

Основы ядерной физики, радиохимии и дозиметрии

Лекция 7

СТАТИКА МЕЖФАЗНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОМПОНЕНТОВ-РАДИОНУКЛИДОВ

НЕДОБУХ ТАТЬЯНА АЛЕКСЕЕВНА

Доцент кафедры радиохимии и прикладной экологии ФТИ

Содержание лекции

Статика межфазного распределения при катионообменном механизме извлечения.

Вывод гиперболической изотермы на основании закона действующих масс (изотерма Ленгмюра). Линейная изотерма (изотерма Генри).

Влияние $[m]$ на равновесное распределение микрокомпонента между фазами для случая коллектора в H^+ - форме. Лабильные и инертные системы.

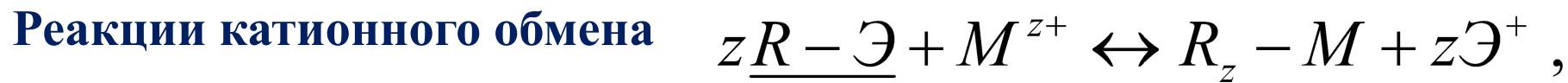
Влияние концентрации фонового электролита.

Влияние концентрации лиганда.

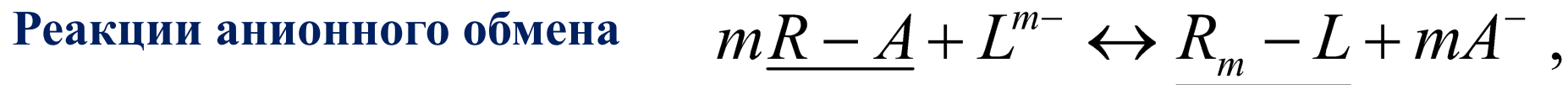
Влияние величины pH водного раствора: для случая поглотителя в форме катиона солевого фона; для случая поглотителя в H^+ форме.

Возможности разделения радионуклидов.

Ионный обмен с участием неорганических сорбентов



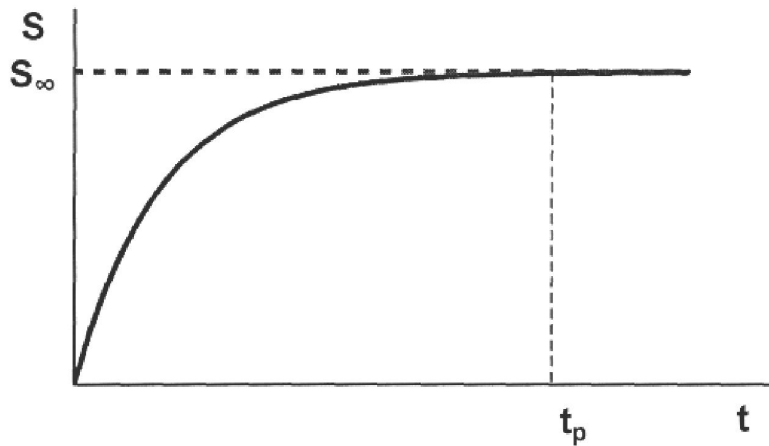
где M^{z+} - катион сорбата-микрокомпонента с зарядом $z+$; R^- - полианион матрицы сорбента (гидроксида, оксисульфида, оксифосфата, ферроцианида и т.п.); $\mathcal{E}^+ \equiv \text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$ и т.п. - ионо-обменивающийся катион, входящий в структуру сорбента (в общем случае может иметь любой заряд \mathcal{E}^{z+}).



где L^{m-} - анионы раствора, в том числе анионные формы сорбата микрокомпонента, R^+ - поликатион матрицы сорбента; $A^- \equiv \text{OH}^-, \text{HS}^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HSO}_4^-$ и т.п. - обменивающиеся анионы, входящие в структуру сорбента (в общем случае - A^{y-}).

Статика межфазного распределения

При анализе статистики межфазного распределения радионуклидов следует различать **термодинамическое и эмпирическое равновесие**. В первом случае критерием установления равновесия является минимум термодинамического потенциала, во втором случае - практическая независимость от времени непосредственно измеряемых в опыте параметров.



Зависимость степени сорбции от времени.

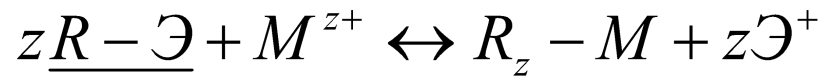
На величину коэффициента распределения в общем случае влияют следующие факторы:

$$K_d = K_d (C_M, C_3, \text{pH}, [m], T, \Delta G^0),$$

где C_3 - концентрация катиона фонового электролита $\text{Э}_y\text{А}_x$ в водном растворе; T -температура; ΔG^0 - свободная энергия Гиббса и др.

Влияние концентрации сорбата

Предположим, что процесс межфазного распределения протекает по реакции катионного обмена:



В соответствии с законом действующих масс термодинамическую константу равновесия реакции можно записать в виде:

$$K_T = \frac{\overline{a_M} \cdot a_{\mathcal{E}}^z}{a_M \cdot \overline{a_{\mathcal{E}}}^z} = \frac{\overline{f_M} \cdot [\overline{M}] \cdot \overline{f_{\mathcal{E}}}^z \cdot [\mathcal{E}]^z}{f_M \cdot [M] \cdot f_{\mathcal{E}}^z \cdot [\mathcal{E}]^z}$$

где $a = fC$ - термодинамическая активность, здесь f - коэффициент активности.

Выразим коэффициент распределения и предположим, что в качестве противоиона выступает H^+ :

$$K_d = \frac{[\overline{M}]}{[M]} = K_T \cdot \frac{\overline{f_M} \cdot \overline{f_{\mathcal{E}}}^z \cdot [\mathcal{E}]^z}{f_M \cdot f_{\mathcal{E}}^z \cdot [\mathcal{E}]^z} = K_T \cdot \frac{\overline{f_M} \cdot a_H}{f_M \cdot a_H}$$

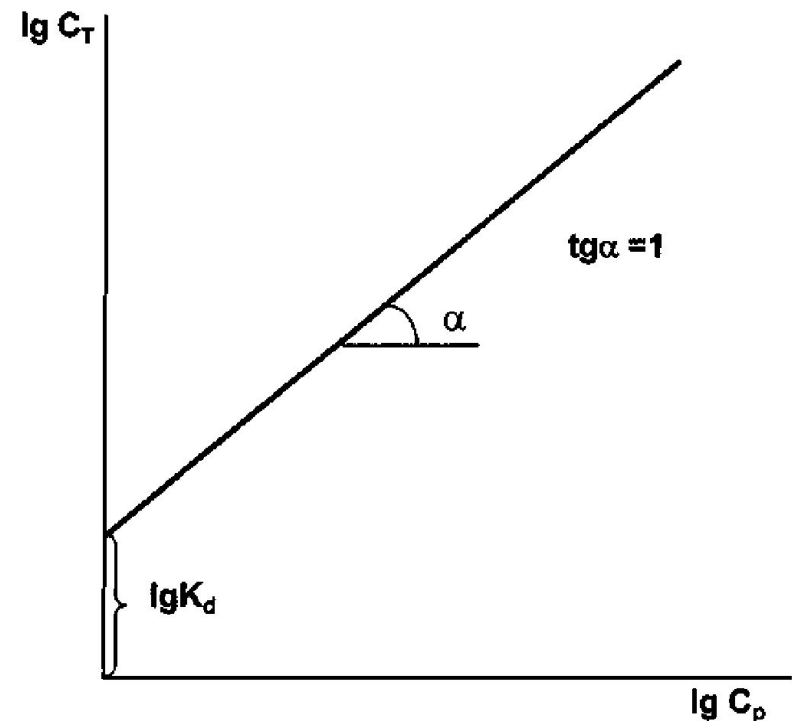
Изотерма Генри

Условия выполнения изотермы Генри:

- Сорбцию ведут из разбавленных растворов, следовательно, $f_M = const.$
- Взаимодействия в твердой фазе не происходит, следовательно $\overline{f}_M \doteq const$
- $pH = const.$

Изотерма Генри:

$$\overline{C} = K_d \cdot C_p$$



Изотерма Ленгмюра

Теория Ленгмюра является фундаментальным вкладом в учение о сорбции. Наиболее сильное отклонение от закона Генри связаны с ограниченностью доступной поверхности сорбента. Это положение уточняется следующими допущениями:

- Сорбция локализована на отдельных сорбционных центрах, каждый из которых взаимодействует только с одной молекулой сорбата.
- Сорбционные центры энергетически эквивалентны.
- Сорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом.

Проанализируем термодинамическую константу равновесия реакции катионного обмена

Ионообменные центры поглотителя могут быть заняты либо ионами сорбата, либо ионами конкурента:

$\Gamma_\infty = \overline{C}_M^+$ - полная ионообменная емкость поглотителя.

$$K_T = \frac{\overline{a}_M \cdot \underline{a}_H}{\underline{a}_M \cdot \overline{a}_H} = \frac{\overline{f}_M \cdot \overline{[M]} \cdot \underline{a}_H}{\underline{f}_M \cdot \underline{[M]} \cdot \overline{f}_H \cdot (\Gamma_\infty - \overline{[M]})} \quad \text{при обозначении } \overline{C}_M = \overline{[M]}, C_M = \underline{[M]}$$

$$\frac{\overline{C}_M}{C_M \cdot (\Gamma_\infty - \overline{[M]})} = \frac{K_T \cdot \overline{f}_M \cdot \overline{f}_H}{\underline{f}_M \cdot \underline{a}_H} \quad a = \frac{K_T \cdot \overline{f}_M \cdot \overline{f}_H}{\underline{f}_M \cdot \underline{a}_H}$$

Изотерма Лэнгмюра

$$\overline{C}_M = \frac{\Gamma_\infty \cdot a \cdot C_M}{1 + a \cdot C_M} \quad \text{или в других обозначениях } C_T = \frac{\Gamma_\infty \cdot a \cdot C_P}{1 + a \cdot C_P}$$

$a = const$ – параметр сорбционного средства.

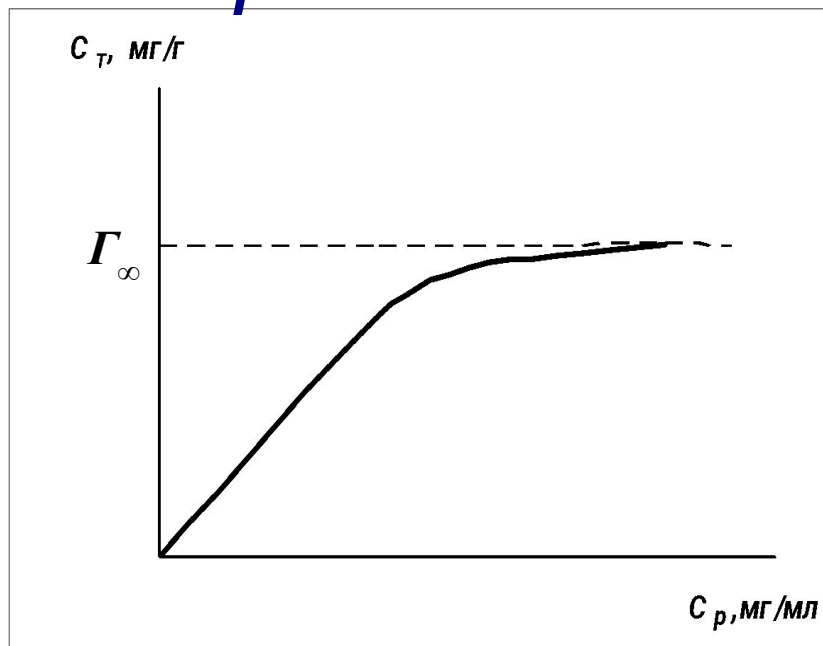
Анализ изотермы Лэнгмюра

При $a \cdot C_M \ll 1$ получаем изотерму

$$\text{Генри} \quad \overline{\epsilon} \Gamma_{M\infty} \cdot a \cdot C_M.$$

$\Gamma_{\infty} \cdot a = K_d$ - коэффициент распределения в области закона Генри.

При $a \cdot C_M \gg 1$ $\overline{C}_M \equiv \Gamma_{\infty}$, т.е. происходит полное насыщение сорбционных центров.



Емкость (Γ_{∞}) определяется числом доступных сорбционных центров, ее можно определить прямым методом (измерением в области насыщения), а также с помощью линеаризации данных по распределению во всем интервале концентраций сорбата.

Γ_{∞} - количественный параметр сорбции, a - параметр сорбционного средства характеризует качественные характеристики процесса сорбции.

Истинное представление о специфичности сорбентов можно составить только по результатам их исследований в генриевском диапазоне концентраций сорбата, где

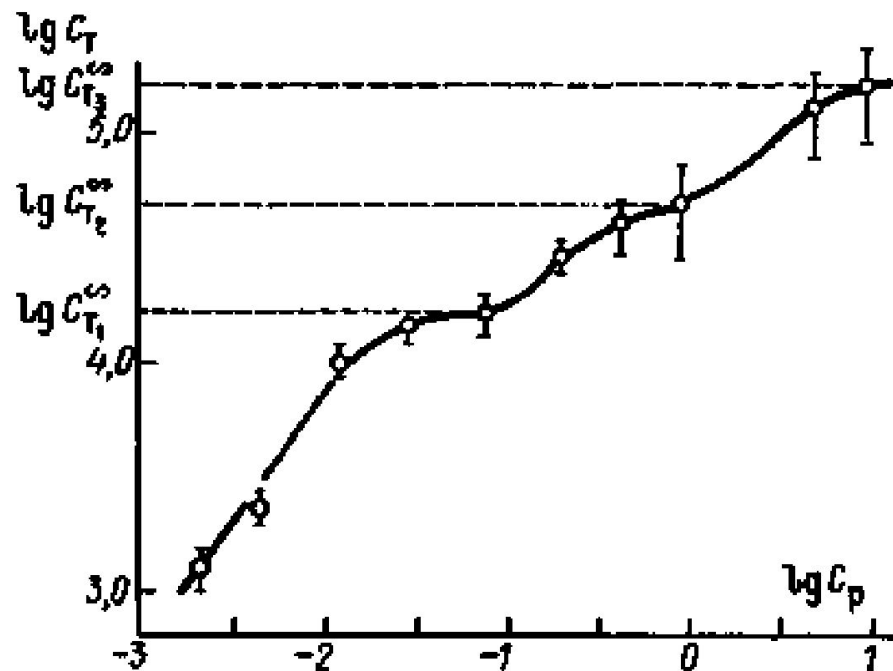
$$dK_d/dC_p=0, \text{ т.е. } C_T/C_p = K_d = K_{d(r)}.$$

При увеличении концентрации сорбата в растворе когда $aC_p \approx 1$

$$C_T/C_p = K_d = K_{d(r)}(1+aC_p)^{-1}.$$

Для системы микрокомпонент- неорганический сорбент и в области выполнения закона Генри следует учитывать возможную неоднородность сорбата и сорбента.

Изотерма сорбции урана гидроксидом титана.



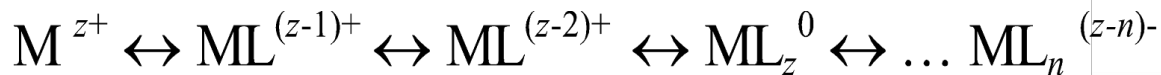
Влияние удельного содержания сорбента в системе

■ Сорбат-микрокомпонент представлен единственной формой. Сорбционное поведение описывается законом Генри:

$$\varepsilon = K_d[m] .$$

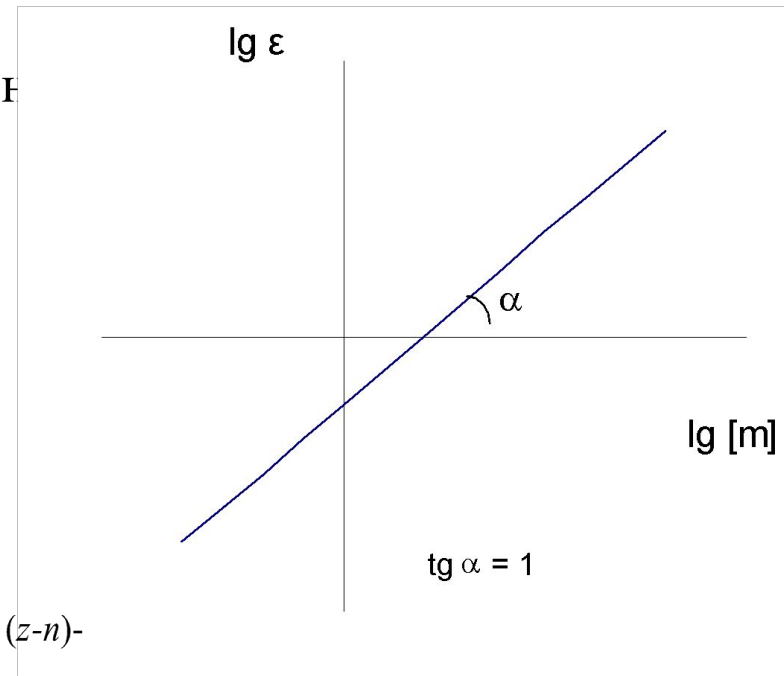
K_d не зависит от удельной массы сорбента.

■ Сорбат - микрокомпонент представлен разносорбирующимися сортами, между которыми имеется подвижное равновесие, $\alpha_i = \text{const} \neq f[m]$.



K_d не зависит от удельной массы сорбента, характеризует сорбирующуюся форму.

$$k_i \neq f[m], \text{ т.е. } d \lg k_i / d \lg [m] = 0 \quad d \lg \varepsilon_i / d \lg [m] = 1$$



Моносортной или сложный лабильный сорбат

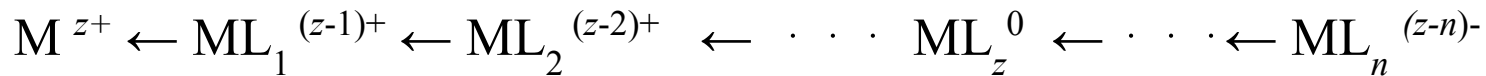
Сорбат называется сложным лабильным сорбатом.

Сложный инертный сорбат

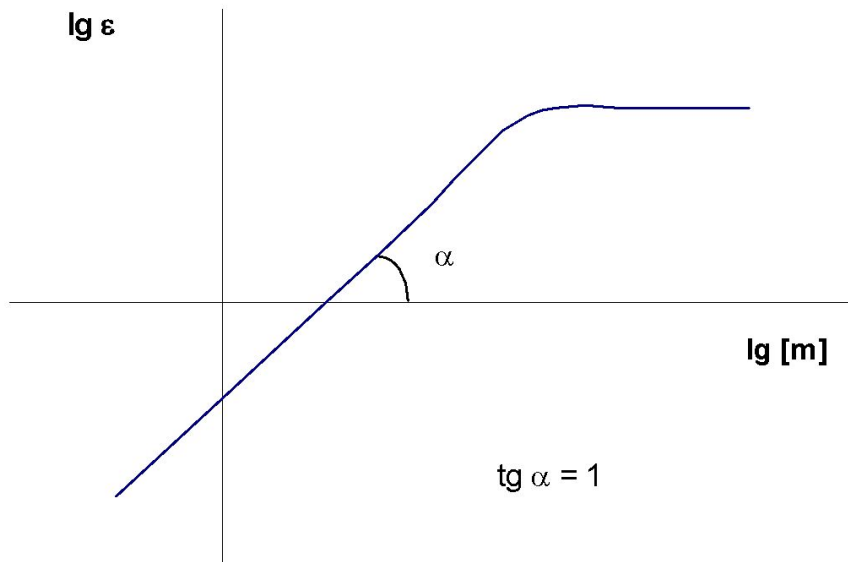
Сорбат - микрокомпонент представлен несколькими разносорбируемися формами, между которыми отсутствует подвижное равновесие,

$$\alpha_i = f[m] \neq const..$$

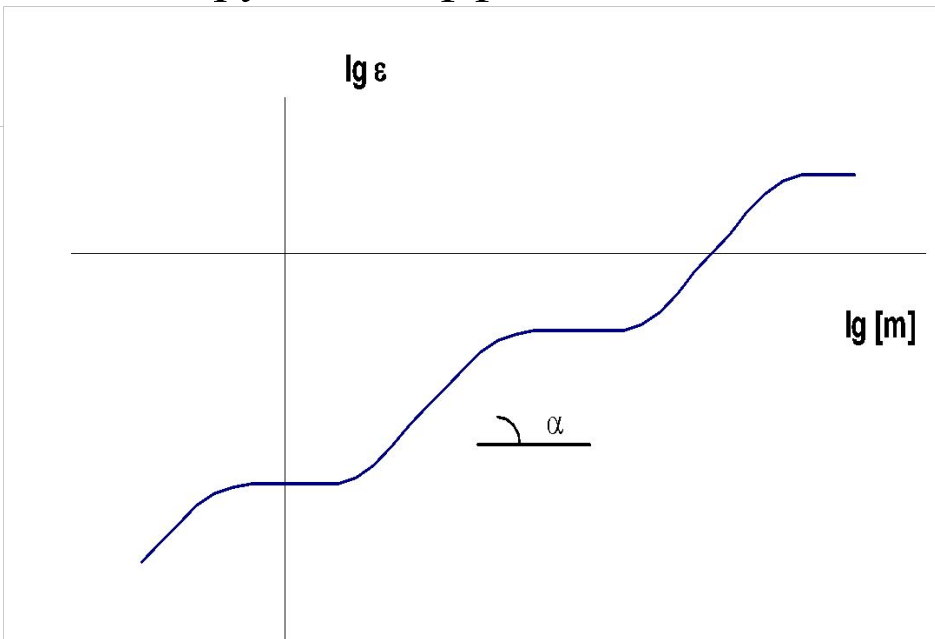
Такой сорбат называется сложным инертным сорбатом.



Изотерма имеет сложный профиль, K_d является брутто-коэффициентом распределения



Имеются несорбирующие сорта.



Сорбирующиеся формы отличаются значениями частных генриевских постоянных.

Влияние концентрации фонового электролита ($C_{\text{Э}} = \text{var}$)

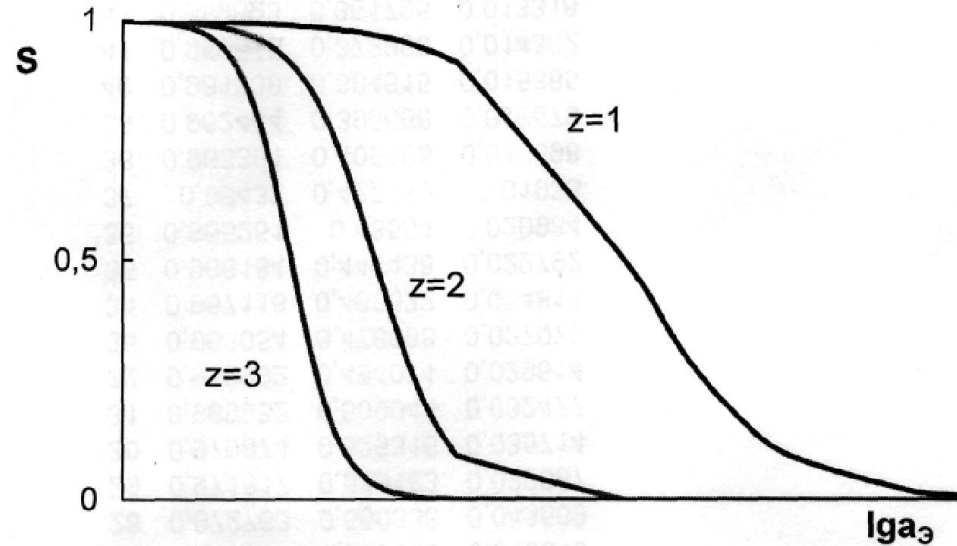
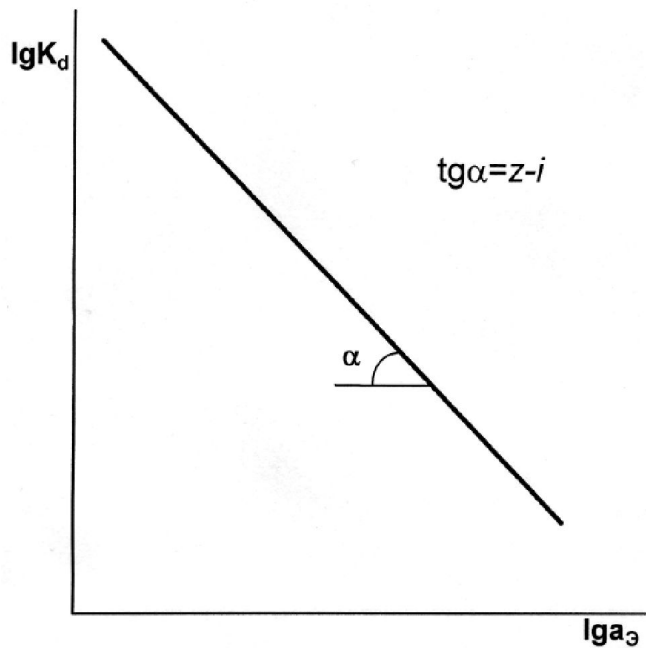
Фоновый электролит называют нейтральным, если его хорошо диссоциирующая, растворимая соль ЭА при введении в раствор не изменяет значение величины рН, а анион A^- не вступает в реакции комплексообразования с ионами сорбата.



Тогда, если сорбат в растворе представлен единственной формой состояния $M(\text{OH})_i^{z-i}$, то для коэффициента распределения i -формы k_i можно записать

$$K_T = \frac{\overline{a_M} \cdot \overline{a_{\text{Э}}^{z-i}}}{a_M \cdot a_{\text{Э}}^{z-i}} = \frac{\overline{f_M} \cdot \overline{[M(\text{OH})_i^{z-i}] \cdot a_{\text{Э}}^{z-i}}}{f_M \cdot [M(\text{OH})_i^{z-i}] \cdot a_{\text{Э}}^{z-i}} \quad k_i = \frac{K_T \cdot \overline{f_M} \cdot \overline{a_{\text{Э}}^{z-i}}}{f_M \cdot a_{\text{Э}}^{z-i}} = k_i' \cdot a_{\text{Э}}^{i-z},$$

$$\text{где } k_i' = \frac{K_T \cdot \overline{f_M} \cdot \overline{a_{\text{Э}}^{z-i}}}{f_M} = \text{const}$$



Зависимость коэффициента
распределения от концентрации
фонового электролита

$$\lg k_i = \lg k_i' - (z - i) \lg a_{\text{Э}}$$

Влияние фонового электролита на
степень извлечения сорбата с
различным z . $k_{d1} = k_{d2} = k_{d3} = 10^3$

$$S = \frac{K_d[m]}{K_d[m] + 1}, \quad \text{тогда} \quad S = \frac{k_i'[m]}{k_i'[m] + a_{\text{Э}}^{z-i}}$$

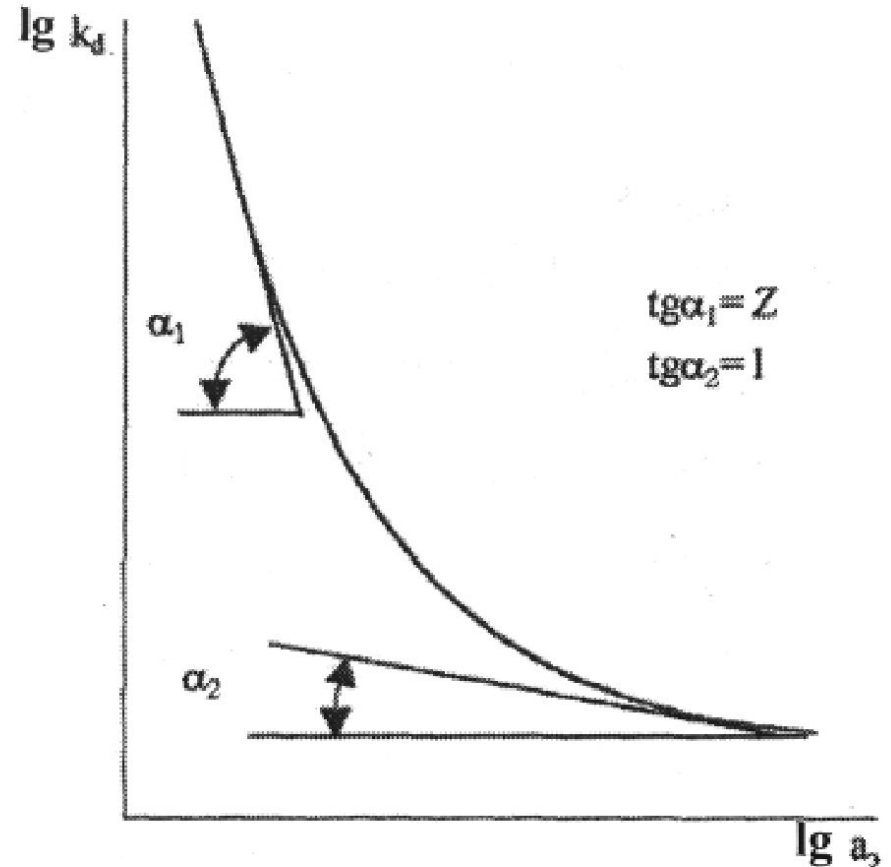
Влияние концентрации фонового электролита для лабильного сорбата

При $a_{\text{Э}} \rightarrow \infty$

$$K_d \cong k_{z-1}' a_{\text{Э}}^{-1} \alpha_{z-1}$$

При $a_{\text{Э}} \rightarrow 0$.

$$K_d \cong k_0' a_{\text{Э}}^{-z} \alpha_0 \quad \text{или} \quad \lg K_d \cong \lg k_0' + \lg \alpha_0 - z \lg a_{\text{Э}}$$



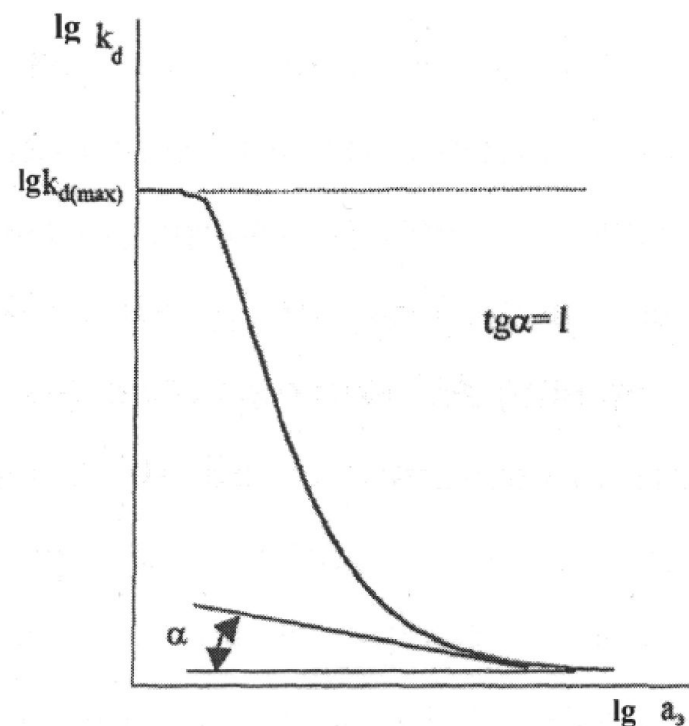
Влияние концентрации фонового электролита для инертного сорбата

В случае инертного сорбата, представленного в растворе только сорбируемыми формами состояния:

$$K_d = \sum_{i=0}^{z-1} k_i' \alpha_i$$

Если инертный сорбат представлен в том числе и несорбируемыми формами, для которых $k_{i \geq z} = 0$, то при $a_{\ominus} \rightarrow 0$ предельное значение

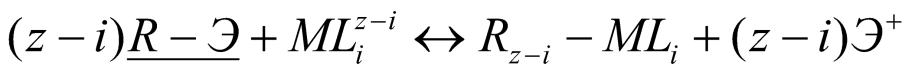
$$K_d = K_{d(\max)}$$



Влияние концентрации фонового электролита для инертного сорбата, представленного сорбируемыми и несорбируемыми формами

Влияние концентрации лиганда ($C_L = \text{var}$)

Взаимодействие катиона сорбата с катионообменником



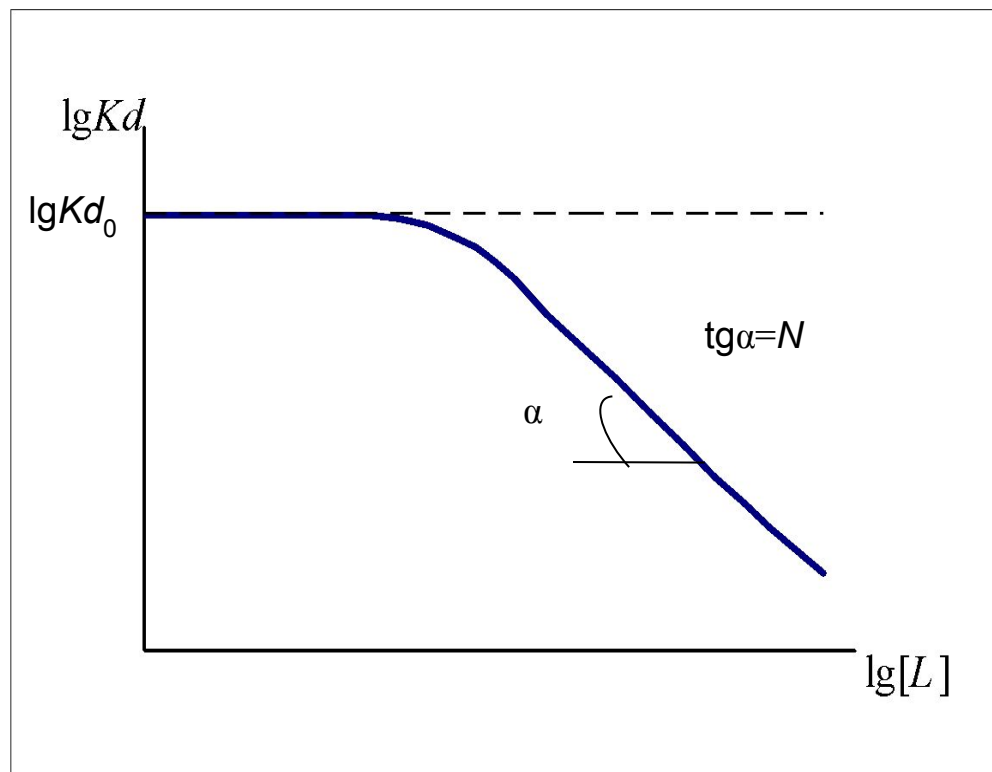
Коэффициент распределения:

$$K_d = \sum_{i=0}^{z-1} k_i \alpha_i = \sum_{i=0}^{z-1} k_i \frac{\beta_i [L^-]^i}{\sum_{i=0}^N \beta_i [L^-]^i}$$

при условии выполнения закона Генри и $C_M \ll C_L$.

При условии $k_0 \gg k_i$

$$K_d = \frac{k_0}{\sum_{i=0}^N \beta_i [L^-]^i}$$



Влияние концентрации лиганда для лабильного и инертного сорбата ($k_{i>0} = 0$).

Определение констант образования комплексных соединений

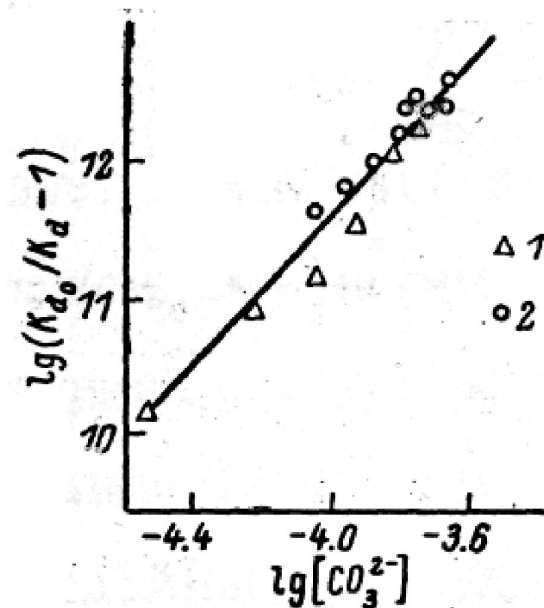
В методе Шуберта предполагается, что в растворе образуется только один комплексный ион (например, ML_N).

$$K_d = \frac{k_0}{1 + \beta_N [L^-]^N} \quad \frac{k_0}{K_d} - 1 = \beta_N [L^-]^N \quad \lg\left(\frac{k_0}{K_d} - 1\right) = \lg \beta_N + N \lg [L^-]$$

Метод Фронеуса. Для определения констант устойчивости вводится новую функцию.

$$\Phi_j = (\Phi_{j-1} - \beta_{j-1}) \cdot [L^-]^{-1} = \sum_{i=j}^N \beta_i [L^-]^{i-j} \quad \Phi_0 = \frac{k_0}{K_d}$$

При $[L^-] \rightarrow 0$ $\Phi_j \rightarrow \beta_j$. Составляя последовательно уравнения для Φ_j и графически экстраполируя график зависимости " $\Phi_j - [L^-]$ " к $[L^-] = 0$, можно определить все константы устойчивости.

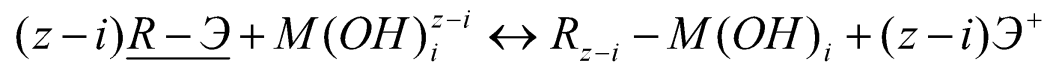
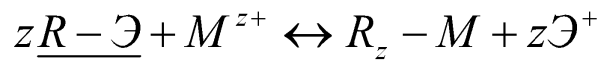


Влияние концентрации карбонат-иона на коэффициент распределения урана.

- 1 – дистиллированная вода;
- 2 – имитат морской воды, рН=8.

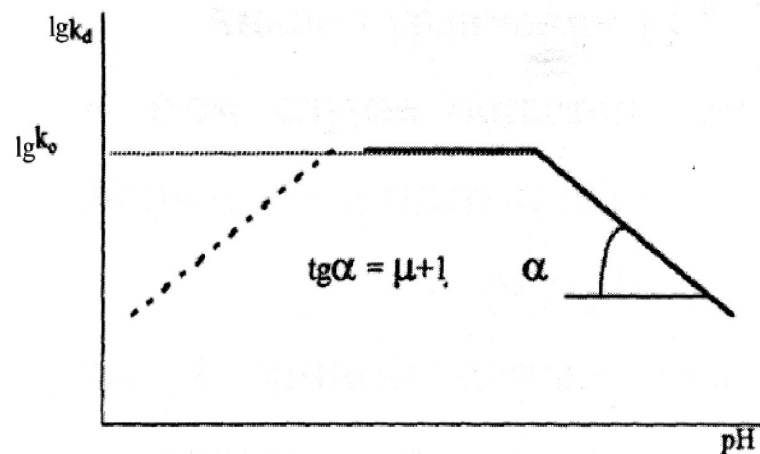
Влияние pH для случая поглотителя в форме катиона солевого фона

При изменении pH сорбат может участвовать в реакциях образования моноядерных гидроксокомплексов. Процесс сорбции происходит в соответствии с реакциями



для случая лабильного сорбата

$$K_d = \frac{\sum_{i=0}^{z-1} k_i b_i h^{-i}}{\sum_{i=0}^N b_i h^{-i}}$$



$h \rightarrow \infty$ гидролиз подавлен и $K_d \rightarrow k_0$.

С уменьшением кислотности раствора уравнение асимптоты к правой ниспадающей ветви изотермы:

$$K_d \cong \frac{k_{z-1} b_{z-1} h^{-(z-1)}}{b_N h^{-N}} = k_{z-1} b_{z-1} b_N^{-1} h^{-z+1+N} \quad \lg K_d = \lg(k_{z-1} b_{z-1} b_N^{-1}) + \lg h^{\mu+1} = A - (\mu + 1)pH$$

$N-z+1 = \mu+1$ - число несорбирующихся форм сорбата

В условиях высокой ионной силы раствора сорбция положительно заряженных форм сорбата подавлена, в межфазном распределении участвует только нейтральный гидроксокомплекс $M(OH)_z^0$ в соответствии с реакцией молекулярной сорбции.

$$K_d = \frac{k_z b_z h^{-z}}{\sum_{i=0}^N b_i h^{-i}} = \frac{k_z b_z}{\sum_{i=0}^N b_i h^{z-i}}$$

При $h \rightarrow \infty$ $K_d \rightarrow 0$, а в случае

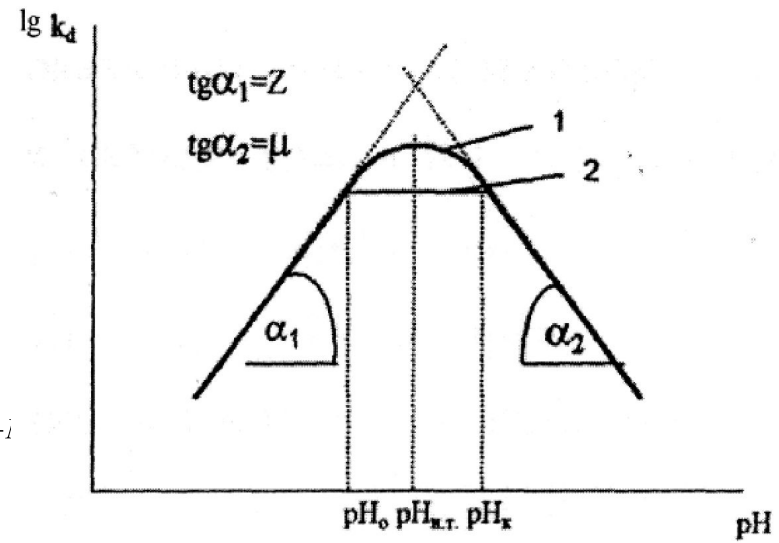
$$\sum_{i=1}^N b_i h^{-i} \ll 1$$

$$\lg K_d = \lg k_z + \lg b_z + zpH$$

При $h \rightarrow 0$ $K_d \rightarrow 0$, а в случае

$$\sum_{i=0}^{N-1} b_i h^{-i} \ll b_i h^{-i}$$

$$K_d \cong \frac{k_z b_z h^{-z}}{b_N h^{-N}} = k_z b_z b_N^{-1} h^{-z+N} \quad \lg K_d = \lg(k_z b_z b_N^{-1}) + \lg h^\mu = A - \mu pH$$



В случае инертного сорбата

Уравнение асимптоты к правой ветви имеет вид:

$$\lg K_d = \lg \frac{k_{z-1} \cdot b_{z-1} b_N^{-1}}{1 + k_{z-1}[m]} - (\mu + 1)pH$$

Влияние pH для случая поглотителя в H^+ форме

$$k_i = (K_i^T \cdot \overline{a_{\ominus}^{z-i}}) a_{\ominus}^{i-z} = k_i' a_{\ominus}^{i-z}$$

Принимая $a_{\ominus+} = a_{H^+}$,
получим для лабильного сорбата

$$K_d = \frac{\sum_{i=0}^z k_i' a_{H^+}^{i-z} b_i^T a_{H^+}^{-i}}{\sum_{i=0}^N b_i^T a_{H^+}^{-i}} = \frac{\sum_{i=0}^z k_i' b_i^T}{\sum_{i=0}^N b_i^T a_{H^+}^{z-i}}$$

Для левой асимптоты:

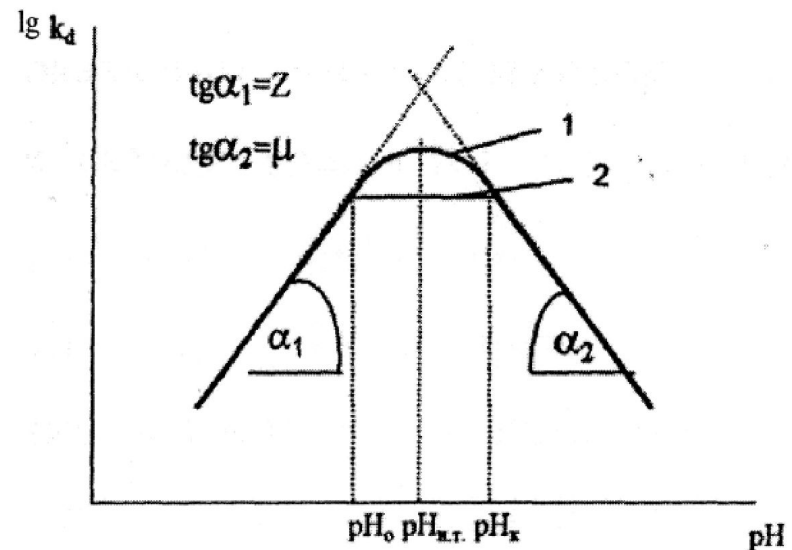
$$\lg K_d = \lg \eta + z \lg pH$$

Для правой асимптоты:

$$\lg K_d = \lg \eta + \lg b_N^T - \mu \lg pH$$

$$\eta = \sum_{i=0}^z k_i' b_i^T \neq f(pH)$$

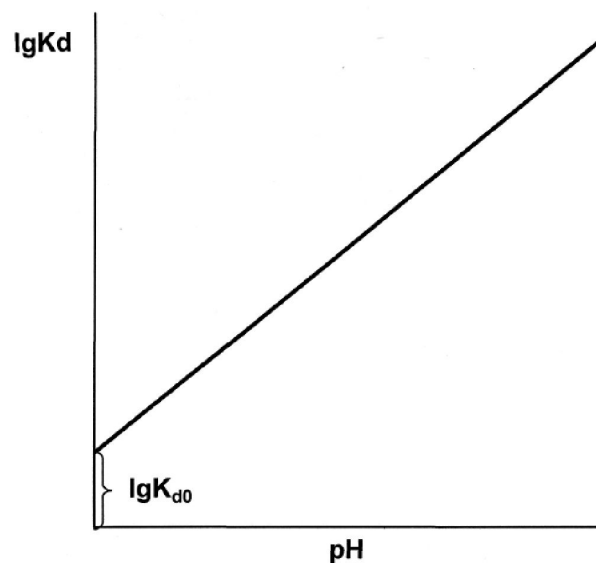
ТОЛЬКО для сильнокислотного катионита.



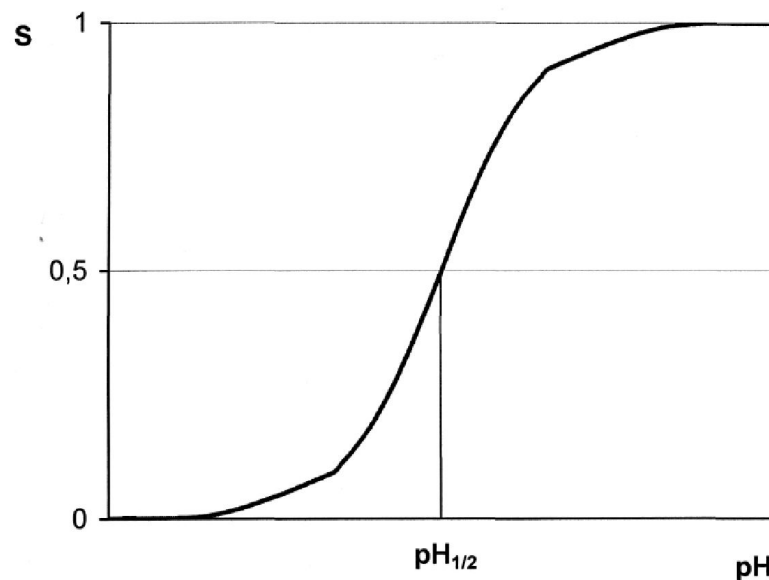
Зависимость коэффициента распределения и степени извлечения от рН для моносортного сорбата

Если в растворе присутствует единственная форма сорбата M^{z+} , то $\lg K_d = \lg k_0' + zpH$

$$S = \frac{k_0' \cdot [m]}{a_{H^+}^z + k_0' [m]} \quad a_{H^+}^{1/2} = (k_0' [m])^{1/z} \quad \text{или} \quad pH_{1/2} = z^{-1} \cdot p(k_0' [m])$$



Зависимость коэффициента распределения от рН



Зависимость степени сорбции от рН

Разделение разнозарядных радионуклидов

Коэффициент разделения двух радионуклидов с зарядами z_1 и z_2 :

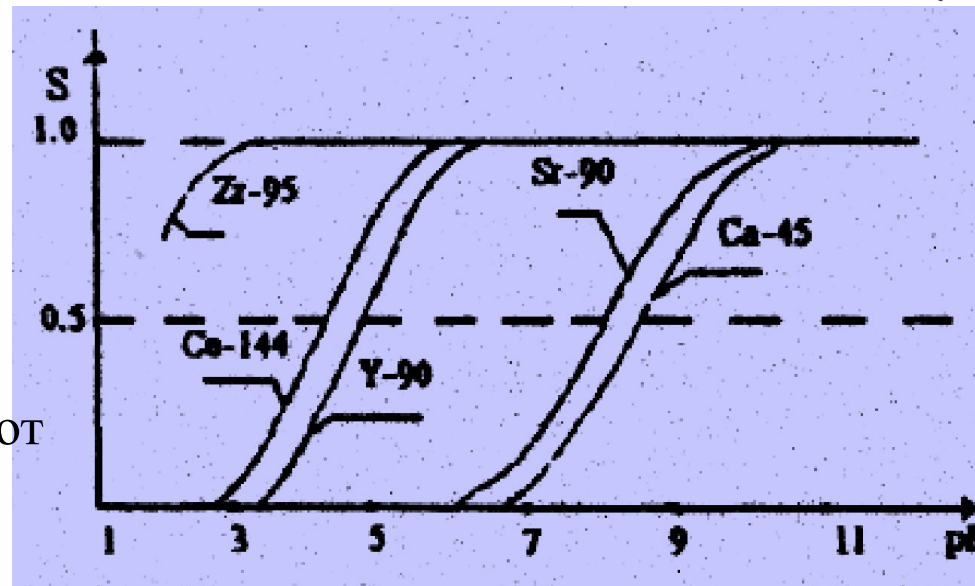
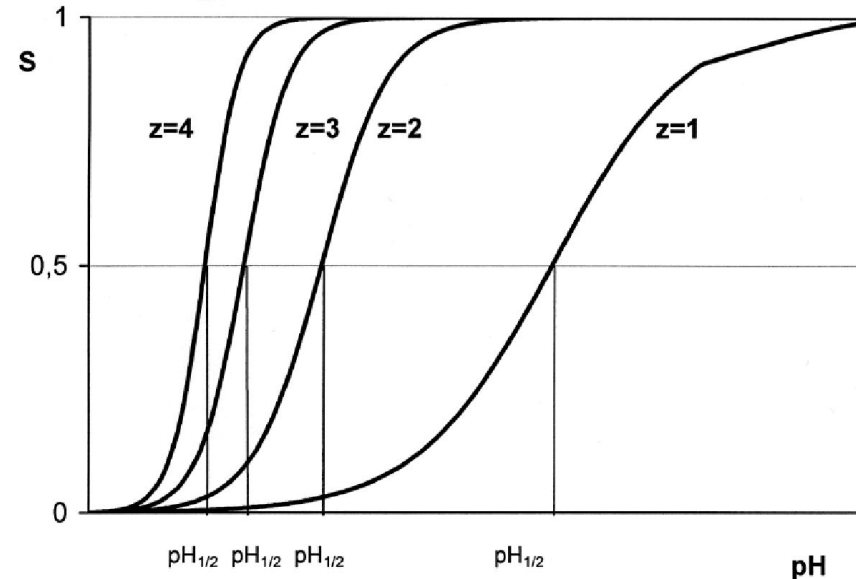
$$K_{\text{разд}1,2} = \frac{K_{d1}}{K_{d2}} = \frac{k_{0,1} \cdot a_{H^+}^{z_2}}{k_{0,2} \cdot a_{H^+}^{z_1}}$$

При $z_1=1, z_2=2$

$K_{\text{разд}1,2} \rightarrow \infty$ при $a_{H^+} \rightarrow \infty$,

$K_{\text{разд}1,2} \rightarrow 0$ при $a_{H^+} \rightarrow 0$

Зависимость степени соосаждения радионуклидов с гидроксидом железа от рН раствора

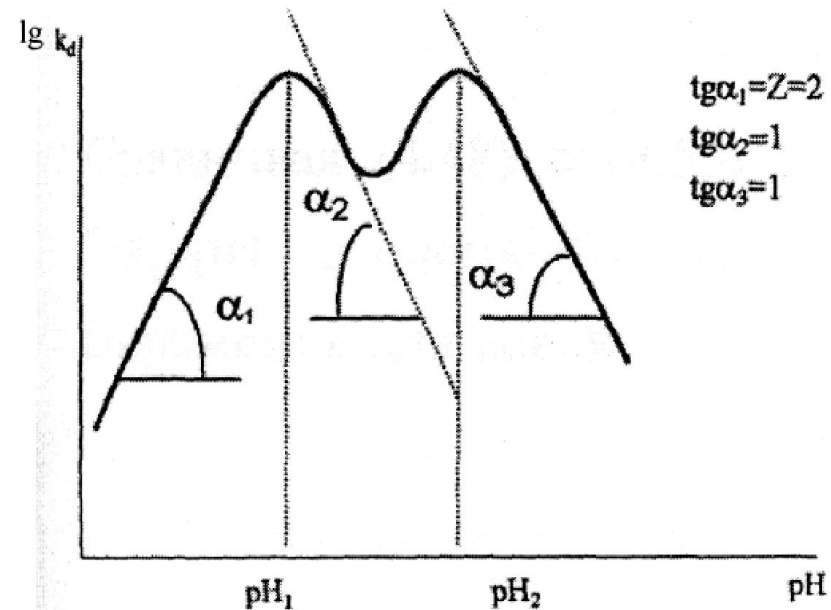


Анализ изотермы

График изотермы " $\lg K_d$ -pH" в зависимости от соотношения величин k_i , b_i^T и $[m]$ может иметь единственный максимум как и для лабильного сорбата или несколько максимумов.

В общем случае наибольшее число разделенных максимумов не превышает числа сорбирующихся форм сорбата-микрокомпонента.

Влияние pH водного раствора для инертного сорбата.
 $M^{2+} \leftrightarrow M(OH)^+ \leftrightarrow M(OH)_2^0$ (форма $M(OH)_2^0$ принята не сорбирующейся).



Выводы

- Проанализировано влияние концентрации сорбата. Показано, что в случае сорбции микрокомпонентов выполняется изотерма Генри.
- Анализ изотермы сорбции показывает, что на вид изотермы влияет неоднородность сорбента и сорбата.
- Проведен анализ влияния удельной массы сорбента на изотерму сорбции
- Показано, что в случае моносортного или сложного лабильного сорбата изотерма сорбции « $\lg \varepsilon - \lg [m]$ » представляет собой прямую $d \lg \varepsilon / d \lg [m] = 1$. Нарушение этого признака $d \lg \varepsilon / d \lg [m] < 1$ является однозначным свидетельством инертности системы форм состояния.

Выводы

- Показано влияние концентрации фонового электролита, лиганда, рН раствора на статику сорбции.
- В случае сильнокислотного катионита или молекулярной сорбции изотермы " $\lg K_d - \text{pH}$ " для лабильного сорбата представляют собой кривую с единственным максимумом, положение которого соответствует величине рН изоэлектрической точки системы гидроксокомплексов сорбата $\text{M}(\text{OH})_i^{z-i}$ и не зависит от свойств сорбента. В случае инертного сорбата изотермы " $\lg K_d - \text{pH}$ " могут иметь несколько точек экстремума, количество которых определяется числом сорбирующихся форм сорбата.
- Предложены условия разделения радионуклидов.

Библиографический список

Несмеянов А.Н. Радиохимия/ А.Н. Несмеянов. М.:Химия, 1979. 559с.

Вольхин В.В. Неорганические сорбенты/ В.В. Вольхин, Ю.В. Егоров, Ф.А. Белинская и др.// Ионный обмен. М.: Наука. 1981. 271 с.

Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами/ Ю.В. Егоров. М.: Атомиздат. 1975. 198 с.

Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии/ Я. Инцеди. М.: Мир. 1979. 376 с.