

# 排代法的离子交换动力学 及平衡研究

## 在螯合剂存在下 Eu(III) 在树脂相和 水溶液中的自由扩散系数

陶祖貽 赵爱民 邵品西\* 修文功

(兰州大学现代物理系)

用放射性示踪原子  $^{152},^{154}\text{Eu}$  和三颈瓶反应器法, 测定了 Eu(III) 在与含有螯合剂 DTPA 或 NTA 的水溶液达到离子交换平衡的树脂相内的自扩散系数, 研究了铵离子浓度、pH 和温度的影响, 求出了在树脂相内自扩散的活化能。用示踪原子  $^{152},^{154}\text{Eu}$  和开管毛细管法, 测定了在含有螯合剂 DTPA 或 NTA 的水溶液中的自扩散系数, 研究了铵离子浓度和温度的影响, 求出了在水溶液中自扩散的活化能。实验证明, 在相同的温度和浓度等条件下, NTA 存在时 Eu(III) 在树脂相内的自扩散系数比 DTPA 存在时大, 而水溶液中的自扩散系数则在实验误差范围内是一致的。DTPA 存在时的树脂相内自扩散的活化能比 NTA 存在时大, 而水溶液中自扩散的活化能是一致的。本文在扩散速度方面, 为利用螯合剂的排代法分离稀土元素和超铀元素提供了理论依据。

在利用螯合剂 DTPA 或 NTA 的离子交换排代法中, 被分离元素在树脂相中和水溶液中的扩散系数, 对于相邻两个元素的边界形状关系极大<sup>[1]</sup>。Boyd<sup>[2]</sup>等人测定的是没有螯合剂时, 在铜型或钇型树脂上, 即树脂上稀土元素负载率为 100% 时的自扩散系数。Matorina<sup>[3,4]</sup>等人测定的是在有螯合剂存在下, 微量元素 Eu(III) 在树脂上稀土元素负载率几乎为零时的自扩散系数。他们的实验结果都不适用于排代法。因此, 本文用示踪原子  $^{152},^{154}\text{Eu}$  和三颈瓶反应器法<sup>[5,6]</sup>测定了 Eu(III) 在树脂上有一定负载率时, Eu(III) 在树脂相内的自扩散系数。鉴于 Eu(III) 在含有螯合剂 DTPA 或 NTA 的水溶液中的自扩散系数未见报道, 因此本文用示踪原子  $^{152},^{154}\text{Eu}$  和开管毛细管法<sup>[7]</sup>测定了与排代法相应条件下的 Eu(III) 在水溶液中的自扩散系数。

## 实 验 部 分

### 1. 仪 器 装 置

(1) 三颈瓶反应器 与裘家奎<sup>[6]</sup>等人的装置相同, 搅拌器转速控制在每分钟 800 至

\* 现在南开大学化学系工作。

900 转。

(2) 测定水溶液中自扩散系数的装置 与 Wang 的装置相同。搅拌器转速控制在每分钟 80 至 120 转。每次实验同时用八支平底毛细管, 一端封死, 开口处磨光。四支的内径为 0.122 厘米, 另四支为 0.093 厘米, 长度均为 2.00 厘米。经严格挑选, 内径均匀。

其余与前文<sup>[9]</sup>相同。

## 2. 材 料

同文[9]。但所用树脂较大, 与  $C_{DTPA}=0.050 M$ ,  $C_{Eu}=12.6 mM$ ,  $C_{NH_4^+}=0.135 M$ ,  $pH=2.11$ ;  $C_{NTA}=0.050 M$ ,  $C_{Eu}=12.6 mM$ ,  $C_{NH_4^+}=0.156 M$ ,  $pH=2.45$ ;  $0.14 M Y(NO_3)_3$  等三种溶液达到交换平衡后的 100 颗树脂的平均直径分别测得为 0.065, 0.067, 0.066, 标准误差均为  $\pm 0.012$  厘米。故本文所用树脂颗粒半径  $r_0$  为 0.033 厘米。

## 3. 实验步骤及计算方法

(1) Eu(III)在树脂相内的自扩散系数 实验步骤同文[9], 按式

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

求出  $B$ , 然后由  $B = \pi^2 \bar{D} / r_0^2$  求出  $\bar{D}$ 。

(2) Eu(III)在水溶液中的自扩散系数 放射性溶液在注入毛细管前, 在所要求温度下恒温。将装有放射性溶液的毛细管垂直插入已恒温的化学组成相同但没有示踪原子的近一升水溶液之中。经过足够的扩散时间后, 取出毛细管, 除去外表附着的溶液, 测量其中保留的放射性强度  $A$ 。测毕后, 重复以上步骤, 但毛细管插后立即取出, 测得放射性强度  $A^0$ 。按式<sup>[10]</sup>

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4 l^2}\right] \quad (2)$$

求出自扩散系数  $D$ , 式中示踪原子在毛细管中的平均浓度和起始浓度之比  $\bar{C}/C_0$  等于  $A/A_0$ ,  $t$  是扩散时间,  $l$  是毛细管长度。

## 结 果 和 讨 论

为了判别整合剂对 Eu(III)在树脂相内自扩散的影响, 在  $35.7 \pm 0.1^\circ C$  及没有整合剂时, 测定了 Eu(III)在钇-铈、铈-铈混合型树脂内的自扩散系数。结果列于表 1 的 1、2、3 列, 所得的  $F-t$  曲线和  $Bt-t$  直线示于图 1。从图可以看出, 在相当大的  $F$  范围内,  $B$  值保持恒定, 因此可以用式(1) 求出  $\bar{D}$ 。以后各实验的  $\bar{D}$  值, 同样也是根据  $B$  值保持恒定而按式(1)求出的。由表 1 可见, 当溶液中铵离子浓度增加时, 树脂相中一价铵的含量增加, 三价稀土的含量减少, Eu(III)的自扩散系数增大。这与 Boyd 等人<sup>[2]</sup>的结论是一致的。

研究了用 NTA 为整合剂时, 溶液相中  $C_{NH_4^+}$  和 pH 的影响; 用 DTPA 为整合剂时, pH 的影响。在不同的水溶液中, 树脂上 Eu(III)负载率也随之发生变化。结果列于表 1 的

表 1 Eu(III)在树脂相内的自扩散系数( $t=35.7 \pm 0.1^\circ\text{C}$ )

实验编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$C_V, M$	0.134	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{Eu}, M$	0.0129	0.0129	0.0044	0.0126	0.0129	0.0129	0.0129	0.0129	0.0126	0.0129
$C_{NH_4^+}, M$	—	0.580	0.790	0.156	0.248	0.410	0.154	0.154	0.135	0.154
pH	1.69	2.33	2.38	2.45	2.45	2.45	3.00	3.53	2.11	2.33
$C_{DTPA}, M$	—	—	—	—	—	—	—	—	0.050	0.050
$C_{NTA}, M$	—	—	—	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	—	—
树脂上铂的负载率 $\phi, \%$	10	62	34	32	2.1	10	10	1.4	11	3.1
$B \times 10^3, \text{秒}^{-1}$	0.726	2.10	2.47	1.98	2.19	2.10	2.06	2.22	0.908	1.54
	$\pm 0.020$	$\pm 0.17$	$\pm 0.23$	$\pm 0.12$	$\pm 0.20$	$\pm 0.19$	$\pm 0.13$	$\pm 0.15$	$\pm 0.070$	$\pm 0.09$
$D \times 10^7, \text{厘米}^2/\text{秒}$	0.79	2.3	2.7	2.2	2.4	2.3	2.3	2.4	1.0	1.7

表 2 温度对Eu(III)在树脂相内自扩散系数的影响

温度, $^\circ\text{C}$	实验编号	DTPA				NTA				
		$B \times 10^3, \text{秒}^{-1}$	$D \times 10^7, \text{厘米}^2/\text{秒}$	溶液相组成 $C_{DTPA}, M$ / $C_{Eu}, M$	pH	实验编号	$B \times 10^3, \text{秒}^{-1}$	$D \times 10^7, \text{厘米}^2/\text{秒}$	溶液相组成 $C_{NTA}, M$ / $C_{Eu}, M$ / $C_{NH_4^+}, M$	pH
$25.5 \pm 0.3$	11	$0.703 \pm 0.062$	0.78	0.050 / 0.0129	2.15	14	$1.44 \pm 0.12$	1.6	0.050 / 0.0126	2.45
$35.7 \pm 0.1$	9	$0.908 \pm 0.070$	1.0	0.050 / 0.0126	2.11	4	$1.98 \pm 0.12$	2.2	0.050 / 0.0126	2.45
$55.5 \pm 0.1$	12	$1.58 \pm 0.17$	1.7	0.050 / 0.0126	2.15	15	$2.68 \pm 0.18$	3.0	0.050 / 0.0126	2.45
$70.0 \pm 0.1$	13	$2.33 \pm 0.20$	2.6	0.050 / 0.0126	2.15	16	$2.32 \pm 0.08$	3.7	0.050 / 0.0126	2.45

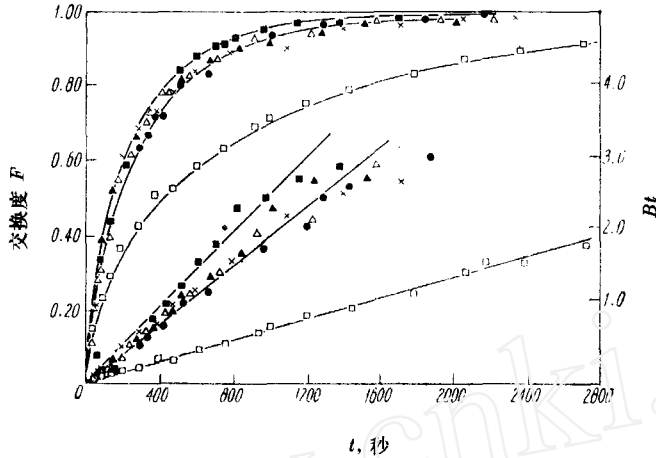


图1 树脂组成不同时  $F-t$  曲线和  $Bt-t$  直线

□—实验1; △—实验2; ▣—实验3; ●—实验4; ×—实验5; ▲—实验6.

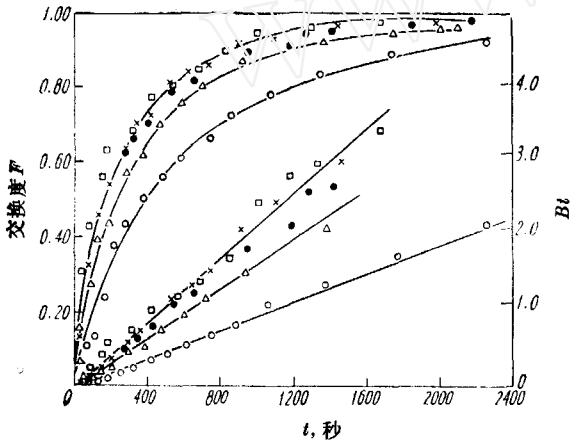


图2 水相 pH 不同时  $F-t$  曲线和  $Bt-t$  直线

●—实验4; ×—实验7; □—实验8;  
○—实验9; △—实验10.

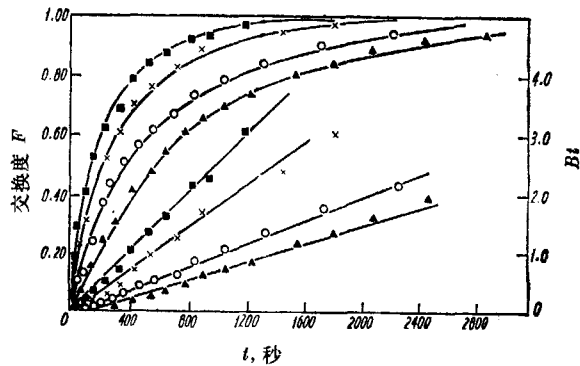


图3 DTPA 存在下不同温度时的  $F-t$  曲线和  $Bt-t$  直线

○—实验9; ▲—实验11; ×—实验12;  
■—实验13.

4~10 列以及图 1 和图 2。由实验 4 至 8 可见，尽管改变  $C_{NH_3}$  或 pH，使  $\varphi$  发生很大变化，但  $\bar{D}$  却没有明显的改变。而由实验 9 和 10 可见，当用 DTPA 为螯合剂时，pH 仅仅从 2.11 增至 2.33， $\varphi$  从 11% 降到 3%， $\bar{D}$  就发生明显的变化。

此外，研究了在  $25^\circ$  至  $70^\circ$  范围内，当有 DTPA 或 NTA 存在时，温度对  $Eu(III)$  在树脂相内自扩散系数的影响，结果列于表 2 以及图 3 和 4。

从以上结果可以看出，当有 DTPA 或 NTA 存在时， $Eu(III)$  在树脂相内的自扩散系数，都要比负载率相等而没有螯合剂时低。这与 Маторнина<sup>[3,4]</sup> 等人的实验结果是一致的，但这两种螯合剂使  $\bar{D}$  值降低的程度各不相同，DTPA 时降得更多。

按照不同温度下的  $\bar{D}$ ，由图 5 分别求得 NTA 存在时的活化能为  $3.8 \pm 0.5$  千卡/克分子，DTPA 时为  $5.4 \pm 0.5$  千卡/克分子。由 Eyring 绝对反应速度理论的扩散公式<sup>[11]</sup>

$$\bar{D} = e\lambda^2 \frac{kT'}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-E/RT} \quad (3)$$

表 3 温度对含有螯合剂的水溶液中Eu(III)自扩散系数的影响

螯合剂		DTPA	NTA
温度 自扩散系数* D × 10 <sup>6</sup> , 厘米 <sup>2</sup> /秒 t, °C	水溶液组成	C <sub>DTPA</sub> 0.029 M; C <sub>Eu</sub> 8.27 mM; pH 2.18; C <sub>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub> 0.330 M	C <sub>NTA</sub> 0.030 M, C <sub>Eu</sub> 8.27 mM; pH 2.48; C <sub>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub> 0.507 M
	20.0 ± 0.1	4.42 ± 0.32	4.50 ± 0.35**
	35.0 ± 0.1	5.87 ± 0.27	6.19 ± 0.32
	45.0 ± 0.1	7.73 ± 0.37	8.90 ± 0.27
	55.5 ± 0.1	9.6 ± 0.7	9.6 ± 0.7
	70.0 ± 0.1	11.7 ± 0.7	12.1 ± 0.9

\* 均为 5 至 8 次测定的平均值。 \*\* 测定该值时 C<sub>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub> 为 0.127 M。

表 4 镍离子浓度对含有DTPA的水溶液中Eu(III)自扩散系数的影响

t 20.0 ± 0.1 °C; C<sub>DTPA</sub> 0.029 M

C <sub>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub> , M	C <sub>Eu</sub> , mM	pH	D × 10 <sup>6</sup> , 厘米 <sup>2</sup> /秒
0.127	8.27	2.13	4.92 ± 0.26
0.330	8.27	2.18	4.42 ± 0.32
0.500	8.07	2.20	4.78 ± 0.28

求得  $\lambda(e^{\Delta S^\ddagger/R})^{1/2}$  在 NTA 时为 0.2 Å, DTPA 时为 0.6 Å。根据以上 NTA 和 DTPA 为螯合剂时实验结果的对比, 我们认为这种差别可能与不同螯合剂吸入树脂相的程度不同<sup>[3,4]</sup>, 以及其螯合物稳定常数相差很大有关。

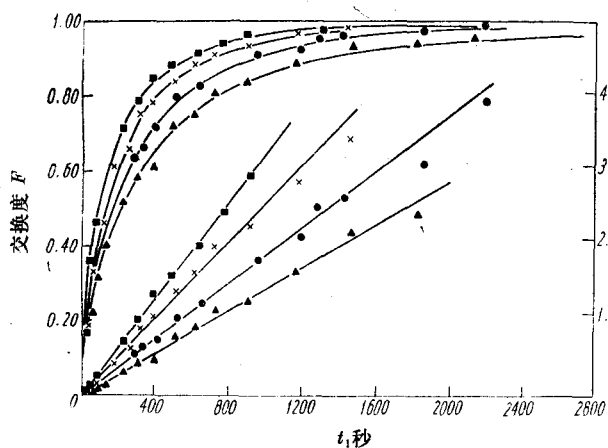


图 4 NTA 存在下不同温度时的 F-t 曲线和 Bi-t 直线

●—实验 4; ▲—实验 14; ×—实验 15; ■—实验 16。

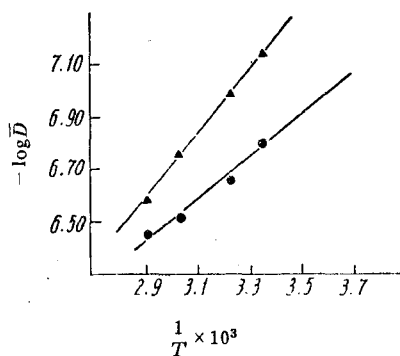


图 5  $-\log \bar{D} \sim \frac{1}{T}$  关系

▲—NTA 存在时; ●—DTPA 存在时。

测定了在有螯合剂存在下, 温度对 Eu(III)在水溶液中的自扩散系数的影响, 结果列于表 3。由表可见, 在所列温度范围内, 在含有 NTA 或 DTPA 的水溶液中, Eu(III)的自

扩散系数在实验误差范围内是一致的。因而 Eu(III) 在两种螯合剂的水溶液中自扩散的活化能也是一致的, 等于  $4.1 \pm 0.5$  千卡/克分子。

此外, 还研究了铵离子浓度对含有 DTPA 的水溶液中, Eu(III) 的自扩散系数的影响。结果示于表 4。由表可见, 在所列  $C_{NH_4^+}$  的范围内, 可以认为 Eu(III) 的自扩散系数是不变的。

## 结 论

(1) 在利用螯合剂的排代法分离稀土元素时, 就树脂相内扩散速度而论, 用 NTA 为螯合剂优于用 DTPA。

(2) 就温度对稀土元素在树脂相内的扩散速度的影响来说, 在用 DTPA 为螯合剂时比用 NTA 时大一些。

(3) 就水溶液中稀土元素的扩散速度而言, DTPA 和 NTA 没有优劣之分。

(4) 水溶液中增加铵离子浓度, 不会显著地改变稀土元素在水溶液中的扩散速度。

## 参 考 文 献

- [1] F. Helfferich, Ion Exchange, McGraw-Hill, New York, 1962, p. 463.
- [2] G. E. Boyd, B. A. Soldano, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6107; 6091 (1953).
- [3] Н. Н. Маторина и др., *Докл. АН СССР*, **152**, 915 (1963).
- [4] Н. Н. Маторина и др., *ЖФХ*, **41**, 373; 1802; 2066; 2345 (1967).
- [5] G. E. Boyd, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2836 (1947).
- [6] 裘家奎等, *化学学报*, **31**, 589 (1965).
- [7] J. S. Anderson, K. Saddington, *J. Chem. Soc.*, S 381 (1949).
- [8] J. H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 510 (1951).
- [9] 陶祖贻等, *核化学与放射化学*, **2** (3), 144 (1980).
- [10] W. Jost, Diffusion in Solids, Liquids, Gases, Physical Chemistry, A Series of Monographs, Edited by Eric Hutchinson, Stanford University, California, 1952, p. 37.
- [11] S. Glasstone et al., The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York, 1941, p. 524.

---

(上接第 670 页)

## 参 考 文 献

- [1] 中国科学院原子能研究所编, 重水反应堆, 内部资料, 1959.
- [2] P. Cohen, Water Coolant Technology of Power Reactors, N. Y., 1959.
- [3] H. K. Rae & G. M. Allison, Proc. of the 3rd International Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 9, Geneva, 1965, p. 318.
- [4] M. D. Ferrier, AECL-507 (1958).
- [5] J. Chenouard & G. Dirian, Proc. of the 2nd International Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 7, p. 404, Geneva, 1958.
- [6] J. Chenouard, G. Dirian & E. Roth, Proc. of the 1st International Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 9, p. 384, Geneva, 1956.
- [7] L. Hammar & R. Rose, Proc. of the 3rd International conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 9, p. 408, Geneva, 1956.
- [8] L. Hammar & R. Rose, Proc. of the 3rd International Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 9, p. 108, Geneva, 1965.