

CHROM. 13,010

STABILITÄT VON IONENAUSTAUSCHERN GEGEN SALPETERSÄURE UND BESTRAHLUNG

II. ÄNDERUNG DER SORPTIONSEIGENSCHAFTEN VON DOWEX A-1, CHELEX 100 UND WOF MC 50 NACH BEHANDLUNG MIT SALPETERSÄURE

GERD PFREPPER

Zentralinstitut für Isotopen- und Strahlenforschung der AdW der D.D.R., 705 Leipzig (D.D.R.)

(Eingegangen am 4. Dezember 1979; geänderte Fassung eingegangen am 6. Juni 1980)

SUMMARY

Stability of ion exchangers against treatment with nitric acid and radiation. II. Change in sorption properties of Dowex A-1, Chelex 100 and Wof MC 50 after treatment with nitric acid

The change in the sorption properties of chelating ion exchangers with amino acetic acid and amino diacetic acid groups of the type Wof MC 50, Chelex 100 and Dowex A-1 after treatment with nitric acid is examined.

The nitric acid concentration is varied in the range 1–10.5 N; the reaction time varied from 0.5 to 25 h. The reaction temperature was 68°C. By destruction of the amino diacetic acid groups the sorption properties are changed.

The sorption of cations (Cs^+ –0.019 N NH_4Cl) decreases, goes through a minimum and increases again when the COOH capacity is increased. The sorption of anions (TcO_4^- –1 N HNO_3) and anionic complexes (PdCl_4^{2-} –1 N HCl) decreases in correlation with the N-content.

EINLEITUNG

In einer früheren Arbeit haben wir den Mechanismus der Reaktion von chelatbildenden Ionenaustauschern mit Aminoessigsäure- und Aminodiessigsäuregruppen mit HNO_3 am Beispiel der kommerziellen Produkte Wof MC 50, Chelex 100 und Dowex A-1 untersucht¹. Entsprechend dem gefundenen Mechanismus wird dabei die Aminodiessigsäuregruppe mit tertiärem N-Atom durch eine Nitrosierungsreaktion abgespalten, während die Aminoessigsäuregruppe mit sekundärem N-Atom in ein Nitrosamin übergeht. Anstelle der abgespaltenen Aminodiessigsäuregruppe entsteht im Harz über eine intermediäre CHO-Gruppe als neue funktionelle Gruppe eine COOH-Gruppe. Dieser Reaktionsverlauf entspricht der auch von Smith und Loeppky² diskutierten nitrosierenden Spaltung tertiärer Amine bei Einwirkung nitrosierender Agenzien.

Für den praktischen Einsatz solcher Austauscher in salpetersauren Lösungen höherer Konzentration, z.B. zur Abtrennung einzelner Spaltprodukte aus Abfalllösungen der Wiederaufbereitung von Kernbrennstoffen, ist es demzufolge von Interesse, welchen Einfluss die Änderungen der COOH-Kapazität, des N-Gehaltes und des Charakters der funktionellen Gruppe auf die Sorptionseigenschaften haben.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen bestand deshalb vor allem darin, das Sorptionsverhalten von mit HNO_3 behandelten Chelonaustauschern zu charakterisieren. Zur Bestimmung der Kationenaustausch-, Anionenaustausch- und chelatbildenden Eigenschaften wurden die Systeme $\text{Cs}^+ - 0.019 \text{ N NH}_4\text{Cl}$, $\text{PdCl}_4^{2-} - 1 \text{ N HCl}$, $\text{TcO}_4^- - 1 \text{ N HNO}_3$ und $\text{Pd(II)} - 3 \text{ N HNO}_3$ ausgewählt, die verwendeten Ionenaustauscher waren Dowex A-1, Chelex 100 und Wof MC 50.

EXPERIMENTELLES

Bestimmung von Verteilungskoeffizienten

Zur Charakterisierung der Sorptionseigenschaften diente der Verteilungskoeffizient. Er wurde nach der batch-Methode unter Verwendung von Radiotracern zur Markierung der interessierenden Elemente bestimmt. Als radioaktive Tracer wurden $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{103}Pd und ^{134}Cs eingesetzt, die Elementkonzentrationen betragen 0.1 mg Pd/ml und 0.1 mg Cs/ml, das $^{99\text{m}}\text{Tc}$ wurde trägerfrei eingesetzt. Zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten wurden 50–100 mg des lufttrockenen Harzes mit 5–6 ml einer Lösung des interessierenden Elementes bis zur Gleichgewichtseinstellung 16–24 h geschüttelt. Anschliessend wurde das Harz durch Filtration abgetrennt und ein Aliquot der Lösung gegen einen Aktivitätsstandard radiometrisch gemessen. Das Messsystem bestand aus einem Kernstrahlungsmessgerät 20026, einem Ergebnisdrucker 23144 und einer Bohrloch-Scintillationsmesssonde VA-S-968 vom VEB Messelektronik Dresden.

Herstellung von Lösungen

Zur Herstellung einer PdCl_2 -Lösung von 0.1 mg Pd/ml in 1 N HCl wurden 41.7 mg PdCl_2 mit der notwendigen Menge ^{103}Pd -Tracer versetzt, das Gemisch in 5–10 ml 1 N HCl gelöst und vorsichtig zur Trockne eingengt. Anschliessend wurde der Rückstand in 250 ml 1 N HCl aufgenommen. Im Fall der $\text{Pd(NO}_3)_2$ -Lösung wurden der ^{103}Pd -Tracer und 41.7 mg PdCl_2 in wenig 1 N HNO_3 aufgenommen und anschliessend in der Hitze durch Zugabe eines geringen Überschusses 0.5 N NaOH Pd(OH)_2 gefällt. Der Niederschlag wurde auf einem Glasfildertiegel gesammelt, mit heissem Wasser neutral und chloridfrei gewaschen und in heisser 3 N HNO_3 gelöst. Nach Abkühlen wurde mit 3 N HNO_3 auf das Endvolumen von 250 ml aufgefüllt.

Zur Herstellung einer mit $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -markierten TcO_4^- -Lösung wurde ein entsprechendes Aliquot des Eluates eines $^{99\text{m}}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Generators mit konzentrierter HNO_3 nachoxidiert, die erhaltene Lösung vorsichtig zur Trockne eingengt und in 100 ml 1 N HNO_3 aufgenommen.

Eine mit ^{134}Cs markierte Cs-Lösung mit einem Cs-Gehalt von 0.1 mg Cs/ml in 0.019 N NH_4Cl wurde durch Mischen von 31.7 mg CsCl mit der entsprechenden Menge ^{134}Cs -Tracerlösung, Einengen zur Trockne und Aufnahme in 250 ml 0.019 N NH_4Cl -Lösung erhalten.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Sorptionseigenschaften von Chelonaustauschern, wie Wof MC 50, Dowex A-1 und Chelex 100 sind sehr stark von der H^+ -Konzentration der Lösung und vom Anteil der verschiedenen funktionellen Gruppen an der Gesamtkapazität abhängig. In sauren Lösungen bei $pH < 1$ liegen die Aminodiessigsäure- und die Aminoessigsäuregruppen, die den Hauptteil der funktionellen Gruppen kommerzieller Austauscher dieses Typs ausmachen, in hydroacider Form vor. Aus diesem Grund haben die genannten Harze in diesem Bereich Anionenaustauscheigenschaften. Bei pH-Werten von 2–6 liegt die Aminodiessigsäuregruppe in der neutralen Säureform vor, während bei pH 7 bzw. pH 12–13 die Neutralisation der ersten bzw. zweiten COOH-Gruppe abgeschlossen ist. Im Fall der Aminoessigsäuregruppe liegt bei pH 2–5 die neutrale Säureform, bei pH 6 die Zwitterionenform und bei $pH \geq 11$ die Salzform vor³.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Sorptionseigenschaften folgender Harze untersucht:

(a) Je einer Versuchsserie von Wof MC 50, die bei 68°C und Reaktionszeiten von 0.5 bis 24 h mit HNO_3 einer Konzentration von 3, 6.7 und 10.5 *N* behandelt wurde;

(b) je einer Versuchsreihe von Dowex A-1, Chelex 100 und 3 weiterer Chargen Wof MC 50, die bei 68°C und Reaktionszeiten von 0.5 bis 16 h mit 10.5 *N* HNO_3 behandelt wurde.

Die Werte für die Änderung der COOH-Kapazität und den N-Gehalt der untersuchten Harze wurden früher bereits publiziert¹. In Tabelle I sind die entsprechenden Werte für eine Wof MC 50-Probe als Beispiel zusammengestellt.

*Sorption von Cs^+ aus 0.019 *N* NH_4Cl*

In den Figuren 1 und 2 sind die Ergebnisse dargestellt. Man erkennt, dass die K_j-Werte der Cs-Sorption sehr schnell abnehmen und dann erneut ansteigen. Die Werte für die Langzeitproben liegen deutlich über denen für die Originalharze. Der Verlauf der Cs-Sorptionskurve ist analog der der COOH-Kapazität. Eine gewisse Ausnahme bildet lediglich Chelex 100, bei dem nur ein flaches Minimum durchlaufen wird, das aber auch in diesem Fall mit dem Minimum der COOH-Kapazität übereinstimmt. Wie früher bereits diskutiert, besteht die höhere kinetische Stabilität dieses Harzes offenbar in seinem geringeren Gehalt an reduzierenden Gruppen, wodurch der Abbau der funktionellen Gruppen verlangsamt wird.

Zur Beurteilung einer möglichen Selektivitätsänderung durch den Umbau der funktionellen Gruppe kann man die scheinbare Gleichgewichtskonstante der Austauschreaktion K' verwenden, für die im Fall der Sorption von Mikromengen Cs ($RCs \ll RNH_4$) und bei Annahme eines konstanten Aktivitätskoeffizientenverhältnisses der beteiligten Ionen gilt

$$K' = K_2 \cdot [NH_4^-] \cdot [COOH]^{-1}$$

In Tabelle II sind die gemessenen K' -Werte zusammengefasst. Es ergibt sich, dass K' bis zum Erreichen des Minimums der COOH-Kapazität etwas abnimmt und mit der Neubildung der COOH-Gruppen deutlich ansteigt. Daraus folgt, dass die neu gebil-

TABELLE I

ÄNDERUNG DER COOH-KAPAZITÄT UND DES N-GEHALTES VON WOF MC 50 BEI EINWIRKUNG VON HNO_3 UNTERSCHIEDLICHER KONZENTRATION BEI 68°C

C_{HNO_3} (N)	Reaktionszeit (h)	COOH- Kapazität (mäquiv./g)	N-Gehalt (mäquiv./g)
—	—	4.42	3.36
3.2	4	4.33	3.36
	8	4.18	3.36
	16	4.00	3.21
	25	2.91	2.93
6.7	1	4.37	3.36
	2	4.07	3.21
	3	3.67	3.14
	4	2.34	2.71
	4.8	2.09	2.43
	6	2.14	2.36
	7	2.29	2.21
	8	2.51	2.36
	15.8	3.58	2.07
	25	4.07	1.93
	48	4.42	1.93
10.5	0.5	3.80	3.14
	0.75	3.52	3.07
	1	1.95	2.57
	1.5	1.93	2.36
	2	3.50	2.29
	3	3.00	2.21
	4	3.50	2.07
	6	3.98	2.07
	16	4.74	2.00
	25	4.80	2.07

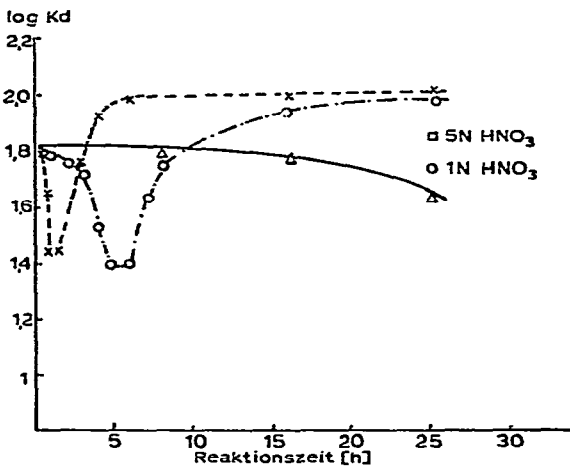


Fig. 1. Sorption von Cs^+ -Ionen aus $0.019\text{ N NH}_4\text{Cl}$ an mit HNO_3 bei 68°C behandelten Wof MC 50-Proben. Δ , 3.2 N HNO_3 ; \circ , 6.7 N HNO_3 ; \times , 10.5 N HNO_3 .

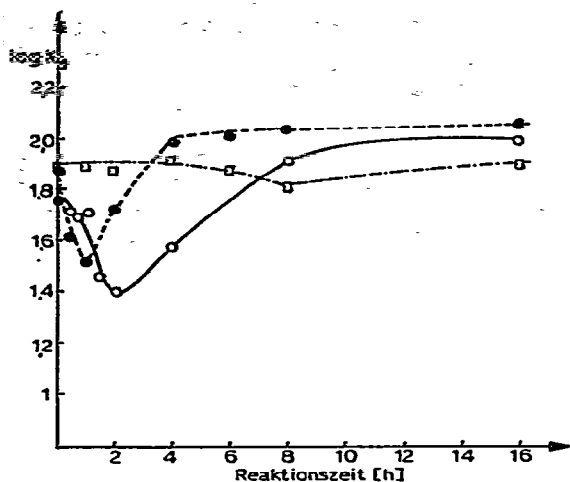


Fig. 2. Sorption von Cs^+ -Ionen aus $0.019\text{ N NH}_4\text{Cl}$ an mit 10.5 N HNO_3 bei 68°C behandelten Proben verschiedener Chelonaustauscher. \circ , MC 50/1379; \square , Chelex 100; \bullet , Dowex A-1.

TABELLE II

Cs-SORPTION AUS $0.019\text{ N NH}_4\text{Cl}$ AN MIT HNO_3 BEHANDELTEN WOF MC 50-PROBEN

Nr.	C_{HNO_3} (N)	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Reaktions- zeit (h)	COOH- Kapazität (mäquiv./g)	K_4 (ml/g)	K'
1	Original	—	—	4.42	73.7	0.317
2	6.7	68	1	4.37	61.5	0.267
			2	4.07	58.4	0.273
			3	3.67	53.4	0.276
			4	2.34	34.9	0.283
			4.8	2.09	25.4	0.231
			6	2.14	25.7	0.228
			7	2.29	43.2	0.358
			8	2.51	56.7	0.429
			15.75	3.58	86.8	0.461
			25	4.07	95.3	0.445
3	10.5	68	48	4.42	104	0.449
			0.5	3.80	64.7	0.323
			0.75	3.52	45.5	0.246
			1	1.95	27.9	0.272
			1.5	1.93	28.4	0.280
			2	3.5	51.9	0.282
			3	3.0	59.5	0.377
			4	3.5	85.9	0.466
			6	3.98	98.0	0.468
			16	4.74	97.1	0.389
25	4.80	104	0.410			

deten kernständigen COOH-Gruppen eine höhere Selektivität für die Cs-Sorption besitzen. Diese entspricht der für die schwachsauren Kationenaustauscher Wof CP und Wof CA20 gefundenen Selektivität, für die unter analogen Bedingungen K' -Werte von 0.52 bestimmt wurden.

Die für die Cs-Sorption erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die Behandlung mit HNO_3 die Kationenaustauscheigenschaften nur vorübergehend verschlechtert und dass nach Wiederanstieg der COOH-Kapazität sogar eine Verbesserung der Kationenaustauschsorption beobachtet wird.

Eine Erklärung dafür ist, dass die Kationenaustauscheigenschaften der Originalharze im Neutralbereich im wesentlichen durch die freien, d.h. nicht durch Zwitterionenbildung gebundenen, COOH-Gruppen bestimmt werden. Die Abspaltung der tertiären Aminodiessigsäuregruppen führt zum Verlust dieser freien COOH-Gruppen und damit zu einer Verschlechterung der Kationenaustauscheigenschaften. Infolge Neubildung von kernständigen, freien COOH-Gruppen nach längeren Reaktionszeiten steigt die Kationensorption dann erneut an.

Sorption von Anionen

In den Figuren 3 und 4 sind die Ergebnisse der PdCl_4^{2-} -Sorption aus 1 N HCl und in den Figuren 5 und 6 die der TcO_4^- -Sorption aus 1 N HNO_3 dargestellt. Die erhaltenen Ergebnisse machen deutlich, dass die Sorption von Anionen und anionischen Komplexen mit zunehmender Reaktionszeit abnimmt, d.h., dass die Reaktion mit HNO_3 auch zu einer Verschlechterung der Anionenaustauscheigenschaften führt. Die Geschwindigkeit der Abnahme der Anionensorption nimmt mit der HNO_3 -Konzentration zu, bei einer Arbeitstemperatur von 68°C ist auch bei einer HNO_3 -Konzentration von 3 N eine Langzeitstabilität nicht gegeben (siehe auch Tabelle I). Die Abnahme der K_d -Werte für die Sorption von Anionen beruht auf der vollständigen Abspaltung der Aminodiessigsäuregruppen durch die ein wesentlicher Teil der N-Atome, an die die Anionenaustauscheigenschaften gebunden sind, verloren gehen.

Bei allen Harzen beobachtet man aber eine deutlich Restsorption mit K_d -Werten

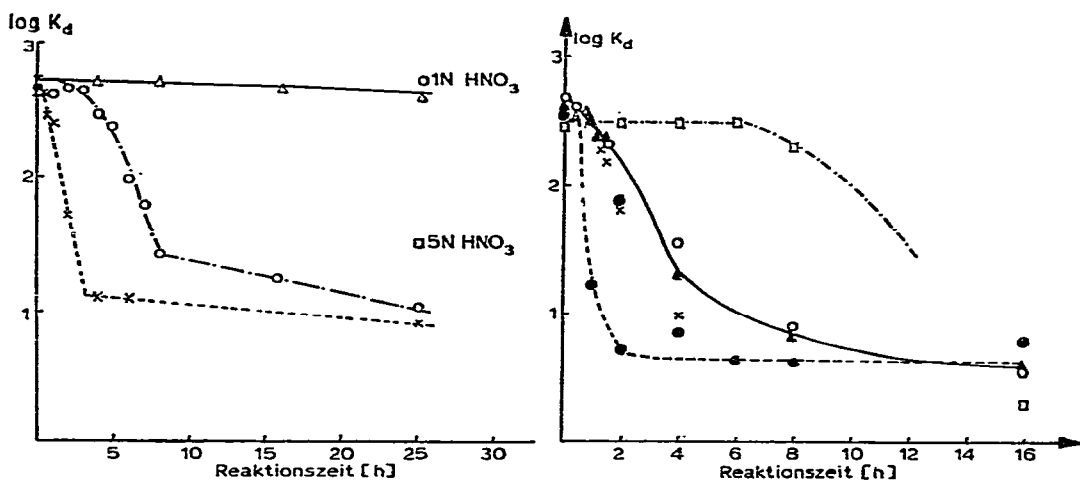


Fig. 3. Sorption von PdCl_4^{2-} -Ionen aus 1 N HCl an mit HNO_3 bei 68°C behandelten Wof MC 50-Proben. Δ , 3,2 N HNO_3 ; \circ , 6,7 N HNO_3 ; \times , 10,5 N HNO_3 .

Fig. 4. Sorption von PdCl_4^{2-} -Ionen aus 1 N HCl an mit 10,5 N HNO_3 bei 68°C behandelten Proben verschiedener Chelonaustauscher. \circ , MC 50/1379; \times , MC 50/1429; Δ , MC 50/1431; \square , Chelex 100; \bullet , Dowex A-1.

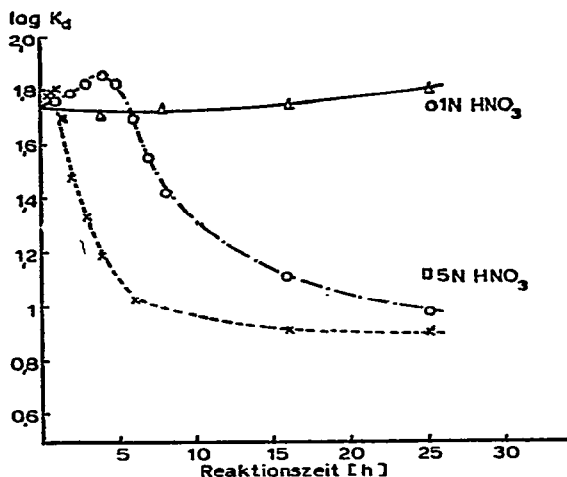


Fig. 5. Sorption von TcO_4^- -Ionen aus 1 N HNO_3 an mit HNO_3 bei 68°C behandelten Wof MC 50-Proben. Δ , 3.2 N HNO_3 ; \square , 6.7 N HNO_3 ; \times , 10.5 N HNO_3 .

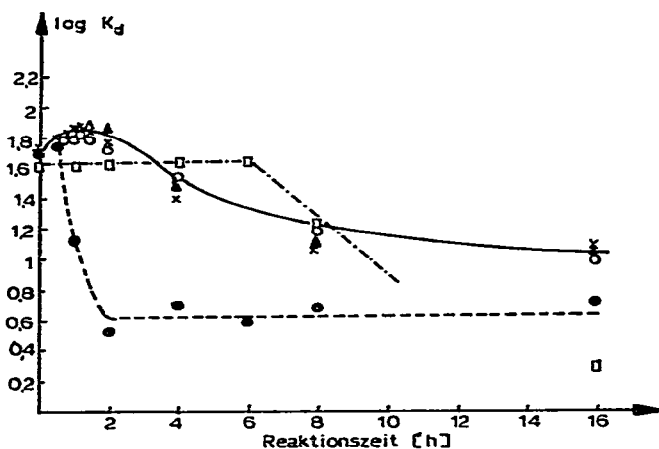


Fig. 6. Sorption von TcO_4^- -Ionen aus 1 N HNO_3 an mit 10.5 N HNO_3 bei 68°C behandelten Proben verschiedener Chelonaustauscher. \circ , MC 50/1379; \times , MC 50/1429; \blacktriangle , MC 50/1431; \square , Chelex 100; \bullet , Dowex A-1.

ten von 4–12 ml/g, die an die im Harz verbleibende Aminoessigsäuregruppe bzw. deren N-Nitrosoverbindung gebunden ist. Die unterschiedliche Restsorption der verschiedenen Austauschertypen hängt deshalb in erster Linie vom Anteil der Aminoessigsäuregruppen an der Gesamtkapazität des Originalharzes ab.

Sorption von Pd(II) aus 3 N HNO_3

Über die Komplexbildung von Pd(II) mit NO_3^- -Ionen liegen in der Literatur bisher keine Ergebnisse vor, deshalb ist auch über die Natur der Pd-Spezies in 3 N HNO_3 nichts bekannt.

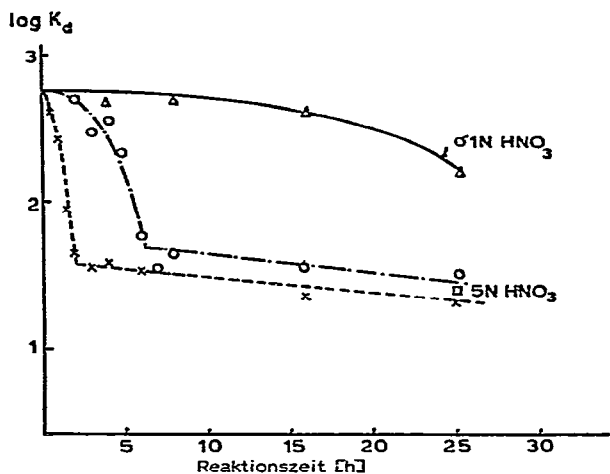


Fig. 7. Sorption von Pd(II) aus 3 *N* HNO₃ an mit HNO₃ bei 68°C behandelten Wof MC 50-Proben. Δ , 3.2 *N* HNO₃; \circ , 6.7 *N* HNO₃; \times , 10.5 *N* HNO₃.

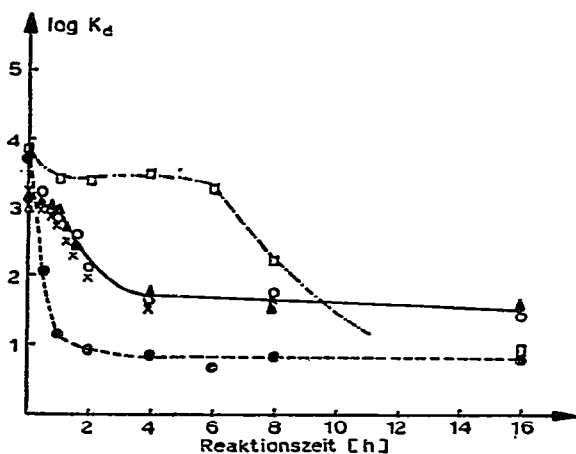


Fig. 8. Sorption von Pd(II) aus 3 *N* HNO₃ an mit 10.5 *N* HNO₃ bei 68°C behandelten Proben verschiedener Chelonaustauscher. \circ , MC 50/1379; \times , MC 50/1429; \blacktriangle , MC 50/1431; \square , Chelex 100; \bullet , Dowex A-1.

Aus Sorptionsuntersuchungen von Pd(II) an verschiedenen Harztypen müssen wir schliessen, dass im Fall von Austauschern mit einer Aminocarbonsäure als funktionelle Gruppe bei der Pd-Sorption aus 3 *N* HNO₃ die Chelatbildung des Pd(II) mit der funktionellen Gruppe eine Rolle spielt. Das zeigen die hohen Verteilungskoeffizienten von 10²–10⁴ ml/g für verschiedene Chelonaustauscher im Gegensatz zu *K_d*-Werten von 20–50 ml/g im Fall von Anionenaustauschern mit quaternären Trimethylammoniumgruppen⁴.

Man kann deshalb annehmen, dass das System Pd(II)–3 *N* HNO₃ zur Charakterisierung der chelatbildenden Eigenschaften der mit HNO₃ behandelten Austauscher geeignet ist. Die Ergebnisse sind in den Figuren 7 und 8 dargestellt.

Aus der schnellen Abnahme der Pd-Sorption folgt, dass bei Einwirkung von HNO_3 mit der Abspaltung der Aminodiessigsäuregruppen auch die Fähigkeit des Harzes zur Chelatbildung weitgehend verlorengelht, d.h. andererseits, dass im Fall des Pd(II) die chelatbildenden Eigenschaften im wesentlichen an die Aminodiessigsäuregruppen gebunden sind. Die Restsorption mit K_d -Werten von 5–30 ml/g muss auch in diesem Fall den im Harz verbleibenden Aminoessigsäuregruppen zugeordnet werden. Die höchste Restsorption beobachtet man mit K_d -Werten von 30 ml/g bei den Wof MC 50-Proben.

Weiterhin ergibt sich, dass die neugebildeten kernständigen COOH-Gruppen keinen Beitrag zur Chelatbildung des Harzes leisten.

Zusammenfassung

Die dargelegten Ergebnisse zeigen, dass die Einwirkung von HNO_3 auf Chelonaustauscher, wie Dowex A-1, Chelex 100 und Wof MC 50, und die damit verbundene Abspaltung der Aminodiessigsäuregruppe zu wesentlichen Veränderungen der Sorptionseigenschaften dieser Harze führen.

Die Kationenaustauschsorption verschlechtert sich zunächst infolge Abnahme der COOH-Kapazität, steigt aber dann durch die Neubildung von COOH-Gruppen über den Ausgangswert an.

Die Anionenaustauschsorption und die chelatbildenden Eigenschaften nehmen durch die Abspaltung der Aminodiessigsäuregruppen und die damit verbundene Verringerung des N-Gehaltes wesentlich ab. Die im Harz verbleibende Aminoessigsäuregruppe bedingt eine gewisse Restsorption, die je nach dem Anteil dieser Gruppen an der Gesamtkapazität des Originalharzes bis zu 20% des Ausgangswertes betragen kann. Bei Harzen mit einem hohen Anteil an Aminodiessigsäuregruppen (z.B. Chelex 100) beträgt die Restsorption <1%. Für die Praxis ergibt sich daraus die Schlussfolgerung, dass Chelonaustauscher dieses Typs für den Einsatz in salpetersauren Lösungen, insbesondere bei HNO_3 -Konzentrationen von $\geq 3 N$ und erhöhten Temperaturen wenig geeignet sind, da sich die Sorptionseigenschaften bereits nach geringen Kontaktzeiten verändern.

DANK

Der Autor ist Frau G. Hanke für die zuverlässige experimentelle Mitarbeit und Frau C. I. Rommel für die Durchführung einer Vielzahl von N-Bestimmungen zu besonderem Dank verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Änderung der Sorptionseigenschaften von Chelonaustauschern mit Aminoessigsäure- und Aminodiessigsäuregruppen vom Typ Wof MC 50, Chelex 100 und Dowex A-1 nach Behandlung mit HNO_3 wird untersucht.

Die HNO_3 -Konzentration wurde im Bereich von 1–10.5 N und die Reaktionszeit von 0.5–24 h variiert. Die Reaktionstemperatur betrug 68°C. Durch die Abspaltung der Aminodiessigsäuregruppen werden die Sorptionseigenschaften verändert.

Die Sorption von Kationen (Cs^+ –0.019 N NH_4Cl) nimmt ab, geht durch ein Minimum und steigt infolge Zunahme der COOH-Kapazität erneut an. Die Sorption

von Anionen ($\text{TcO}_4^- - 1 \text{ N HNO}_3$) und anionischen Komplexen ($\text{PdCl}_4^{2-} - 1 \text{ N HCl}$) nimmt in Korrelation mit dem N-Gehalt ab, das gleiche gilt für die Sorption infolge Chelatbildung ($\text{Pd II} - 3 \text{ N HNO}_3$).

LITERATUR

- 1 G. Pfrepper, *J. Prakt. Chemie*, im Druck.
- 2 P. A. S. Smith und R. N. Loeppky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1147.
- 3 R. Hering und H. Schiefelbein, *Abh. Deut. Akad. Wiss., Abt. Math., Naturwiss., Tech.*, 2 (1977) 159.
- 4 G. Pfrepper und R. Liebmann, unveröffentlichte Ergebnisse.