

Luk'janova, N.L.,

Saldadze, K.M.,

Paškov, A.B.,

Bruckus, T.K.

STANDARDISIERUNG UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN DER
IONENAUSTAUSCHER

Übersetzung aus:

Chimija i tehnologija polikondensacionnych polimerov.
Moskva: 1977, S. 93 - 98.

Russ.: СТАНДАРТИЗАЦИЯ И МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ИОНИТОВ
Standartizacija i metody ispytaniija ionitov

Mitgeteilt wird die Erarbeitung und Normierung einiger Verfahren zur Untersuchung von Ionenaustauschern, insbesondere zur Bestimmung der statischen Austauschkapazität, der Kornzusammensetzung, der osmotischen Stabilität, der spezifischen Oberfläche makroporöser Harze, und der Methode zur Versuchsaufbereitung der Ionenaustauscher. Zur Vereinheitlichung werden eine automatische Schnellanalyse der Austauschkapazität und der kinetischen Eigenschaften, eine Mikromethode zur Bestimmung des spezifischen Volumens der Ionenaustauscher und ein Verfahren zur Bestimmung des Porengesamtvolumens (makroporöse Ionenaustauscher) empfohlen.

N.P. Stupin
Ref. ž. Chimija. 1978: 21 T 546

In den letzten Jahren haben Angebot und Anwendungsbereich der Ionenaustauscher stark zugenommen. In den neuen Normen (GOST¹⁾ 20 298-74 und 20 301-74) sind zum ersten Mal 15 Ionenaustauscher-Typen enthalten, die verschiedene Arten von Strukturen und Ionengruppen enthalten und die in der Wasseraufbereitung, Hydrometallurgie, chemischen, medizinischen und pharmazeutischen Industrie, in der organischen Katalyse, zur Abwasserreinigung und für andere Zwecke eingesetzt werden.

An die Qualität der Ionenaustauscher werden immer höhere Anforderungen in Bezug auf ihre spezielle Anwendung gestellt. Die Hinzunahme neuer Kennwerte in die Normen machte die Ausarbeitung von entsprechenden, in ihrer Durchführung einfachen und sicheren Methoden notwendig.

Erarbeitet und genormt wurden die Methoden zur Bestimmung der statischen Austauschkapazität (GOST 20 255.1-74), der Kornzusammensetzung (GOST 10 900-74), der osmotischen Stabilität (GOST 17 338-71), der spezifischen Oberfläche makroporöser Harze (GOST 10 898.5-74), der Streptomycin-Sorptionskapazität (GOST 20 298-74), des Entfärbungsvermögens des Anionenaustauschers AV-16 GS (GOST 20 301-74), des Eisengehalts sowie der Verfahren zum Einsatz der Ionenaustauscher (GOST 10 896-72). Sie gelten als Empfehlungen bei der Standardisierung automatischer Schnellverfahren zur Bestimmung der Austauschkapazität und der kinetischen Charakteristiken stark dissoziierter Ionenaustauscher, der Mikromethoden zur Bestimmung des spezifischen Ionenaustauschervolumens, und eines Verfahrens zur Berechnung des Gesamtvolumens der Poren von makroporösen Ionenaustauschern.

Zur Bestimmung eines der wichtigsten Kennwerte der Ionenaustauscher, der Austauschkapazität unter statischen Bedingungen, wurden ein beschleunigtes manuelles und ein automatisches Schnellverfahren ausgearbeitet.

1) Gosudarstvennyj obščesojuznyj standart - Staatlicher Unions-Standard; siehe Anhang (Anm. d. Übers.)

Nach der ersten Methode wird die zu untersuchende Probe direkt aus dem in Wasser aufgequollenen Ionenaustauscher durch eine Spezialpipette entnommen, mit der man die Feuchtigkeit aus dem Kornzwischenraum abscheiden kann. Die Bestimmungsdauer wurde dadurch, verglichen mit dem früher angewandten Verfahren, von 16 - 18 Stunden auf 2,5 Stunden verkürzt. Gebräuchlich ist heute der Ausdruck Kapazität in Volumeneinheiten anstelle von Gewichtseinheiten, was in praktischer Hinsicht zweckmäßig ist, weil es die Bedingungen des Arbeitsvorganges widerspiegelt.

Das zweite Verfahren, die Schnellanalyse der Austauschkapazität und der kinetischen Charakteristiken der Ionenaustauscher bei vorgegebenem pH-Wert und konstanter Ionenstärke der Lösung, ahmt die Ionenaustauschbedingung ebenfalls gut nach. Automatisch kann die Analyse auch mit dem Gerät TL-FP 579/67, das aus einem pH-Meßgerät und einer automatischen Titrationseinrichtung besteht, durchgeführt werden. Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, daß bei Kontakt des Ionenaustauschers in H/OH-Form mit Salzlösung die auszutauschenden Ionen beim Übergang in die Lösung durch titrierte Alkali- oder Säurelösung neutralisiert wird, die über ein magnetisches Ventil aus der automatischen Titrierbürette zugeführt wird. Der zeitliche Meßflüssigkeitsverbrauch, der die kinetischen Eigenschaften der Probe wiedergibt, wird in Form einer Kurve ausgedrückt.

Die Differenzierung der Modifikationen von Kationenaustauscherproben mit unterschiedlichem Vernetzungsmittelgehalt läßt sich gemäß den kinetischen Eigenschaften wie in Abb. 1 darstellen.

Den optimalen Bedingungen bezüglich Analysegenauigkeit und Zeitaufwand entsprechen die Elektrolytkonzentrationen: für Kationenaustauscher 0,01 n. Natriumchlorid, für Anionenaustauscher 0,025 n. Natriumsulfat. Bei geringeren Konzentrationen dominiert der Filmmechanismus der Kinetik, und Kurvendifferenzierungen entsprechend der Skelettdichte werden nicht festgestellt. Unter den besagten Bedingungen betragen die mittleren Werte 25, 50, 75 und 90 % des

Umsetzungsgrades des Ionenaustauschers für industrielle Chargen: 74, 160, 283 und 413 Sekunden für KU-2-8 und 18, 48, 76 und 113 Sekunden für AV-17-8. Die Abweichungen von diesen Werten sind unbedeutend und durch den Unterschied in der Kornzusammensetzung bedingt.

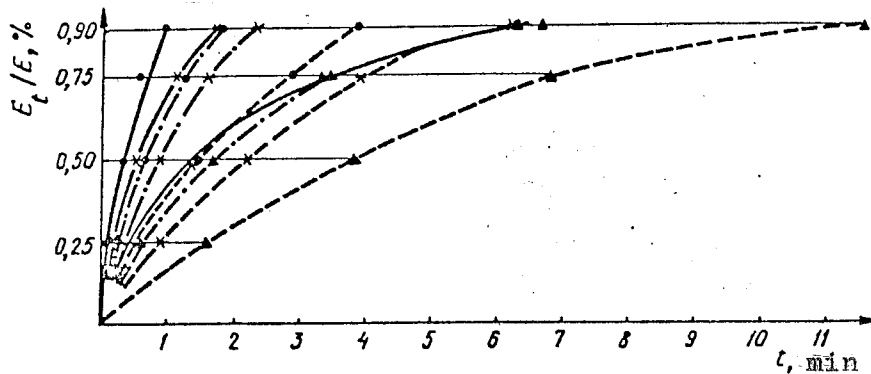


Abb. 1. Kinetische Kurven der Modifikationen des Kationenaustauschers KU-2 mit 4,8 und 20 % DVB in H-Form in 0,01, 0,025 und 0,05 n. NaCl-Lösung. DVB-Gehalt in den Kationenaustauscherproben: ● (4 %), × (8 %), ▲ (20 %). NaCl-Konzentration: - - - (0,01 n.), - . - (0,025 n.), ——— (0,05 n.). Kapazität, mg-äqu/ml, und Wasseraufnahmevermögen, ml/g, der KU-2-Proben: 1,17 und 1,80 (KU-2-4); 1,65 und 1,12 (KU-2-8); 2,24 und 0,39 (KU-2-20).

Als Beispiel für die praktische Anwendung des Verfahrens zu Forschungszwecken dient die Konstruktion der kinetischen Kurven für die Modifikationen des makroporösen Kationenaustauschers KU-23, deren Verlauf die Besonderheiten ihrer komplizierten Struktur widerspiegelt (Abb. 2).

Die Analysedauer für Industrietypen beträgt durchschnittlich 10 Minuten, die relative Fehlergröße bei der Bestimmung der Volumenkapazität ist nicht größer als 2 %, der Halbwertszeit nicht größer als 5 %.

Durch die Mikromethode zur Bestimmung des spezifischen Volumens gequollener Ionenaustauscher, die auf dem gleichen Prinzip beruht wie die in der Praxis verwendete Mikromethode, lassen sich Dauer und Umfang der Analyse beträchtlich verkürzen.

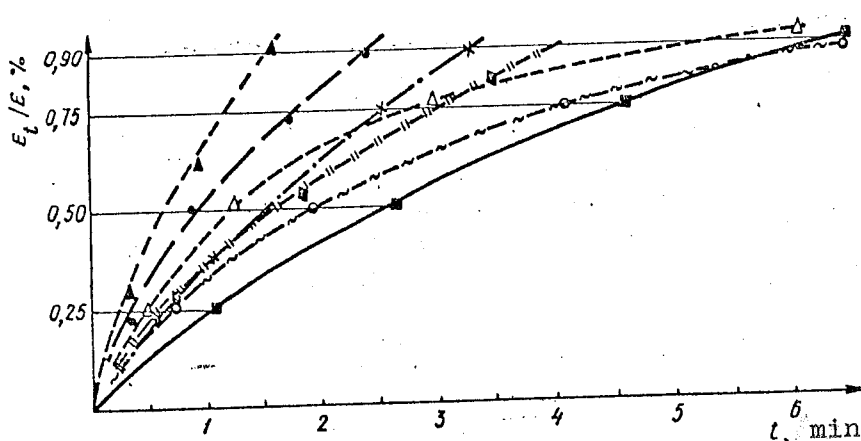


Abb. 2. Kinetische Kurven der Modifikationen des makroporösen Kationenaustauschers KU-23 im System RH - 0,01 n. NaCl

Modifikationen KU-23 (% DVB x % Heptan): ▲ (4 x 100 Dekan); ● (4 x 100); x (10 x 60); ◆ (15 x 100); △ (100 x 100); o (30 x 100); ■ (KU-2-8).
Kapazität, mg-äqu/ml, 0,60 (4 x 100 Dekan); 0,80 (4 x 100); 1,4 (10 x 60); 1,22 (15 x 100); 0,64 (100 x 100); 1,16 (30 x 100); 1,80 (KU-2-8).

Zur Analyse nimmt man den in Wasser gequollenen Ionenaustauscher mit einer geeichten Pipette (GOST 20 255.1-74) aus dem Becher und überführt die Probe quantitativ in ein Wäageglas. Den Wasserüberschuß entfernt man aus dem Glas mit einer Spritze oder einem Stück Filterpapier. Der Ionenaustauscher wird getrocknet, bis sein Gewicht konstant ist.

Die vergleichbaren Ergebnisse beim Bestimmen nach der Makro- und Mikromethode für verschiedene Arten von Ionenaustauschern (siehe Tab.) beweisen, daß die Genauigkeit der Mikromethode groß ist, und daß dieses Verfahren gut mit der Standardmethode übereinstimmt.

Aufgrund der gleichen Voraussetzungen wurde die Bestimmung der mechanischen Festigkeit durch die Bestimmung der osmotischen Stabilität ersetzt. Durch den Test wird die Festigkeit der Körnchen gegen mechanische Einwirkungen bestimmt, die bei mehrmaligen Verformungen während der "Atmung" des Harzes auftreten; dieser wird im Rezirkulator durchgeführt, der automatisch die beschleunigten Zyklen "Sorptions-Regeneration" ablaufen läßt.

Der Hauptunterschied zur Standardmethode beim Bestimmen der Kornzusammensetzung besteht darin, daß außer der Fraktionszusammensetzung der Körner je nach Größe, auch die Werte der tatsächlichen Korngröße und des Homogenitätskoeffizienten festgehalten werden, die graphisch nach der Wahrscheinlichkeitsverteilungsskala bestimmt werden.

Indem man diese Werte zu den Normen hinzunimmt, erhält man Ionenaustauscher mit optimalen und homogenen Abmessungen der Körnchen, die bessere kinetische, hydraulische und Festigkeits-Eigenschaften besitzen.

Die Hauptkennwerte, die die poröse Struktur der makroporösen Ionenaustauscher kennzeichnen, sind spezifische Oberfläche und Gesamtvolumen der Poren. Die erarbeitete Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche erlaubt die Verwendung eines einfachen Gerätes; außerdem läßt sich die Bestimmung in einem Dispersitätsbereich des Werkstoffs von 5 - 500 m²/g während 15 - 20 Minuten durchführen.

Zur Berechnung des Porengesamtvolumens (W , cm³/g) makroporöser Butadien-Styrol-Mischpolymerisate und der makroporösen Ionenaustauscher KU-23, AN-221 und AN-251 wurde ein sehr einfaches und schnelles Verfahren vorgeschlagen, das auf der Bestimmung des spezifischen Volumens (V_a , cm³/g) des Werkstoffs in trockenem Zustand und darauffolgender Berechnung des Porengesamtvolumens mit Hilfe linearer Relationen beruht.

Für Styrol- und Divinylbenzol-Mischpolymerisate ist $W = 0,62$

$V_a = 0,88$,

für den Kationenaustauscher KU-23 $W = 0,55$ $V_a = 0,60$,

für den Anionenaustauscher AN-221 $W = 0,51$ $V_a = 0,77$ und

für den Anionenaustauscher AN-251 $W = 0,41$ $V_a = 0,47$.

Durch Untersuchung der Ionenaustauscher nach einheitlichen Methoden können sie auch einer relativen Bewertung einiger Eigenschaften un-

terzogen werden, die für die Wahl ihres optimalen Einsatzbereiches notwendig sind; dies dient dem Zweck, auf den Stand der in der übrigen Welt gültigen Normen zu kommen, und hat große Bedeutung für die Praxis wie für Forschungsarbeiten.

Vergleichbare Angaben über die Bestimmung des spezifischen Volumens (V_{sp}) der Ionenaustauscher nach der Makro- und Mikromethode

Ionenaustauschertyp	Makromethode (GOST 10 898.4-74)		Mikromethode		
	V_{sp} , ml/g	relative Fehlergröße beim Bestimmen, %	V_{sp} , ml/g	relative Fehlergröße beim Bestimmen, %	Abweichung von der Makromethode, %
AV-17-8	2,90	2,2	2,92	1,6	+ 0,7
AV-16gS	4,99	0,6	5,00	0,0	+ 0,2
EDÉ-10p	3,43	2,0	3,40	1,5	- 0,9
AN-18-12p	2,25	0,5	2,22	0,7	- 1,3
AN-31	3,45	1,4	3,43	0,9	- 0,6
AN-31g	2,72	0,9	2,66	0,1	- 2,2
AN-2FN	2,97	1,8	2,97	0,3	0,0
AN-221	2,59	1,4	2,57	0,6	- 0,6
AN-1	3,12	0,6	3,00	0,0	- 3,9
KU-2-8	2,50	0,5	2,50	1,6	0,0
KU-23 15/100	3,94	1,2	3,90	0,3	- 1,4
KF-1	2,07	0,6	2,10	0,3	+ 1,4
KB-4p-2	2,61	1,1	2,61	0,4	0,0
KU-1	2,80	0,6	2,77	1,5	- 1,0

S c h l u ß f o l g e r u n g e n

Erarbeitet und normiert wurden Verfahren zur Untersuchung der Ionenaustauscher nach der statischen Volumenaustauschkapazität, der osmotischen Stabilität, der Kornzusammensetzung und der spezifischen

Oberfläche (makroporöse Ionenaustauscher); ebenfalls werden für eine Vereinheitlichung empfohlen: die Schnellanalyse der Volumenaustauschkapazität und der kinetischen Charakteristiken bei vorgegebenem pH-Wert, die Mikromethode zur Bestimmung des spezifischen Volumens und ein Verfahren zur Analyse des Porengesamtvolumens (makroporöse Ionenaustauscher).

Zusammenstellung der Normen¹⁾

GOST 10 896-72 "Ionenaustauscher. Prüfverfahren, Prüfungsvorbereitung."
Deutsche Übersetzung von Intertext, Halle/DDDR, 16 Seiten.

GOST 10 898.4-74 "Ionenaustauscher. Versuche zur Bestimmung des spezifischen Volumens".
Deutsche Übersetzung von Intertext, Halle/DDR, 3 Seiten.

GOST 10 898.5-74 "Ionity. Metod opredelenija udel'noj poverchnosti". 7 Seiten.
[Ion Exchange Resins. Determination of Specific Surface; russ.]

GOST 10 900-74 "Ionenaustauscher. Verfahren zur Bestimmung der Kornzusammensetzung".
Deutsche Übersetzung des VEB Chemiekombinats Bitterfeld, Zentralstelle für Standardisierung, 8 Seiten.

GOST 17 338-71 "Ionity. Metod opredelenija osmotičeskoj stabilnosti". 6 Seiten.
[Ion-Exchange Resins. Method for Determination of Osmotic Stability; russ.]

GOST 20 255.1-74 "Ionity. Metod opredelenija statičeskoj obmennoj emkosti". 17 Seiten.
[Ion Exchange Resins. Determination Method of Static Ion-Exchange Capacity; russ.]

GOST 20 298-74 "Ionenaustauschharze. Kationenaustauscher".
Deutsche Übersetzung des VEB Chemiekombinats Bitterfeld, Zentralstelle für Standardisierung, 22 Seiten.

1) Auf diese sowjetischen Normen beziehen sich die Verfasser. Da bei uns nicht allgemein zugänglich, wurden sie vom Übersetzer hier zusammengestellt.

GOST 20 301-74 "Ionenaustauscherharze. Anionenaustauscher".
Deutsche Übersetzung von der Zentralstelle für Standardisierung
des VEB-Chemiekombinats Bitterfeld, 26 Seiten.

Stuttgart, den 5. Oktober 1979

übersetzt von

Ottmar Pertschi

(Ottmar Pertschi)
Dipl.-Übersetzer