化锆(ZrOCl₂·8H₂O),其中Na₂MoO₄·2H₂O使用0.93 g,使用4~7 mol·L⁻¹的硝酸(体积:0.3~0.8 mL)溶液酸化,混合均匀,在常压常温下发生化学反应,反应时间0.5h,生成焦磷钼酸锆(ZMPP,杂多酸盐类提取剂);

C、提取材料的合成:将步骤A和步骤B制得的两种体系混合均匀,加入约0.004g十二烷基苯磺酸钠,在常压和温度50~80℃下相互融合生成沉淀,反应时间0.5h;

D、提取材料后处理:所得沉淀静置2~6天、过滤、洗涤、在常压和40~60℃干燥得到颗粒材料,再研磨、方孔筛筛分(35~70目),即可得到颗粒状的固相萃取中固定相所用无机离子交换材料。

[0011] 实施例2:一种固相萃取中固定相所用无机离子交换材料的制备方法,包括下列步骤:

A、基体剂的合成:以水为溶剂,按照一定体积比加入硅胶和占水溶剂质量百分比为3~5%的聚乙二醇400,其质量比约为10:8:10 g,常温常压条件下,搅拌均匀,在5~7 mol·L⁻¹的盐酸(体积:0.1~0.4 mL)的溶液下发生反应,反应时间为直至溶液体系透明,使其混合在一起;

B、提取剂的合成:按化学计量比准确称取氧氯化锆(ZrOCl₂·8H₂O)1.61 g于烧杯内,然后加入5 mL水将ZrOCl₂·8H₂O溶解至完全。随即,移液枪移取85%的磷酸(体积:0.5 mL),缓慢滴加入烧杯内,在常温常压下不停搅拌1.5 h,充分反应,生成磷酸锆(ZrP,多价金属酸性盐类提取剂);

C、提取材料的合成:将步骤A和步骤B制得的两种体系混合均匀,加入约0.004g烷基磺酸钠,在常压和温度50~80℃下相互融合生成沉淀,反应时间0.5h;

D、提取材料后处理:所得沉淀静置2~6天、过滤、洗涤、在常压和40~60℃干燥得到颗粒材料,再在研磨、方孔筛筛分(35~70目),即可得到颗粒状的固相萃取中固定相所用无机离子交换材料。

[0012] 实施例3:一种固相萃取中固定相所用无机离子交换材料的制备方法,包括下列步骤:

A、基体剂的合成:以甲醇为溶剂,按照一定体积比加入正硅酸乙酯和占水溶剂质量百分比为3~5%的聚乙二醇2000,其质量比约为10:10:10 g,在常温常压条件下,搅拌均匀,在硝酸5~8 mol·L⁻¹的硝酸(体积:0.1~0.4 mL)的溶液下发生反应,反应时间为直至溶液体系透明,使其混合在一起;

B、提取剂的合成:按化学计量比准确称取三氯化铁(FeCl₃)和亚铁氰化钾(K₄[Fe(CN)₆])于烧杯内,其中0.46 g FeCl₃,然后分别加入10 mL水将其溶解至完全,随即加入反

应器皿,在常温常压下不停搅拌1 h充分反应,生成普鲁士蓝($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$,亚铁氰化合物类提取剂);

C、提取材料的合成:将步骤A和步骤B制得的两种体系混合均匀,并且加入约0.004g十二烷基三甲基氯化铵,在常压和温度 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ 下相互融合生成沉淀,反应时间0.5h;

D、提取材料后处理:所得沉淀静置2~6天、过滤、洗涤、在常压和 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ 干燥得到颗粒材料,再研磨、方孔筛筛分(35~70目),即可得到颗粒状的固相萃取中固定相所用无机离子交换材料。

[0013] 综上所述,用本方法合成的固相萃取中固定相所用无机离子交换材料其机械强度高,水力学性能良好。如图1,合成过程中涉及的操作简单可行,制备条件便于控制。如图2产品成品图,能够适应提取柱操作的要求。如图3,无机离子交换材料保持提取剂的晶体结构,从而保持对可回收利用、有毒性或放射性等元素提取的高效选择性,相对较高的提取容量和分配系数。

[0014] 本发明中涉及的百分数如无确指的均为质量百分数。

[0015] 本发明中涉及的物质纯度如无确指的均为化学纯或分析纯。

[0016] 本发明内容及上述实施例中未具体叙述的技术内容同现有技术。本发明不限于上述实施例,本发明内容所述均可实施并具有所述良好效果。

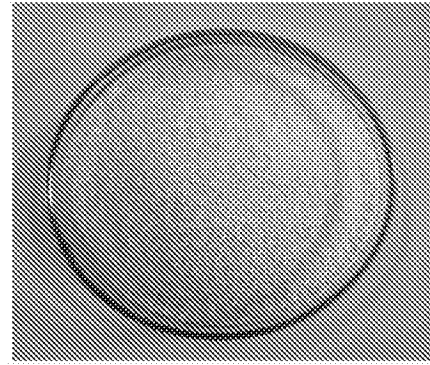
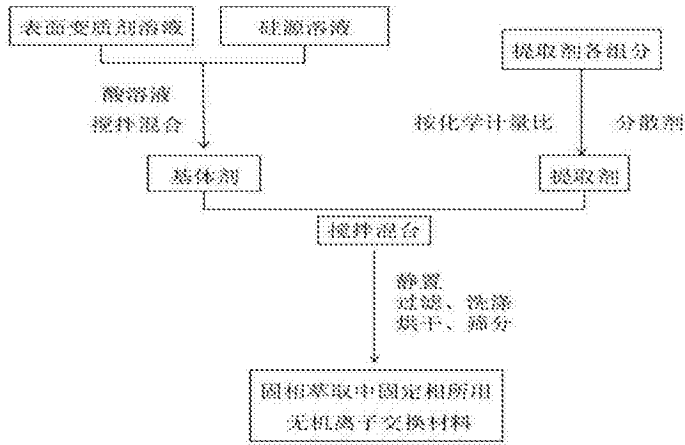


图2

图1

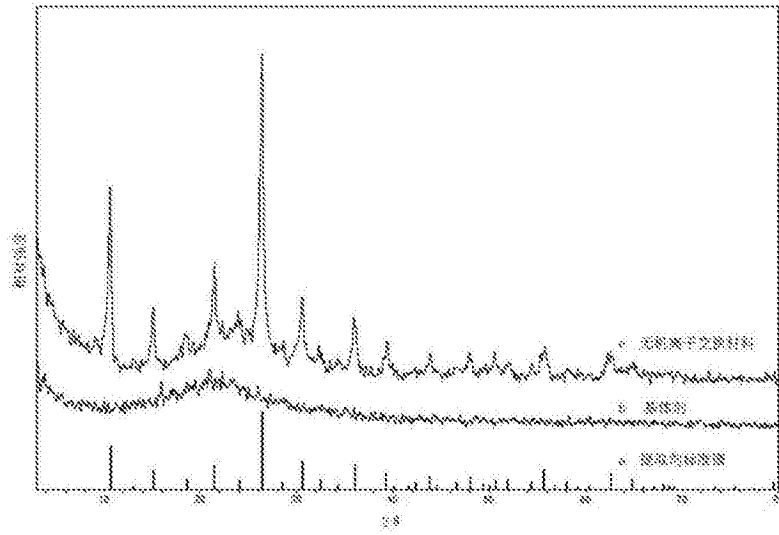


图3