

文章编号: 0253-9950(2003)01-0001-05

水溶液中 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 与柠檬酸反应研究

王 毅, 胡少文, 褚泰伟, 刘新起, 王祥云, 刘元方

北京大学 化学与分子工程学院 应用化学系, 北京 100871

摘要: 采用 UV-Vis 吸收光谱法研究了在水溶液中三价钨硫脲配合物($[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$)与柠檬酸(cit)之间的配体取代反应, 测定了反应生成物的组成比, 并用电泳方法确定了产物的电荷性质。实验结果表明, 配体取代反应第一阶段的产物中 Tc 和 cit 的化学计量比为 1:1, 产物在电泳实验中滞留于原点, 表明产物呈电中性。文章给出了 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 与 cit 的反应速率方程。

关键词: 电荷性质; Tc; 配体取代反应; 动力学

中图分类号: O614.712 **文献标识码:** A

有关钨的氧化还原反应和配体取代反应到目前为止研究得不多, 而且绝大多数研究仅局限于定性阶段, 很少有可靠的热力学数据和动力学数据发表。氧化还原反应的研究^[1~3]主要集中在核废液处理过程。与氧化还原反应相比, 关于配体取代反应的研究就更少了。⁹⁹Tc^m 是应用最广泛的医用放射性显像核素, 而配体取代反应与相关核药物的临床应用以及体内的代谢密切相关。例如, 在肾显像剂巯基乙酸三甘氨酸(MAG₃)的标记过程中, 采用酒石酸作协同配体, 首先形成 Tc() 配位化合物, 然后再与 MAG₃ 发生配体取代反应而形成最终产物。近年来有关配体取代反应的研究受到一定程度的关注。例如, 1993 年日本 Hashimoto 等^[4,5]报道了三价钨硫脲配合物 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 与乙二胺四乙酸(EDTA)及 N-2-羟基甲基乙二胺三乙酸(HEDTA)之间的配体取代反应动力学行为。但文献[6]发现, 在他们所使用的缓冲溶液体系(1 mol/L 醋酸盐溶液)中, $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 不能稳定存在。柠檬酸(cit)是羧基羧酸的一个代表, 具有多种生物活性, 例如参与 Krebs 循环^[7]及生物体液中无机离子的运输^[8]

等。本文旨在研究在磷酸盐缓冲体系中, $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 与柠檬酸之间的配体取代反应动力学以及产物的电荷性质, 并对产物的可能结构作推测。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂 $\text{NH}_4^{99}\text{TeO}_4$ 水溶液(8.3 mg/mL Tc), 购自英国 Amersham 公司; 硫脲, 分析纯, 购自德国 Merck 公司; 其它试剂均购自北京市试剂公司, 为国产分析纯, 使用时没有进一步纯化。

1.1.2 仪器 UV-240 型紫外-可见分光光度计, 日本 Shimadzu 生产, 由本实验室通过 A/D 转换自行联接到一台 PC 上, 使数据采集自动化; Tri-Carb 2750 TR/LL 型低本底液体闪烁分析仪, Packard 公司产品; FBE-3000 型药物分析电泳仪, 瑞典制造。

1.2 实验方法

1.2.1 柠檬酸根(cit)与 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 反应产物中 Tc 价态的确定 根据 Rajec 等^[9]的报道, 溶液中 Tc() 能与 8-羟基喹啉形成稳定的配合物, 而

收稿日期: 2002-07-29; 修订日期: 2002-10-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20171005)

作者简介: 王 毅(1968—), 男, 四川射洪人, 副教授, 核药物化学专业。

Tc(), Tc() 和 Tc() 没有这个性质。即使已经与溶液中过量的配体如葡萄糖酸内酯、甘露糖醇或者柠檬酸形成了稳定的配合物, 加入 8-羟基喹啉后, 会很快生成 Tc()-喹啉(Oxine) 配合物而被氯仿萃取到有机相中^[10]。据此, 实验考察了 cit 与 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 反应产物中铊的价态, 以确定其中的 Tc() 是否被氧化成为 Tc()。

将 7.0 mg $[\text{Tc}(\text{tu})_6]\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 2.00 mL 0.15 mol/L 硫脲溶液中(含 HCl 0.010 mol/L), 制成 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 浓溶液(4.77 mmol/L)。实验表明, 该浓溶液在 ≤ 4 环境中能稳定存在至少 6 个月。取 50 μL $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 浓溶液与 1.00 mL 0.083 mol/L cit 溶液(pH = 3.50, $I = 0.5$ mol/kg, $c(\text{tu}) = 0.010$ mol/L) 混合均匀, 在室温反应 10 h 后, 加入等体积的 0.10 mol/L 8-羟基喹啉-氯仿溶液, 在微型振荡机上振荡 30 min 后离心分相, 取水相和有机相各 50 μL 于滤纸片上, 等溶剂挥发完全后, 用低本底液体闪烁分析仪分别测量有机相和水相样品的放射性计数。

1.2.2 cit 与 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 反应产物中配合物组成比的确定 cit 与 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 的反应是一个可逆反应, 向反应体系中加入过量的硫脲能使反应逆转。因反应终态是一个平衡态, 可以用传统的平衡移动法来确定生成物的组成比。

配制一系列不同浓度的 cit 溶液, 用 0.10 mol/L 磷酸盐缓冲溶液维持 pH = 3.50, 用 NaCl 调节溶液离子强度为 0.5 mol/kg, 溶液中 tu 的浓度为 0.010 mol/L。维持溶液中硫脲浓度恒定并且过量, 以尽可能减少由于 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 自身分解带来的实验误差。另外, 在实验中, 柠檬酸的浓度都小于 0.01 mol/L, 以保证平衡维持在较浅的程度, 从而在测量 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 浓度时不会产生大的偏差。所有的溶液都预先用高纯 N_2 除去其中可能溶解的空气。

取 3.00 mL 一定浓度的 cit 缓冲溶液于一个带磨口的离心管中, 然后加入 50 μL 预先配制好的 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 浓溶液(4.77 mmol/L), 将离心管密封并使其中的溶液迅速混合均匀, 于 30 $^\circ\text{C}$ 水浴中反应 10 h, 检查此时反应混合物的 UV-Vis 光谱不再随时间而改变。在 493 nm 处测量反应混合物的吸光度。

1.2.3 cit 与 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 反应产物电荷的确定

取 0.5 mL 0.083 mol/L cit 溶液(含

0.010 mol/L tu, 0.10 mol/L NaCl, 溶液 pH 为 3.50) 于一个 1.5 mL 离心管中, 加入约 0.5 mg $[\text{Tc}(\text{tu})_6]\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 固体, 在回旋混合器上使固体迅速溶解。反应在室温并在氮气环境中进行。在反应进行不同时间后(1, 2, 3.5, 5 和 20 h), 用毛细管取出少量样品在新华 1 号滤纸带上进行电泳实验。为了使 Tc() 在电泳过程中不被氧化成 Tc(), 实验过程中, 向电泳室内导入氮气流至实验结束。电压: 400 V, 电泳时间: 1.0 h, 支持电解质溶液: 0.10 mol/L 磷酸盐缓冲溶液(PBS), pH = 3.50, 含 0.010 mol/L tu。等纸带上的溶剂挥发后, 将纸带按 1 cm 长度剪成小段, 用液体闪烁分析仪测定每小段上的放射性计数。

1.2.4 cit 与 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 的反应动力学研究

cit 与 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 的反应较慢, 由于 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 在水溶液中的稳定性有限, 在 pH > 5.5 时尤为明显。因此实验选定在 pH = 2.50 ~ 4.10 范围内进行研究。同时, 让 cit 的浓度大大过量, 以造成准一级反应条件。反应在磷酸盐缓冲溶液中进行, 溶液离子强度用 NaCl 控制在 0.5 mol/kg。同时, 在配体溶液中加入硫脲, 使其中硫脲浓度维持在 0.010 mol/L, 以便尽可能减少由于 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 自身分解造成的影响。另外在反应前后, 硫脲浓度的变化可以忽略不计, 从而简化数据处理过程。

测定反应速率时, 取 3.00 mL 含一定浓度 cit 的配体溶液于一个带磨口塞的石英比色皿中, 并把比色皿放置在一个恒温槽中, 在温度达到 (25 ± 0.5) $^\circ\text{C}$ 后, 取 50 μL $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 浓溶液(7.0 mg 溶于 2.00 mL 0.15 mol/L tu, 0.010 mol/L HCl 溶液中, 浓度为 4.77 mmol/L) 加入比色皿中, 混合均匀后, 立即放入已经处于恒温 (25 ± 0.5) $^\circ\text{C}$ 的 UV-240 的比色槽中, 并迅速启动与 UV-240 连接的计算机自动采样程序, 读取 493 nm 处的吸光度。

2 结果和讨论

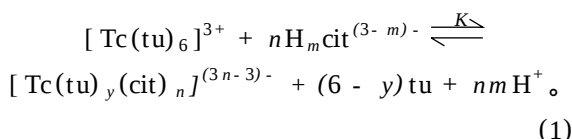
2.1 cit 与 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 反应产物中 Tc 价态的确定

萃取实验结果表明, 反应进行 10 h 后, 在有机相 8-羟基喹啉-氯仿溶液中基本上没有放射性计数(小于 0.5%)。说明在 cit 与 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 反应过程中, Tc() 没有被氧化成 Tc()。而且, 由于体系中还没有还原剂, Tc() 不可能被还原到更低的价态, 所以有理由认为在反应产物中 Tc

仍然保持 +3 价。必须注意的是,如果反应溶液在空气中放置时间过长(如超过 24 h),将会有相当一部分 $\text{Tc}(\text{)}$ 被氧化成 $\text{Tc}(\text{)}$ 。

2.2 cit 与 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 反应产物中配合物组成比的确定

假设 cit 与 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 存在如下平衡:



达到平衡后,有

$$\begin{aligned} K &= \frac{c([\text{Tc}(\text{tu})_y(\text{cit})_n]^{(3n-3)-})}{c([\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+})} \cdot \\ &\quad \leftarrow \frac{c^{(6-y)}(\text{tu}) \cdot c^{nm}(\text{H}^+)}{c^n(\text{H}_m\text{cit}^{(3-m)-})} \end{aligned} \quad (2)$$

将式(2)取对数并移项可得:

$$\begin{aligned} \lg \frac{c([\text{Tc}(\text{tu})_y(\text{cit})_n]^{(3n-3)-})}{c([\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+})} &= \\ n \lg c(\text{H}_m\text{cit}^{(3-m)-}) - \lg \frac{c^{(6-y)}(\text{tu}) \cdot c^{nm}(\text{H}^+)}{K} \end{aligned} \quad (3)$$

在反应体系中, pH 恒定, 离子强度不变, 因此 $\text{H}_m\text{cit}^{(3-m)-}$ 的摩尔分数 ϕ 不变; 由于 tu 和 cit 的浓度都远大于 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 的浓度, 因此在达到平衡后, 溶液中 tu 和 $\text{H}_m\text{cit}^{(3-m)-}$ 的浓度变化可以忽略不计。以 $c(\text{cit})_0$, $c([\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+})_0$ 和 $c([\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+})_{\text{eq}}$ 分别代表 cit, $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 的起始浓度以及 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 的平衡浓度, 由式(3)可以得到:

$$\begin{aligned} \lg \frac{c([\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+})_0 - c([\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+})_{\text{eq}}}{c([\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+})_{\text{eq}}} &= \\ n \lg c(\text{cit})_0 - \lg \frac{c^{(6-y)}(\text{tu}) \cdot c^{nm}(\text{H}^+)}{K \cdot \phi^n} \end{aligned} \quad (4)$$

根据比尔定律, 将 $A = \epsilon \cdot l \cdot c$ 代入式(4)中得到:

$$\lg \frac{A_0 - A_{\text{eq}}}{A_{\text{eq}}} = n \lg c(\text{cit})_0 - b \quad (5)$$

式中, $b = \lg \frac{c^{(6-y)}(\text{tu}) \cdot c^{nm}(\text{H}^+)}{K \cdot \phi^n}$ 为常数。将

$\lg \frac{A_0 - A_{\text{eq}}}{A_{\text{eq}}}$ 对 $\lg c(\text{cit})_0$ 作图并示于图 1, 直线斜率即为配合物的组成比 n 。由图 1 可知, 直线斜率为 1.09。因此, cit 与 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 反应产物中, cit 与 Tc 的组成比为 1:1。

2.3 cit 与 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 反应产物电荷的确定

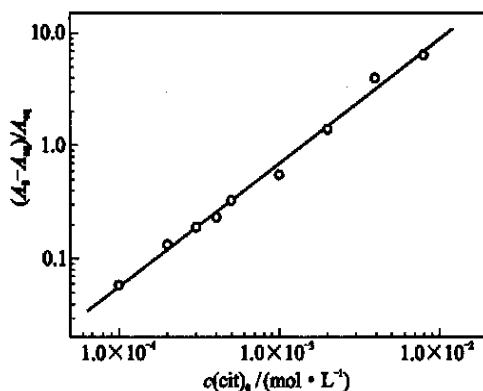


图 1 cit 初始浓度变化对 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 吸光度的影响

Fig. 1 Figure of $\frac{A_0 - A_{\text{eq}}}{A_{\text{eq}}}$ vs $c(\text{cit})_0$
S = 1.09

在相同条件下, $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 和 cit 反应 5 h 和 20 h 后, 反应溶液经过电泳, 在纸带上的放射性分布示于图 2。从图 2 看出, 在较短时间内, cit 与 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 在溶液中反应生成的产物滞留在原点, 表明反应产物呈电中性。但在反应进行 20 h 后, 往正极 4~5 cm 处出现了较强的放射性分布, 表明反应混合物中生成了带负电荷的物种。cit 上有三个羧基和一个羟基, 根据文献[11]报道, 当它形成配位化合物时表现为三齿配体, 通过一个末端羧基、位于分子中间的羧基和羟基与金属离子配位。在这种结构中, 由于存在一个五员环和一个六员环, 有利于配合物的稳定。本文根据实验认为, 反应的第一阶段产物应是 $\text{Tc}(\text{tu})_3(\text{cit})$ 。随着反应继续进行, 产物 $\text{Tc}(\text{tu})_3(\text{cit})$ 可以与另一分子 cit 继续反应, 生成带负电荷的 $\text{Tc}(\text{)}-\text{cit}$ 化合物, 比如 $[\text{Tc}(\text{cit})_2]^{3-}$ 或者桥式结构, 但还需要作进一步研究。由于第一阶段的反应速度远远大于第二阶段的反应速度, 因此, 在研究第一阶段的反应产物及反应动力学时, 只要控制好反应时间, $\text{Tc}(\text{tu})_3(\text{cit})$ 继续反应所造成的影响可以忽略不计。

2.4 cit 与 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 反应过程研究

cit 与 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 的反应是可逆的, 在 pH 较低或者配体浓度较小时逆反应尤为明显。在反应的第一阶段(即产物是 $\text{Tc}(\text{tu})_3(\text{cit})$ 的一步反应), 由于配体和硫脲(tu)浓度远远大于 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 的浓度, 而且反应体系的 pH 维持恒定, 所以在反应过程中, 它们的浓度变化可以忽略不计, 反应方程式可以简化为:

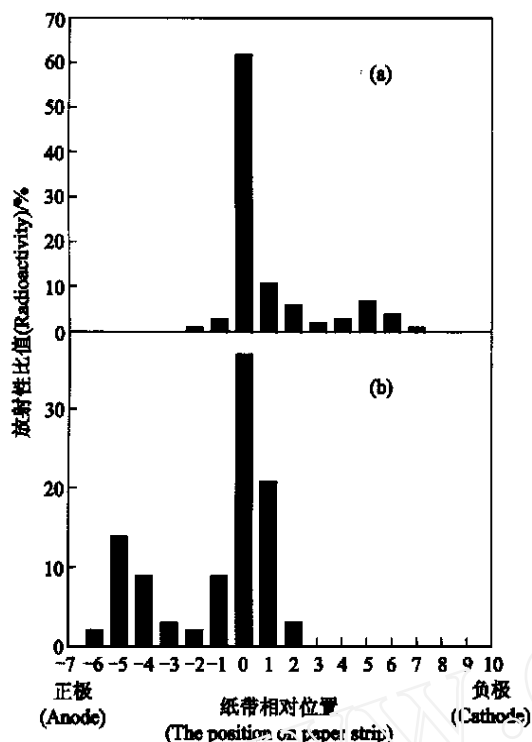
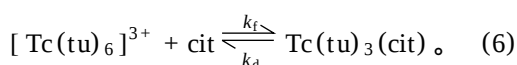


图 2 cit 与 $[Tc(tu)_6]^{3+}$ 反应混合物的电泳结果比较

Fig. 2 Comparison of the electrophoresis chromatography of the reaction mixture of cit and $[Tc(tu)_6]^{3+}$ at different time

(a) ——反应 5 h 后(5 h after the reaction started);
(b) ——反应 20 h(20 h after the reaction started)



反应速率方程可以描述为:

$$-\frac{dc([Tc(tu)_6]^{3+})}{dt} = k_f c([Tc(tu)_6]^{3+}) - k_d c(Tc(tu)_3(cit)) \quad (7)$$

令 $c([Tc(tu)_6]^{3+})_0$ 代表在反应开始时 $Tc(tu)_6^{3+}$ 的浓度, 根据比尔定律, $A_t = c([Tc(tu)_6]^{3+})_t \cdot \varepsilon \cdot l$, 代入式(7)后得到式(8)和式(9):

$$c([Tc(tu)_6]^{3+})_t = \frac{1}{k_f + k_d} \cdot \{k_d c([Tc(tu)_6]^{3+})_0 + k_f c([Tc(tu)_6]^{3+})_0 \cdot e^{-(k_f + k_d)t}\} \quad (8)$$

$$A_t = \frac{1}{k_f + k_d} \cdot \{k_d A_0 + k_f A_0 \cdot e^{-(k_f + k_d)t}\} \quad (9)$$

将式(9)作为目标函数, 对在某一 pH 值和 cit 浓度时采集的数据点进行拟合, 得出相应的 k_f 和

k_d 值并作图 3。由图 3 看出, k_f^{-1} 与 $c(cit)_0^{-1}$ 之间存在线性关系。

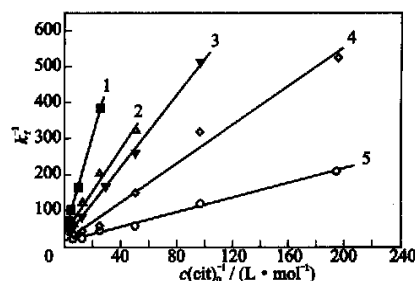


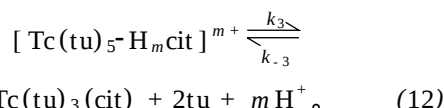
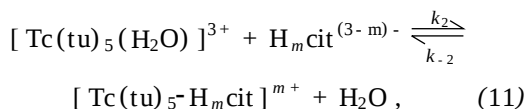
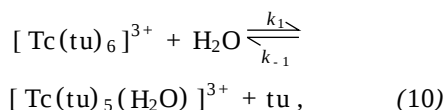
图 3 在不同 pH 值时, k_f^{-1} 对 $c(cit)_0^{-1}$ 图

Fig. 3 k_f^{-1} vs $c(cit)_0^{-1}$ at different pH

pH: 1——2.53, 2——2.92,

3——3.26, 4——3.54, 5——4.06

基于以上实验事实, $[Tc(tu)_6]^{3+}$ 与 cit 的反应历程可能如下:



根据实验中的特定条件(tu 和 cit 浓度大大过量), 如果 $k_1 \ll k_2 \ll k_3$, 则 $[Tc(tu)_5(H_2O)]^{3+}$ 和 $[Tc(tu)_5-H_m cit]^{m+}$ 可以用稳态法(Steady state)处理, 即:

$$\frac{dc([Tc(tu)_5(H_2O)]^{3+})}{dt} = 0 \quad (13)$$

$$\frac{dc([Tc(tu)_5-H_m cit]^{m+})}{dt} = 0 \quad (14)$$

基于式(13)和式(14)可以推导出式(15):

$$-\frac{dc(Tc(tu)_6^{3+})}{dt} = \frac{k_1 k_2 k_3 c(H_m cit^{(3-m)-}) \cdot c(Tc(tu)_6^{3+})}{k_{-1} k_{-2} + k_{-1} k_3 + \frac{k_{-1} k_{-2} k_{-3} c(Tc(tu)_3(cit)) \cdot c^m(H^+)}{k_2 k_3 c(H_m cit^{(3-m)-})}} \quad (15)$$

在推导过程中, tu 浓度当作常量处理。设 ϕ 为 $H_m cit^{(3-m)-}$ 的摩尔分数, 代入式(15)可得:

$$-\frac{dc(\text{Tc}(\text{tu})_6^{3+})}{dt} = \frac{k_1 k_2 k_3 \phi c(\text{cit}) \cdot c(\text{Tc}(\text{tu})_6^{3+})}{k_{-1} k_{-2} + k_{-1} k_3 + k_2 k_3 \phi c(\text{cit})} - \frac{k_{-1} k_{-2} k_{-3} c(\text{Tc}(\text{tu})_3(\text{cit})) \cdot c^m(\text{H}^+)}{k_2 k_3 \phi c(\text{cit})} \quad (16)$$

比较式(7)和式(16),不难得到:

$$k_f = \frac{k_1 k_2 k_3 \phi c(\text{cit})}{k_{-1} k_{-2} + k_{-1} k_3 + k_2 k_3 \phi c(\text{cit})}; \quad (17)$$

$$k_d = \frac{k_{-1} k_{-2} k_{-3} c^m(\text{H}^+)}{k_{-1} k_{-2} + k_{-1} k_3 + k_2 k_3 \phi c(\text{cit})} \quad (18)$$

由于反应体系中 cit 浓度大大过量,反应前后浓度变化可以忽略不计,式(17)和式(18)中的 $c(\text{cit})$ 可以用 cit 的初始浓度 $c(\text{cit})_0$ 代替,因此,从式(17)可以得到:

$$\frac{1}{k_f} = \frac{k_{-1} k_{-2} + k_{-1} k_3}{k_1 k_2 k_3 \phi} \cdot \frac{1}{c(\text{cit})_0} + \frac{1}{k_1} \quad (19)$$

式(19)表明, $\frac{1}{k_f}$ 对 $\frac{1}{c(\text{cit})_0}$ 作图为一一直线,这和图 3 的实验结果一致。

第一阶段的产物 $\text{Tc}(\text{tu})_3(\text{cit})$ 将与另一分子的 cit 发生反应生成带负电荷的物质,在 pH 较低时,由于反应速度很慢,对反应速率的测量没有明显的影响,但随着 pH 升高,第二步反应的影响明显增加。因此,较高 pH 值时, $\frac{1}{k_f}$ 与 $\frac{1}{c(\text{cit})_0}$ 的线性关系没有低 pH 时好。

3 结 论

cit 与 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 之间的配体取代反应分两个阶段进行:在第一阶段,生成 $\text{Tc}(\text{tu})_3(\text{cit})$,其中柠檬酸根表现为一个三齿配体。产物不带电荷,在电泳实验中滞留在原点。当溶液中 cit 浓度较大以及溶液 pH 值较高时,生成的 $\text{Tc}(\text{tu})_3(\text{cit})$ 可以继续与 cit 反应形成带负电荷的产物。与第一阶段比较,这一步反应很慢,尤其是当 pH 值较低和 cit 浓度较小时不会对第一步反应造成影响。 $\text{Tc}(\text{)}$ -cit 配合物在水溶液中比较稳定, pH < 5 时,短时间内不会被空气氧化成 $\text{Tc}(\text{)}$ 化合物。

参考文献:

- [1] COBBLE J W, SMITH W T, BOYD G E. Thermodynamic Properties of Technetium and Rhenium Compounds. Heats of Formation of Technetium Heptoxide and Pertechnic Acid, Potential of the Technetium()-Technetium() Couple, and a Potential Diagram for Technetium [J]. J Am Chem Soc, 1953, 75: 5 777 ~ 5 782.
- [2] ARMSTRONG R A, TAUBE H. Chemistry of Trans-Aquonitrosyltetraamminotechnetium() and Related Studies [J]. Inorg Chem, 1976, 15: 1 904 ~ 1 909.
- [3] GALATEANU I, BRATU C, PETRIDE A. The Reduction of Technetium-99m Pertechnetate by Hydrazine [J]. Radiochem Radioanal Lett, 1977, 28: 95 ~ 104.
- [4] HASHIMOTO M, WADA H, OMORI T, et al. Formation of $\text{Tc}(\text{)}$ Complexes With EDTA and HEDTA [J]. Radiochim Acta, 1993, 63: 173 ~ 177.
- [5] HASHIMOTO M, WADA H, OMORI T, et al. Formation of Technetium()-EDTA Complex [J]. J Radioanal Nucl Chem Lett, 1991, 153: 283 ~ 291.
- [6] 王 毅, 胡少文, 褚泰伟, 等. $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ 和 C_6DTA 的配体取代反应动力学研究. 待发表.
- [7] GLUSKER J P. Citrate Conformation and Chelation, Enzymic Implications [J]. Acc Chem Res, 1980, 13: 345 ~ 352.
- [8] MARTIN M T, LICKLIDER K F, BRUSHMILLER J G, et al. Detection of Low Molecular Weight Copper() and Zinc() Binding Ligands in Ultrafiltered Milks, the Citrate Connection [J]. J Inorg Biochem, 1981, 15: 55 ~ 65.
- [9] RAJEC P, MIKALAJ V. Preparation of Dioxo (8-hydroxyquinolato) technetium() Chelate by Extraction Method [J]. Radiochem Radioanal Lett, 1974, 17: 375 ~ 380.
- [10] HWANGL, RONCA N, SLOLMON N A. Extraction of Technetium() From Radiopharmaceuticals [J]. Int J Appl Radiat Isot, 1984, 35: 825 ~ 830.
- [11] MOTEKAITIS R J, MARTELL A E. Complexes of Aluminum() With Hydroxy Carboxylic Acids [J]. Inorg Chem, 1984, 23: 18 ~ 23.

(下转第 17 页, Continued on page 17)

致谢:在提取 ^{239}Np 的工作中得到了王孝荣、沈东等同志的大力协助,特此表示感谢。

参考文献:

- [1] 张裕卿,王榕树,林灿生,等. 高吸附活性硅胶对模拟高放废液中锆分离行为的研究[J]. 核化学与放射化学,2000,22(3):156~160.
- [2] SOUKA N, FARAH K, SHABANA R. Sorption Behavior of Some Actinides on Silica Gel From Mineral Acids and Alcoholic Solutions [J]. Radioanal Chem, 1976,34:277~284.
- [3] YASUSHI Inoue, OSAMU Tochiyama. Determination of the Oxidation States of Neptunium at Tracer Concentrations by Absorption on Silica Gel and Barium Sulfate [J]. J Inorg Nucl Chem, 1977,39:1 443~1 447.
- [4] 柴霍尔斯基 A A. 镎化学[M]. 邱孝喜译. 北京:原子能出版社,1986. 101~106.
- [5] 米哈依洛夫 B A. 镎的分析化学[M]. 张心祥等译. 北京:原子能出版社,1978. 220~224.

ADSORPTION BEHAVIOR OF NEPTUNIUM ON SILICA GEL IN NITRIC ACID SOLUTION

CUI Yu-guo, LIN Can-sheng, YE Guo-an

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

Abstract: The adsorption behavior of $\text{Np}(\text{IV})$, $\text{Np}(\text{V})$ and $\text{Np}(\text{VI})$ on silica gel in nitric acid solutions is studied. The results show that the adsorption equilibrium can be reached within 2 to 4 hours. Adsorption distribution coefficients increase with the increasing of temperature. The concentrations of redox reagents have light effects on adsorption within the studied concentration range. The adsorption isotherm of neptunium on silica gel corresponds to the form of Langmuir isotherm. From the data of adsorption heat it is concluded that the adsorption of neptunium on silica gel in nitric acid solutions belongs to chemical adsorption and the adsorption process is an endothermic reaction.

Key words: neptunium; silica gel; adsorption

(上接第 5 页, Continued from page 5)

STUDY ON REACTION OF $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ WITH cit IN AQUEOUS SOLUTION

WANG Yi, HU Shao-wen, CHU Tai-wei,

LIU Xin-qi, WANG Xiang-yun, LIU Yuan-fang

Department of Applied Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering,
Peking University, Beijing 100871, China

Abstract: The ligand substitution reaction between $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ and cit in aqueous solution is carefully studied. The charge of the reaction product is determined by electrophoresis on paper strip to be zero and the stoichiometric ratio of the product is also measured to be 1:1. The kinetics equation of the substitution reaction is described.

Key words: electric charge property; $\text{Tc}(\text{IV})$ complex; ligand substitution reaction; kinetics