

冠醚萃取铀酰盐的研究*

韩延德 罗文宗

(中国原子能科学研究院, 北京 102413)

研究了不同结构的冠醚在 HClO_4 、 H_2SO_4 和 HAc 体系中对铀(VI)的萃取行为, 其萃取分配比一般很低。以二环己基系列冠醚为例, 在上述矿物酸体系中萃取铀(VI)的分配比与 HCl 体系对比, 一般低三个量级。研究表明, 除与铀酰离子配位的阴离子种类影响萃取效果外, 萃取行为还与冠醚结构、稀释剂种类等许多因素有关。硝基苯、二氯乙烷和三氯乙烷等极性大的溶剂有利于冠醚萃取铀(VI)。

关键词 冠醚, 铀酰离子, 萃取。

一、引言

冠醚用于铜系元素的络合^[1,2]和萃取研究^[3]是在 1975 年以后报道的。McDowell 等^[3]研究了冠醚对铜系元素的萃取, 结果分配比很低。Якшин 等^[4]用 6 种冠醚对铜系元素进行了萃取研究指出, 冠醚环上取代基的结构对萃取有显著影响。祝霖^[5-7]等用苯并-15-冠-5 和二苯并 18-冠-6 对 UCl_4 和 UO_2Cl_2 进行萃取研究, 结果表明高介电常数的溶剂和高浓度的盐析剂是实现铀的有效萃取的必要条件。中国原子能科学研究院也陆续发表了冠醚应用于萃取方面的研究^[8-15], 尤其是二环己基系列冠醚在 HCl 介质中萃取 U(VI) 和 U(IV) 可得到很高的分配比。这与冠醚从 HNO_3 介质中萃取铀的分配比、萃合物组成、氢离子对萃取的影响及萃取机理等方面在本质上是不同的。通过 X 射线结构分析^[16-18]证实由于 Cl^- 和 NO_3^- 对铀离子配位作用不同, 导致其与冠醚所形成的萃合物在结构上存在极大差别。前者是 2:1 型的夹心化合物 ($\text{DCH18C6} \cdot \text{H}_3\text{O})_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$, 具有对萃取十分有利的亲脂性外缘结构, 后者是冠醚与 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的 1:1 型配合物, 显然其脂溶性要比前者差得多。由此可见, 冠醚萃铀时, 选择可提供合适的阴离子的介质是至关重要的。为了进一步了解不同阴离子的影响, 本文重点研究各种冠醚从 HClO_4 、 H_2SO_4 和 HAc 介质中对铀酰盐的萃取行为。

* 国家自然科学基金资助课题

1991 年 2 月 27 日收到, 1992 年 4 月 10 日收到修改稿。

二、实验部分

1. 试剂与设备

冠醚试剂 二环己基-18-冠-6 由核工业化工冶金研究院提供。其余冠醚试剂来源见文献[14],使用前经红外光谱鉴定其纯度。

^{233}U 原始溶液 用上海有机所合成的聚苯乙烯三甲胺树脂(粒度 0.2—0.5mm)转成 Cl^- 型进行纯化,上柱前用 8mol/l HCl 溶液洗涤,吸附后用 7mol/l HCl 溶液淋洗以去掉其放射性子体,再用 0.1mol/l HCl 溶液洗脱,收集纯化的 ^{233}U 原始溶液,并经能谱鉴定合格后备用。

铀酰盐溶液 取 3 份称量过的核纯 U_3O_8 ,分别加入 HClO_4 、 H_2SO_4 和 HCl ,在滴加少许 H_2O_2 的情况下缓慢加热溶解,仔细转移,配成一定酸度的 $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ 、 UO_2SO_4 和 UO_2Cl_2 原始溶液,并用容量法再次核对和标定铀的浓度,同时用 NaOH 回滴法测定溶液的酸度。 $\text{UO}_2(\text{Ac})_2$ 溶液是用 $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ 原始溶液加 HAc 溶液稀释而成。其它试剂均为 AR 级。

分光光度计,UV-360 型,日本岛津;红外光谱仪,PE-580 型,美国;自动定标器,FH408 型, α -计数用 FJ-367 通用 α -ZnS 闪烁探头。

2. 实验方法

将装有铀(VI)溶液和冠醚有机相溶液带塞的磨口萃取管置于自制恒温箱中,萃取振荡 10min 以上。离心分相后用分光光度计测定铀浓度。一般是取一定体积有机相样品反萃两次以上,每次收集一定体积的反萃液合并作为待测样品。根据原始反萃液体积和有机相体积,由分光光度测量值计算出平衡有机相的铀浓度,平衡水相铀浓度一般不作直接测定,而是通过扣除进入有机相铀量的差减法确定。实验数据为 2 次以上的平均结果。分光光度测量采用偶氮氯膦-Ⅲ 为显色剂,波长为 670nm,1cm 比色杯。样品在测量前用 HCl 调节酸度为 2.0mol/l,并定量加入异丙醇。对于加了 ^{233}U 的铀(VI)萃取试验,则分别取一定量的有机相和水相样品,制成均匀薄源,根据铀(VI)示踪法测量样品的 α 放射性,计算出两相铀(VI)相对含量或浓度比。根据分光光度法或用 ^{233}U (VI)示踪法的测量结果可以计算出冠醚萃取铀(VI)的分配比 D 。

三、实验结果和讨论

文献[9,10,13—15]已对影响萃取的诸因素作过详细讨论。值得注意的是 HCl 介质萃取分配比优于 HNO_3 介质,且萃合物中冠醚对金属离子之比分别为 2:1 和 1:1,二环己基系列冠醚对萃取有利。本文对萃合物结构和影响萃取因素之间的联系作进一步讨论。

1. 大环化合物和铀的萃合物结构对萃取的影响

二环己基系列冠醚在 HNO_3 介质中萃取 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的研究结果表明,不是 H^+ 浓度而是 HNO_3 总浓度或者说 NO_3^- 对铀(VI)的萃取起主要作用[4,9,10,14], H^+ 浓度改变不影响萃合反应的平衡,二环己基-18-冠-6 与 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 络合物已由红外光谱[9]和 X 射线结构分析[16—19]证明与在 HCl 介质中所形成络合物不同, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 通过中间 H_2O 分子用氢键同冠醚连接,而 UO_2Cl_2 与两个质子化冠醚直接连接起来[16]。这种夹心式萃合物外缘是亲脂性的,使萃铀分配比大为提高。显然是不同阴离子与铀酰离子配位状态不同所致。这里不妨简单地认为离子大小不同也影响了配位状态, Cl^- 比 NO_3^- 小,因而倾向于形成 UO_2Cl_2 络阴离子,再从它的几何构型看就易于理解 UO_2Cl_2 吸引两个带正电荷的质子化冠醚形成电中性夹心式萃合物而不同

表1 不同结构的大环化合物对铀(VI)的萃取

有机相:0.01 mol/l 冠醚 1,2-C₂H₂Cl₂ 溶液,水相:[U(VI)]=0.000185mol/l^[1],相比1:1,20℃。

序号	大环化合物	孔穴 直径/Å	分 配 比				
			3.7 mol/l HClO ₄	3.3mol/l H ₂ SO ₄	5.5mol/l HAc	6.5mol/l HNO ₃ ^[9-10]	7.0mol/l HCl ^[13]
1	DCH-18-C-6	2.6—3.2	0.010	0.026	0.0085	0.165	77.97
2	DCH-21-C-7	3.4—4.3	0.071	0.018	0.0057	0.181	30.17
3	DCH-24-C-8	4.5—5.0	0.055	0.017	0.0038	0.240	86.57
4	DCH-27-C-9	—	0.019	0.024	0.012	0.215	87.78
5	DCH-30-C-10	>6	0.025	0.020	0.0043	0.130	25.43
6	DB-18-C-6	2.6—3.2	0.034	0.021	0.014	0.018	0.002
7	DB-21-C-7	3.4—4.3	0.034	0.020	0.011	0.012	0.002
8	DB-24-C-8	4.5—5.0	0.034	0.016	0.012	0.144	0.067
9	DB-27-C-9	—	—	—	—	0.145	0.006
10	DB-30-C-10	>6	0.055	0.023	0.0095	0.155	0.46
11	18-C-6	2.6—3.2	0.034	0.015	0.0057	0.148	0.46
12	4,4'-二乙酰基 DB18-C-6	—	0.058	0.021	0.019	0.003	0.002
13	4-叔丁基 B-18-C-6	2.6—3.2	0.077	0.018	0.0066	0.018	0.030
14	漆酚 DSU-18-C-6	—	0.018	0.033	0.028	0.002	—
15	B-18-C-6	2.6—3.2	—	—	—	0.048	0.37
16	B-21-C-7	—	0.010	0.050	0.013	—	—
17	4,4'-二叔丁基 DCH-24-C-8	4.5—5.0	—	—	—	0.091	23.82
18	漆酚 DSU-24-C-8	—	0.017	0.035	0.015	0.005	—
19	漆酚 DSU-30-C-10	—	0.015	0.035	0.059	0.002	—
20	4,4'-二甲基 DB-30-C-10	—	0.012	0.035	0.016	0.047	2.75
21	15-C-5	1.7—2.2	0.012	0.025	0.010	0.005	0.003
22	B15-C-5	1.7—2.2	0.009	0.027	0.0076	0.004	0.002
23	4-叔丁基 B-15-C-5	1.7—2.2	0.029	0.030	0.0095	0.002	0.002
24	4-甲基 B-15-C-5	1.7—2.2	0.024	0.033	0.010	0.001	0.001
25	CH-15-C-5	1.7—2.2	0.013	0.033	0.066	0.010	0.076
26	12-C-4	1.2—1.5	0.010	0.025	0.014	—	—
27	B-12-C-4	1.2—1.5	—	—	—	0.005	0.002
28	13-螯-4	—	—	—	—	0.002	0.18
29	16-螯-5	—	0.014	0.024	0.018	0.002	0.34
30	19-螯-6	—	0.044	0.029	0.0071	0.002	0.38
31	八甲基全氢环四糠基烯	~0.7	0.012	0.028	0.013	0.002	0.001
32	穴醚 TM-222	2.8	0.016	0.021	0.014	0.002	—

注:表中大环化合物名称用简写符号;DCH——二环己基;CH——环己基;DB——二苯并;B——苯并。

1) HNO₃ 和 HCl 介质的水相铀初始浓度为 2.5×10^{-5} mol/l。

于 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 与冠醚的结合方式。那么是否可以认为比 NO_3^- 大的阴离子不使 UO_2^{2+} 与冠醚形成夹心萃合物而比 NO_3^- 小的阴离子一定可以呢?为此我们选择了 HClO_4 、 HAc 和 H_2SO_4 介质进行冠醚的萃铀研究,其中考虑到 SO_4^{2-} 虽然体积大但是带两个负电荷,是与 UO_2^{2+} 形成络阴离子的有利条件。实验的主要目的是从不同介质中冠醚萃铀分配比数据与 HCl 和 HNO_3 介质相应数据对比中提取是否形成夹心萃合物的信息,其实验结果列入表 1、2。

表 2 二环己基-18-冠-6 对不同介质中铀(VI)的萃取

水相介质	初始 $[\text{U(VI)}]/$ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$[\text{DCH18C6}]/$ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	相比 (a/o)	萃取 温度/ $^{\circ}\text{C}$	分配比 D	备注
1. 0mol/l $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	5.59×10^{-4}	0.01	1:1	28	0.0007	
4. 65mol/l H_3PO_4	3.70×10^{-4}	0.01	1:1	24.5	0.0010	
6. 16mol/l HF	9.32×10^{-4}	0.01	1:2	26	0.0003	$[\text{HAc}] = 1.05 \text{mol/l}$
3. 7mol/l HBr	1.21×10^{-3}	0.01	1:1	27	0.0008	$[\text{HAc}] = 1.6 \text{mol/l}$
8. 3mol/l HCl	6.57×10^{-4}	0.01	1:1	24.5	5.18	

由表 1 看到,不同冠醚从 HClO_4 、 H_2SO_4 和 HAc 介质中萃取铀(VI)的分配比与二环己基系列冠醚从 HCl 介质萃取铀(VI)相差悬殊,因此有理由认为其萃合物结构与 Cl^- 配位的冠醚夹心型有质的区别。我们也选择了其它卤素阴离子 Br^- 和 F^- 与 Cl^- 相对比(见表 2)。由表 2 看到, HF 和 HBr 介质和有较大体积的酸根阴离子 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 H_3PO_4 介质一样,二环己基-18-冠-6 从这些介质中萃取铀(VI)的分配比也是相当低。值得注意的是 F^- 比 Cl^- 小, UO_2^{2+} 有足够的配位空间与多个 F^- 形成络阴离子。但是,显然络阴离子负电荷数大于或小于 2,也不适于同两个质子化冠醚形成稳定的夹心式萃合物。至于不同阴离子在冠醚萃铀(VI)过程中所形成的萃合物具体结构型式及其相互间异同有待进一步研究。不过可以认为铀酰盐与冠醚形成夹心式配合物,其对阴离子的选择既关键又苛刻。通过萃取铀(VI)^[9,10]研究和 X 射线晶体结构分析得知, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 与冠醚形成 1:1 型配合物,在线性 UO_2^{2+} 的垂直赤道平面上与铀(VI)配位的是两个 NO_3^- 和 H_2O , NO_3^- 是二齿配位, H_2O 以其氧原子与 U(VI) 配位同时以其氢原子同冠醚环上氧原子通过形成氢键而连接到一起^[17-19],这样的萃合物结构显然不利于铀(VI)被萃取到有机相中去。另外,萃合物中冠醚没有质子化,即 H^+ 离子与萃合物无关。这可以解释冠醚从 HNO_3 介质中萃铀,影响铀的分配比是 $[\text{NO}_3^-]$ 而不是 $[\text{H}^+]$ 。冠醚质子化是 H^+ 进入其醚氧环孔穴中。在二环己基-18-冠-6 的大环中间, H_3O^+ 以氢键与醚氧原子连接^[16,20],在二环己基-24-冠-8 的大环中间则是 $\text{H}_5\text{O}_2^{+ [21]}$,后者醚氧环比前者大, H^+ 以 H_5O_2^+ 的形式被容纳于环中显然可以缩短氢键的键长而有利于质子化冠醚的稳定。醚氧环更大的二环己基-30-冠-10 是否不利于质子化的稳定,而介于前二者之间的二环己基-21-冠-7 是否对 H_3O^+ 显得大而对 H_5O_2^+ 又显得拥挤尚无直接证据,不过从萃铀(VI)分配比 D 值看,确实明显低于前二者。文献[13]对冠醚从 HCl 介质中萃取铀(VI)作了研究报道,没有讨论二环己基系列冠醚萃铀(VI)分配比存在明显差异。环己基与苯环吸电效应相反,它的存在使醚氧环上的氧电子密度增加。醚氧环上存在两个环己取代基必然会增强冠醚质子化的稳定性,这可以解释二环己基系列冠醚从 HCl 中萃铀(VI)的分配比远远高于其它冠醚的事实。另外二环己基-24-冠-8 萃铀(VI)分配比很高,而 4,4'(5')-二叔丁基二环己基-24-冠-8 萃铀(VI)的分配比较之低得多,可能是由于取代基增多而使夹心萃合物的稳定受空间位阻效应的影响也成为不利于萃取的一个因素。

2. 混合阴离子对冠醚萃取铀(VI)的影响

通过形成夹心型具有脂溶外缘的萃合物,使铀(VI)被萃取到冠醚有机相的效率大为提高,但除 HCl 介质外,从许多其它酸性介质中萃铀(VI)的分配比都很低。为此,对混合的酸性介质进行试验,分别将 HF、HBr 同 H_2SO_4 、HAc 等混合,或者将 HF、 HNO_3 、苦味酸、酒石酸钠加到 HClO_4 中,用二环己基-18-冠-6 从上述介质中萃取铀(VI),用 $^{233}\text{U}(\text{VI})$ 同位素示踪法,测量冠醚萃铀(VI)分配比 D ,总的说没有得到较高的效果,具体实验条件和结果列入表 3 和表 4。

表 3 二环己基-18-冠-6 对混合酸介质中铀(VI)的萃取

水相介质	初始 $[\text{U}(\text{VI})]$ / $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$[\text{DCH18C6}]$ / $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	相比 (a/o)	温度 / $^{\circ}\text{C}$	分配比 D
3.7mol/l HBr, 0.8mol/l H_2SO_4	2.27×10^{-4}	0.01	1:1	26	0.0081
4.0mol/l HF, 3.2mol/l H_2SO_4 , 1.04mol/l HClO_4	9.33×10^{-4}	0.01	1:1	29	0.0032
4.0mol/l HF, 4.0mol/l H_2SO_4	2.73×10^{-4}	0.01	1:1	29	0.0002
1.23mol/l HBr, 3.66mol/l HCl, 0.53mol/l HAc	1.21×10^{-3}	0.01	1:1	27	0.045
5.9mol/l HCl	1.00×10^{-3}	0.01	1:1	22.5	0.060

表 4 二环己基-18-冠-6 对 HClO_4 加其它介质中铀(VI)的萃取

有机相: $[\text{DCH18C6}]$, 0.01mol/l; 相比:1:1; 温度: $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

HClO_4 中加入的其它介质	阴离子浓度/ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$			分配比 D
	ClO_4^-	添加的阴离子	UO_2^{2+}	
HCl	0.21	4.44	1.93×10^{-5}	0.194
HCl	0.21	4.34	1.93×10^{-4}	0.166
HNO_3	0.21	6.40	1.67×10^{-4}	0.168
HPic	0.21	>0.02	1.85×10^{-4}	0.019
HPic	0.21	0.02	1.85×10^{-4}	0.018
HF	0.21	2.2	1.85×10^{-4}	0.024
HF	0.21	4.4	1.85×10^{-4}	0.017
HF	2.54	2.2	1.85×10^{-4}	0.002
HF	2.54	4.4	1.85×10^{-4}	0.002
酒石酸钠	0.21	0.30	1.85×10^{-4}	0.017
酒石酸钠	3.71	0.30	9.3×10^{-5}	0.016
无	3.71		9.3×10^{-5}	0.012

从表 3 看到存在 Br^- 或 F^- 而无 Cl^- 的酸性介质中,冠醚萃铀(VI)分配比都很低,只有存在 Cl^- 时,分配比 D 明显提高。从文献[13]知,随着 HCl 浓度增大,分配比随之提高,在 7.0mol/l HCl 介质中有最高 D 值。从表 4 看到,在 HClO_4 介质中添加 HCl,使分配比大为提高,而苦味酸的加入,萃铀(VI)分配比仍然是低的。加入 HF 或酒石酸钠也是这样。从 HNO_3 介质中萃取

铀(VI),当 HNO_3 浓度达到 6.5mol/l 有最高分配比^[9],同样浓度的 HNO_3 存在于 HClO_4 介质中,使冠醚萃取铀(VI)分配比大增,可能是由于 $[\text{NO}_3^-]$ 较高,实际上对冠醚萃取铀(VI)起了主导作用。总之,在上述所研究的不含 HCl 的混合酸介质中,从萃取铀(VI)分配比 D 值看,不大可能形成冠醚铀(VI)的夹心型萃合物。

3. 不同稀释剂对萃取铀(VI)分配比的影响

冠醚铀(VI)萃合物在有机相中的溶解度与稀释剂本身的性质密切相关,必然影响铀(VI)在有机相的分配。本文研究了二环己基-18-冠-6 从 HClO_4 介质中萃取铀(VI)时不同稀释剂的影响,用分光光度测定,实验结果列入表 5。

表 5 不同稀释剂对分配比的影响

$[\text{U(VI)}] = 1.85 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; 3.7mol/l HClO_4 ; 0.01mol/l DCH18C6; 相比:1:1; 温度: $29 \pm 1^\circ\text{C}$; 萃取时间:10min。

稀释剂	介电常数 ϵ	分配比 D
硝基苯	34.82	0.0421
1,2-二氯乙烷	10.4	0.0313
1,1,2-三氯乙烷		0.0313
硝基甲烷	35.87	0.0152
1,1,1-三氯乙烷		0.0118
二氯甲烷	9.08	0.0109
硝基乙烷	28.06	0.0095
苯	2.284	0.0071
甲苯	2.379	0.0024

稀释剂对萃取影响原因较复杂,有时可以对萃取产生很大影响。根据极性相似互溶规律,萃合物在有机相中的溶解度受到萃合物分子和稀释剂分子相互作用的特点所制约。从表 5 的数据看,大体上说萃取 U(VI) 的分配比大的稀释剂,其介电常数也较高。但选择稀释剂应综合考虑极性、沸点、比重、粘度和毒性等。冠醚从 HNO_3 和 HCl 介质中萃取铀(VI)和铀(IV)时,硝基苯、硝基甲烷和硝基乙烷作稀释剂有很高分配比^[9,10,13,14]。但综合考虑稀释剂的毒性和其它物理特性,还是选择 1,2-二氯乙烷为好。

我们研究了阴离子、冠醚结构和孔穴大小、萃合物的脂溶性和稀释剂等对萃取铀(VI)的影响,还注意到从 HCl 介质中萃取铀(VI)和铀(IV)。由于 H^+ 参加萃后反应,因此介质酸度对萃取发生较大影响。在 HClO_4 介质中,铀(VI)的分配比很小,直接测定酸度对分配比的影响,由于相对误差较大,尚不能肯定其变化规律,在 2.0—11.0mol/l 范围内的 HClO_4 介质中,以二环己基-18-冠-6 萃取铀(VI),其分配比均在 10^{-2} 以下。

4. 冠醚萃取铀(VI)动力学特性

一个萃取体系如其动力学特性不好,往往限制了它的可用性。冠醚从 HCl 和 HNO_3 介质中萃取铀(VI)或铀(IV)萃合反应速度快,达成萃取平衡时间很短,反萃也快且易于反萃完全^[9,10,13,14]。这显然是萃合物结构特征的反映,氢键和电价结合的萃合物易于解络反萃是可以预期到的。二环己基系列冠醚从其它介质中萃取铀(VI)也基本上如此。表 6 列出不同时间测出的二环己基-18-冠-6 从 HClO_4 介质中萃取铀(VI)分配比。

表6 萃取时间对分配比的影响

实验条件: $1.85 \times 10^{-4} \text{ mol/l UO}_2(\text{ClO}_4)_2$; $0.01 \text{ mol/l DCH18C6}$; 3.7 mol/l HClO_4 ; 相比: $1:1$; 温度: $20 \pm 1^\circ \text{C}$ 。

时间/min	1	2	3	5	10	20
分配比	0.010	0.012	0.009	0.008	0.008	0.008

从表6可以看出,冠醚从 HClO_4 萃取铀(VI),达到平衡时间很快,动力学特性很好。

四、结 论

1. 研究了27种不同结构的冠醚在 HClO_4 、 H_2SO_4 和 HAc 介质中对铀(VI)的萃取,其分配比较小,与环己基系列冠醚从 HCl 介质中萃取铀(VI)比较,其分配比相差2—3个量级。这可解释为与萃合物之间在结构上的极大差别密切相关。

2. 二环己基-18-冠-6 从有大的酸根阴离子的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 H_2PO_4 介质中以及 HF 、 HBr 介质中萃取铀(VI)的分配比也很小,这可能是由于不能形成类似于 HCl 介质中的那样夹心型萃合物所致。

3. 在 H_2SO_4 和 HF , H_2SO_4 和 HBr , HClO_4 和 HF , HClO_4 和 HPic 等混合酸性介质中,二环己基-18-冠-6 萃取铀(VI)的能力仍然是非常低的。

4. 混合酸中含有 HCl 和 HNO_3 时冠醚萃取铀(VI)分配比显著提高,但不超过 HCl 和 HNO_3 单独存在时的分配比值。

5. 二环己基-18-冠-6 从 HClO_4 介质中萃取铀(VI),采用介电常数高的稀释剂可以提高分配比,当用1,2-二氯乙烷作为稀释剂时,其分配比略低于用硝基苯的,但 HClO_4 浓度从2— 11 mol/l ,萃铀分配比均在 10^{-2} 以下。

6. 二环己基-18-冠-6 从 HClO_4 等不同酸性介质中萃取铀(VI)及其反萃,和从 HCl 介质中萃取铀(VI)和铀(IV)一样,平衡时间快,且易于解络,动力学性质相当好。

佟伯庭同志为 ^{233}U 纯化做了能谱鉴定,在此致谢。

参 考 文 献

- [1] Tomaja C D. Inorg Chim Acta, 1977, 21: 231.
- [2] Costes R M, et al. Inorg Nucl Chem Lett, 1975, 11: 469.
- [3] McDowell W J, et al. CONF-770907-4, 1977.
- [4] Якшин В В, и др. ДАН СССР, 1978, 241: 159.
- [5] 祝 霖,等. 四川大学学报, 1980, 1: 13.
- [6] 陈文俊,等. 四川大学学报, 1980, 1: 25.
- [7] 金建南 许盛昌, 刘明章. 核化学与放射化学, 1982, 4(3): 147.
- [8] 姜延林 续双城, 顾振芳等. 核化学与放射化学, 1982, 4(2): 81.
- [9] 张文青, 顾振芳, 续双城. 原子能科学技术, 1982, 4: 433.
- [10] 张文青, 续双城, 顾振芳. 原子能科学技术, 1983, 6: 705.
- [11] 蒋法顺, 胡家贞. 原子能科学技术, 1983, 1: 40.
- [12] 蒋法顺, 胡家贞, 范元发. 原子能科学技术, 1983, 4: 460.
- [13] 续双城, 张文青, 顾振芳. 原子能科学技术, 1986, 20: 425.
- [14] 张文青, 续双城 韩延德. 原子能科学技术, 1986, 20: 420.
- [15] 曹文棋, 罗文宗. 原子能科学技术, 1987, 21: 456.
- [16] 韩延德, 杨光第, 樊玉国. 中国原子能科学研究院报, 北京: 原子能出版社, 1987. 88.

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

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