

排代法的离子交换动力学及平衡研究

螯合剂存在下的稀土元素的离子

交 换 反 应 动 力 学

陶祖贻 赵爱民 佟文功

(兰州大学现代物理系)

研究了在螯合剂 DTPA 或 NTA 存在下, Eu(III) 在强酸性阳离子交换树脂与水溶液之间的异相同位素交换反应的速度和机理。按照新的粒内扩散和液膜扩散联合控制交换速度的理论方程, 用电子数字计算机以非线性最小二乘法拟合实验数据, 得到了粒内自扩散系数和动力学参数, 并由此对液膜厚度进行了估算。发现在用 NTA 为螯合剂时, 实验结果与新的理论方程相符; 而在用 DTPA 为螯合剂时, 实验结果与新的理论方程不符。我们认为在后一种情况下, 由于水溶液中 Eu(III) 的 DTPA 螯合物的解离速度慢, 影响了交换反应的速度。

结果表明, 用排代法分离稀土元素时, 在动力学性能方面, NTA 之所以优于 DTPA, 不仅在于 NTA 存在下树脂相中稀土的扩散速度快, 而且还在于其螯合物的解离速度快。

用电子数字计算机计算了与 F 值相应的 Bt 值, 所得的 F-Bt 表比 Reichenberg 的表更精密, 更适用。

文献中已有过报道, 用排代法分离铈等稀土元素时, 离子交换剂床上的反应动力学性能, 用 NTA 作为螯合剂比用 DTPA 为螯合剂时要好^[1]。但原因何在, 却未见报道。本文的目的就是研究这一问题。

Boyd 等人^[2-4] 为强酸性阳离子交换树脂的离子交换反应动力学奠定了理论基础。目前普遍认为, 在两相中没有其他化学反应或其反应速度非常快的条件下, 离子交换树脂与水溶液之间的异相同位素交换反应的速度, 是由离子在树脂颗粒内部的扩散(粒内扩散)和围绕粒子周围的液膜中的扩散(液膜扩散)所控制。根据扩散理论及 Nernst 扩散层的概念, 对于大小均一的球形树脂分别导出了已被广泛应用的以下公式:

在纯粒内扩散控制反应速度和无限浴条件下

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Bn^2t), \quad (1)$$

式中粒内扩散常数 $B = \frac{\pi^2 \bar{D}}{r_0^2}$ 。

在纯粒内扩散控制反应速度和有限浴条件下

$$F = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1) \exp(-q_n^2 \tau)}{9 + 9\alpha + q_n^2 \alpha^2}. \quad (2)$$

式中 $\alpha = CV/\bar{C}\bar{V}$, $\tau = \bar{D}t/r_0^2$, q_n 是方程式

1979年9月27日收到。本工作曾于1979年9月核化学与放射化学论文报告会上报告。

$$\frac{t_{an} q_n}{q_n} = \frac{3}{\alpha q_n^2 + 3} \quad (2a)$$

的非零根。

在纯液膜扩散控制反应速度和有限浴条件下

$$F = 1 - e^{-Rt} \quad (3)$$

$$\text{液膜扩散常数 } R = \frac{3D(\bar{C}\bar{V} + CV)}{r_0\delta\bar{C}V} \quad (3a)$$

(1)–(3a)式中 F 为交换度, r_0 为树脂颗粒的半径, t 为交换时间, $\bar{D}$ 为离子在树脂内的自扩散系数, D 为在水溶液中的自扩散系数, δ 为液膜厚度, $\bar{C}$ 为树脂上反离子的总浓度, C 为溶液中反离子的总浓度, $\bar{V}$ 为浸胀树脂的体积, V 为外部水溶液的体积。

树脂相内离子的自扩散系数, 通常都是在尽可能接近纯粒内扩散控制反应速度的条件下进行测定, 并按式(1)计算而得。即使在有螯合剂存在下也是这样处理^[5-7]。

1973年, Huang 和 Li^[8,9]提出了一个更为完善的理论方程:

$$F = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\xi^2(1+\alpha)\exp(-g_n^2\tau)}{(9/\alpha + \alpha g_n^2 + 9)\xi^2 - (6+\alpha)g_n^2\xi + \alpha g_n^4} \quad (4)$$

式中 g_n 是方程式

$$\tan g_n/g_n = (3\xi - \alpha g_n^2)/[(\xi - 1)\alpha g_n^2 + 3\xi] \quad (4a)$$

的非零根。 $\xi = (r_0/\delta)(D/\bar{D})(C/\bar{C})$, 动力学参数。

该方程是在以下假定下导出的: ①两相中没有其他化学反应或其速度非常快; ②树脂颗粒为大小均一的球体; ③粒内扩散和液膜扩散联合控制异相同位素交换反应速度; ④液膜厚度比树脂颗粒半径小得多, 可以将液膜中的扩散看成一维扩散; ⑤液膜中扩散组分的浓度梯度是线性的。根据式(4)可以处理两种扩散联合控制反应速度时的实验数据, 同时求得动力学参数 ξ 和 $\bar{D}$ 。由于式(4)比式(1)在理论上更为完善, 因而由此而求得的 $\bar{D}$ 比用式(1)求得的更为准确。由 ξ 可估算出膜厚 δ 。

本文利用示踪原子 $^{152}, ^{154}\text{Eu}$ 和三颈瓶反应器法^[10], 在离子交换树脂与含有螯合剂 DTPA 或 NTA 的一定浓度的 Eu(III) 的水溶液达到离子交换平衡后, 测定 Eu(III) 在两相之间的同位素交换反应速度, 并根据式(4), 用电子数字计算机以非线性最小二乘法拟合实验数据, 求得 $\bar{D}$ 及 ξ 。然后用开端毛细管法^[11]测得 D 并代入 ξ , 估算出 δ 。

此外, 我们还根据式(1)用电子数字计算机算出新的 F - Bt 表, F 的范围从 0.002 到 0.999, 间隔均为 0.001。此表比 Reichenberg^[12] 的更精密, 更适用。

实 验 部 分

1. 仪 器 装 置

三颈烧瓶反应器, 与裘家奎^[10]等人的相似。SL-12 比长计。UMF·RUHLA 秒表, 误差小于千分之二。VEB 标准筛。雷磁 21-1 型自动电位滴定计。N530 自动定标器, N664 A 闪烁计数器及井形 NaI(Tl) 晶体。

2. 材 料

(1) 无离子水, 电导率在 1×10^{-6} 欧姆 $^{-1}$ ·厘米 $^{-1}$ 以下。实验所用水均为无离子水。

(2) DTPA, 实验试剂, 天津化学试剂一厂出品。

(3) NTA, 分析纯, 上海试剂厂出品。

(4) 硝酸铈, 由上海试剂厂出品的99.95%以上的氧化铈转化而得。

(5) 硝酸和氨水, 分别为优级纯和分析纯。

(6) 阳离子交换树脂, 732 型。用标准筛分选, 按标准方法处理。使之与含有 DTPA 或 NTA 的 Eu(III) 的水溶液达到离子交换平衡后, 用比长计测量100颗树脂的直径, 求平均半径。所用树脂体积用比重瓶法^[13]测定。在 0 至 60°C 范围内, 树脂颗粒大小在测量误差范围内保持不变^[14]。本文中的体积及半径均为室温下的测定结果。

3. 实验步骤

(1) 用硝酸调节含有螯合剂、氨水及铈的水溶液的 pH 值, 制得原始溶液。取一部分, 加入 $^{152}, ^{154}\text{Eu}$, 在恒温下不断通过一定量的树脂床, 使达到交换平衡。用少量水洗, 并抽去空隙内的水。

(2) 将树脂转入三颈瓶中, 调节温度及搅拌器转速, 将150毫升已恒温的不含 $^{152}, ^{154}\text{Eu}$ 的溶液尽快倒入三颈瓶内, 然后每隔适当时间, 准确移取 1 毫升溶液。第 n 次取样的放射性强度为 I_n 。当达到完全平衡后, 取三份溶液, 其平均放射性强度为 I_∞ 。因为反应溶液总体积逐步减少, 所以 I_∞ 必须按下式校正

$$I'_n = \frac{I_n(150 - n) + \sum_{j=1}^n I_j}{150} \quad (5)$$

(3) 由 I'_n 和 I_∞ 计算交换度 F 。由树脂床的总交换容量及树脂床上 Eu(III) 的量, 计算负载率。再由浸胀体积计算树脂相中 Eu(III) 的浓度 $\bar{C}$ 。

结果和讨论

首先在严格相同条件下, 重复实验(4), 实验结果的重现性很好(图1)。

分别根据各实验测得的不同交换时间的 F 值, 从 F - Bt 表查得相应的 Bt 值, 然后算出 B 值; 将 F 值代入式(3), 求得不同时间的 R , 发现在各实验中 B 和 R 都不保持恒定。表1所列实验(5)的数据即为一例。由此可见, 在本实验条件下, 交换反应的速度既不是仅仅由粒内扩散控制, 也不是仅仅由液膜扩散控制, 而是联合控制, 因此, 应该用式(4)处理数据, 求得 ξ 和更准确的 $\bar{D}$ 。式(4)中的 $\bar{C}$ 和 C 分别为 Eu(III) 在树脂相和水溶液相中的浓度。

用电子数字计算机, 以非线性最小二乘法拟合实验数据。所得结果分别列入表2, 3, 4。在 DTPA 和 NTA 分别存在时, 不同温度下的 F - t 曲线示于图2, 3。

表2中的 δ 值是将相应条件下测的

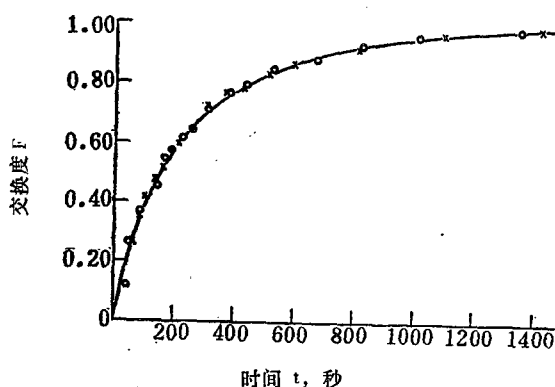


图1 实验(4)的 F - t 曲线
○——第一次实验; ×——第二次实验。

D 值 4.5×10^{-6} 厘米²/秒代入 ξ 而估算得的。虽然实验 (4) 用的树脂的 r_0 较大, 但 (1) 至 (4) 四个实验都符合随着 Eu(III) 的负载率 φ 下降而 $\bar{D}$ 上升的规律。这与 Boyd^[14] 等人的结论是一致的, 因为除了 Eu(III) 外, 还可交换到树脂上的主要是一价铵离子。这四个实验所得的 δ , 介于通常所接受的液膜厚度在 10^{-2} 至 10^{-3} 厘米的范围之内^[3]。由此可见, 即使在螯合剂 NTA 存在下, 式 (4) 也适用于处理异相同位素交换反应的实验数据, 即式 (4) 所用的假定在这里是成立的。

表 1 在 NTA 存在下, Eu(III) 在树脂相和溶液相之间的同位素交换反应

t° $35 \pm 0.2^\circ\text{C}$; $C_{\text{NH}_4^+}$ 0.250M ; C_{NTA} $3.00 \times 10^{-2}\text{M}$;
 pH 2.43 ; C_{Eu} $8.00 \times 10^{-3}\text{M}$; r_0 0.022 ± 0.002 厘米;
 V 150 毫升; $\bar{V}$ 3.11 ± 0.06 毫升; 转速 $310-330$ 转/分。

交换时间 t , 秒	交换度 F	$-\log(1-F)$	$R \times 10^3/\text{秒}$	Bt	$\bar{B} \times 10^3/\text{秒}$
33	0.137	0.0640	4.44	0.0174	0.527
61	0.342	0.182	6.83	0.115	1.89
87	0.446	0.256	8.76	0.229	2.63
122	0.534	0.332	6.26	0.355	2.91
152	0.619	0.418	6.33	0.518	3.41
203	0.688	0.506	5.73	0.698	3.44
245	0.758	0.664	6.24	0.936	3.82
296	0.815	0.733	5.71	1.20	4.04
360	0.861	0.857	5.48	1.48	4.11
428	0.890	0.959	5.16	1.71	4.00
490	0.924	1.17	5.53	2.08	4.24
562	0.935	1.19	4.86	2.24	4.00
657	0.958	1.38	4.84	2.67	4.07
808	0.978	1.66	4.72	3.32	3.88
993	0.993	2.15	5.00	4.46	4.49

表 2 在 NTA 存在下, 改变 $C_{\text{NH}_4^+}$ 对交换反应速度的影响

t° $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$; C_{Eu} $8.00 \times 10^{-3}\text{M}$; V 50 毫升
 C_{NTA} $3.00 \times 10^{-2}\text{M}$; $\bar{V}$ 3.11 ± 0.06 毫升; 转速 $310-330$ 转/分。

实验号	(1)	(2)	(3)	(4)
r_0 , 厘米	0.022	0.022	0.022	0.025
pH	2.40	2.42	2.48	2.40
$C_{\text{NH}_4^+}$, M	0.133	0.267	0.445	0.256
φ , %	45.4	24.7	9.48	20.4
$\bar{C}_{\text{Eu}}$, M	0.463	0.252	0.0967	0.208
$\bar{D} \times 10^7$, 厘米 ² /秒	1.21	1.56	1.92	1.90
ξ	4.5 ± 0.8	5.5 ± 0.7	8.8 ± 0.7	5.9 ± 0.9
δ , 厘米	0.0031	0.0037	0.0048	0.0039

表 3

在 NTA 存在下, 改变温度对交换反应速度的影响

 $C_{Eu} 8.00 \times 10^{-2} M$; $C_{NTA} 3.00 \times 10^{-2} M$; $r_0 0.022$ 厘米; $V 150$ 毫升; $\bar{V} 3.11 \pm 0.06$ 毫升;

转速 310—330转/分。

实 验 号	(2)	(5)	(6)
t°, C	20 ± 0.2	35 ± 0.2	45 ± 0.2
pH	2.42	2.43	2.42
$C_{NH_4^+}, M$	0.267	0.250	0.250
$\varphi, \%$	24.7	21.0	20.0
$\bar{C}_{Eu}, M$	0.252	0.214	0.208
$\bar{D} \times 10^7, \text{厘米}^2/\text{秒}$	1.56	2.19	2.90
ξ	5.5 ± 0.7	5.5 ± 0.6	5.2 ± 0.8
$\delta, \text{厘米}$	0.0037	0.0041	0.0044

表 4

在 DTPA 存在下, 改变温度对交换反应速度的影响

 $C_{Eu} 8.00 \times 10^{-2} M$; $C_{DTPA} 2.00 \times 10^{-2} M$; $r_0 0.022$ 厘米; $V 150$ 毫升; $\bar{V} 3.11 \pm 0.06$ 毫升;

转速 310—330转/分。

实 验 号	(7)	(8)	(9)
t°, C	20 ± 0.2	35 ± 0.2	45 ± 0.2
pH	2.20	2.14	2.14
$C_{NH_4^+}, M$	0.260	0.253	0.253
$\varphi, \%$	1.31	1.57	1.41
$\bar{C}_{Eu}, M$	0.0133	0.0160	0.0143
$\bar{D} \times 10^7, \text{厘米}^2/\text{秒}$	1.19	1.79	2.49
ξ	17 ± 1.4	17 ± 1.4	14 ± 1.3
$\delta, \text{厘米}$	0.030	0.022	0.027

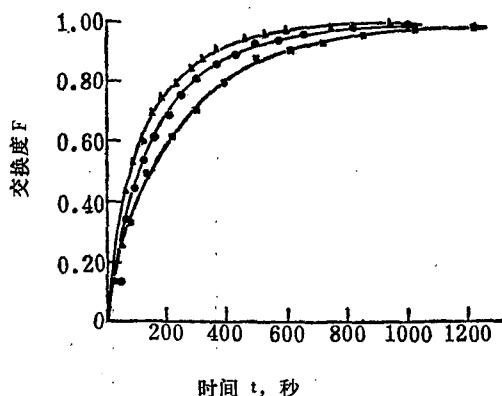


图 2 NTA 存在下交换反应速度与温度的关系

■——20°C, 实验(2); ●——35°C, 实验(5);
▲——45°C, 实验(6)。

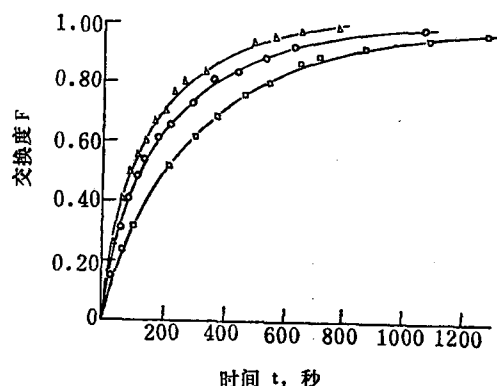


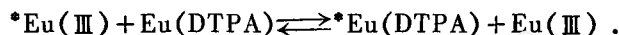
图 3 DTPA 存在下交换反应速度与温度的关系

□——20°C, 实验(7); ○——35°C, 实验(8);
△——45°C, 实验(9)。

由表 3、4 可见, $\bar{D}$ 值都随着温度上升而增加, ξ 随温度变化不大, 在同一温度下, DTPA 存在下的 $\bar{D}$ 值比 NTA 存在下的 $\bar{D}$ 值要小。从不同温度下的 $\bar{D}$ 值, 可以看出当 DTPA 存在时 Eu(III) 在树脂相中自扩散的活化能, 比 NTA 存在时要大。

我们测得在 20°、35°、45°C 时, Eu(III) 在含有 DTPA 或 NTA 的水溶液中的自扩散系数 D 分别为 4.5×10^{-6} 、 6.0×10^{-6} 、 7.8×10^{-6} 厘米²/秒。把这些 D 值代入同一温度下的 ξ , 求得 δ 。在 NTA 存在下, 不同温度的 δ 在 0.0037 至 0.0044 之间, 而在 DTPA 存在下, δ 介于 0.022 至 0.030 之间, 即甚至大于树脂的半径。这显然与式 (4) 的简化假定④不符。这就启示我们, 在用 DTPA 为螯合剂时, 异相同位素交换反应的速度所以比用 NTA 时慢, 除了本文已证明了的 $\bar{D}$ 值较小外, 还可能与水溶液中的某种化学作用有关。

文献[15]报道过, 在水溶液中稀土及其螯合物之间的均相同位素交换反应的速度, 取决于螯合物的解离速度。在本实验中, 用 DTPA 为螯合剂时, 水溶液中当然存在以下反应



*Eu 表示放射性的 Eu。很可能正是由于 Eu(DTPA) 的解离速度慢, 在一定程度上影响了整个异相同位素交换反应的速度, 即式 (4) 的假定④不能成立, 从而表现为用式 (4) 处理实验数据时得到的 δ 过大。

为了进一步证明以上论点, 我们又在搅拌器转速为每分钟 500--600 转的条件下, 分别在有 DTPA 或 NTA 存在时, 在 35°C 进行实验 (10) 和 (11)。发现实验 (10) 和 (8) 的 $F-t$ 曲线几乎是重叠的, 即 DTPA 存在下, 增加转速并未使整个交换反应的速度明显加快。而将实验 (11) 和 (5) 相比, 可见 NTA 存在下, 增加转速则明显地加快了交换反应的速度 (图 4), 从而证明了我们的论点。Kokotov^[16]也曾提到过这种判别方法。

这样, 我们从两方面回答了本文一开始提出的问题。我们认为在螯合剂存在下的离子交换反应动力学, 除了必须考虑到液膜扩散和粒内扩散外, 还必须考虑到水溶液中螯合物的解离和生成速度。而对这一重要因素过去却没有得到人们应有的注意。虽然 Cornich^[17]也曾提出过, 但缺乏直接的证据。

邱陵付教授曾对本工作给以有益的讨论和关心, 计算工作中得到刘敦桓, 朱石泉, 董发运, 任桂英等的大力协助及支持, 在此一并致谢。

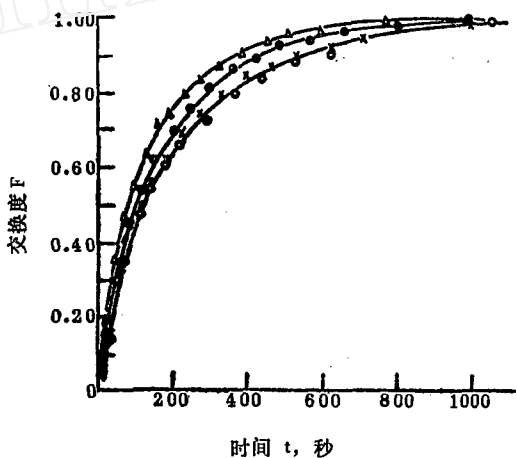
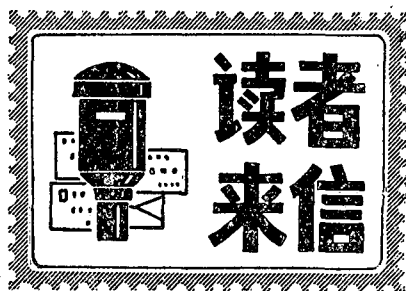


图 4 交换反应速度与搅拌器转速的关系
 t^0 —35±0.2°C; r_0 —0.022±0.002 厘米; C_{Eu} — $8.00 \times 10^{-3}M$; ○—实验 (8); ×—实验 (10); ●—实验 (5); △—实验 (11)。
 实验 (10): C_{DTPA} $3.00 \times 10^{-2}M$, $C_{NH_4^+}$ 0.272M, pH 2.20, $\bar{C}_{Eu}$ 0.0135, $\bar{D}$ 2.15×10^{-7} 厘米²/秒, δ 0.032 厘米。
 实验 (11): C_{NTA} $3.00 \times 10^{-2}M$, $C_{NH_4^+}$ 0.277M, pH 2.45, $\bar{C}_{Eu}$ 0.190M, $\bar{D}$ 2.65×10^{-7} 厘米²/秒, δ 0.0032 厘米。

参 考 文 献

- [1] E. J. Wheelwright, J. Inorg. Nucl. Chem., **31**, 3287 (1969).
- [2] G. E. Boyd et al., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2836 (1947).
- [3] F. Helfferich, Ion Exchange, McGraw-Hill, New York, 1962, p. 250—319.
- [4] J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, London, 1956, p. 88.
- [5] Н. Н. Маторина и др., Докл. АН СССР, **152**, 915 (1963).
- [6] Н. Н. Маторина и др., ЖФХ, **41**, 2066 (1967).
- [7] Н. Н. Маторина и др., ЖФХ, **44**, 486 (1970).
- [8] T-C Huang, K-Y Li, I & EC Fundam., **12**, 50 (1973).
- [9] G. E. Boyd, J. Phys. Chem., **78**, 735 (1974).
- [10] 裘家奎等, 化学学报, **31**, 325 (1965).
- [11] J. S. Anderson et al., J. Chem. Soc., S 381 (1949).
- [12] D. Reichenberg, J. Am. Chem. Soc., **75**, 589 (1953).
- [13] К. М. Салдаза и др., Ионобменные Высокомолекулярные Соединения, Госхимиздат, Москва, 1960, стр. 84—105.
- [14] G. E. Boyd et al., J. Am. Chem. Soc., **75**, 6091 (1953).
- [15] P. Glentworth et al., J. Inorg. Nucl. Chem., **30**, 267 (1965).
- [16] Ю. А. Кокотов и др., Равновесие и Кинетика Ионного Обмена, Издательство Химия, 1970, стр. 312—316.
- [17] F. W. Cornish et al., Can. J. Chem., **34**, 1471 (1956).

(下转第151页, Continued on page 151)



两 点 建 议

王 榕 树

一、鉴于“transactinides”为周期系中原子序数大于103号(即锕系的最后成员铪)的元素的统称,建议将其译为“超铪元素”。这样似较明确、顺口。

“Superactinides”指 transactinides 中的一部分,即推测中的121号至153号元素。这32个元素是以充填5g内壳层和6f亚壳层为特征的。按 Seaborg 的命名建议,可直译为“超锕系元素”。但考虑到迄今尚未有与g电子元素相似的对应元素,其化学行为可能相当奇特,况且难于将5g和6f元素区分开来。因此,如把这一新的过渡系列意译为“5g 6f系元素”,似更妥切些。至于这一新系是否确实存在,自然需待实践来证明。

二、一些书刊中,关于“核素”与“同位素”二词的用法,有点混淆,建议提请注意。

核素(nuclide)泛指核组成(含能级)不同的一切原子。而同位素(isotope)乃特指某一元素的不同存在形式。核素包含了所有元素的所有同位素形式,以及所有同质异能素(isomer)形式。每一种核素的区别,在于其原子序数、质量数和能级的不同。如在 ^{235}U , ^{238}U , $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{99}Tc , ^{137}Cs 和 ^{144}Ce 这六种放射性核素中, ^{235}U 和 ^{238}U 互为同位素, $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 和 ^{99}Tc 互为同质异能素。由此涉及一些术语的正名问题:如“裂片同位素”应为“裂片核素”;“超铪同位素”应为“超铪核素”,等等。