

示踪原子离子交换法测定铕的络合物稳定常数 ——铕和硝酸盐、氯化物、硫酸盐 及醋酸盐的络合作用

江 林 根

(北京大学技术物理系)

一、前 言

应用示踪原子离子交换法研究溶液中金属离子的络合状态是一种比较简单的方法,它能较快地确定溶液中金属络合物的生成情况和络合物稳定常数。

J. Schubert^[1]最早利用阳离子交换剂测定了络合物的稳定常数。S. Fronæus^[2]等在这方面也进行了一系列的工作。有关铕(Eu)的络合工作曾有过一些报道^[3,4]。

本文是以^{152,154}Eu作为示踪原子,用离子交换树脂研究了铕在低浓条件下,在不同酸度、不同离子强度时与无机酸(硝酸、盐酸、硫酸)、有机酸(醋酸)盐的络合情况,并测定了各级络合常数。

在本文研究的体系中,假定阳离子^{152,154}Eu³⁺和配位体(NO₃⁻、Cl⁻、SO₄²⁻和Ac⁻)只形成单核络合物。在溶液中加入配位体前后,用离子交换法测定了金属离子^{152,154}Eu³⁺在树脂和溶液间的分配系数,并应用S. Fronæus计算方法^[5]和实验结果得到相应的各级络合物稳定常数。

二、实 验 部 分

1. 试 剂

国产^{152,154}Eu(ClO₄)₃溶液:用“绝对图解法”测定β射线能量鉴定Eu的纯度,实验测得结果与文献值一致。分析纯高氯酸钠、硝酸钠、氯化钠、硫酸钠和醋酸钠。120~160目Zerolit-225 Na型强酸性阳离子交换树脂。

2. 实 验 方 法

(1) 玻璃器皿壁对^{152,154}Eu的吸附试验 在一组50毫升磨口锥形瓶中,加入30毫升1 N NaClO₄-^{152,154}Eu³⁺溶液(pH=1.0或>1.0)后,在机械振荡器上振荡。经过不同振荡时间后,分别取样测量放射性强度。实验结果证明,当溶液pH>1时,玻璃器皿壁对^{152,154}Eu³⁺有吸附。因此在溶液pH>1时,将所用的器皿壁预先用三氯硅甲烷(CH₃SiCl₃)-CCl₄溶液进行处理。处理后的玻璃器皿壁不吸附^{152,154}Eu³⁺。在溶液pH≤1条件下进行实验时,玻璃器皿壁不作预处理。

(2) 吸附平衡时间试验 在一组分别盛有500毫克阳离子交换树脂的50毫升磨口锥形瓶中,依次加入30毫升1 N NaClO₄-^{152,154}Eu³⁺溶液,经过不同的振荡平衡时间后,分

别取样测量。实验结果如图 1 所示。在本文中全部实验均采用振荡平衡 1 小时。

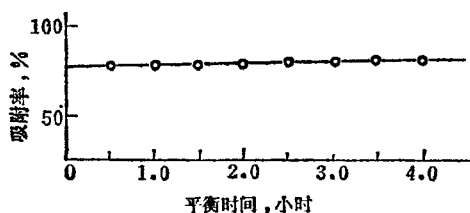


图 1 吸附平衡时间与吸附率的关系。

(3) 吸附平衡实验 取一组 50 毫升磨口锥形瓶（在平衡溶液 $\text{pH} > 1$ 时，锥形瓶壁经过预处理），每个瓶中盛有 500 毫克 Na 型 Zerolit-225 阳离子交换树脂；分别加入 30 毫升含有不同浓度配位体（ NaNO_3 、 NaCl 、 Na_2SO_4 或 NaAc ）的 NaClO_4 溶液，再加入 $^{152,154}\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ 溶液 1~2 滴，保证在吸附平衡后能得到合适的测量放射性强度。各组实验溶液都维持恒定的离子强度。振荡平衡 1 小时，然后测量原始溶液和平衡溶液的放射性，由计算得到络合物稳定常数。

3. 实验结果和数据处理

(1) $^{152,154}\text{Eu}^{3+}$ - NaNO_3 - NaClO_4 体系和 $^{152,154}\text{Eu}^{3+}$ - NaCl - NaClO_4 体系 ($\mu = 1.10, 2.10$) 实验结果见图 2、图 3。当溶液的离子强度恒定时，阳离子交换树脂对 $^{152,154}\text{Eu}^{3+}$ 的吸附百分率随着溶液中配位体 (NO_3^- 或 Cl^-) 浓度的增加而下降。

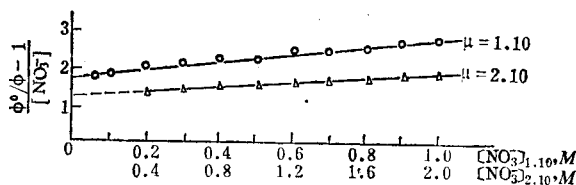


图 2 在 NaNO_3 - NaClO_4 溶液中 Zerolit-225 Na 型阳离子交换树脂对 $^{152,154}\text{Eu}^{3+}$ 的吸附

$\text{pH} = 1.0$; $\frac{V}{m} = 0.06$; $t = 10^\circ\text{C}$ 。

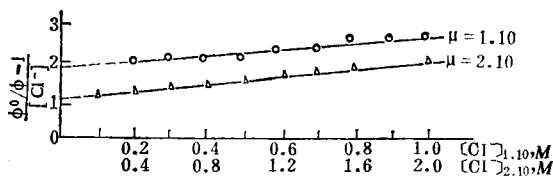


图 3 在 NaCl - NaClO_4 溶液中 Zerolit-225 Na 型阳离子交换树脂对 $^{152,154}\text{Eu}^{3+}$ 的吸附

$\text{pH} = 1.0$; $\frac{V}{m} = 0.06$; $t = 8^\circ\text{C}$ 。

由实验结果计算得到络合物稳定常数 β_1 和 β_2 (见表 1)。

表 1 在 NaNO₃-NaClO₄ 和 NaCl-NaClO₄ 溶液中 Eu³⁺ 和 NO₃⁻, Cl⁻ 的络合物稳定常数 β₁, β₂ 值

元 素	配 位 体	离子强度	温度, °C	酸度, pH	β ₁	β ₂
Eu ³⁺	NO ₃ ⁻	1.10	10	1.0	1.70 ± 0.08	~0.11
		2.10	10	1.0	1.27 ± 0.06	~0.66
	Cl ⁻	1.10	3	1.0	1.88 ± 0.09	~0.09
		2.10	3	1.0	1.10 ± 0.05	~0.09

(2) ^{152,154}Eu³⁺-Na₂SO₄-NaClO₄ 体系 (μ=2.0)

实验结果见图 4。硫酸是二元酸, 但是在本实验条件下(pH 值较大时), [HSO₄⁻] 与 [SO₄²⁻] 比较, 前者可以忽略。因此仍然可以当作只有 SO₄²⁻ 和 ^{152,154}Eu³⁺ 的络合。

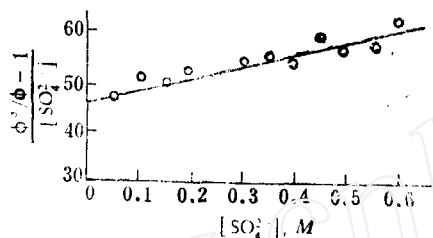


图 4 在 Na₂SO₄-NaClO₄ 溶液中 Zerolit-225 Na 型阳离子交换树脂对 ^{152,154}Eu³⁺ 的吸附

μ=2.0; pH=4.4; $\frac{V}{m}=0.06$; t=22.5°C。

根据 Eu(OH)₃ 的溶度积, 我们选择了 pH<5 的条件下进行实验。结果与 B.И.Иара-МОИОВА^[6] 实验结果一致。树脂对 ^{152,154}Eu³⁺ 的吸附%亦随着溶液中 [SO₄²⁻] 浓度的增加而减少。由此计算出相应的络合物稳定常数: β₁=46 ± 2.3; β₂=18 ± 2.7 (μ=2.0, t=22.5°C)。

(3) ^{152,154}Eu³⁺-NaAc-NaClO₄ 体系

表 2 在 NaAc-NaClO₄ 溶液中 Zerolit-225 Na 型阳离子交换树脂对 ^{152,154}Eu³⁺ 的吸附

pH=4.90; μ=0.50; $\frac{V}{m}=0.06$; t=16°C。

编 号	[Ac ⁻], M	吸附率, %	φ	φ ⁰ /φ-1	φ ₁ [*]	f [*]	Δf/[A]	Δφ ₁ /[A]	g
0	0.0000	97.69	2.537	—	—	—	—	—	—
1	0.0645	91.45	0.642	2.953	45.78	822	6853	322	12300
2	0.129	79.77	0.237	9.70	75.19	1490	8605	389	21440
3	0.164	72.50	0.158	15.05	91.77	1887	9189	407	26740
4	0.194	65.90	0.116	20.87	107.6	2263	9706	426	31710
5	0.226	58.71	0.085	28.85	127.7	2737	10430	454	37950
6	0.259	52.30	0.066	37.44	144.5	3153	10710	461	43360
7	0.291	46.64	0.053	46.87	161.1	3559	10930	468	48560
8	0.323	42.35	0.044	56.79	175.8	3929	11210	480	53310

* φ₁, f 值相应由 φ₁⁰=25, f⁰=380 计算得到的。
表中 φ, φ⁰, φ₁, f, g 的含义见文献[5]。

醋酸 (HAc) 是个弱酸, 它在水溶液中的解离度随着溶液 pH 值的增大而增加。因此必须在较高 pH 值条件下, 才能保证有足够大的配位体浓度。

① $^{152,154}\text{Eu}^{3+}$ -NaAc-NaClO₄ 体系 ($\mu=0.50$) 由实验得到的结果列于表 2。计算得到相应的 β 值: $\beta_1=27.8\pm 1.4$; $\beta_2=302\pm 45$ ($\mu=0.50$; $t=16^\circ\text{C}$)。

② $^{152,154}\text{Eu}^{3+}$ -NaAc-NaClO₄ 体系 ($\mu=1.0$) 由实验得到的结果列于表 3。用同样方法进行计算得到相应的 β 值: $\beta_1=60\pm 3$; $\beta_2=918\pm 140$; $\beta_3=7000\pm 2100$ ($\mu=1.0$; $t=16\sim 18^\circ\text{C}$)。

表 3 在 NaAc-NaClO₄ 溶液中 Zerolit-225 Na 型阳离子交换树脂对 $^{152,154}\text{Eu}^{3+}$ 的吸附

$$\text{pH}=4.88; \mu=1.0; \frac{V}{m}=0.06; t=16\sim 18^\circ\text{C}.$$

编号	[Ac ⁻], M	吸附率, %	ϕ	$\phi^0/\phi-1$	ϕ_1^*	f^*	$\Delta f/[\text{A}]$	$\Delta\phi_1/[\text{A}]$	g
0	0.000	94.95	1.128	—	—	—	—	—	—
1	0.065	77.39	0.205	4.50	69.23	2404	13138	435	50052
2	0.130	56.43	0.078	13.46	103.54	3764	17031	261	82386
3	0.195	40.33	0.041	26.51	135.95	5027	18138	487	112636
4	0.325	21.06	0.016	69.50	213.85	8237	20575	532	183264
5	0.390	15.50	0.011	101.55	269.38	10113	21956	563	225155
6	0.520	9.34	0.006	187.00	359.62	14132	24196	613	314683
7	0.650	4.94	0.003	375.00	576.92	22829	32737	825	508268

* ϕ_1, f 值相应由 $\phi_1^0=41, f^0=1550$ 计算得到的。

③ $^{152,154}\text{Eu}^{3+}$ -NaAc-NaClO₄ 体系 ($\mu=2.0$) 由实验得到的结果列于表 4。用多次近似法求得经过三次校正后的 β_1 值, 再由此计算得到相应的 β 值: $\beta_1=160\pm 8$; $\beta_2=4800\pm 720$; $\beta_3=(4.5\pm 1.4)\times 10^4$ ($\mu=2.0, t=22^\circ\text{C}$)。

表 4 在 NaAc-NaClO₄ 溶液中 Zerolit-225 Na 型阳离子交换树脂对 $^{152,154}\text{Eu}^{3+}$ 的吸附

$$\text{pH}=4.75; \mu=2.0; \frac{V}{m}=0.06; t=22^\circ\text{C}.$$

编号	[Ac ⁻], M	ϕ	$\phi^0/\phi-1$	ϕ_1^*	$f^*\times 10^4$	$\Delta f/[\text{A}]$	$\Delta\phi_1/[\text{A}]\times 10^3$	$g_1\times 10^5$	$g_2\times 10^5$	$g_3\times 10^5$
0	0.0000	0.240	—	—	—	—	—	—	—	—
1	0.0200	0.064	2.750	137.5	1.675	152.2	1.739	2.29	5.90	6.98
2	0.0400	0.034	6.058	151.4	1.845	135.7	1.575	2.45	6.39	7.59
3	0.0600	0.022	9.91	165.1	2.016	131.9	1.535	2.65	6.95	8.26
4	0.0800	0.0155	14.48	181.0	2.212	129.4	1.454	3.00	7.61	9.04
5	0.100	0.0115	19.86	198.6	2.430	128.0	1.373	3.17	8.34	9.92
6	0.150	0.0064	36.05	243.3	2.988	126.9	1.278	3.89	10.24	12.18
7	0.200	0.0038	62.16	310.8	3.824	125.7	1.082	4.95	13.08	15.57

* ϕ_1, f 值相应由 $\phi_1^0=126, f^0=1.5\times 10^4$ 计算得到的。

三、讨 论

1. 在处理 NaNO₃、NaCl 和 Na₂SO₄ 体系实验数据时, 根据前人的工作介绍, 镧系元素和上述配位体一般只生成一种络合物。因此, 以 $\log(\phi^0/\phi-1)$ 对 $\log[\text{A}]$ 作图应当得

到一条直线。但是从我们的实验结果得到的不是一条光滑的直线。如图 5 所示，当溶液中配位体浓度较大时，曲线向上弯曲，而且直线部分的斜率亦大于 1。可见在溶液中不只生成一种络合物；而有二级络合物存在。因此必须用下述方法进行数据处理。

$$\phi = \frac{C_{MR}}{[M] + [MA_1] + [MA_2]}; \quad \phi^0 = \frac{C_{MR}}{[M]}$$

$$\phi^0/\phi = 1 + \frac{[MA]}{[M]} + \frac{[MA_2]}{[M]}$$

$$= 1 + \beta_1[A] + \beta_2[A]^2,$$

$$\therefore \quad \phi^0/\phi - 1/[A] = \beta_1 + \beta_2[A]$$

以此进行数据处理获得了满意的结果。亦证明了溶液中存在有 MA、MA₂ 络合物。

2. 在 NaAc-NaClO₄ (μ=1.0) 体系中由我们所得的实验结果，与前人在相似实验方法和实验条件下，对其它镧系元素所获得的实验结果进行了比较。列表如下：

表 5 本文作者与前人所得结果的比较

元 素	原子序数	实验方法	离子强度	温度, °C	β ₁	β ₂	β ₃	文 献
Ce(III)	58	离子交换	1.0	20	48 ± 2	450 ± 80	1700 ± 500	[7]
Eu(III)	63	离子交换	1.0	16—18	60 ± 3	918 ± 140	7000 ± 2100	本文
Gd(III)	64	离子交换	1.0	20	66 ± 3	1350 ± 250	9000 ± 3000	[8]

由表 4 可见，在离子强度 μ=1.0 时，所获得的实验结果与前人工作基本上一致。但在 μ=0.50 时，我们借用了在 μ=0.2 时 HAc 的解离常数数值 pK_a=4.64 (25°C) 来计算平衡溶液中配位体的浓度，因此给实验结果可能带来一定的误差。

金碧丽、谢国梅、柴德安、石本安曾参加部分工作。

参 考 文 献

- [1] J. Schubert, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **5**, 413 (1954).
- [2] S. Fronæus, *Acta Chem. Scand.*, **5**, 859 (1951).
- [3] G. R. Choppin et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 3283 (1970).
- [4] В. П. Васильев и др., *Жур. Неор. Хим.*, **22**, 1160 (1977).
- [5] 章开诚, *化学通报*, **4**, 25 (1962).
- [6] В. И. Парамонова и др., *радиохимия*, **5**, 63 (1963).
- [7] S. Fronæus, *Svensk. Kem. Tidskr.*, **65**, 19 (1953).
- [8] A. Sonesson, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 1437 (1959).

(编辑部收到日期: 1979年10月1日)

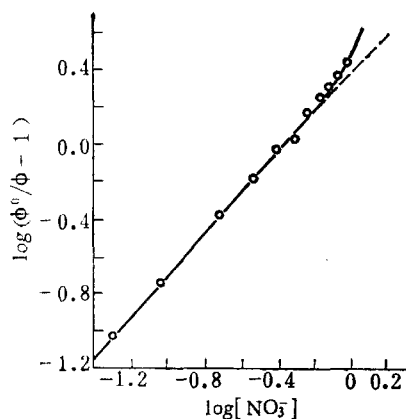


图 5 log[NO₃⁻] 和 log(φ⁰/φ - 1) 关系