

# D751螯合树脂吸附铀酰、铜、镍、锌及钴的研究

张 慧 窦惠源 陶祖贻

(兰州大学现代物理系)

本文研究了国产的具有亚胺二乙酸功能基的大孔螯合树脂D751对铀酰、铜、镍、锌、钴等5种二价离子的吸附性能。测定了树脂对5种二价离子的吸附量与溶液pH值的关系曲线;测定吸附有二价离子的树脂的红外光谱及螯合物解离pH值(DpH)。

**关键词** 螯合树脂, 铀酰, 红外光谱, DpH, 吸附量。

## 一、引言

具有亚胺二乙酸功能基的凝胶型螯合树脂(Dowex A-1和Chelex-100)对铜、镍、锌、钴的吸附研究早有报道<sup>[1-3]</sup>,但缺乏对铀酰离子吸附研究的详细报道。陈祖贻等<sup>[4]</sup>测定了国产亚胺二乙酸功能基的大孔螯合树脂D751的三级本征质子化常数。凌达仁等<sup>[5]</sup>测定了碱土金属、铀酰等离子在该树脂及水相间的分配比及淋洗曲线。Hirsch等<sup>[6]</sup>测定了铜、镍、锌、钴在同功能基大孔螯合树脂的淋洗次序。

本文的目的是通过测定铀酰、铜、镍、锌、钴等5种二价离子在D751树脂上的吸附量与溶液pH值的依赖关系,5种二价离子树脂盐的红外光谱及螯合物解离pH值(DpH)以确定D751树脂对5种离子的吸附性能,并与凝胶型同类树脂进行对比。

## 二、实验部分

### 1. 吸附量与溶液pH值的关系

在离子交换柱内装入大约0.5g H式D751树脂,用0.5mol/l乙酸钾溶液使树脂转成K式,少量水洗后,慢速流过一定体积已知浓度的 $H_2SO_4$ 溶液。根据流入及流出液中 $H_2SO_4$ 总量之差,求出柱中亚胺二乙酸功能基的毫摩尔数Q。

含0.5mol/l  $CH_3COOK$ 及0.2mol/l  $Me(NO_3)_2$  ( $Me=UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}$ )混合溶液流过柱,直到流入液及流出液组成不变,少量水洗后,用0.5mol/l  $H_2SO_4$ 洗出树脂上吸附的Me。洗出液中的铀酰用钼酸铵法测定,铜用碘量法,镍、锌、钴均用EDTA

1988年10月21日收到,1989年3月8日收到修改稿。

滴定法测定。求得树脂上Me的最大吸附量 $Q_{max}$ 。

配制含 $0.2\text{mol/l KNO}_3$ 及 $0.1\text{mol/l Me(NO}_3)_2$ 的pH值分别为0.5, 1.0, 1.25, 2.0, 2.5, 3.0左右的混合溶液, 将混合溶液缓慢流过柱, 直到流入及流出液组成不变, 同法测定不同pH值下Me的吸附量 $Q_{Me}$ 。

## 2. 红外光谱

将少量Na式树脂装在小型离子交换柱内, 分别用足够过量的铀酰、铜、镍、锌、钴的硝酸盐溶液慢速流过, 使树脂转成相应的离子式。减压烘干后, 以KBr压片法制成试样, 用Nicolet-170SX-FT-IR红外光谱仪测定各式树脂的红外光谱。

## 3. DpH值

将Na式树脂装成 $\phi 10 \times 300\text{mm}$ 的柱, 用大量pH值为4.7的乙酸-乙酸钠缓冲溶液流过柱, 直到流入液及流出液的pH值相等。在柱顶逐滴加入若干毫摩尔所研究的Me, 用少量去离子水洗柱。然后用恒流泵将一定浓度的 $\text{HClO}_4$ 溶液注入柱内, 使吸附在柱顶的Me向下端移动, 流速为每小时4ml。用自动分部收集器每10ml收集一份试样。用pHS-3酸度计测定每一试样的pH值, 用日立180-80型原子吸收分光光度计测试样中Me的浓度。

所有实验均在室温下进行。所有试剂均为分析纯, 市售D751树脂(上海树脂厂产品)用标准方法处理后, 分别转成Na或H式, 并用少量去离子水洗涤。在空气中晾干后, 贮存在盛有饱和氯化钠溶液的干燥器内, 备用。

# 三、结果和讨论

## 1. 吸附量与溶液pH值的关系

10次实验所得的各Me的 $Q_{max}/Q$ 的平均值分别为:  $0.993 \pm 0.064 (\text{UO}_2^{2+})$ ,  $0.998 \pm 0.026 (\text{Cu}^{2+})$ ,  $1.015 \pm 0.026 (\text{Ni}^{2+})$ ,  $1.006 \pm 0.020 (\text{Zn}^{2+})$ ,  $0.993 \pm 0.038 (\text{Co}^{2+})$ 。由此可以断定, 所生成的螯合物中功能基与Me之比为1:1。

将各Me在不同pH值下的吸附量 $Q_{Me}$ 与 $Q$ 之比( $Q_{Me}/Q$ )对pH值作图, 得到图1。由图可见,  $\text{UO}_2^{2+}$ 的曲线在最上端, 依次为 $\text{Cu}^{2+}$ 及 $\text{Ni}^{2+}$ 的曲线。最下端的 $\text{Co}^{2+}$ 及 $\text{Zn}^{2+}$ 的曲线很接近, 且有交叉, 前半部分是 $\text{Co}^{2+}$ 的曲线在上, 后半部分是 $\text{Zn}^{2+}$ 的曲线在上。由此可以作出结论, 在低于3的任一pH值下, 总是铀酰的吸附量最大, 其次为铜, 再次为镍。按照Hering<sup>[2]</sup>的理论处理在 $Q_{Me}/Q = 1/2$ 处作一平行于横轴的直线, 与各曲线相交的pH值分别为:  $(\text{UO}_2^{2+}) 1.00 < (\text{Cu}^{2+}) 1.25 < (\text{Ni}^{2+}) 2.32 < (\text{Zn}^{2+}) 2.45 < (\text{Co}^{2+}) 2.54$ 。由此可见, 各Me与树脂上功能基所生成的螯合物的稳定性次序为:  $\text{UO}_2^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ 。但后三者的稳定性是相当接近的。

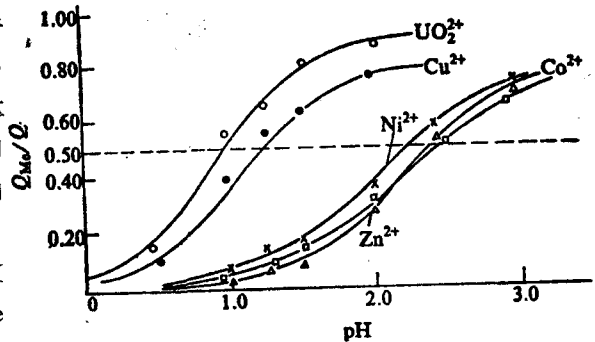


图1 吸附量与pH值的关系

○— $\text{UO}_2^{2+}$ ; ●— $\text{Cu}^{2+}$ ; ×— $\text{Ni}^{2+}$ ;  
△— $\text{Zn}^{2+}$ ; □— $\text{Co}^{2+}$ 。

## 2. 红外光谱

H, Na,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  式等树脂的部分红外光谱, 部分所测波数及其归属分别示于图2及列入表1。由图2及表1可见, H式树脂在  $1729\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰, 在所有盐式树脂中均不存在, 应归属为未解离的  $-\text{COOH}^{[7]}$ 。第2及第3行的波数分别归属为  $[\text{C} \ll \text{O}]^-$  的非对称及对称伸缩振动, 第4行为两者的差。由表可见, 与Na式树脂相比, 各Me式树脂的  $\Delta$  值增大,  $\nu_s$  均大于Na式树脂的  $1593$ 。这表明当Me与O发生相互作用, 使  $[\text{C} \ll \text{O}]^-$  不对称。相互作用愈强, 不对称性愈大, 从而导致  $\nu_s$  增加, 由表列数据可以得出C—Me相互作用的强度的次序为:  $\text{UO}_2^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \approx \text{Ni}^{2+} \approx \text{Co}^{2+}$ 。

因为  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  三者的  $\Delta$  值非常接近, 所以难以由此断定它们的次序。但由  $\Delta$  值可知,  $\text{UO}_2^{2+}$  明显地强于  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  又明显地强于  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ 。这一结论与上节的相同。

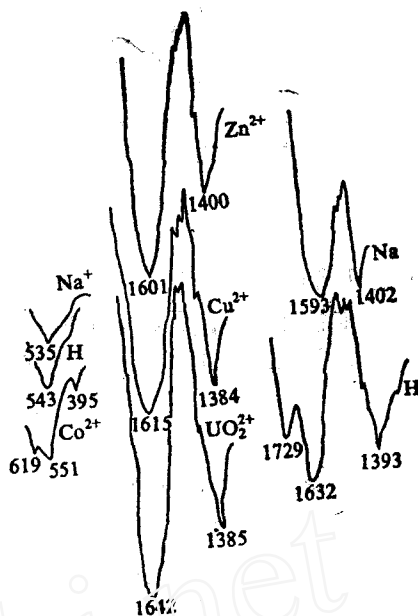


图2 树脂的红外光谱图

表1 各式树脂红外光谱的部分吸收峰的波数及其归属 ( $\text{cm}^{-1}$ )

| H    | Na   | $\text{UO}_2^{2+}$ | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Ni}^{2+}$ | $\text{Zn}^{2+}$ | $\text{Co}^{2+}$ | 归属                                |
|------|------|--------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------------------------|
| 1729 | —    | —                  | —                | —                | —                | —                | $\nu [\text{C} \ll \text{OH}]$    |
| 1632 | 1593 | 1642               | 1615             | 1603             | 1601             | 1601             | $\nu_s [\text{C} \ll \text{O}]^-$ |
| 1393 | 1402 | 1385               | 1384             | 1404             | 1400             | 1403             | $\nu_s [\text{C} \ll \text{O}]^-$ |
| 239  | 191  | 257                | 231              | 199              | 201              | 198              | $\Delta = \nu_s - \nu_s$          |
| —    | —    | 605                | 619              | 618              | 618              | 619              | $\nu [\text{N}-\text{Me}]$        |
| —    | —    | 405                | 404              | 403              | 398              | 395              | $\nu [\text{O}-\text{Me}]$        |

第5及第6行列出的是二个小吸收峰的波数, 这二个峰在H及Na式树脂上并不存在。根据前人的工作<sup>[7,8]</sup>, 可分别归属为螯合物中N—Me及O—Me键的振动。因此, 可能形成1:1的三配位螯合物, 其结构示于图3。

## 3. DpH

螯合物解离 pH 值的定义是, 在用强酸洗脱吸附在螯合树脂上的Me时, 测定流出液的pH值, 在pH对流出液体积所作的图上, 得到—pH值的保持不变的坪台, 该pH值在一定条件下是可以重现的, 并称为DpH。Hering<sup>[3]</sup>提

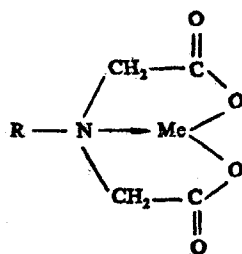


图3 1:1的三配位螯合物的结构

出, 1:1的Me及树脂功能基的螯合物的稳定常数 $K_{MeR}$ 的对数

$$\lg K_{MeR} = \lg \beta'_i - n \cdot \text{DpH}$$

式中 $\beta'_i$ 是功能基的表观积累质子化常数, $n$ 是与功能基结合的可解离的质子数。

测定各Me的DpH值的实验条件列入表2。在测定 $\text{Ni}^{2+}$ 的DpH时,用两种不同的 $\text{HClO}_4$ 浓度;在测定 $\text{Co}^{2+}$ 的DpH时,用两种不同毫摩尔数的 $\text{Co}^{2+}$ 。实验结果证明,所测DpH值与实验条件无关,仅决定了Me及螯合树脂功能基的性质。但 $\text{Co}^{2+}$ 的用量不同时,坪台区的 $\text{Co}^{2+}$ 的浓度是不同的。5种Me的流出液pH及Me浓度 $C_{Me}$ 对流出液体积 $V$ 作的图分别示于图4, 5, 6, 7及8。所得的各Me的DpH值列入表2, Hering<sup>[2]</sup>测得的DpH也列入表2。

表2 DpH值及其测定的实验条件

|                               | $\text{UO}_2^{2+}$ | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Ni}^{2+}$ | $\text{Zn}^{2+}$ | $\text{Co}^{2+}$ |
|-------------------------------|--------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Me的用量, mmol                   | 2.0                | 8.0              | 3.0              | 3.0              | 3.0              |
| $\text{HClO}_4$ 浓度, mol/l     | 0.10               | 0.30             | 0.030<br>0.015   | 0.030            | 0.030            |
| DpH, (本文)                     | 1.33               | 1.07             | 2.17             | 2.66             | 2.54             |
| DpH, (Hering <sup>[2]</sup> ) | 1.5                | 1.25             | 2.25             | 2.65             | 2.70             |

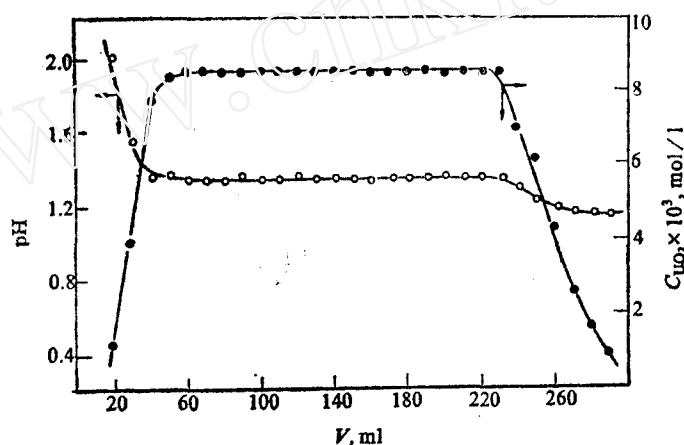


图4  $\text{UO}_2^{2+}$ 的pH- $V$ 及 $C_{\text{UO}_2}$ - $V$ 图

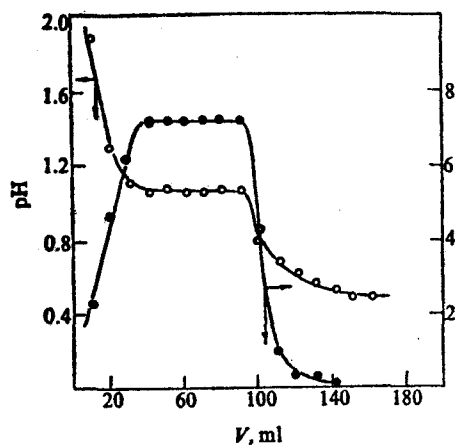


图5  $\text{Cu}^{2+}$ 的pH- $V$ 及 $C_{\text{Cu}}$ - $V$ 图

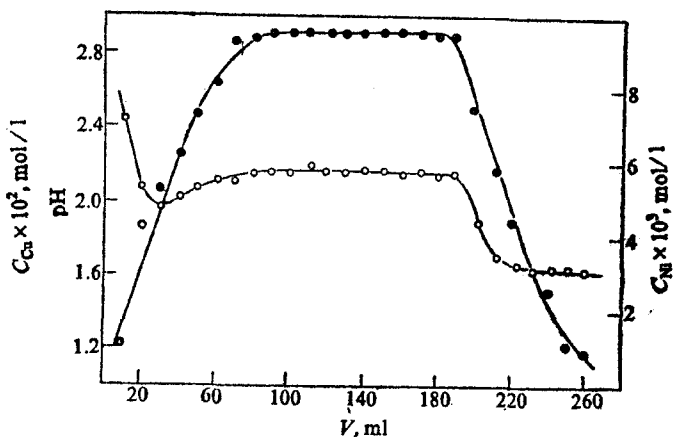
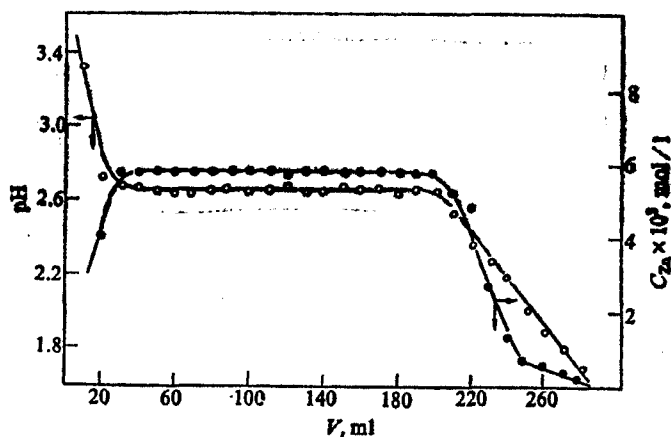
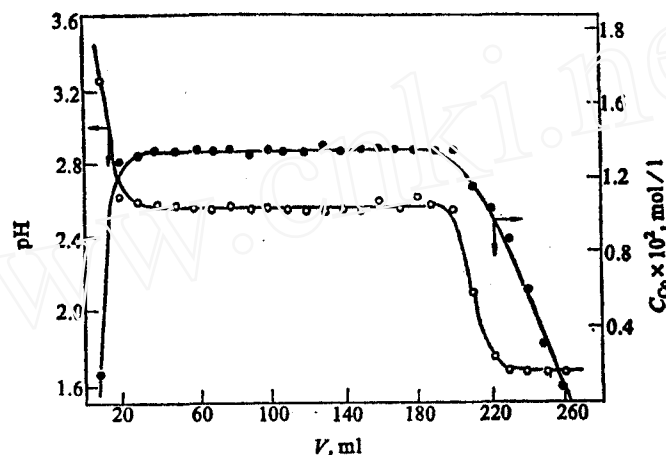


图6  $\text{Ni}^{2+}$ 的pH- $V$ 及 $C_{\text{Ni}}$ - $V$ 图

图7  $\text{Zn}^{2+}$  的 pH-V 及  $C_{\text{Zn}}-V$  图图8  $\text{Co}^{2+}$  的 pH-V 及  $C_{\text{Co}}-V$  图

因  $\beta'_i$  表征功能基的质子化性质, 与 Me 的不同无关, 故  $\text{DpH}$  值愈小,  $\lg K_{\text{MeR}}$  值愈大, 即所生成的螯合物愈稳定。据此, 可得螯合物稳定性次序为:  $\text{Cu}^{2+} > \text{UO}_2^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ 。

#### 四、结 论

1. 本文所用的三种实验方法均可简便地用来比较各中央离子与螯合树脂上功能基所生成螯合物的稳定性。

2. 本文所得的  $\text{DpH}$  值均比 Hering<sup>[2]</sup> 用凝胶树脂所得值小 (除  $\text{Zn}^{2+}$  的值相等外), 因此, 大孔树脂 D751 中生成的亚胺二乙酸功能基的  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  螯合物比凝胶树脂中相应的螯合物更稳定。

3. 3 种方法所得 5 种离子稳定性次序不尽相同, 但  $\text{UO}_2^{2+}$  及  $\text{Cu}^{2+}$  的螯合物稳定性远大于  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  的, 以及后三者的稳定性十分接近则是肯定的。

## 参 考 文 献

- [1] Sakai, S.K., Roedijk, J. *Coord.Chem.Rev.*, **59**, 1 (1984) .
- [2] Hering, R., *Chelatbildende Ionenaustauscher*, Akademie-Verlag, Berlin, Chapter 6 (1967) .
- [3] Мясоедова, Г.В.и др., Хелатообразующие, Сорбенты, Издат. Москва, 1984, глава п.
- [4] 陶祖貽等, 亚胺二乙酸功能基的大孔螯合树脂D751的本征质子化常数, (待发表) .
- [5] 凌达仁等, 离子交换与吸附, 4, 32 (1988) .
- [6] Hirsch, R.F. et. al., *Talanta*, **17**, 483 (1970) .
- [7] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, Third Ed., (1978) , Part III, III-14.
- [8] 陶祖貽等, 红外光谱与螯合树脂D751及弱酸性树脂112×1的配位作用 (待发表) .

**THE SORPTION BEHAVIOURS OF  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  
 $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  AND  $\text{Co}^{2+}$  ON THE MACROPOROUS  
CHELATING ION EXCHANGE RESIN D751**

ZHANG HUI    DOU HUIYUAN    TAO ZUYI

(Department of Modern Physics, Lanzhou University)

ABSTRACT

The sorption behaviours of  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  on the macroporous chelating ion exchange resin D751 containing iminodiacetic acid as ligand are studied, and the resin's sorption capacity as function of solution pH, the chelate-decomposition pH (DpH) and I.R. spectroscopy of resinsates are reported in this paper.

**Key words** Chelating resin, Uranyl, Infra-red spectrum, DpH, Sorption capacity.

(上接第207页, Continued from p.207)

fractional OS compounds, it is concluded that the coordination environment is the essential factor governing what an OS will be achieved, and deserves more attention in the synthesis of a Tc compound of a desired OS.

**Key words** Oxidation state, Bond length, Reductant, Fractional oxidation state, Coordination environment,