

阳离子交换法研究锆-硝酸根络合物

平佩贞

(中国原子能科学研究院, 北京)

应用阳离子交换法研究了锆-硝酸根络合物。当 $[H^+] = 3 \text{ mol/l}$, 离子强度($\mu = 3$)不变时, 测定不同 $[NO_3^-]$ 下锆在溶液与树脂相间的分配比, 并引用 Franaeus 方法计算锆的一级硝酸根络合物的稳定常数 $\beta_1 = 0.76$ 。这时锆主要以 Zr^{4+} 和 $Zr(NO_3)^{3+}$ 形式存在于溶液中。

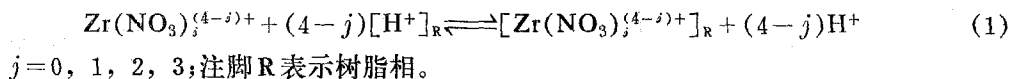
关键词 离子交换, 络合物的稳定常数, 锆。

一、前言

关于锆在水溶液中的化学状态, 已有许多人研究过。B. A. J. Listes 等^[1]较早地研究了锆在 HNO_3 , HCl , $HClO_4$ 和 H_2SO_4 溶液中的状态。他们的实验结果表明: 低酸时, 锆有多核水解产物, 而在较高浓度硝酸溶液中, 锆有 $[Zr(NO_3)_2(H_2O)]^{2+}$, $[Zr(OH)_2(NO_3)(H_2O)_3]^+$, $[Zr(OH)_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ 和 $[Zr(OH)_2(NO_3)_4]^{2-}$ 等形式。文献[2]指出, 通常在后处理料液中, 锆的浓度为 10^{-3} mol/l 左右, 硝酸浓度为 3 mol/l 左右, 锆主要以高硝酸根络合物状态存在; 当燃料元件脱壳溶解后, $[NO_3^-]$ 为 $4-6 \text{ mol/l}$ 时, 大部份锆可能以 $Zr(NO_3)_4$ 形式存在。J. Y. Holder^[3]指出: 在 NO_3^- 浓度约为 5.5 mol/l 时, 在 $[Zr(NO_3)_6]^{2-}$ 与 $[Zr(OH)(NO_3)_3]$ 间很快达到平衡, 大部份锆以 $[Zr(NO_3)_4]$ 存在于溶液中。T. A. Белявская 等^[4]采用离子交换法研究了在 $0.3-2.0 \text{ mol/l}$ 硝酸中锆的状态, 证明主要以阳性和中性络合离子的形式存在。Б. И. Набиванев^[5]提出: 当 $[HNO_3] \geq 4 \text{ mol/l}$ 时, 锆的阳性和阴性络合离子的含量大致相同。文献[6, 7]指出, 在溶液中 $[H^+] = 3 \text{ mol/l}$, 锆浓度为示踪量时, 锆不发生水解和聚合, 这时锆以 Zr^{4+} 状态存在。

本文用离子交换法研究锆-硝酸根的络合物, 以证明硝酸溶液中 ^{95}Zr 的状态。在 $[H^+] = 3 \text{ mol/l}$ 的含 ^{95}Zr 溶液中加入 NO_3^- 作络合剂, 引[用 Franaeus^[9,10]和 Grenth^[11]的方法, 推导计算 $H^+-NO_3^- - Zr^{4+}$ 体系中的锆的一级硝酸根络合物的稳定常数及锆的主要化学状态。

$[H^+] = 3 \text{ mol/l}$ 的 $Zr^{4+}-NO_3^-$ 溶液与氢型阳离子交换树脂发生的交换反应可用下式表示:



根据质量作用定律可得:

$$\frac{[Zr(NO_3)_j^{(4-j)+}]_R}{[Zr(NO_3)_j^{(4-j)+}]} = K_j \frac{[H^+]_R^{4-j}}{[H^+]^{4-j}} = I_j \quad (2)$$

在我们的实验中, 离子强度为常数, 故 K_j 为常数。

令锆在树脂及溶液间的分配比为 ϕ , 则:

$$\phi = \frac{c_{MR}(\text{锆在树脂上的总浓度})}{c_M(\text{锆与树脂平衡时的总浓度})} \quad (3)$$

$$c_{MR} = \frac{V}{m}(c' - c\delta)$$

V ——溶液体积(ml); m ——树脂重量(g); c' —— ^{95}Zr 原始放射性活度; c ——平衡后溶液中 ^{95}Zr 的放射性活度; δ ——树脂的溶胀系数。

由式(2)得出:

$$[\text{Zr}(\text{NO}_3)^{(4-j)+}]_R = 1_j [\text{Zr}(\text{NO}_3)^{(4-j)+}] \quad (4)$$

令 $\beta_0, \beta_1, \beta_2$ 和 β_3 为 $\text{Zr}^{4+}-\text{NO}_3^-$ 诸络合物的积累稳定常数, 则有:

$$\beta_j = \frac{[\text{Zr}(\text{NO}_3)^{(4-j)+}]}{[\text{Zr}^{4+}][\text{NO}_3^-]^j} \quad (5)$$

从而有:

$$[\text{Zr}(\text{NO}_3)^{(4-j)+}] = \beta_j [\text{Zr}^{4+}][\text{NO}_3^-]^j \quad (6)$$

将(4), (5)和(6)式代入(3)式中, 令

$$l'_1 = l_1 \beta_1 / l_0, \quad l'_2 = l_2 \beta_2 / l_0, \quad l'_3 = l_3 \beta_3 / l_0$$

代入(3)式, 则得

$$\phi = \frac{1 + l'_1[\text{NO}_3^-] + l'_2[\text{NO}_3^-]^2 + l'_3[\text{NO}_3^-]^3}{1 + \beta_1[\text{NO}_3^-] + \beta_2[\text{NO}_3^-]^2 + \beta_3[\text{NO}_3^-]^3} \cdot l_0 \quad (7)$$

或

$$\phi' = (1 + l'_1[\text{NO}_3^-] + l'_2[\text{NO}_3^-]^2 + l'_3[\text{NO}_3^-]^3) l_0 / X$$

为了从 ϕ 和 $[\text{NO}_3^-]$ 求得相应的稳定常数, 再引入两个函数 ϕ_1 和 f , 分别为

$$\phi_1 = \left(\frac{l_0}{\phi} - 1 \right) \frac{1}{[\text{NO}_3^-]} \quad (8)$$

$$f = \left\{ \frac{l_0}{\phi} [(\beta_1 - l'_1)[\text{NO}_3^-] - 1] + 1 \right\} \frac{1}{[\text{NO}_3^-]^2} \quad (9)$$

将(7)式代入(8)和(9)式, 得到下列的极限值:

$$\lim_{[\text{NO}_3^-] \rightarrow \infty} \phi_1 = \phi_1^0 = \beta_1 - l'_1 \quad (10)$$

$$\lim_{[\text{NO}_3^-] \rightarrow 0} f = f^0 = \beta_1(\beta_1 - l'_1) - (\beta_2 - l'_2) \quad (11)$$

, (8)和(9)式合併, 得

$$f = \beta_1 \phi_1 - X_2 + (\phi_1[\text{NO}_3^-] + 1)(l'_2 + l'_3[\text{NO}_3^-]) \quad (12)$$

同样, (8), (10), (11)和(12)合併, 得

$$\frac{\Delta f}{[\text{NO}_3^-]} = \beta_1 \frac{\Delta \phi_1}{[\text{NO}_3^-]} + \phi_1(l'_2 + l'_3[\text{NO}_3^-]) + l'_3 - X_3 \quad (13)$$

这里, $\Delta f = f - f^0$, $\Delta \phi_1 = \phi_1 - \phi_1^0$

当 $[\text{NO}_3^-]$ 小时, (13)式可近似地表示为

$$\frac{\Delta f}{[\text{NO}_3^-]} = \beta_1 \frac{\Delta \phi_1}{[\text{NO}_3^-]} + (\beta_1 - l'_1)l'_2 + l'_3 - \beta_3 \quad (14)$$

以 $\Delta f/[\text{NO}_3^-] - \Delta \phi_1/[\text{NO}_3^-]$ 作图可得一直线, 其斜率为 β_1 。

二、实验部分

1. 试剂与仪器

(1) 指示剂 ^{95}Zr 的制备: 见文献[8]。

(2) 001×7 阳离子交换树脂: 天津南开大学化工厂产品, 将此树脂转为 H 型, 并在低于 60°C 下烘干, 筛选, 其粒子大小在 40 目到 60 目之间。然后放置于带磨口塞的广口瓶中待用。

(3) 实验所用试剂: 均为分析纯。

(4) GP-1 单道 γ 谱仪。上海仪器厂产品。

(5) 康氏振荡器。北京通县医疗机械厂产品。

2. 实验方法

称取 200 mg 001×7 阳离子交换树脂, 放在带磨口塞的萃取管内, 加一定体积的水、硝酸和高氯酸(调至所要求的酸度), 最后加指示剂 $^{95}\text{Zr}-\text{HNO}_3$ 溶液, 使得溶液总体积为 3.0 ml(保持其溶液的离子强度 $\mu=3$)。将萃取管放在康氏振荡器上(温度为 25°C), 振荡 5 h, 达到平衡后离心。取 1.0 ml 水溶液在单道 γ 谱仪上测量。

三、结果与讨论

1. 测定树脂的溶胀系数 δ

取若干份 250 mg 001×7 阳离子交换树脂(已转为 H 型), 其树脂颗粒为 ≤ 30 目和 40—60 目两种, 分别放入萃取管内, 加入一定体积的已知浓度 HNO_3 , 在振荡器上分别振 0.5, 1.0 和 2.0 h, 然后用标准的 Na_2CO_3 来标定, 求出硝酸浓度, 从中计算出树脂的溶胀系数 δ 。

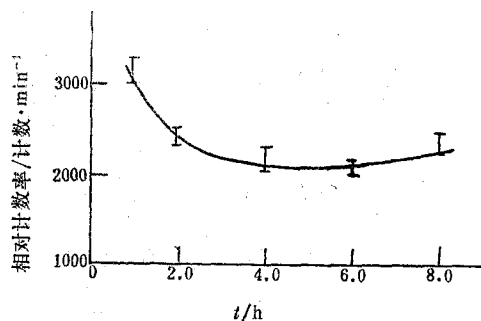


图 1 振荡时间 t 与放射性的关系

平衡时间为 5.0 h。

经过四次平行实验, 其结果 $\delta=0.980 \pm 0.002$ 。两种颗粒大小不同的树脂, 测得的 δ 均为 0.98。这与文献[6]是相符的。

2. 平衡时间的测定

称取 200 mg 001×7 阳离子交换树脂于萃取管中, 加适量指示剂 ^{95}Zr , 用水调至溶液为 3 mol/l HNO_3 , 体积为 2.0 ml。振荡温度为 $25 \pm 1^\circ\text{C}$, 振荡时间为 1.0, 2.0, 4.0, 6.0 和 8.0 h, 结果示于图 1。从实验中得出

3. [NO₃⁻]的影响

称取树脂 200 mg, 调溶液的[H⁺]=3 mol/l, 离子强度(μ=3)一定, 加入适量指示剂 ⁹⁵Zr, 用高氯酸和水调节溶液, 使溶液中含有不同的[NO₃⁻], 溶液的总体积为 3.0 ml, 在康氏振荡器上振荡 5.0 h, 然后离心, 取 1.0 ml 水相去测量 γ 放射性。已知 δ=0.98, 求其在两相的分配。结果列于表 1 和示于图 2、图 3、图 4 和图 5。

表 1 ⁹⁵Zr⁴⁺-NO₃⁻在树脂及溶液中的分配

[NO ₃ ⁻] /mol·l ⁻¹	m/g	C/计数 ·min ⁻¹	C _{MR} *1/× 10 ³ 计数 ·min ⁻¹	φ**2	φ ₁ **2	Δφ ₁ **4	f	Δf**5	Δf × 10 ³ {[NO ₃ ⁻] /mol ·l ⁻¹ }	Δφ ₁ × 10 ³ {[NO ₃ ⁻] /mol·l ⁻¹ }
3.0	0.2000	2541	2.23	233	0.80	0.355	0.24	0.145	48	11.8
2.5	0.1993	7020	2.32	330	0.70	0.255	0.21	0.115	46	10.2
2.0	0.1994	5160	2.34	454	0.50	0.055	0.19	0.095	48	2.8
1.8	0.1995	4998	2.35	469	0.52	0.075	0.19	0.095	53	4.2
1.6	0.1997	4917	2.34	476	0.57	0.125	0.18	0.085	53	7.8
1.4	0.2001	4455	2.35	527	0.52	0.075	0.18	0.085	61	5.4
0.4	0.1997	3192	2.37	742	0.56	0.115				
0.2	0.2000	3055	2.37	775	0.86	0.415				
0.05	0.2007	2660	2.37	889	0.45	0.005	0.10	0.050	100	10

*1 $C_{MR} = \frac{V}{m}(C^1 - C\delta)$;

*2 $\phi = C_{MR}/C$;

*3 $\phi_1 = (l_0/\phi - 1) \times \frac{1}{[NO_3^-]}$;

*4 $\Delta\phi = \phi_1 - \phi_1^0$;

*5 $\Delta f = f - f^0$ 。

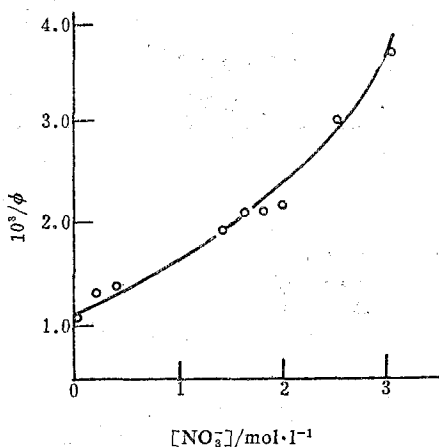


图 2 1/φ与[NO₃⁻]的关系

将曲线外推到[NO₃⁻]为 0 时, 得 φ₀ 为 909。φ₀ 即为 l₀。

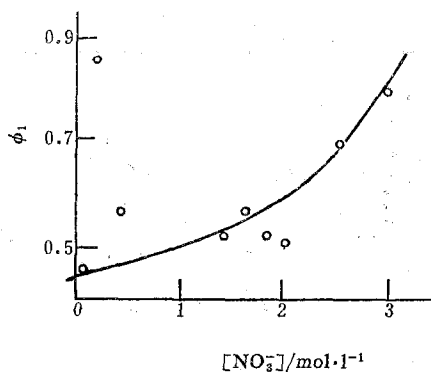


图 3 φ₁与[NO₃⁻]的关系

将曲线外推到[NO₃⁻]为 0 时, 得 φ₁⁰ 为 0.445。

由图 5 可得直线的斜率为 0.76。即在实验条件下:

$$\beta_1 = \frac{[Zr(NO_3)^{3+}]}{[Zr^{4+}][NO_3^-]} = 0.76$$

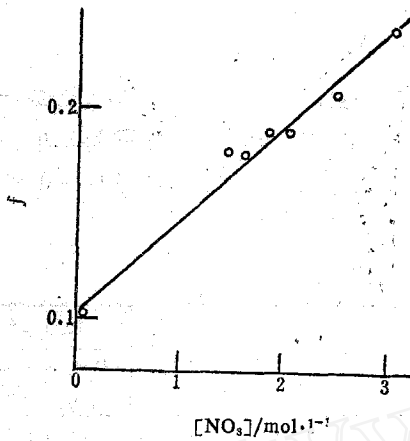


图 4 f 与 $[\text{NO}_3^-]$ 的关系
将直线外推到 $[\text{NO}_3^-]$ 为 0 时, 得 f^0 为 0.095。

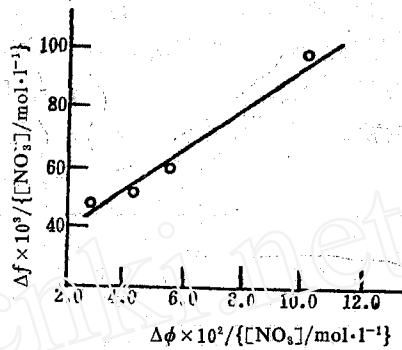


图 5 $\Delta f / [\text{NO}_3^-]$ 和 $\Delta\phi_1 / [\text{NO}_3^-]$ 的关系

$$\frac{[\text{Zr}(\text{NO}_3)^{3+}]}{[\text{Zr}^{4+}]} = 0.76[\text{NO}_3^-]$$

由上式计算的结果列于表 2 并示于图 6。

表 2 $[\text{Zr}(\text{NO}_3)^{3+}] / [\text{Zr}^{4+}]$ 与 $[\text{NO}_3^-]$ 的关系

$[\text{NO}_3^-] / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$[\text{Zr}(\text{NO}_3)^{3+}] / [\text{Zr}^{4+}]$
0.05	0.038
0.2	0.152
0.4	0.304
1.0	0.76
1.4	1.06
1.6	1.21
1.8	1.37
2.0	1.52
2.5	1.90
3.0	2.28

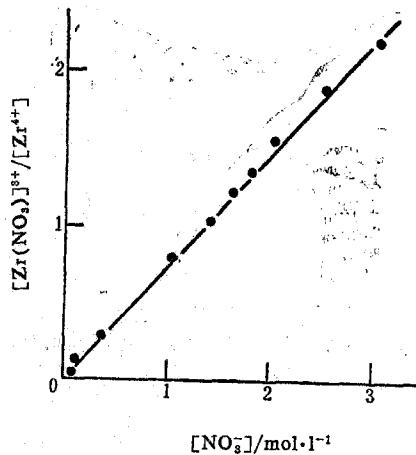


图 6 $[\text{Zr}(\text{NO}_3)^{3+}] / [\text{Zr}^{4+}]$ 与 $[\text{NO}_3^-]$ 的关系

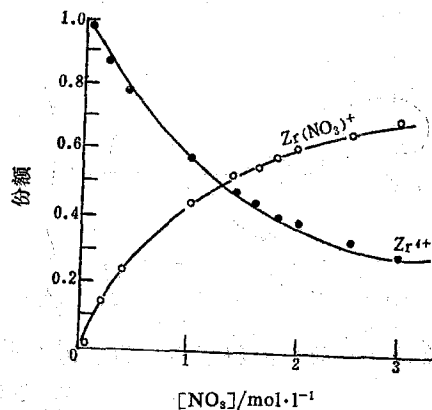


图 7 不同 $[\text{NO}_3^-]$ 下, 锆的状态分布

由表 2 的数据, 可以得出不同 $[\text{NO}_3^-]$ 下, 锆的状态分布图, 示于图 7。

四、小 结

本文使用阳离子交换法研究了锆-硝酸根络合物的组成。在所用实验条件下, ^{90}Zr 指示剂在 3 mol/l HNO_3 溶液中, 锆主要以 Zr^{4+} 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_3^{3+}$ 形式存在, 后者的络合稳定常数 $\beta_1=0.76$ 。

本工作得到王方定研究员的指导和帮助, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Listes, B. A. J. and McDonald, L. A. *J. Chem. Soc.*, **6**, 4315(1952).
- [2] 复旦大学物理二系编印, 核燃料后处理化学(上册), 1975 年, p. 114。
- [3] Holder, J. V. *Radiochimica Acta*, **25**, 171(1978).
- [4] Белявская, Т. А. и др., Вестн. Моск. Гос Ун-та. (ер.) хим. No. 4, 207(1959).
- [5] Набиванец, Б. П. *ЖХХ*, **6**, 1150(1961).
- [6] Zielen A. J. and Connick, R. E., *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 5785(1956).
- [7] Connick, R. E. and Reas, W. H. *ibid.*, **73**, 1171(1951).
- [8] 平佩贞, 王方定, 原子能科学技术, (2), 207(1984)。
- [9] Fronaus, S., *Acta Chem. Scand.*, **5**, 859(1951).
- [10] Fronaus, S., *ibid.*, **6**, 1200(1952).
- [11] Ingmar Grenthe and Berti Norén, *Acta Chem Scand.*, **14**, 2216(1960).

(编辑部收到日期: 1986 年 7 月 15 日)

STUDY OF ZIRCONIUM NITRATE COMPLEX BY CATION EXCHANGE

PING PEIZHEN

(Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing)

ABSTRACT

Zirconium nitrate complex is investigated by cation exchange. With $[\text{H}^+]=3$ mol/l, $\mu=3$ and varied $[\text{NO}_3^-]$, the distribution ratios of Zr in solution to Zr in resin phase are determined, and the stability constant of primary nitrate complex of zirconium is calculated by Fronaus' method, $\beta_1=0.76$. The zirconium exists mainly in the form of Zr^{4+} and $\text{Zr}(\text{NO}_3)_3^{3+}$ in the solution.

Key words Ion exchange, Stability constant of complex, Zirconium.