

排代法的离子交换动力学及平衡研究

柠檬酸等对DTPA存在下Eu(Ⅲ)

的离子交换反应速度的作用

赵爱民 陶祖貽 佟文功

(兰州大学现代物理系)

研究了在螯合剂 DTPA 存在下, 改变溶液中的氢离子浓度、加入 H_2Cit 或 HAc 时, $Eu(Ⅲ)$ 在树脂和水溶液之间异相同位素交换反应速度。按照新的理论方程, 用电子数字计算机以非线性最小二乘法拟合实验数据, 求出 $\bar{D}$ 和 ξ ; 测定了相应条件下 $Eu(Ⅲ)$ 在水溶液相中的自扩散系数 D , 估算了 δ ; 用分光光度法和 pH 法研究了有关的水溶液。在此实验结果的基础上, 对 Чмутов、Мартыненко、Спицын 等人的研究工作提出商榷。

我们提出, 从 δ 值大致可以看出溶液中是否存在控制交换反应速度的其他化学过程及其控制的程度。

利用 DTPA 等螯合剂的排代色层法, 是获得高纯度超铀元素和裂变产物中放射性稀土元素的重要方法之一^[1-3]。我们已经证明, 在用排代法分离稀土元素时, 就稀土在树脂相的扩散速度而言, 以 NTA 为螯合剂优于 DTPA; 在 DTPA 存在下, 由于水溶液中 $Eu(Ⅲ)$ 的 DTPA 螯合物解离速度慢, 以致影响了树脂与水溶液之间异相同位素交换反应的速度^[4,5]。因此, 如何加快 DTPA 存在下的离子交换反应速度, 从而改善分离效果, 是目前重要的研究课题之一。Чмутов 和 Харитонов 等人^[3,6]曾研究了以 DTPA 为螯合剂的排代法分离稀土元素时, 加入柠檬酸对理论塔板高度的作用。他们发现, 在用 H-型离子交换剂的情况下, 当 0.025M 的 DTPA 溶液中加入 0.01M 柠檬酸钠时, 理论塔板高度比不含柠檬酸钠时约降低一半, 并用来获得高纯度镅和钬^[3]。他们认为这是由于在水溶液中形成了包含 DTPA 和柠檬酸阴离子的不稳定混合络合物。然而, 这种解释与他们自己的以下两个实验事实相矛盾: (1) 当柠檬酸浓度增至 0.025M 时, 理论塔板高度并不减小; (2) 在 Zn-型离子交换剂的情况下, 同样加入 0.01M 柠檬酸盐时, 理论塔板高度却比不加入时还大。对此, 作者未作任何解释。他们引以为基础的研究工作仅仅是文献[7]和[8], 而该二文所研究的是柠檬酸对稀土元素在阳离子交换剂和 EDTA 水溶液之间交换速度的影响, 以及铈与 EDTA 和柠檬酸阴离子形成混合络合物的问题。所以, Чмутов^[3]等人关于在其实验条件下形成了含有 DTPA 和柠檬酸阴离子的不稳定混合络合物的假定, 无法解释自己的实验事实。鉴于这一问题在排代法中具有重要的现实意义, 本文对此作了进一步深入的基础研究。

我们用 $^{152,154}Eu$ 作示踪原子, 分别在含有 DTPA 的 $Eu(Ⅲ)$ 水溶液中改变氢离子浓

1980年5月25日收到。

度、加入不同量柠檬酸或醋酸条件下,研究了Eu(Ⅲ)在与水溶液达到离子交换平衡的阳离子交换剂和水溶液之间的异相同位素交换的反应速度;测定了相应条件下Eu(Ⅲ)在水溶液中的自扩散系数。此外,我们还以分光光度法^[9]和pH^[10]法对Eu(Ⅲ)-DTPA、Eu(Ⅲ)-DTPA-H₃Cit、Eu(Ⅲ)-DTPA-HAc三种水溶液进行了研究。

实验部分

1. 仪器装置和材料

- (1)强酸性阳离子交换树脂,南开大学强酸1号,全国统一编号001×7;
- (2)DTPA,实验试剂,天津化学试剂一厂产品,重结晶三次;
- (3)氢氧化钾、柠檬酸、冰醋酸,均为分析纯;
- (4)酸度计,pHS-2型,上海第二分析仪器厂;
- (5)分光光度计,721型,上海第三分析仪器厂。其他设备均与前文^[4]相同。

2. Eu(Ⅲ)在水溶液中的自扩散系数

用开端毛细管法^[11],以^{152,154}Eu作指示剂。所有溶液均用电导率在 1×10^{-6} 欧姆⁻¹·厘米⁻¹以下的无离子水配制。原始溶液的配制方法是:准确称取一定量的DTPA,加水及一定体积已知浓度的KOH溶液,使溶解,再加一定体积已知浓度的Eu(NO₃)₃溶液,滴加硝酸,调节pH至实验要求值,冲稀至预定体积,重测pH。含有H₃Cit或HAc的原始溶液系根据预定含量加入一定体积已知浓度的H₃Cit或HAc溶液(用pH滴定法标定)配制而成。

实验装置、测定方法和数据处理与文献[4,5,11]相同。实验结果列于表1。

从表1可见,当溶液的pH不同或含有不同浓度H₃Cit或HAc时,得到的自扩散系数D在实验误差范围内可以认为是一致的。平均值为: $(4.07 \pm 0.07) \times 10^{-6}$ 厘米²/秒。

表1 Eu(Ⅲ)在水溶液中的自扩散系数D
t*20±0.1℃;C_{Eu}1.00×10⁻²M;C_{DTPA}2.00×10⁻²M;
C_K1.00×10⁻¹M; t1.08×10⁵秒;搅拌速度80—120转/分。

实 验 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH	1.45	2.12	2.35	2.10	2.15	2.13	2.20	2.15	2.17
C _{H₃Cit} ×10 ² , M	—	—	—	1.00	2.00	2.80	—	—	—
C _{HAc} ×10 ² , M	—	—	—	—	—	—	0.50	2.00	4.00
D*×10 ⁶ , 厘米 ² /秒	4.17 ±0.27	3.87 ±0.21	3.98 ±0.28	3.88 ±0.09	3.96 ±0.16	4.22 ±0.21	4.16 ±0.11	4.19 ±0.25	4.22 ±0.11

*所有D值均为6至8个平行实验结果的平均值。

3. Eu(Ⅲ)在阳离子交换树脂与水溶液之间的异相同位素交换反应速度

溶液的配制方法及各组份浓度的确定同上节。实验步骤同前文^[4]。所用树脂在与相应的

不同组成水溶液达到离子交换平衡后,其半径在测量误差范围内是不变的,均为 0.030 ± 0.003 厘米。每次实验均用同一份 2.00 克树脂(室温下长期贮存在干燥器内饱和氯化钠水溶液之上),浸胀体积为 2.05 ± 0.02 毫升。所得 $F-t$ 曲线示于图1、2、3。

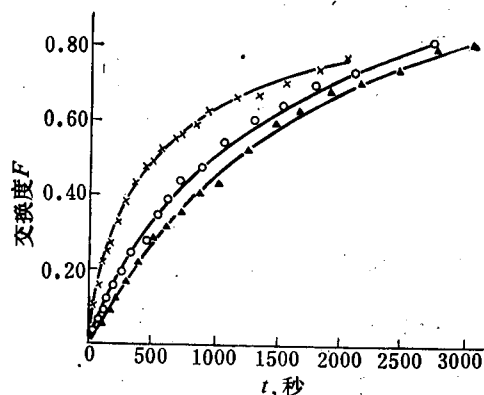


图1 不同pH条件下的 $F-t$ 曲线
×——实验1, pH 1.60; ○——实验2, pH 2.13;
▲——实验3, pH 2.31。

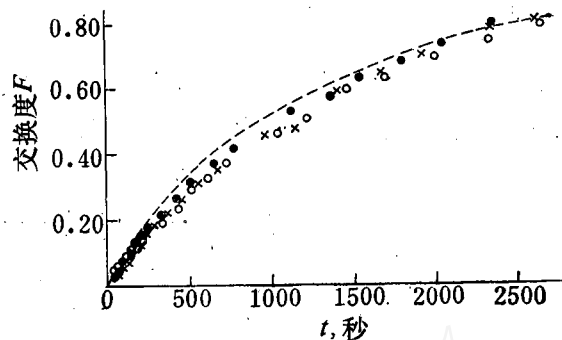


图2 在不同浓度 H_3Cit 条件下的 $F-t$ 曲线
●——实验4; ○——实验5; ▲——实验6;
虚线——实验2。

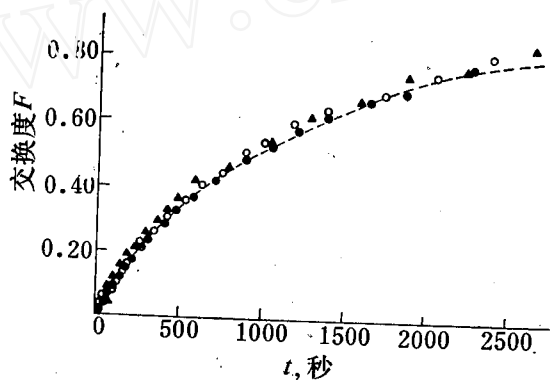


图3 在不同浓度HAc条件下的 $F-t$ 曲线
○——实验7; ●——实验8; ▲——实验9;
虚线——实验2。

根据方程

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Bn^2t)^{[12]}, \quad (1)$$

由实验所得的 F 值,利用我们算得的 $F-Bt$ 表^[4],分别算出不同交换时间 t 的粒内扩散常数 B 。
按照方程^[12]

$$F = 1 - e^{-Rt} \quad (2)$$

算出不同交换时间的液膜扩散常数 R 。发现各实验的 B 和 R 都不保持恒定。取实验1和3的结果列于表2。这表明,在本文的条件下,交换反应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。因此应该用新的理论方程^[13]

$$F = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\xi^2(1+\alpha)\exp(-g_n^2 T)}{(9/\alpha + \alpha g_n^2 + 9)\xi^2 - (6+\alpha)g_n^2\xi + \alpha g_n^4} \quad (3)$$

用电子数字计算机以非线性最小二乘法拟合实验数据, 求出粒内自扩散系数 $\bar{D}$ 和动力学参数 ξ 。由 D 的总平均值、 ξ 及 $\bar{D}$ 等算出液膜厚度 δ 。结果列于表 3。从实验 1 至实验 3 可以看出, 随着 pH 值降低, 负载率 φ 升高, $\bar{D}$ 明显下降, δ 也大大减小。将实验 4 至 6 与实验 2 相比可以看出, 加入 H_3Cit 后, $\bar{D}$ 和 δ 都略有增加, 但这种变化与 H_3Cit 的含量没有明显的关系。将实验 7 至 9 与实验 2 相比可以看出, 加入 HAc 后, $\bar{D}$ 和 δ 也有增加, 但 δ 的增加较为显著。同样, 这种变化也与 HAc 的含量没有明显关系。

表 2 酸度对交换反应速度的影响

$t^{\circ} 20 \pm 0.1^{\circ}C$; $C_{Eu} 1.00 \times 10^{-2} M$; $C_{DTPA} 2.00 \times 10^{-2} M$;
 $C_K 1.00 \times 10^{-1} M$; 搅拌速度 310—330 转/分; $V 2.05 \pm 0.02$ 毫升;
 $V 150$ 毫升; $r_0 0.030$ 厘米。

实 验 1, pH 1.60 $C_{Eu} 0.879 M, \varphi 81.8\%$				实 验 3, pH 2.31 $C_{Eu} 0.124 M, \varphi 11.6\%$			
$t, \text{秒}$	F	$R \times 10^4, \text{秒}^{-1}$	$B \times 10^5, \text{秒}^{-1}$	$t, \text{秒}$	F	$R \times 10^4, \text{秒}^{-1}$	$B \times 10^5, \text{秒}^{-1}$
31	0.107	36	34	28	0.6301	11	2.8
66	0.163	28	38	85	0.0580	7.1	3.62
91	0.221	27.4	52.5	149	0.0923	6.4	5.16
119	0.252	24.4	53.3	208	0.124	6.4	6.83
150	0.278	21.8	52.3	290	0.196	6.2	9.12
215	0.335	22.0	55.3	384	0.222	6.53	12.6
271	0.389	18.2	61.3	508	0.284	6.55	16.2
349	0.432	16.2	60.7	610	0.319	6.30	17.4
431	0.473	14.8	61.0	719	0.352	6.05	18.6
490	0.491	13.8	58.8	865	0.405	5.98	21.2
560	0.525	13.3	60.7	1030	0.430	5.45	20.4
666	0.555	12.2	58.7	1261	0.517	5.77	25.9
745	0.566	11.2	55.2	1485	0.590	6.00	30.8
832	0.589	10.7	54.9	1691	0.624	5.77	31.4
931	0.625	10.5	57.4	1929	0.672	5.77	33.8
1157	0.663	9.38	54.3	2153	0.697	5.54	33.7
1338	0.688	8.69	52.2	2445	0.734	5.40	34.6
1557	0.707	7.87	48.6	2767	0.792	5.66	39.0
1822	0.739	7.36	47.4	3046	0.806	5.38	37.8
2031	0.771	7.24	48.7				

表3 Eu(III)在树脂相和水溶液之间的同位素交换反应

t^* $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$; C_{Eu} $1.00 \times 10^{-2} \text{M}$; C_{DTPA} $2.00 \times 10^{-2} \text{M}$;
 C_{K} $1.00 \times 10^{-1} \text{M}$; 搅拌速度 310—330转/分; V 2.05 ± 0.02 毫升;
 V 150毫升; r_0 0.030厘米。

实 验 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH	1.60	2.13	2.31	2.11	2.13	2.20	2.17	2.12	2.15
$C_{\text{H}_3\text{Cit}} \times 10^{-2}, \text{M}$	—	—	—	1.00	2.00	2.80	—	—	—
$C_{\text{HAc}} \times 10^{-2}, \text{M}$	—	—	—	—	—	—	0.50	2.00	4.00
$\varphi, \%$	81.8	29.6	11.6	27.6	22.3	19.9	27.5	23.9	24.1
$\bar{C}_{\text{Eu}}, \text{M}$	0.879	0.318	0.124	0.296	0.239	0.214	0.295	0.257	0.260
$\bar{D} \times 10^8, \text{厘米}^2/\text{秒}$	2.04	4.47	9.92	5.86	6.60	6.05	6.67	6.10	7.29
ξ	50 ± 2	6.4 ± 1.0	2.0 ± 0.7	4.4 ± 0.7	4.4 ± 0.7	5.4 ± 1.0	2.7 ± 0.7	3.7 ± 0.7	2.7 ± 0.7
$\delta \times 10^2, \text{厘米}$	0.14	1.3	5.0	1.6	1.8	1.8	2.3	2.1	2.4

4. Eu(III)的水溶液的吸收曲线及pH滴定曲线

以水作参比溶液,用5厘米的比色皿测定了pH为2.67、4.62、6.26的Eu(III)-DTPA水溶液的吸收曲线。结果表明,在实验误差范围内,各吸收曲线是一致的。还测定了在相近pH值条件下的Eu(NO₃)₃、Eu(III)-H₃Cit、Eu(III)-HAc、Eu(III)-DTPA-H₃Cit、Eu(III)-DTPA-HAc等水溶液的吸收曲线。各组份的浓度均为0.025M。结果示于图4和图5。

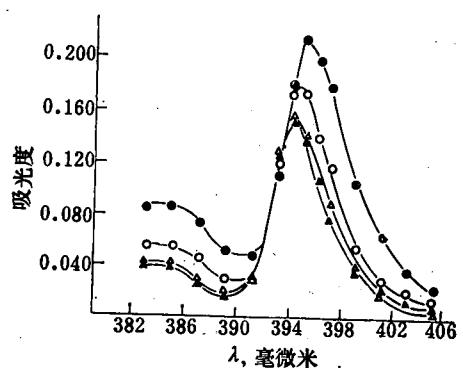


图4 Eu(III)水溶液的吸收曲线

▲—Eu(NO₃)₃, pH 2.82;
 △—Eu(III)-HAc, pH 2.97;
 ●—Eu(III)-DTPA, pH 2.78;
 ○—Eu(III)-H₃Cit, pH 2.80。

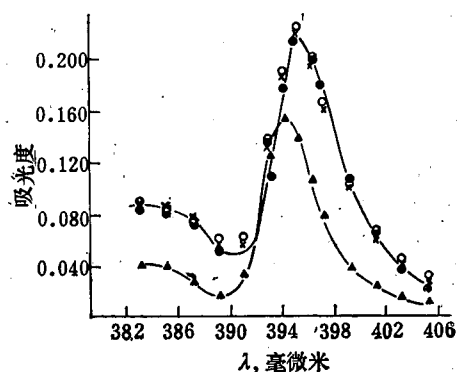


图5 Eu(III)水溶液的吸收曲线

▲—Eu(NO₃)₃, pH 2.82;
 ●—Eu(III)-DTPA, pH 2.78;
 ×—Eu(III)-DTPA-H₃Cit, pH 2.96;
 ○—Eu(III)-DTPA-HAc, pH 2.84。

从图4可见, Eu(III)-HAc和Eu(NO₃)₃溶液的吸收曲线,差别不明显,而Eu(III)-H₃Cit、Eu(III)-DTPA的吸收曲线与Eu(NO₃)₃溶液的吸收曲线相比,吸收峰有明显红移。从图5可见,三种吸收曲线在实验误差范围内是一致的。

用231型玻璃电极和甘汞电极测pH。甘汞电极不直接插入待测溶液中,而用琼脂-硝酸钾盐桥连接。溶液中各组份浓度均为0.005M,用0.3MKNO₃维持离子强度。不含碳酸根的

标准 KOH 溶液^[14]的浓度为0.0555M。玻璃容量仪器均经过校正。在电磁搅拌器搅拌和在纯净氮气保护下,在 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 的恒温箱中进行滴定。氮气是在经过5% KOH 溶液及 0.3M KNO₃ 溶液后通入待测溶液的。待测溶液的体积均为50毫升。结果示于图6及图7。从图可见,曲线3上每一 pH 值对应的 KOH 消耗量,正好是曲线1和2在同一 pH 值下相应 KOH 消耗量之和。

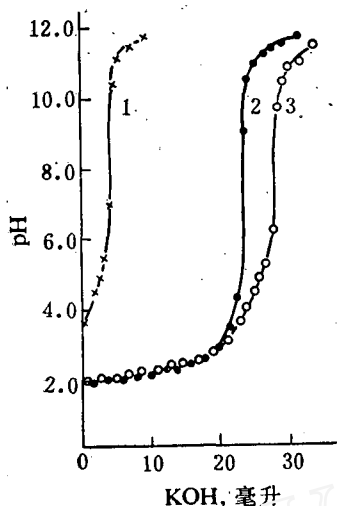


图6 滴定曲线
1——H₃Cit; 2——Eu(Ⅲ)-DTPA;
3——Eu(Ⅲ)-DTPA-H₃Cit。

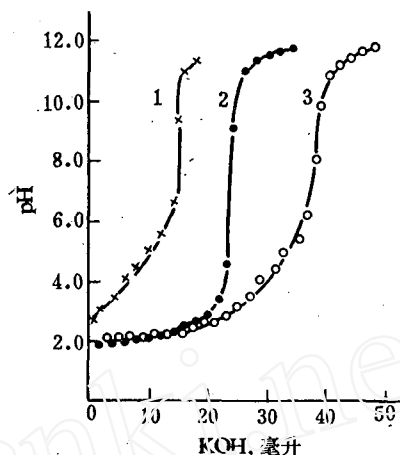


图7 滴定曲线
1——HAc; 2——Eu(Ⅲ)-DTPA;
3——Eu(Ⅲ)-DTPA-HAc。

讨 论

从所得自扩散系数、吸收曲线和 pH 滴定曲线可见,在 Eu(Ⅲ)-DTPA 溶液中加入 H₃Cit 或 HAc,均未发现有新的混合络合物生成。

从交换反应的实验 1 至 3 可见,增加溶液中的氢离子浓度,整个反应速度明显加快。但这种加快,并不是由于 $\bar{D}$ 值增加,恰恰相反,随着 H⁺ 浓度增加, φ 值上升, $\bar{D}$ 值明显下降;这一点,在 Boyd^[15]及我们先前的实验^[4,5]中,均已得到证明。因此,整个反应速度的加快,完全是由于动力学参数 ξ 的增加,亦即 δ 的减小(从 0.05 厘米降到 0.0014 厘米)所致。根据我们提出的论点^[4], δ 的这种变化,清楚地表明,在高 pH 值下, Eu(Ⅲ)的 DTPA 螯合物的解离速度很慢,控制了整个反应速度。因此,按式(3)求得的 δ 值甚至比树脂半径还大,而且,从表 2 可见,这时 R 值较恒定。在低 pH 值下,螯合物解离速度快,整个反应速度不受其控制。因此,所得 δ 值仅为 r_0 的 1/20, B 也较恒定。

关于氢离子可以加速螯合物的解离,即所谓氢离子催化作用,在文献 [16,17] 等中早已予以肯定。但把这种催化作用应用到有螯合剂存在下的离子交换反应,并用 δ 来表征它,却未见有人报道过。

将图 2 和图 3 上的 $F-t$ 曲线与图 1 的实验 2 曲线相比可以看出,在加入 H₃Cit 时,整个反应速度没有明显变化,而在加入 HAc 时,反应速度则有所降低。将表 3 所列的实验 4 至 9 与实验 2 相比, $\bar{D}$ 值都有增加,但 δ 也有增加。在加入 HAc 时, δ 的增加更大,从而使整个反

应速度有所降低。

我们认为, Мартыненко 等人^[9]关于柠檬酸可以加快稀土元素在阳离子树脂和 EDTA 水溶液之间交换反应速度的解释,是值得商榷的。因为在他们的实验中,当加入 H_3Cit 后,溶液的 pH 值也同时大大降低了,所以,达到平衡所需时间的缩短,究竟是由于柠檬酸阴离子还是由于氢离子的作用,是不能作出定论的。

Чмутов 等人^[9]在实验中用的是 200—400 目树脂。如果认为在这样细的树脂的情况下,理论塔板高度主要取决于溶液相中的阻力,那么本文所得的加入 H_3Cit 后 δ 增加的结果,与他们未予解释的两个实验事实倒并不矛盾。

关于醋酸、柠檬酸、乳酸等有助于改善用羧基络合剂从阳离子交换柱上洗脱示踪量稀土元素^[18,19],以及醋酸根对 $Ce(III)/Ce(DTPA)^{2-}$ 等均相同位素交换反应的催化作用,已为不少实验所证实。但是,正如 Glentworth 等^[16]所指出的, Ac^- 既可以由于进入稀土的羧基络合物配位层中形成混合络合物而加快反应速度,也可以由于稀土离子与 Ac^- 络合,使溶液中游离的稀土离子减少,从而降低反应速度。我们认为,在本文和 Чмутов^[9]等人的实验中,当有 Ac^- 或 Cit^{3-} 存在时,可能正是后一种过程起着主要作用,致使 δ 和理论塔板高度增加。根据我们的实验结果可以断定,在本文的实验条件下,即使有某种混合络合物形成,也将是不稳定的,不会比相应的 EDTA 的混合络合物更稳定,而且也不会显著加快离子交换反应的速度。

本文及文献 [4] 的实验数据表明,用式 (3) 求得的 δ 值,可以大致判断溶液中是否存在控制整个交换反应速度的其他化学过程及其控制的程度。

参 考 文 献

- [1] J. Wheelright, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 3287 (1969).
- [2] J. Wheelright et al., BNWL-1072 (1969).
- [3] К. В. Чмутов и др., *Радиохимия*, **19**, 431 (1977).
- [4] 陶祖貽等,核化学与放射化学, **2** (3), 144 (1980).
- [5] 陶祖貽等,排代法的离子交换动力学及平衡研究 螯合剂存在下稀土元素在树脂和水溶液中的自扩散系数(待发表)。
- [6] О. В. Харитонов и др., *ЖФХ*, **50** (7), 1870 (1976).
- [7] Л. И. Мартыненко и др., *Докл. АН СССР*, **185**, 600 (1969).
- [8] Л. И. Мартыненко и др., *ЖНХ*, **15**, 931 (1970).
- [9] Ю. П. Галактинов и др., *ЖНХ*, **8**, 896 (1963).
- [10] B. J. Intorre et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3618 (1961).
- [11] H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 510 (1951).
- [12] F. Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York, 1962, p. 250—319.
- [13] Ting-Chia Huang, Ku-Yen Li, *I & EC, Fundam.*, **12**, 50 (1973).
- [14] C. W. Davies et al., *Nature*, **165**, 237 (1950).
- [15] G. E. Boyd et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6091 (1953).
- [16] P. Glentworth et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 967 (1968).
- [17] Т. П. Макарова и др., *Радиохимия*, **18**, 794 (1976).
- [18] F. W. Cornish et al., *Can. J. Chem.*, **34**, 1471 (1956).
- [19] E. Brücher et al., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **52**, 31 (1967).

STUDIES ON THE ION EXCHANGE KINETICS AND EQUILIBRIA FOR DISPLACEMENT CHROMATOGRAPHY

INFLUENCES OF H_3Cit , HA , H^+ ON ION EXCHANGE RATES OF $Eu(III)$ IN THE PRESENCE OF DTPA

ZHAO AIMIN TAO ZUYI TONG WENGONG

(Department of Modern Physics, Lanzhou University, Lanzhou)

ABSTRACT

The dependence of rates of the heterogeneous isotopic exchange reactions of $Eu(III)$ between the cation-exchange resin and aqueous solutions on the concentrations of hydrogen ion, citric acid and acetic acid has been investigated. It is shown that hydrogen ion has an obvious catalytic effect.

A superior, new theoretical equation for a composite sphere in a limited bath was employed in computer-assisted, nonlinear least-square fits of the experimental rate data, in order to obtain accurate particle self-diffusion coefficients, $\bar{D}$, and values of the parameter, ξ . The self-diffusion coefficients D of $Eu(III)$ in these DTPA aqueous solutions were also determined by open-end capillary method. From ξ , $\bar{D}$ and D , the thickness of liquid film δ was estimated.

In addition, the same aqueous solutions were investigated with spectrophotometric and pH titrimetric method but no new mixed-complex was found.

On the basis of our experimental results, we studied the actions of H^+ , H_3Cit , HAc and discussed the works of Chmutov and that of Spitsyn and Martynenko.

We propose that δ may be regarded as a criterion, which shows roughly the effects of the other chemical reaction on the over-all ion exchange rate.