

Е. Д. КИСЕЛЕВА, А. А. ОБЛОВА, А. Ф. КУЗИНА,
академик В. И. СПИЦЫН

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА СОРБЦИИ ПЕРТЕХНАТ-ИОНА АНИОНИТАМИ

До настоящего времени нет полной ясности в исследовании избирательности иона TcO_4^- к ионитам различного химического строения (¹⁻⁶). Известно, что наибольшую селективность пертехнат-ион проявляет к высокоосновному аниониту типа АВ-17. Высказывается мнение, что высокая сорбция иона TcO_4^- определяется его небольшой гидратацией (¹). Однако

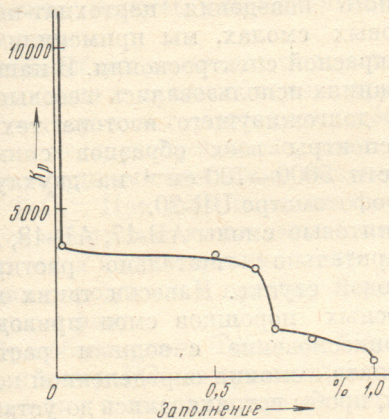


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения иона TcO_4^- от заполнения на анионите АВ-17

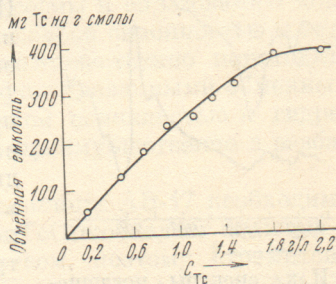


Рис. 2. Изотерма сорбции пертехнат-иона ионитом АВ-17

количество таких работ крайне ограничено, а для низкоосновных смол данные вообще отсутствуют. Отсутствуют работы и по изучению механизма сорбции технеция на смолах методом инфракрасной спектроскопии.

Для изучения равновесия обмена ионов технеция на нитрат-ионы была исследована адсорбция иона TcO_4^- на высокоосновном ионите АВ-17 — сополимере стирола с дивинилбензолом (8%) с четвертичноаммониевой обменной группой — $N^+(CH_3)_3$ в NO_3^- -форме. Анионит обладал емкостью 3,75 мг-экв/г и набуханием 60%. В каждой серии опытов навеску ионита (20 мг) помещали в пробирки с 5 мл водного раствора пертехната аммония различной концентрации. При периодическом встряхивании пробы выдерживались до полного равновесия. Затем рассчитывались коэффициенты распределения и равновесия в зависимости от заполнения анионита пертехнат-ионом:

Заполнение, %	30	40	60	67	72	93
Коэффициент равновесия	5,7	12,4	18,9	11,0	15,8	19,6

Коэффициенты равновесия рассчитывались по формуле:

$$K = q_{TcO_4^-} \cdot C_{NO_3^-} / q_{NO_3^-} \cdot C_{TcO_4^-},$$

где $q_{TcO_4^-}$ и $q_{NO_3^-}$ — концентрации сорбированных ионов в фазе смолы, мг-экв/г смолы; $C_{TcO_4^-}$ и $C_{NO_3^-}$ — концентрации ионов во внешнем растворе, мг-экв/мл.

Из полученных данных следует, что ион TcO_4^- обладает высокой селективностью к высокоосновному иониту АВ-17 в широком диапазоне заполнения. Коэффициенты распределения при изменении заполнения от 0,03 до 99% колеблются от $\sim 13\,000$ до ~ 400 (рис. 1), коэффициенты равновесия от ~ 6 до ~ 20 при заполнении от 30 до 98%. Найдено, что уже при $1,5 \cdot 10^{-3}$ М концентрации ионов TcO_4^- в исходном растворе анионит полностью заполняется пертехнат-ионом. Изотерма сорбции технеция смолой (рис. 2) при его малых концентрациях прямолинейна, с увеличением концентрации пертехнат-иона в исходном растворе имеет выпуклый характер, что свидетельствует об избирательности смолы АВ-17 по отношению к пертехнат-иону.

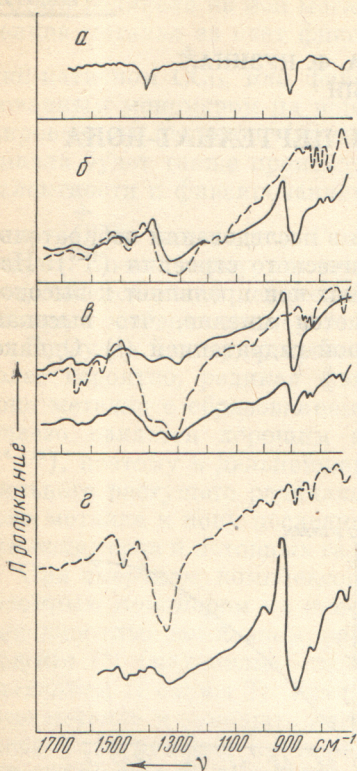


Рис. 3. И.-к. спектры поглощения: а — NH_4TcO_4 ; б — АВ-18 (пунктирная) и АВ-18 + TcO_4^- (сплошная); в — АН-25 (пункт.) и АН-25 + TcO_4^- (спл.); г — АВ-17 (пункт.) и АВ-17 + TcO_4^- (спл.)

Для того чтобы изучить механизм ионообменного поведения пертехнат-иона на ионитовых смолах, мы применили метод инфракрасной спектроскопии. В наших исследованиях использовались весовые количества долгоживущего изотопа технеция. И.-к. спектры всех образцов снимались в области $5000-700$ cm^{-1} на двухлучевом спектрофотометре UR-20.

Ионитовые смолы АВ-17, АВ-18, АН-25 предварительно тщательно растерлись в агатовой ступке. Навески таких мелкодисперсных порошков смол приводились в соприкосновение с водным раствором пертехната аммония определенной концентрации, пробы встряхивались до установления адсорбционного равновесия в растворе. Образцы для измерения и.-к. спектров готовились путем седиментации из нонана высокодисперсного порошка проб на пластинку NaCl . Высушивание образцов проводилось в эксикаторе над хлористым кальцием.

Для определения характера связи иона TcO_4^- с анионообменными группами $-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$ (АВ-17), $-\text{N}$ (АВ-18) и $-\text{N}$ (АН-25) были

исследованы и.-к. спектры анионитов и ионитов с адсорбированным технецием. Для сравнения снят спектр чистого пертехната аммония. Полоса 900 cm^{-1} характеризует колебание связи $\text{Tc}-\text{O}$. Отнесение полос при исследовании адсорбции TcO_4^- на анионите АВ-17 проведено согласно работам (7, 8), а на анионитах АН-25 и АВ-18 — работам (9, 10). Иону TcO_4^- приписывается полоса 900 cm^{-1} , обусловленная колебанием связи $\text{Tc}-\text{O}$ (11, 12).

На рис. 3а представлен и.-к. спектр пертехната аммония. Известно, что при экстракции технеция ацетоном последний сохраняет свое высшее окислительное состояние — $\text{Tc}-\text{VII}$. Поэтому при приготовлении образцов для и.-к. спектров использовался ацетоновый экстракт, который наносился на призму NaCl равномерным слоем. Ацетон испарялся, после чего снимался и.-к. спектр чистого пертехната аммония. Полоса поглощения при 900 cm^{-1} указывает на колебание связи $\text{Tc}-\text{O}$.

На рис. 3б, в, г представлены и.-к. спектры технеция, адсорбированного смолами АВ-18, АН-25, АВ-17 соответственно. Полученные спектры показывают, что во всех случаях можно считать сохранение полосы, характеризующей связь Тс—О, а также всех полос, подтверждающих структуру ионитов.

В и.-к. спектре АВ-18 (рис. 3б) и АН-25 (рис. 3в), на которых адсорбировался пертехнат-ион, появилась интенсивная полоса в области 900 см^{-1} , которой нет в и.-к. спектре исходного анионита. Интенсивность полосы растет с увеличением заполнения анионита АН-25 ионом TcO_4^- . При этом интенсивность полосы $1300\text{—}1400\text{ см}^{-1}$, характеризующей колебание NO_3^- группы падает (рис. 3в). Смещения полос пиридиновой группы не наблюдалось. Это указывает на то, что ионный обмен пертехнат-иона на анионитах различного химического строения не осложняется явлением комплексообразования.

В и.-к. спектре АВ-17 (рис. 3г), на котором сорбировался перхнат-ион, интенсивная полоса 900 см^{-1} является наложением 2 полос 898 и 900 см^{-1} . Смещения полосы, определяющей поглощение $-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$ -группы, не наблюдалось.

Высокая селективность пертехнат-иона, определяется особой структурой данного иона и анионообменной группы ионитов. Обменные группы АВ-17, ионы четвертичного аммониевого основания имеют большой размер, практически негидратированные, поэтому способны к образованию ионных пар с однозарядными большими анионами со слабой склонностью к гидратации типа TcO_4^- . При этом пертехнат-ион преимущественно переходит в фазу ионита и вступает во взаимодействие с фиксированными обменными группами, тогда как маленькие ионы с сильной склонностью к гидратации и большим сродством к протону переходят преимущественно в разбавленную внешнюю фазу.

При обмене иона TcO_4^- на NO_3^- на анионите АВ-17 необходимо учитывать, что ион NO_3^- по сравнению с ионом TcO_4^- обладает большей энергией гидратации и высоким протонным сродством, поэтому стремится перейти в разбавленный раствор; селективность иона NO_3^- к смоле АВ-17 небольшая, что и определяет высокие коэффициенты распределения иона TcO_4^- на ион NO_3^- .

Постушило
7 X 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. И. Рябчиков, А. А. Поздняков, ДАН, 161, 896 (1965). ² В. И. Спицын, А. Ф. Кузина и др., Докл. на Всесоюз. научно-технич. конфер. XX лет производства и применения изотопов и ядерных излучений в народном хозяйстве СССР, 1968. ³ В. И. Спицын, А. А. Облова и др., ДАН, 190, № 5 (1970). ⁴ E. H. Huffman, R. L. Oswald, L. A. Williams, J. Inorg. u. Nucl. Chem., 3, 49 (1956). ⁵ F. Morgan, M. L. Sizeland, Tracer Experiments on Technetium. Atomic Energy Research Establishmet Harwell, Berkahire, 1957. ⁶ G. W. Parker, W. J. Martin, U. S. Atomic Energy Commission Document ORNL-870, 26 (1950). ⁷ A. Stracheim, Spectrochimica acta, № 17, № 4, 388 (1961). ⁸ D. Whittington, J. R. Millar, J. Appl. Chem., 18, № 4, 122 (1968). ⁹ Е. К. Киселева, К. В. Чмутов, В. М. Хасанова, ЖФХ, 45, № 4 (1971). ¹⁰ Е. Д. Киселева, К. В. Чмутов, ЖФХ, 44, № 10 (1970). ¹¹ В. Т. Kenna, P. K. Kuroda, J. Inorg. u. Nucl. Chem., 16, 1 (1960). ¹² R. I. Magee, M. Al-Kayssi, Anal. Chem. acta, 27, 469 (1962).