

三烷基（混合）氧膦的结构分析 及其对镓、铯的萃取

梁俊福 张 伟 焦荣洲 朱永贻

（清华大学核能技术研究所）

本文用红外光谱和核磁共振谱研究了 TRPO 的组成及萃取结构，证明了萃取是由磷酰基上氧原子的孤对电子配位引起的，萃取络合物为配位络合物。研究了 TRPO 萃取水和硝酸的平衡常数及络合物结构形式。还用 ^{238}Np 示踪和 α 液体闪烁测量研究了 TRPO-煤油-硝酸体系中各种价态的镓、铯萃取和反萃取情况。

（关键词：结构分析、三烷基氧膦、萃取、镓、铯）

一、引言

随着原子能事业的发展，放射性废水的安全处理日益成为人们关心的问题。从长远来看，主要的毒物是那些半衰期很长的重元素（镓、铯、锶等）因此，从废水中去除这些元素，就成为重要的研究课题。另一方面，这些元素，又是宝贵的原料，提取、分离它们的技术正在不断发展。中性有机磷化合物——三烷基（混合）氧膦（TRPO）是从强放废液中提取超铀元素很有前途的萃取剂，本文研究了 TRPO 的萃取结构及其对镓、铯的萃取行为。

二、实验部分

1. 试剂和仪器

三烷基（混合）氧膦（TRPO）系济南磷肥厂产品；煤油为锦州 240[#] 煤油，经蒸馏、收集 180—220℃ 馏份，比重 0.7748 克/厘米³；二氧化镓、硝酸铯（溶液）均为核纯；氧化银按文献[1]制备（实验前配制）。

MCI CA-01 型微量水分测定装置；FJ-2101 双道液体闪烁计数器；MICROLAB600 型红外分光光度计；R-22 高分辨核磁共振谱仪。

2. 实验方法

（1）镓、铯溶液的纯化及价态调节 铯溶液中少量锶-241 对实验有严重干扰。为此，

1981年7月10日收到。

在 1N HNO₃ 浓度下, 用 0.5M TTA-二甲苯溶液萃取钚, 有机相经 0.5N HNO₃ 多次洗涤后, 用 9N HNO₃ 反萃。钚的收率在 95% 以上, 钼的去污系数高于 10⁴。镅溶液采用微孔玻璃柱吸附法^[2]去除 ²³⁷Np 的子体 ²³³Pa。

Pu⁴⁺ 用 0.1M 亚硝酸钠溶液稳定; PuO₂²⁺ 在 4M 酸度下用氧化银氧化 Pu⁴⁺ 得到; Pu³⁺ 的调价: 在 2.5M 酸度下, 加入硝酸羟铵和水合肼, 使两者在溶液中浓度均达到 0.1M, 在 50℃ 水浴中保持两小时。

Np⁴⁺ 保持在 2MHNO₃-0.2MN₂H₄-0.1MFe(NH₂SO₃)₂ 溶液中; NpO₂²⁺ 用高锰酸钾氧化 Np⁴⁺ 得到; NpO₂⁺ 的调价: 在 6MHNO₃ 溶液中, 加入固体高锰酸钾, 直至十分钟后红色不褪为止, 加入 2M 亚硝酸钠溶液, 待红色消失后继续加入亚硝酸钠, 使其浓度达到约 0.2M。调酸度约 1.5M 后, 用 100% TBP 萃取除去四价和六价镅, NpO₂⁺ 的收率在 90% 以上。

(2) 萃取实验方法 萃取实验在离心试管中进行。等体积的水相和有机相放入试管中, 在 25℃ 下空气脉冲搅拌萃取, 钚的萃取时间为 10 分钟, 镅为 40 分钟, 萃取后迅速离心分相, 分别移取两相样品进行测量。

(3) 分析方法 有机相中水含量用卡尔·费休法测量。两相的酸度用标准氢氧化钠溶液滴定。钚含量用 α 液体闪烁法测量, 闪烁液为 4 克/升 PPO-二氧六环溶液。镅含量用示踪法测 ²³⁸Np γ 放射性的方法确定 (²³⁸Np 由二氧化镅在反应堆中照射制备, 在 5×10¹¹ 中子/秒·厘米² 的中子通量下, 10 毫克二氧化镅照射 2 小时可得 ~1 毫居里的 ²³⁸Np)。

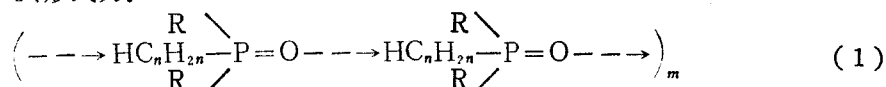
三、结果和讨论

1. TRPO 的组成和结构

TRPO 为己基、庚基、辛基混合烷基的氧磷化合物, 其烷基组成比例约为: C₆H₁₃ 40%, C₇H₁₅ 50%, C₈H₁₇ 10%。在常温下为液体, 凝固点约为 -21℃, 用冰点降低法测得平均分子量为 358, 比重 0.8796 克/厘米³, 粘度为 64.8 厘泊 (25℃), 折射率 1.4640 (20℃), 在水中溶解度 < 0.1 克/升 (室温), 沸程: 在 2—4mmHg 下为 180—225℃。

我们用红外分光光度计和核磁共振谱仪研究了 TRPO 的组成和结构。图 1 是纯 TRPO 的红外谱。图 2 是 5% TRPO-煤油与水及 0.1MHNO₃ 溶液平衡的红外谱。NaCl 晶体池厚 0.1mm, 参比物为煤油, 测量范围为 4000—600cm⁻¹。

水分析结果表明: 纯 TRPO 是不含水的。图 1 在 3410cm⁻¹ 处有一大而宽的吸收峰, 这是多分子缔合 OH 基伸缩振动的结果, 1620cm⁻¹ 的吸收峰是由 OH 基变角振动所致。由此看来, 在 TRPO 分子中, 三个推电子的烷基使磷酰基中的电子云强烈偏向氧原子一边, 负电荷密度很大的氧原子吸引邻近分子中烷基上的氢原子形成氢键。氢键使 TRPO 分子连接起来, 形成多聚体, 其形式为:



TRPO 被稀释后, 稀释剂分子的作用使 TRPO 分子相互接近的几率大大降低, 导致聚合分子解体。5% TRPO-煤油的红外谱上 (见图 2), 3410cm⁻¹ 处只有一个小峰, 此时 TRPO 分子基本上以单分子状态存在。

当四个或四个以上—CH₂基直线相连时,—CH₂平面摇摆振动峰约在720cm⁻¹处。随着—CH₂个数减少,峰向高波数移动(如TOPO此峰为720cm⁻¹,而TBP为730cm⁻¹),TRPO此峰在720cm⁻¹处。同时1376cm⁻¹处的—CH₃对称变形峰看不出裂分。这表明TRPO分子中烷基基本上是直链的,链长为四个或四个以上碳原子。

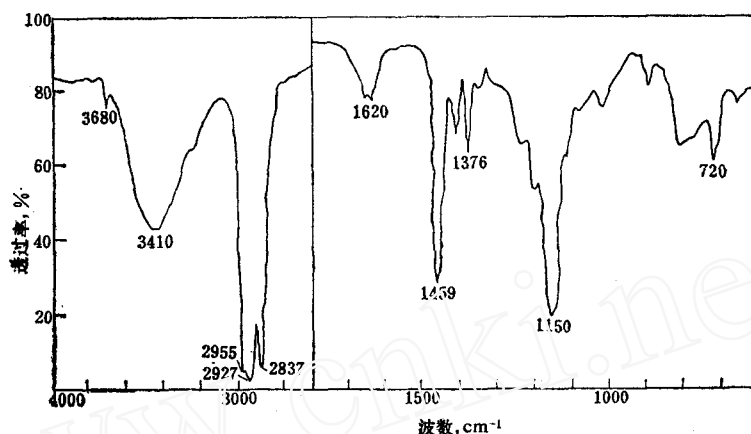


图1 TRPO的红外谱图

有机磷化合物中磷酰基伸展振动频率($\bar{\nu}_{P=O}$)和结构的关系如下式^[3]所示:

$$\bar{\nu}_{P=O} = 930 + 40 \sum X \quad (2)$$

这里 $\sum X$ 为除磷酰基外直接与磷原子相连基团电负性的总和。

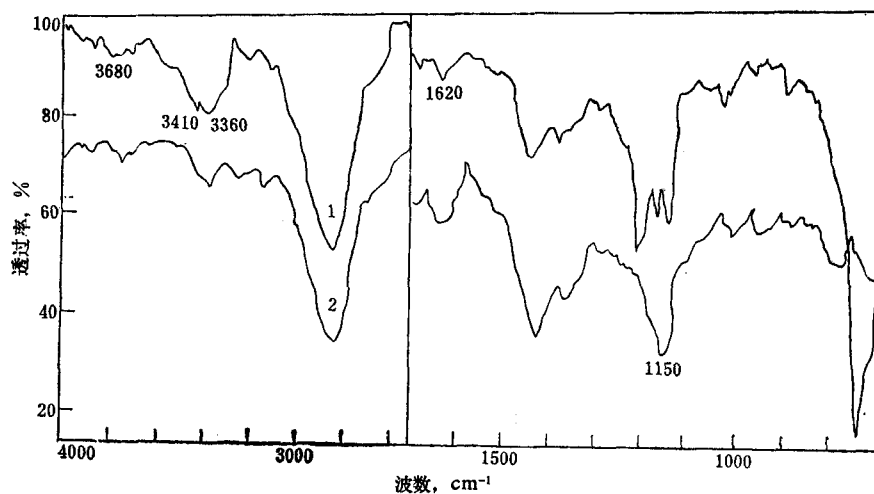


图2 5%TRPO-煤油的红外谱图

1—5%TRPO-煤油-水; 2—5%TRPO-煤油-0.1MHNO₃。

表1给出了各种取代基的电负性数据。根据(2)式,TRPO磷酰基伸展振动吸收峰位置应为1170cm⁻¹,实测为1150cm⁻¹,和TOPO对应峰位置相同^[4],强度也相同,从而证实TRPO为烷基氧磷类化合物。

表1 取代基的电负性

基 团	X	基 团	X	基 团	X
CH ₃ —	2.1	R ₂ CCl—	2.7	C ₆ H ₅ —CH ₂ —O—	2.7
—CH ₂ —	2.0	C ₆ H ₅ —	2.5	C ₆ H ₅ —O—	3.0
—CH—	1.8	CH ₃ —O—	2.9	H—	2.5
—C—	2.1	—CH ₂ —O—	2.85	O=	3.5
—C=C—	2.4	—CH—O—	2.75		

图3为TRPO的核磁谱,温度为35℃,以硅烷为内参。可以看到:—CH₃质子在9.15处有一三重峰,—CH₂质子峰在8.77处,8.58的峰是由和磷原子相连的碳原子上的质子引起的,没有看到P—O—C上的质子峰,这同样证实了TRPO为氧磷类化合物。

2. TRPO对水的萃取

图4给出了20℃下TRPO-煤油中水含量随平衡水相酸度的变化。

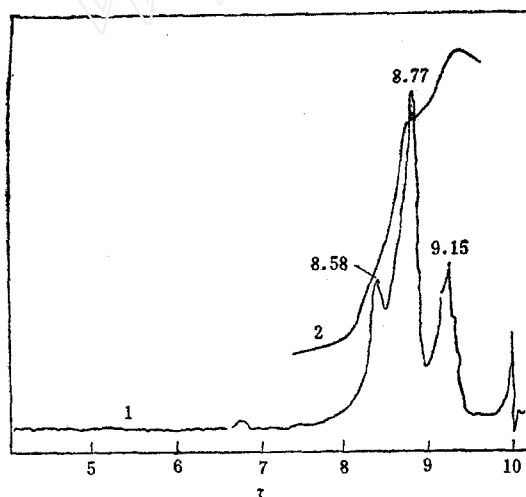


图3 TRPO的核磁谱
1——微分谱; 2——积分谱。

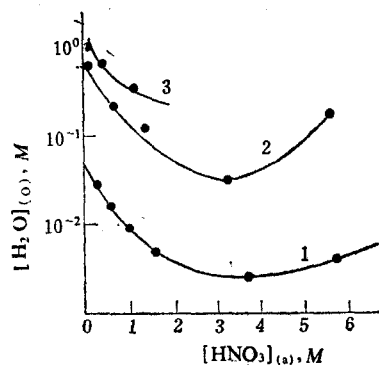
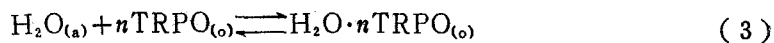


图4 TRPO-煤油溶液中水含量与平衡水相酸度的关系
1——5%TRPO-煤油; 2——30%TRPO-煤油;
3——55%TRPO-煤油。

TRPO 萃取水的平衡关系式为



$$\text{平衡常数} \quad K = \frac{[\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{TRPO}]_{(\text{o})}}{[\text{TRPO}]_{(\text{o})}^n} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_{(\text{o})}}{[\text{TRPO}]_{(\text{o})}^n}$$

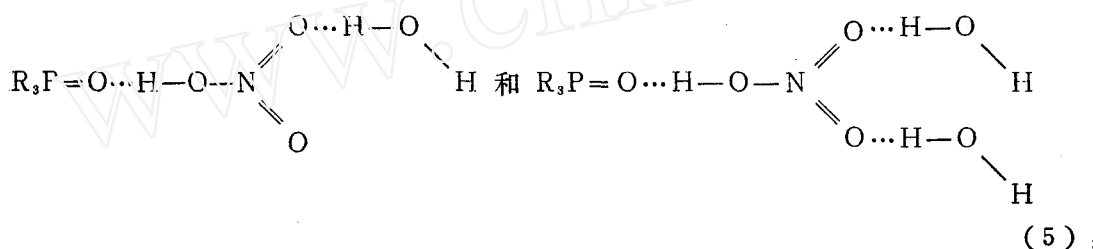
$$\lg[\text{H}_2\text{O}]_{(\text{o})} = n \lg[\text{TRPO}]_{(\text{o})} + \lg K$$

将 TRPO-煤油溶液和纯水平衡时的含水量与平衡 TRPO 浓度作 $\lg[\text{H}_2\text{O}]_{(o)} - \lg[\text{TRPO}]_{(o)}$ 图, 得到斜率 $n=1.03$; $\lg K=0.0047$, $K=0.90$ 。接近于 1 的斜率表明 TRPO 萃水时, 是以单水络合物 $\text{TRPO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结合的。这和其它烷基氧磷如 TOPO、TBPO 的机理是一致的^[5,6]。

水饱和 5% TRPO-煤油的红外谱中, OH 基的对称伸缩在 3360cm^{-1} 处, 表明 TRPO 和水是通过氢键结合的。而自由 OH 基的 3680cm^{-1} 峰的出现, 表明水分子中两个氢原子并不都和 TRPO 成键, 其中一端是自由的。这样, TRPO 和水的络合结构式可写作

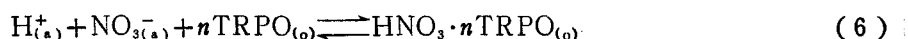


在硝酸溶液中, 酸的排挤作用使有机相含水量随酸度增加而逐渐下降。而在较高酸度下, 有机相含水量的增加是由于酸萃入有机相时形成 $\text{TRPO} \cdot \text{HNO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$ 络合物。为了确定 m 值, 作几种酸度下的 $\lg[\text{H}_2\text{O}]_{(o)} - \lg[\text{TRPO}]_{(o)}$ 关系图, 曲线的斜率在 1--2 之间。可以认为 TRPO 与硝酸和水共萃时络合物有两种: $\text{TRPO} \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{TRPO} \cdot \text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 其结构式为:



3. TRPO对硝酸的萃取

TRPO 萃取硝酸的平衡关系式为:



分配比

$$D = \frac{[\text{HNO}_3]_{(o)}}{[\text{H}^+]_{(a)}}$$

$$K = \frac{[\text{HNO}_3 \cdot n\text{TRPO}]_{(o)}}{[\text{H}^+]_{(a)}[\text{NO}_3^-]_{(a)}[\text{TRPO}]_{(o)}^n} = \frac{D}{[\text{NO}_3^-]_{(a)}[\text{TRPO}]_{(o)}^n}$$

图 5 表示硝酸在 TRPO-煤油- HNO_3 溶液间的分配比随平衡水相酸度的变化。在 0.5 M HNO_3 平衡水相酸度下, 测定硝酸在不同浓度 TRPO-煤油溶液中的分配比, 作 $\lg D - \lg[\text{TRPO}]_{(o)}$ 图, 得到 $n=1.28$; $\lg K=0.955$, $K=9.02$ 。

接近于 1 的 n 值表明在低酸时, TRPO 萃取硝酸时形成 1:1 的络合物: $\text{TRPO} \cdot \text{HNO}_3$, 有效平衡常数 K' 为:

$$K' = K \cdot \frac{1}{\gamma_{\pm}^2}$$

式中 $\gamma_{\pm}$ 为水相离子的平均活度系数。查表得到此时 $\lg \gamma_{\pm} = -0.143$, 所以, $\lg K' = 1.241$, $K' = 17.4$ 。这和 TOPO 在 C_6H_6 、 C_6H_{14} 中萃取硝酸的 K' 值^[7]差不多。

图 6 是有机相中络合硝酸与 TRPO 总浓度比值随平衡水相酸度的变化。可以看到: 硝

酸浓度较低时, $\frac{[\text{HNO}_3]_{(o)}}{[\text{TRPO}]_{(T)}}$ 小于 1; 而在较高的硝酸浓度时, 比值大于 1, 且随酸度增加,

比值迅速加大, 但在平衡水相酸度低于 8 M 时, 比值不超过 2。由此可以认为, 有机相中除存在着 $\text{TRPO} \cdot \text{HNO}_3$ 外, 还存在着络合物 $(\text{TRPO} \cdot \text{HNO}_3) \cdot \text{HNO}_3$, 两种络合物之间存在平衡:

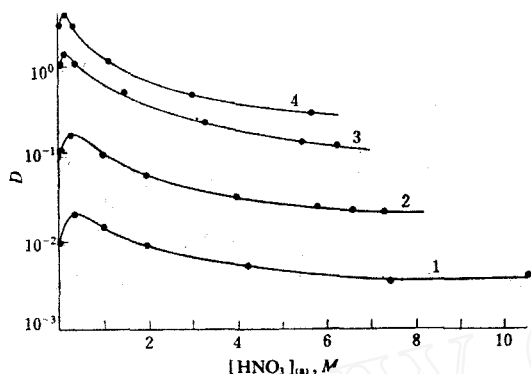
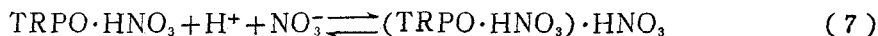


图5 硝酸在TRPO-煤油-HNO₃溶液中的分配比
TRPO-煤油溶液浓度: 1—1%; 2—5%;
3—30%; 4—55%。

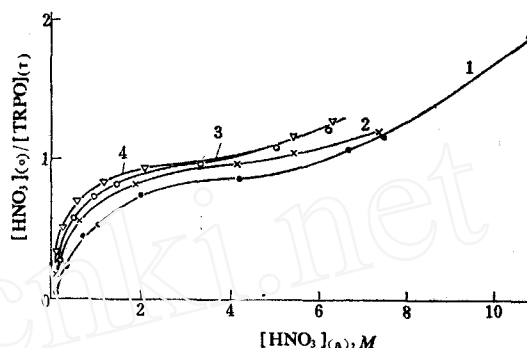


图6 有机相 $\frac{[\text{HNO}_3]_{(o)}}{[\text{TRPO}]_{(T)}}$ 与平衡水相酸度的关系
TRPO-煤油溶液浓度: 1—1%; 2—5%;
3—30%; 4—55%。

通过实验求得 (7) 式的表观平衡常数 $K = 5 \times 10^{-3}$ 。

5% TRPO-煤油的红外谱上, 随着水相酸度的增加, 磷酰基伸展振动频率呈现有规则变化, 平衡水相酸度为 0.1, 1.9, 4.2, 6.2, 8.6 M 时, 相应的波数为 1150, 1145, 1110, 1105, 1100 cm^{-1} , 峰位置向低波数移动反映了磷酰键的力常数降低。TRPO 对酸的萃取是和 $\text{P}=\text{O}$ 基成键的, 其络合物结构可写作:

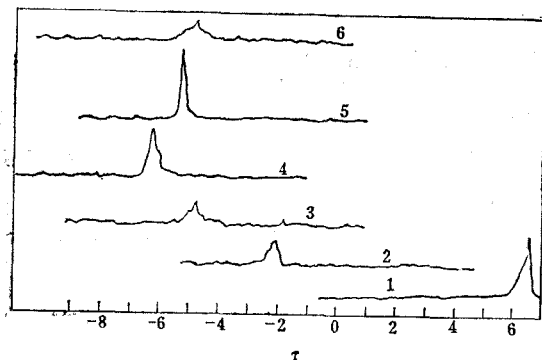


图7 30%TRPO-煤油溶液的核磁谱
平衡水相硝酸浓度: 1—0M; 2—1M;
3—2M; 4—4M; 5—6M; 6—8M。

和不同浓度硝酸平衡的30% TRPO-煤油的核磁谱 (图7), 质子峰随水相酸度升高逐渐移向低场, 在 $>4\text{M HNO}_3$ 时, 质子峰又向高场移动。平衡水相酸度为 1, 2, 4, 6, 8 M 时, τ 值分别为 -2.2, -4.82, -6.3, -5.1, -4.9 (图7), 这也证明了在低酸时形成 $\text{TRPO} \cdot \text{HNO}_3$ 络合物, 而在较高酸度下, 有另一络合物 $(\text{TRPO} \cdot \text{HNO}_3) \cdot \text{HNO}_3$ 出现。

从图6还可以看到: 相同的平衡水相酸度下, $(\text{TRPO} \cdot \text{HNO}_3) \cdot \text{HNO}_3$ 的浓度随 TRPO 浓度增加而增大。对 30% TRPO-煤油来说, $[\text{HNO}_3]_{(a)} < 2\text{M}$ 时,

主要形成单络合物, 超过 2 M 后, 两种络合物共存。

4. TRPO对铈、铀的萃取

在 25℃ 恒温下, 测定了 5%、30% TRPO-煤油溶液从硝酸水溶液中萃取 Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^{2+} , Np^{4+} , NpO_2^+ 和 NpO_2^{2+} 的分配比。原始水相的铀浓度约为 5 微克/毫升; 铈浓度约 0.7 毫克/毫升。图 8、9 给出了实验结果, 同时还给出了铈、钍、镭、钍、铀和镭在 30% TRPO-煤油- HNO_3 溶液中的分配情况^[9]。从图中可以看到, TRPO 对于三价的镧系和锕系元素及四、六价的锕系元素离子的萃取能力是很高的, 而对五价铈形成的铈酰离子则基本上不萃取。TRPO 萃取四、六价锕系元素离子的次序为:

$$\begin{aligned} \text{Pu}^{4+} > \text{Th}^{4+} > \text{Np}^{4+} \\ \text{UO}_2^{2+} > \text{PuO}_2^{2+} > \text{NpO}_2^{2+} \end{aligned} \quad (9)$$

在确定的平衡水相酸度下, 将不同浓度 TRPO 萃取金属离子的分配比 D 和平衡萃取剂浓度的关系, 在双对数坐标纸上作图, 得到了萃取络合比 n 及表观平衡常数 K , 确定了萃取络合物的组成。用同样的方法研究了二价铈、镭的萃取物组成^[11], 得到的络合物形式为 $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TRPO}$ 。结果见表 2。

表 2 铈、铀与 TRPO 的络合比及表观平衡常数

离子	酸度, M	n	$\lg K$	K	络合物形式
Np^{4+}	0.9	1.8	5.01	10^5	$\text{Np}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TRPO}$
Pu^{4+}	7.0	1.7	1.77	58.8	$\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TRPO}$
NpO_2^+	0.4	0.9	1.14	13.7	$\text{NpO}_2\text{NO}_3 \cdot \text{TRPO}$
NpO_2^{2+}	0.7	1.7	4.72	5.2×10^4	$\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TRPO}$
PuO_2^{2+}	0.5	1.7	5.71	5.2×10^5	$\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TRPO}$

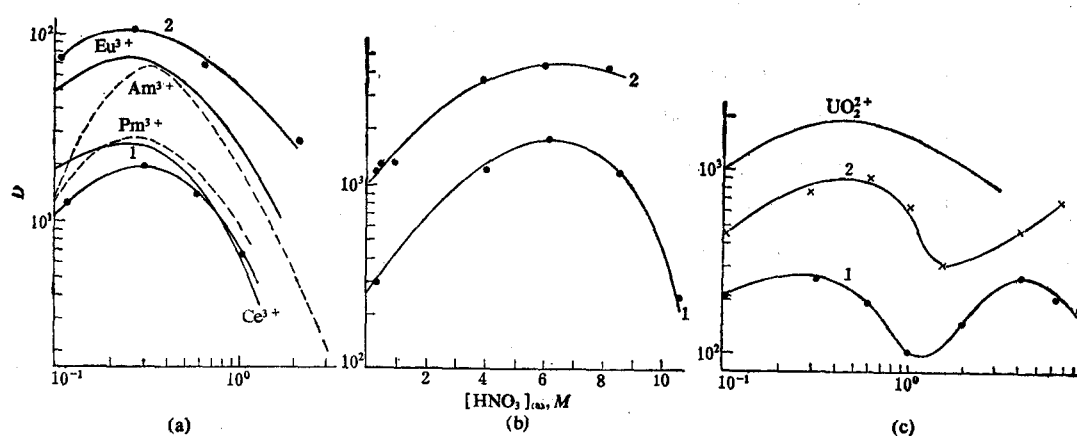


图 8 铈分配比随酸度的变化

图中横坐标均为 $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}}, \text{M}$; 纵坐标均为分配比 D 。
 (a) Pu^{3+} 的分配比; (b) Pu^{4+} 的分配比; (c) PuO_2^{2+} 的分配比。
 1 —— 5% TRPO-煤油; 2 —— 30% TRPO-煤油。

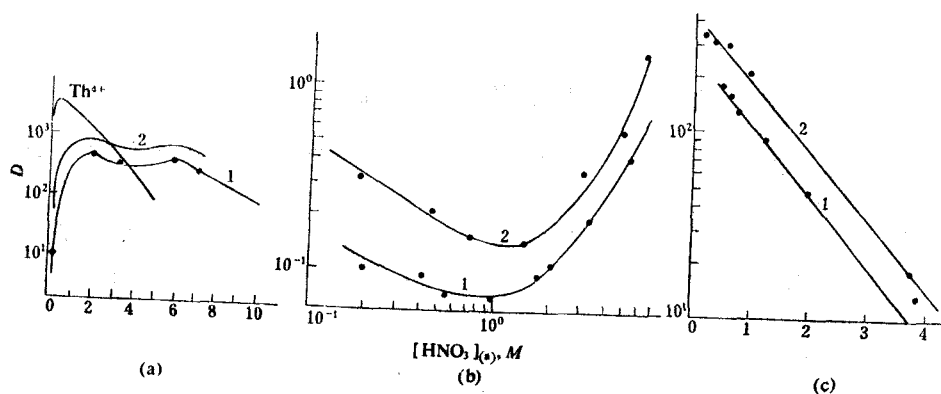


图9 铈分配比随酸度的变化

图中横坐标均为 $[\text{HNO}_3]_0, M$; 纵坐标均为分配比 D 。

(a) Np^{4+} 的分配比; (b) NpO_2^{2+} 的分配比; (c) NpO_2^{2+} 的分配比。

1——5%TRPO-煤油; 2——30%TRPO-煤油。

5. 铈和钚的反萃

氧磷化合物从硝酸溶液中萃取锕系元素的能力很强, 与此相应的是反萃困难。我们用不同的反萃剂进行了从30%TRPO-煤油溶液中反萃铈和钚的实验。在25℃条件下, 含有Np、Pu的有机相和等体积反萃液用空气脉冲搅拌10分钟, 铈在有机相中浓度约40毫克/升, 铈为0.5克/升, 实验结果见表3。

水和硝酸不能从TRPO中把铈反萃下来。还原剂的加入对 Pu^{4+} 的反萃改善不大。对于 NpO_2^{2+} 来说, 加入还原剂使大约一半左右铈反萃下来, 其反萃系数和同一酸度下 NpO_2^{2+} 分配

表3 从TRPO-煤油中反萃铈、钚

反萃离子	反 萃 剂	反 萃 率, %		备 注
		一次反萃	二次反萃	
Np^{4+}	0.3M NaNO_2	0.45		
	0.3M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 0.1\text{M} \text{NaNO}_2$	0.81	96.8	有黄色沉淀
	5% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	92.8		
NpO_2^{2+}	0.3M NaNO_2	30.4		
	5% N_2H_4	52.4	99.5	
	5% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	96.3		
Pu^{3+}	H_2O	0.7		
	5% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	93.9		
Pu^{4+}	H_2O	0.3		5%TRPO
	1M HNO_3	0.1		
	0.1M $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 + 1\text{M} \text{HNO}_3$	0.38		
	5% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	89.1		

比是一致的,表明此时镎以五价存在,使 Np^{4+} 氧化为 NpO_2^+ 的反萃没有成功,这是因为 Np^{4+} 氧化为 NpO_2^+ 的反应需要形成 $\text{Np}-\text{O}$ 键,因此氧化的速度是很慢的,而 NpO_2^+ 与 NpO_2^+ 之间氧化还原平衡的建立只需要转移一个电子,故反应可很快完成。

用 5% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 或 Na_2CO_3 都可以从 TRPO-煤油溶液中把镎、钚反萃下来,一次反萃的收率在 90% 以上。

四、小 结

1. 红外光谱和核磁共振谱的测定表明:TRPO 的萃取是由膦酰基上氧原子的孤对电子配位引起,萃取络合物为配位络合物。水的萃合物为 $\text{TRPO}\cdot\text{H}_2\text{O}$;硝酸的萃合物为 $\text{TRPO}\cdot\text{HNO}_3$ 和 $(\text{TRPO}\cdot\text{HNO}_3)\cdot\text{HNO}_3$;四、六价锕系元素的萃合物为 $\text{M}(\text{NO}_3)_4\cdot 2\text{TRPO}$, $\text{MO}_2(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{TRPO}$;三价镧系和锕系元素的萃合物为 $\text{M}(\text{NO}_3)_3\cdot 3\text{TRPO}$;五价镎的萃合物为 $\text{NpO}_2\text{NO}_3\cdot\text{TRPO}$ 。

2. TRPO 为氧膦类化合物,其烷基平均碳原子数为 7.3。结构测量表明烷基基本上是直链的,因此其稳定性和萃取能力是较高的。TRPO 萃取水、硝酸、镧系和锕系元素的能力和正辛基氧膦差不多,对镎、钚、铀等的分配比为相同浓度 TBP 的十倍以上,是一种高效的萃取剂。由于 TRPO 为一混合物,价格便宜,在常温下为液体,可以和有机稀释剂无限混溶,萃取剂对金属离子的萃取容量较高,如 30% TRPO-煤油溶液对硝酸铀酰的萃取容量可达到 80 克/升,仅稍低于 30% TBP-煤油。因此,TRPO 是一种具有较大生产应用潜力的萃取剂。

参 考 文 献

- [1] J. C. Baila, Jr., *Inorganic Syntheses*, Vol. IV, McGraw-Hill Book Company, Inc. New York, p. 12, 1953.
- [2] 朱永贻等,核化学与放射化学, 2 (3), 160 (1980).
- [3] L. C. Thomas, *Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compound*, Heyden, London, 1974.
- [4] V. K. Manchanda et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1039 (1977).
- [5] M. Niitsu et al., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **52** (6), 1799 (1979).
- [6] G. Roland and G. Duyckaerts, *Spectrochim. Acta.*, **22**, 793 (1966).
- [7] J. Goffart et al., *Anal. Chim. Acta.*, **38**, 529 (1967).
- [8] 焦荣洲等, TRPO 萃取性能研究,清华大学内部资料 (1980).

STRUCTURAL ANALYSIS OF TRIALKYLPHOSPHINE OXIDE AND ITS EXTRACTION PROPERTIES FOR NEPTUNIUM AND PLUTONIUM

LIANG JUNFU ZHANG WEI JIAO RONGZHOU ZHU YONGJUN

(Institute of Nuclear Energy Technology, Qinghua University, Beijing)

ABSTRACT

The composition and structure of trialkylphosphine oxide (TRPO) was studied by infrared spectrometry and NMR method. Our experimental results indicate that the extraction is effected by coordination of the lone pair electron of the oxygen atom of $\geq P=O$, forming an extractable coordination compound. The equilibrium constants for the extraction of water and nitric acid with TRPO and the structure of their complexes are reported.

The extraction and back-extraction behavior of neptunium and plutonium in different valence states in the system TRPO-kerosene- HNO_3 were also studied. The TRPO is found to be a good extractant for neptunium and plutonium.

(Key words: Structural analysis, Trialkylphosphine oxide, Extraction, Neptunium, Plutonium)

(上接第154页, Continued from P.154)

$(UCl_6)^{2-}$ and $(UO_2Cl_4)^{2-}$ respectively. Using the saturated extraction method and the method of isomolar series, the species extracted were identified as $H_2UCl_6 \cdot 2DBC$ and $H_2UO_2Cl_4 \cdot 2DBC$ respectively. The effects of alkali metal on the extraction of uranium are in accord with the sequence of the complexation between the cations and crown ether: $K^+ > Na^+ > Li^+$. When a small amount of potassium is added to hydrochloric acid, the extraction of uranium could be greatly increased.

(Key words: Dibenzo-18-crown-6, Extraction, Uranium, $H_2UCl_6 \cdot 2DBC$, $H_2UO_2Cl_4 \cdot 2DBC$)

核放消息 1 美国橡树岭实验室的科研人员在热室中对轻水堆燃料后处理工艺中的首端处理进行了研究,发现 UO_2 的氧化挥发处理 (voloxidation) 大大有利于铀的移除,其原因是在这处理过程中 UO_2 变为 U_3O_8 ,发生了相变和体积上的变化。他们的具体作法是在热室中把烧过的 UO_2 燃料切成长短2.5厘米的块,在空气或氧中把它们加热至480—550℃共4小时,这时燃料中的铀有99.9%以上可以释放到气体中去,但是对锆合金包壳中的铀则无效。这方法的缺点是有0.1%的 ^{106}Ru 会转移到气体排放系统的表面上去;另外,生成的 U_3O_8 溶于 HNO_3 后产生的残渣,从原来的约0.2%增加到0.6% (皆以原始氧化物为基准)。[ANS Transactions 40, 127 (1982)]