

螯合树脂D751和弱酸性树脂112×1的碱土、稀土和过渡金属树脂盐的研究

盛芬玲 窦惠源 牛金龙 于长英 陶祖貽

(兰州大学测试中心)

(兰州大学现代物理系)

测定了在加有乙酸钠的弱碱性溶液中,碱土、稀土和过渡金属离子在具有亚胺二乙酸功能基的D751和具有羧酸功能基的112×1树脂上吸附达到饱和时,树脂中功能基和金属离子的摩尔数之比,测定了各种纯金属离子式树脂的红外光谱,并由此讨论了上述三种金属离子与两种树脂上功能基的成键性质。

关键词 螯合树脂,弱酸性树脂,红外光谱,稀土,碱土,过渡元素。

一、引言

国产大孔螯合树脂D751的功能基是亚胺二乙酸,弱酸性树脂112×1的功能基是羧酸。它们的结构分别示于图1。

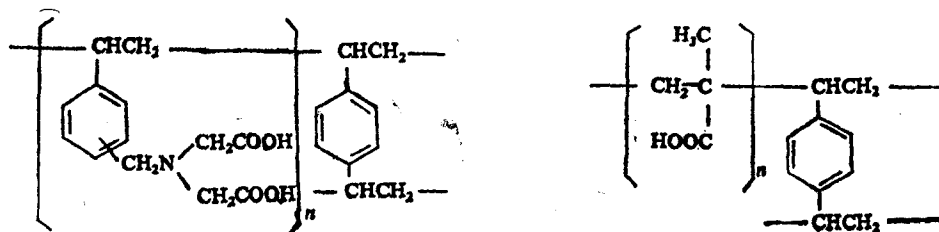


图1 树脂结构示意图

文献[1]研究了D751大孔螯合树脂对铀酰、铜、镍、锌和钴的吸附。本文研究D751及112×1树脂与碱土、稀土金属离子的树脂盐。无论是在自然界天然存在的,还是由铀裂变产生的放射性核素中,都包含有碱土和稀土元素的放射性核素,如 ^{48}Ca , ^{138}La , ^{142}Ce , ^{144}Nd , ^{150}Nd , ^{147}Sm , ^{176}Lu , ^{140}Ba - ^{140}La , ^{90}Sr - ^{90}Y , ^{141}Ce , ^{141}Ce , ^{143}Pr , ^{147}Nd , ^{147}Pm 和 ^{156}Eu 等。过去,对它们的分离,几乎都用强酸性及强碱性离子交换树脂。本文的研究将有助于探求新的碱土和稀土元素的分离方法。又因为螯合树脂大多用于过渡元素的分离,所以本文同时也研究了两种树脂的过渡元素的树脂盐,作对比用。

1989年8月21日收到,1990年3月12日收到修改稿。

二、实验方法

1. 测红外光谱用的是 Nicolet 170 SXFT-IR 红外光谱仪。将少量钠式树脂装在小试管中, 加入各种金属的硝酸盐溶液, 振荡48h以上, 离心法除去上层清液后, 再加入同一盐溶液, 并振荡, 直到使树脂转成纯金属离子式。将所得树脂减压烘干后, 以KBr压片法制样。

2. 测定最大吸附时树脂盐中功能基与金属离子摩尔数之比的方法与文献[1]相同。

3. 在 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液控制 $\text{pH}=9-10$ 条件下, 用加入EDTA的镁盐置换滴定法^[2]测定钡的含量, 以铬黑T为指示剂; 在六次甲基四胺缓冲溶液控制 $\text{pH}=5-6$ 条件下, 用EDTA直接滴定法测定铜的含量, 以二甲酚橙为指示剂; 用碘量法测定铜的含量。

所有实验均在室温下进行。所有试剂均为分析纯。市售D751及112×1树脂均为上海树脂厂产品。树脂用标准方法处理并转成钠式。为了能洗去粘附于树脂表面的盐溶液, 又不使树脂盐水解, 故用加有极少量氢氧化钠的 pH 为8—9的去离子水洗树脂。

三、结果和讨论

1. 饱和吸附时树脂盐中功能基与金属离子摩尔数之比

实验测得的在吸附达到最大时, 两种树脂的树脂盐中, 功能基与金属离子的摩尔数之比列入表1。

表1 吸附达到最大时树脂盐中功能基与金属离子的摩尔数之比

D751	Ba^{2+}	1.001 ± 0.005
	La^{3+}	1.016 ± 0.046
	Cu^{2+}	0.998 ± 0.026
112×1	Ba^{2+}	2.029 ± 0.011
	La^{3+}	3.031 ± 0.016
	Cu^{2+}	2.006 ± 0.046

由表1可见, 在吸附达到最大值时, D751树脂上亚胺二乙酸功能基与 Ba^{2+} , La^{3+} , Cu^{2+} 的摩尔数之比均为1, 即都生成了1:1的树脂盐; 112×1树脂上羧酸功能基与 Ba^{2+} , La^{3+} , Cu^{2+} 之比分别为2, 3, 2, 这表明在三维结构的高聚物上的羧酸功能基在生成树脂盐的离子交换反应中, 与普通的可溶性羧酸一样, 也是按等当量进行的。

Ba^{2+} , Cu^{2+} 和 La^{3+} 在112×1树脂盐中, 分别与2和3个羧酸基相结合。

2. 红外光谱

表2列出了若干与功能基有关的碱土、稀土和过渡金属的D751及112×1两种树脂盐的部分吸收峰的波数及钠式树脂的吸收峰波数, 以资比较。

在112×1树脂盐的红外光谱中, 在 $1707-1710\text{cm}^{-1}$ 都有一吸收带, 它归属为树脂中 $-\text{C}=\text{O}$ 与水生成氢键 $-\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}$ 的羰基振动。在所有D751及112×1树脂盐的红外光谱中, 在 $1210-1285\text{cm}^{-1}$ 范围内都有一吸收带, 它归属为 $-\text{C}-\text{O}\cdots\text{H}$ 的振动^[3-6]。

在所有D751树脂盐的光谱中, 在 $1601-1644\text{cm}^{-1}$ 范围内都有一吸收带, 这归属为羧酸根离子的反对称伸缩振动。而在112×1树脂盐的红外光谱中, 在 $1535-1595\text{cm}^{-1}$ 范围内的吸收带, 很可能也是羧酸根离子的反对称伸缩振动^[7]。为了给这一归属提供进一步的证据,

表2 D751和112×1树脂盐的红外光谱的部分吸收峰的波数及其归属 (cm^{-1})

	D751						112×1						归属		
碱土金属	Na	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Na	Be	Mg	Ca	Sr	Ba			
	1631	1644	1617	1610	1629	1615	1558	1595	1541	1544	1543	1551	$\nu_s [\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}]^-$		
	1402	1397	1405	1406	1402	1401	1398	1389	1405	1399	1399	1395	$\nu_s [\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}]^-$		
	229	247	212	204	227	214	160	206	136	145	144	156	$\Delta = \nu_s - \nu_s$ $\nu [\text{N}-\text{Me}]$ $\nu [\text{O}-\text{Me}]$		
							409	406	409	407	407	402			
稀土金属	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Y	
	1601	1600	1602	1606	1601	1601	1601	1538	1539	1536	1536	1537	1544	1541	$\nu_s [\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}]^-$
	1405	1399	1401	1400	1384	1402	1397	1400	1400	1400	1401	1384	1402	1405	$\nu_s [\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}]^-$
	196	201	201	206	217	199	204	138	139	136	135	152	142	136	$\Delta = \nu_s - \nu_s$
	582	581	608	605	607	602	608								$\nu [\text{N}-\text{Me}]$
	373	362	367	364	371	368	371	410	412	412	411	415	405	413	$\nu [\text{O}-\text{Me}]$
过渡金属	Co	Ni	Cu	Zn	Co	Ni	Cu	Zn	Co	Ni	Cu	Zn			
	1601	1603	1615	1601	1549	1535	1557	1568					$\nu_s [\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}]^-$		
	1403	1404	1384	1400	1389	1389	1402	1407					$\nu_s [\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}]^-$		
	198	199	231	201	160	146	155	161					$\Delta = \nu_s - \nu_s$		
	619	618	619	618									$\nu [\text{N}-\text{Me}]$		
	395	403	404	398	405	427	436	433					$\nu [\text{O}-\text{Me}]$		

我们测定了不同滴定度 (α) 的氢-钠混合式112×1树脂的红外光谱, 部分谱图示于图2。由图2可见, 在1601—1644 cm^{-1} 范围内没有吸收带, 而在1710 cm^{-1} 及1550 cm^{-1} 附近的两个吸收带的积分强度是随滴定度而变化的。计算其面积发现, 在1550 cm^{-1} 附近的吸收带的面积与这两个吸收带面积和之比等于滴定度。由此肯定了这一谱带的归属。1710 cm^{-1} 吸收带归属为未解离的羧酸根的运动。两种树脂的已解离羧酸根的对称伸缩振动, 都导致在1400 cm^{-1} 附近有一吸收带^[4,5]。

稀土及过渡金属的D751树脂盐在581—619 cm^{-1} 范围内都有一吸收带, 这很可能反映了N—Me (Me代表金属元素) 的振动^[3]。而在112×1的所有树脂盐及络合能力很弱的碱土金属的D751树脂盐的光谱中, 都没有这一吸收带, 为这归属提供了证据。

除了碱土金属的D751树脂盐以外, 所有树脂盐在400 cm^{-1} 附近都有一吸收带, Nakamoto^[3]早已将它归属为O—Me的伸缩振动。然而, Taylor^[4]和Green^[8]将此归属为羧酸根的平面内摇摆振动。从本文可以得出: (1) 过渡金属的两种树脂盐的波数有相同的变化趋势, 即依Co, Ni, Cu次序增加, 而在Zn时又有所下降; (2) 稀土元素的两种树脂盐都在Sm式树脂时, 有较大的波数; (3) 络合能力弱的碱土金属的D751树脂盐的红外光谱中, 没有观测到这一吸收带。这就为Nakamoto所作的这一归属提供了有力的证据。但在钠式112×1树脂的红外光谱中也在409 cm^{-1} 处观测到吸收, 所以也难以完全排除Taylor^[4]和Green^[8]所作的归属。

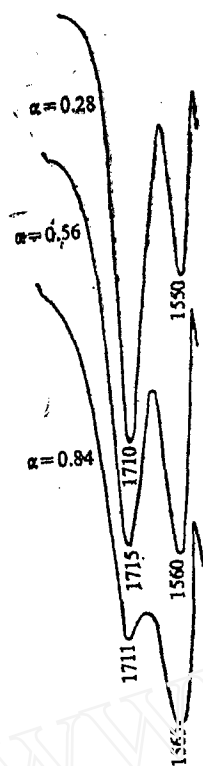
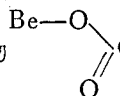
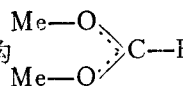


图2 不同滴定度(α)的H-Na
混合式112×1树脂的部分红外光谱

中,并未形成足够强的配位键,而是有相当大的离子键成分。由于Be的112×1树脂盐的 $\nu_{\text{C=O}}$ 及 $\nu_{\text{O—Me}}$ 分别向相反方向移动, Δ 高达 206cm^{-1} ,显著大于钠式树脂的 100cm^{-1} ,所以Be很可能生成的是单齿配合物



至于过渡金属, Δ 值均与钠盐的很接近,但由于每个过渡金属与二个羧酸根相结合,因而不可能生成桥式结构



大离子键成分的双齿螯合物。

由表2可见,碱土元素的D751树脂盐的红外光谱中没有反映N—Me和O—Me振动的吸收峰,而在稀土及过渡金属时都有。而且碱土金属树脂盐的 Δ 值均大于除Nd, Sm, Cu外的所有稀土及过渡金属树脂盐的 Δ 值,所以可认为,在碱土元素时主要以离子键存在。在稀土及过渡元素时,除Cu外, Δ 值均明显小于钠式时的 229cm^{-1} 。我们由此认为,在D751树脂中,这两种金属生成了三齿螯合物^[1]。当然,在三价稀土元素时,还必须有一个配位阴离子,以补偿正电荷。

在D751树脂盐中,过渡元素的 $\nu[\text{O—Me}]$ 明显大于稀土元素的 $\nu[\text{O—Me}]$ 。在112×1树脂盐中,除Co以外的过渡元素的 $\nu[\text{O—Me}]$ 均大于稀土元素的 $\nu[\text{O—Me}]$,除Eu以外的稀土元素的 $\nu[\text{O—Me}]$ 又大于碱土元素的 $\nu[\text{O—Me}]$ 。这清楚说明了d, f, s区三类元素的络合能力。

由表2可见,稀土元素的两种树脂盐中,Sm的 Δ 值、 $\nu[\text{O—Me}]$ (La除外)及 $\nu[\text{N—Me}]$

3. 金属与树脂功能基间的成键性质

众所周知,钴、镍、铜、锌是3d区元素,镧系元素是4f元素,碱土金属是s元素。4f电子基本上是内层电子,它的价电子作用不明显,而3d电子是价电子,3d电子与4f电子的晶体场稳定能之比大约是100。碱土金属离子具有稀有气体的稳定电子结构。所以生成络合物的能力是过渡元素最强,稀土元素次之,碱土金属最弱。

由表1,表2可见,除了Be以外,碱土和稀土的112×1树脂盐的 Δ 值均小于钠盐的 Δ 值,且在多数情况下小于 145cm^{-1} ^[9],另外,还都有归属为O—Me振动的吸收峰。因此,112×1树脂上的羧酸根很可能与碱土、稀土

金属形成双齿螯合物 $\text{Me} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{C}-\text{R}$ ^[3,9]。但是,

由于所有112×1树脂盐的红外光谱中都有反映羰基振动及—C—O...H运动的吸收峰,且归属为O—Me振动的吸收峰很弱,所以我们认为在碱土、稀土的112×1树脂盐

(除Pr, Y外) 均为最大; 碱土元素的两种树脂盐中, Be盐的 Δ 值最大; 过渡元素的两种树脂盐中, Cu的 $\nu[\text{O}-\text{Me}]$ 最大, 在D751树脂盐中, Cu的 Δ 值最大。这表明与其他同类元素相比, Sm, Be, Cu具有更强的生成络合物的能力。其原因或许是电子层结构, 或许是离子交换树脂中离子半径的大小, 或许还有其他有待进一步研究的原因。

由以上研究可得出: 树脂盐的红外光谱研究, 对于了解树脂中金属的成键性质, 对于判断树脂对不同离子的选择性及可能的分析分离的应用, 是很有用的。

参 考 文 献

- [1] 张 慧等, 核化学与放射化学, **12** (4), 214 (1990) .
- [2] Flaschka, H.A., EDTA Titrations—An Introduction to Theory and Practice, Pergamon, Oxford, 1964, Chapter 16.
- [3] Nakamoto Kazuo, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds 4rd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1986, Part III, III—7 and III—8.
- [4] Taylor, M.D. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 1503 (1968) .
- [5] 中西香尔等著, 王绪明译, 红外光谱分析100例, 科学出版社, 北京, 1984年, 第二章, 表9.
- [6] Gonzaler-Sanchez, F., *Spectrochim. Acta*, **12**, 17 (1958) .
- [7] Наумова, Л.Б. и др., *ЖФХ*, **55**, 1361 (1981)
- [8] Green, J.H.S., et al., *Spectrochim. Acta* **17**, 486 (1961) .
- [9] Deacon, G.B. and Phillips, R.L., *Coordination Chem. Rev.*, **33**, 227 (1980) .

STUDIES ON THE RESINATES OF THE CHELATING ION EXCHANGE RESIN D751 AND THE WEAK ACID RESIN 112×1 FOR ALKALINE EARTH RARE EARTH AND TRANSITION METALS

SHENG FENLING

(Center of Analy. i: and Testing, Lanzhou University)

DOU HUIYUAN NIU JINLONG YU CHANGYING TAO ZUYI

(Department of Modern Physics, Lanzhou University)

ABSTRACT

The macroporous chelating resin D751 carries iminodiacetic acid group, the weak acid resin 112×1 carries carboxylic acid group, and these resins behave as solid complexing agents. In this paper the infrared spectra of the resinates

(下转第90页, Continued on p.90)

- [4] 姜延林等, 原子能科学技术, 20 (1), 2 (1986) .
 [5] Nishizawa, K. et al., *Sci. Sci. Technol.*, 23 (4&5), 333 (1988) .

SEPARATIVE ABILITY OF 4-METHYLBENZO-15 -CROWN-5 TO LITHIUM ISOTOPES

FANG SHENGQIANG FU LIAN

(*Department of Modern Physics, Lanzhou University*)

ABSTRACT

In this paper, the lithium isotope separation ability in extraction process of LiSCN with C_6H_5I solution containing 4-methylbenzo-15-crown-5 (MB15C5) has been determined to be 2.6×10^{-2} at $15^\circ C$, which is the same as determined using 4-tert-butylbenzo-15-crown-5 (CR). The solubility of MB15C5 in C_6H_5I has been examined to be higher than that of CR. This advantage of MB15C5 provides the possibility to go on with the extraction in high concentration systems. An approach for regulating distribution coefficients and separation factors in these systems is discussed.

Key words Polyethers, Crown ethers, Lithium isotopes, Isotope effect, Isotope separation ability, Liquid-liquid extraction.

(上接第86页, Continued from p.86)

of the D751 and the 112×1 resins have been obtained for alkaline earth, rare earth and transition metals, and vibrational assignments for bands believed to be associated with functional groups have been made. The maximum mole ratios of the metal to the functional group have been determined. The nature of the coordination in the D751 and the 112×1 resin is discussed. Good prospects of the separation of alkaline earth and rare earth by using the chelating ion exchange resin D751 is demonstrated.

Key words Chelating ion exchange resin, Weak acid resin, Infrared spectra, Alkaline earth, Rare earth, Transition metal.