

简报

## 冠醚分离铈、铀同位素

温肖宁 罗文素 汪德熙

(中国科学院科学研究所, 北京)

关键词 冠醚, 铈, 铀, 同位素分离。

### 一、引言

在不变价同位素分离体系中, 大环聚醚体系具有比其它体系大得多的同位素效应。这已为Li, Na, Ca同位素的分离结果所证实<sup>[1-5]</sup>。目前, 大环聚醚分离Li同位素的研究工作正在向实用阶段发展, 而大环聚醚分离更重同位素的研究却未见报道。同时, 随着核电的发展, 对动力堆用低浓铀燃料的需求不断增加。在生产低浓铀的各种方法中, 化学法有其独特的优点和潜在的竞争性, 不变价态的化学交换体系又具有能耗小的优点。为此, 本文研究了不变价态体系中二环己基-18-冠-6、环己基-15-冠-5对<sup>140</sup>Ce/<sup>142</sup>Ce的分离及二环己基-18-冠-6对<sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U的分离。

### 二、实验部分

#### 1. 试剂与仪器

二环己基-18-冠-6 (DC<sub>18</sub>C<sub>6</sub>), 环己基-15-冠-5 (CH<sub>15</sub>C<sub>5</sub>) 均由核工业部铀矿选冶研究所提供; 1, 2-二氯乙烷, 分析纯。

DS-K<sub>1</sub> 电动定时振荡器; 800型电动离心沉淀器; PXJ-1B 数字式离子计; 晶体管直流稳压电源; 501型超级恒温器。

#### 2. 实验方法

(1) **溶液制备** Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液, 用CeO<sub>2</sub>加约7N HNO<sub>3</sub>, 加H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>并加热溶解而成。UCl<sub>4</sub>溶液, 用UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>电解还原制成。用棕色容量瓶, 通入氮气, 瓶外加黑纸避光贮存。对于小体积UCl<sub>4</sub>中少量的U(VI)直接用99.9%的银粉加入溶液中进行还原, 在恒温75°C下搅拌1小时以上, 然后转入离心管离心分相, 取上清液备用。

(2) **浓度分析** Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液中Ce(III)浓度和酸度分别用EDTA法和K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-NaOH法测定。UCl<sub>4</sub>溶液中U(IV)浓度和酸度分别用FeCl<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和饱和

1985年12月17日收到。

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -NaOH法测定。

(3)同位素交换级联实验 级联实验系用文献[6]所开发的逐次接触法,根据体积大小分别在分液漏斗或离心试管中进行。室温下于振荡器上振荡混合30min,静置分相或离心分相至两相澄清。取水相分析浓度。有机相浓度或按差减法计算,或反萃有机相后直接测量。两种方法所得结果很好地一致。为了使理论级数计算准确,每级的浓度均分析3—4次后取平均值。物料衡算均在99%左右,并注意了两相体积的准确。为了避免体系中金属离子浓度变化太大,使有机相的络合物组成发生改变,在实验进行一定级数后,即将有机相所含金属离子全部反萃到水相进行浓缩。然后再继续下一级实验。

$\text{UCl}_4$ 的萃取和分相时注意避光和尽量少暴露于空气,振荡前后分液漏斗中通氮气。在实验过程中U(IV)是稳定的<sup>[7]</sup>。

(4)质谱分析样品 每次实验均只在最后一级取样。经破坏有机物和转型处理后,制成浓度各约为1mg/ml  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的质谱样品。用MAT-260质谱仪测量 $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 和 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 值。

### 三、结果与讨论

#### 1. 逐级接触水相条件的选择

级联实验的理想条件是控制各级分配比为1,即有机相、水相各有一半物料,两次平衡相当于一个理论级。逐次接触法实验中各级的分配比受控于接触水相的条件。实验测定了不同的接触水相条件下理论级数 $n_T$ 与实际平衡次数 $n$ 的关系。对 $\text{CH}_{15}\text{C}_5$ 、 $\text{DC}_{18}\text{C}_6 \sim \text{Ce}(\text{III})$ 体系的 $n_T-n$ 关系如图1—2所示。由图1—2可见,用蒸馏水作为逐级接触水相的理论级数增加缓慢,而用0.1N  $\text{HNO}_3$ 比较合适。为了减小有机相中的苦味酸分配到水相而流失,采用0.1N  $\text{HNO}_3$ 的苦味酸饱和溶液。对 $\text{DC}_{18}\text{C}_6 \sim \text{U}(\text{IV})$ 体系的 $n_T-n$ 关系如图3所示。由图3可见,曲线2的条件是适宜的。

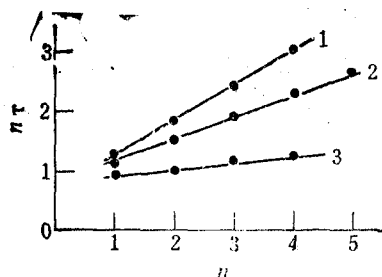


图1  $\text{CH}_{15}\text{C}_5$ -Ce(III)体系的 $n_T \sim n$ 关系  
逐次接触水相: 1—0.1N  $\text{HNO}_3$ ; 2—0.06N  $\text{HNO}_3$ ; 3— $\text{H}_2\text{O}$ 。

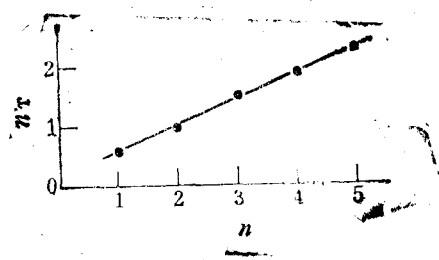


图2  $\text{DC}_{18}\text{C}_6 \sim \text{Ce}(\text{III})$ 体系的 $n_T \sim n$ 关系  
逐次接触水相: 0.1N  $\text{HNO}_3$ -苦味酸饱和溶液。

#### 2. 同位素分离实验

由实验结果给出了铀、钍同位素丰度比与 $n_T$ 关系曲线(见图4, 5)。从图4可见,同位素效应是明显的。根据所得数据计算,得到不同冠醚体系对 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 分离的单级分离系数 $\alpha$ ,结果见表1。每个质谱数据均是3次以上反复测量的平均值,质谱分析精度在0.2%以内。

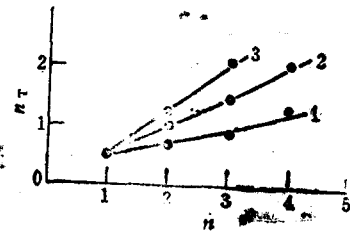


图3 DC18C6~U(IV)体系的  
 $n_T$ - $n$ 关系

逐次接触水相: 1——~7.4 N HCl;  
2——~8.1 N HCl; 3——~5.1 N HCl.

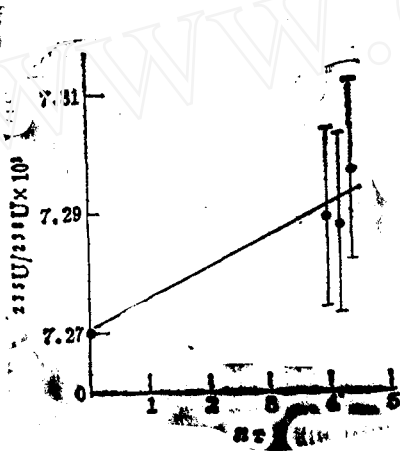


图4 铀同位素丰度比与 $n_T$ 关系曲线

○——天然丰度比; ●——DC18C6体系.

#### 四、结 论

由实验结果得到的结论是, 在不变价化学交换体系中, 对于Ce(III)、U(IV)同位素分离, 冠醚体系的同位素效应比其它体系的大得多。这与Li、Na、Ca同位素分离时的结果是一致的(见表2)。所得到的 $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 单级分离系数不仅仅比Hufnagel等<sup>[6]</sup>的结果1.0004大得多, 而且DC18C6体系所得到的单级分离系数1.0011与Schneider等<sup>[9]</sup>在变价体系分离 $^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$ 得到的单级分离系数1.001已在同一量级。就 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$

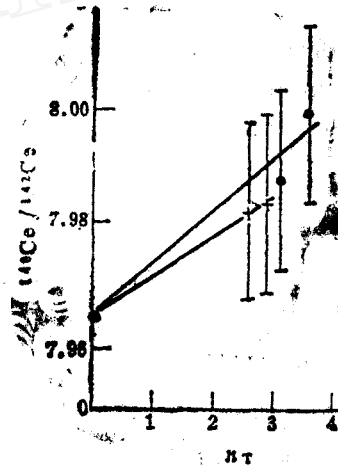


图5 铈同位素丰度比与 $n_T$ 关系曲线

○——天然丰度比; +——CH15C5体系;  
●——DC18C6体系.

表1 不同冠醚体系的U(IV)、Ce(III)同位素效应

体 系	温 度, °C	平 行 实 验 次 数	理 论 级 数 $n_T$	同 位 素 丰 度 比 ( $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 或 $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ )	单 级 分 离 系 数 $\alpha$ (63%置信度)
0.1012 M DC18C6- CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl- U(IV)	26.5	3	0 4.0 4.2 4.4	0.007270 0.007289 0.007288 0.607297	1.0007 ± 0.0001
0.104 M DC18C6- CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl- Ce(III)	22	2	0 3.1 3.6	7.9655 7.9883 7.9992	1.0011 ± 0.0003
0.102 M CH <sub>15</sub> C <sub>5</sub> - CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl- Ce(III)	21.5	2	2.6 2.9	7.9829 7.9839	1.0008 ± 0.0002

表 2 一些不变价体系的单级分离系数 $\alpha$ 的比较

$^6\text{Li}-^7\text{Li}$	$^{22}\text{Na}-^{24}\text{Na}$	$^{40}\text{Ca}-^{44}\text{Ca}$	$^{40}\text{Ca}-^{48}\text{Ca}$	$^{140}\text{Ce}-^{142}\text{Ce}$	$^{141}\text{Ce}-^{143}\text{Ce}$	$^{235}\text{U}-^{238}\text{U}$
[2B·2·1]体系[1] 1.047	18C6体系[3] 1.031	DC 18 C6 体系[5] 1.004		DC 18 C 6 体系[6] 1.0011		DC 18 C 6 体系[7] 1.0007
B15C5体系[2] 1.044	[2B·2·2]体 系[3] 1.030	[2B·2·2] 体系[4] 1.0055	[2B·2·2] 体系[4] 1.0121	1.0004[8]·[9]	1.00034[8]·[9]	1.00007[11, 13]
HDBM-TOPO 体系[15] 1.003	Dowex 50- × 8 体系[19] 1.000276- 1.000356		HDEHP 体 系[16] 1.0029			
磺化树脂体系[18] 1.0006- 1.0038	Aminex A 7 -DC 18 C 6 体系[20] 1.0014	AG-50 W- × 4 体系[17] 1.0011	AG-50 W- × 4 体系[7] 1.0018			

[a]——本工作值; [b]——LPLC的HETP按2mm估算; [c]——HPLC的HETP按1mm估算。

分离而言,单级分离系数1.0007尽管比变价体系的CHEMEX法和ACEP法小<sup>[10]</sup>,但是与其它U(IV)的不变价同位素分离体系相比,这是目前最大的分离系数<sup>[11-13]</sup>。强实验结果表明较重同位素 $^{238}\text{U}$ ,  $^{142}\text{Ce}$ 均浓集在水相。由Bigeleisen公式<sup>[14]</sup>可知,水相是实键相,有机相是弱键相。与一般的萃取剂和离子交换树脂相比,大环聚醚具有大环效应和匹配效应,其较大的同位素效应可能与这种特殊的结构和性质有关。

本工作的质谱样品分析由刘永福、傅淑纯同志承担,谨表示衷心感谢。

### 参 考 文 献

- [1] Nishizawa, K. et al., *J. Nucl. Sci. Technol.*, 21(2), 133(1984).
- [2] Nishizawa, K., *J. Nucl. Sci. Technol.*, 21(9), 694(1984).
- [3] Knochel, A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 5707(1981).
- [4] Heumann, K. G. et al., *Angew. Chem.*, 92, 406(1980).
- [5] Jepson, B. E. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38(6), 1175(1976).
- [6] 温肖宁等, 化学交换分离同位素的一种新级联实验方法, 待发表。
- [7] 金建南等, 核化学与放射化学, 4(3), 147(1982).

- [8] Hufnagel, V. A. et al., *Angew. Chem.*, 95(4), 327(1983).
- [9] Schneider, A. et al., The 1984 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Abstract Form.
- [10] Villani, S., *Naturwissenschaften*, 71, 115(1984).
- [11] Benedict, M. et al., *ORO-694*(1972).
- [12] Clyde, A. H. Jr., *TID-5224*(1952).
- [13] Rutenberg, A. C. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 2289(1969).
- [14] 汪德熙, 稳定性同位素, 2, 2(1982).
- [15] Lee, D. A., *Isotope Effects in Chemical Processes*, Wash., 1969.
- [16] Horwitz, E. P. et al., *J. Chromatogr.*, 725, 203(1976).
- [17] Jepson, B. E. et al., *Sep. Sci. Technol.*, 19(2-3), 173(1984).
- [18] Lee, D. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 81(10), 2332(1959).
- [19] Betts, R. H. et al., *Can. J. Chem.*, 34, 65(1956).
- [20] Dolphin, W. H. et al., *Anal. Chem.*, 50(7), 843(1978).

## ISOTOPE SEPARATION OF CERIUM AND URANIUM WITH CROWN ETHERS

WEN XIAONING LUO WENZONG WANG DEXI

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

### ABSTRACT

The separation of isotopes,  $^{235}\text{U}(\text{IV})/^{238}\text{U}(\text{IV})$  and  $^{140}\text{Ce}(\text{III})/^{142}\text{Ce}(\text{III})$ , with dicyclohexyl-18-crown-6 and cyclohexyl-15-crown-5 in 1, 2-dichloroethane is studied. The single stage separation factors obtained are,  $\alpha_{\text{U}(\text{DCl8C6})} = 1.0007 \pm 0.0001$ ,  $\alpha_{\text{Ce}(\text{DCl8C6})} = 1.0011 \pm 0.0003$ ,  $\alpha_{\text{Ce}(\text{C}_{15}\text{C}_5)} = 1.0008 \pm 0.0002$ . These results seem to indicate that for a chemical exchange system containing macrocyclic polyether in the organic phase, relatively large isotope effect can be obtained even for isotopes of heavy elements such as lanthanides and actinides.

Key words Crown ether, Cerium, Uranium, Isotope separation.

## 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚对铈(III)的萃取

郑志坚 俞誉福

(复旦大学原子核科学系, 上海)

关键词 铈, 溶剂萃取, PAN.

### 引言

1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(简称PAN)是一种常见的螯合萃取剂, 能用于多

1985年10月9日收到。