

## 二苯并-18-冠-6对某些放射性核素的萃取与萃取色层分离

王文基 陈伯忠 戴鲜宁\* 丁林江\*

(复旦大学)

本文研究了二苯并-18-冠-6对 $^{22}\text{Na}$ 、 $^{45}\text{Ca}$ 、 $^{86}\text{Rb}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 和 $^{144}\text{Ce}$ 等放射性核素的萃取和萃取色层分离。冠醚萃取金属离子具有离子对萃取的特征,据此,选择苦味酸根离子为反离子,以三氯甲烷为溶剂。

测定了30°C时 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 和 $\text{Ce}^{3+}$ 的萃取平衡常数( $K_{ex}$ )。对单价和二价金属离子, $K_{ex}$ 次序分别为: $\text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+$ 和 $\text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ 。

使用二苯并-18-冠-6的萃取色层有效地分离了 $^{22}\text{Na}$ - $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{45}\text{Ca}$ - $^{90}\text{Sr}$ 和 $^{144}\text{Ce}$ - $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ 。

二苯并-18-冠-6(简称DBC)是较早人工合成并已广泛研究的一种大环多醚。1967年C. J. Pedersen<sup>[1]</sup>首先制备出DBC及其同类物,发现它们与碱金属、碱土金属等许多盐类能形成稳定络合物。随后,D. Bright等人<sup>[2]</sup>做了钠、铷的异硫氰酸盐与DBC形成的络合物的X-衍射结构分析,得出在这类络合物中,金属离子处于多醚环中心,与氧原子在同一平面,或几乎在同一平面,依靠离子-偶极间相互作用而结合。通过对这类络合物的稳定常数测定,证明就同一系列环多醚来说,被络合离子的直径与多醚环孔相对大小吻合的程度是影响络合物稳定性的主要因素<sup>[3,4]</sup>。近年来,H. K. Frensdorff、P. R. Remesi和J. Rais等人<sup>[5-8]</sup>研究了DBC萃取碱金属与碱土金属的行为,得出碱金属萃取平衡常数与金属离子直径间的相应关系,指出此类环多醚萃取金属离子具有离子对萃取的特征和较高的选择性。R. B. King等<sup>[9]</sup>在研究DBC与稀土元素形成络合物稳定性的基础上,以DBC粉末直接装柱,用丙酮与己烷混合溶剂淋洗,得到Pr和Eu(III)之间的分离。此外,W. Smulek等<sup>[10]</sup>做了DBC萃取色层分离碱金属的工作。

本文研究了DBC对 $^{22}\text{Na}$ 、 $^{45}\text{Ca}$ 、 $^{86}\text{Rb}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 和 $^{144}\text{Ce}$ 等放射性核素的萃取平衡与萃取色层分离。选择具有较低电荷密度,亲有机相的苦味酸(Pi)和二苦胺(DPA)阴离子为反离子,以三氯甲烷为溶剂;在DBC三氯甲烷-苦味酸水溶液体系,对 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 和 $\text{Ce}^{3+}$ 等不同价态离子的萃取机理进行了探讨,并求得各相应的萃取平衡常数。在DBC萃取色层实验中,以苦味酸和二苦胺为上柱介质,着重研究了上述核素中同族的和性质相近的核素的分离。

1979年10月10日收到。

\* 本校放射化学专业78届毕业生。

## 一、实验部分

1. 二苯并-18-冠-6的合成 二苯并-18-冠-6由邻苯二酚和双二氯乙基醚合成<sup>[1]</sup>。称取330克邻苯二酚放入三颈蒸馏瓶中，加2000毫升正丁醇和122克固体 NaOH 后，于115°C（油浴），并在氮气保护下回馏15分钟。另取以150毫升正丁醇稀释的222克双二氯乙基醚，逐滴加入，2小时内加完，回馏1小时。降低温度至90°C，加122克 NaOH 后，回馏30分钟。再次加入以150毫升正丁醇稀释的222克双二氯乙基醚，2小时内滴加完毕，回馏16小时。最后缓慢加入21毫升浓盐酸，蒸馏除去溶剂。所得产物先后用水和丙酮洗涤，并经三氯甲烷溶解重结晶，产品为白色纤维状结晶，熔点162—164°C。

2. 萃取分配 取水相和有机相体积之比为1:1，在磨口离心试管中，振荡接触30分钟。为避免相体积的改变，将配制水相用的蒸馏水与三氯甲烷预平衡，配制有机相用的三氯甲烷与蒸馏水预平衡。各金属离子的起始浓度均为指示剂量。金属离子在两相的分配由相分离后测定水相和有机相的放射性强度确定。苦味酸在水溶液中的浓度由分光光度法测定，所用仪器为国产751型分光光度计，选用波长474毫微米。有机相中的苦味酸浓度，是用蒸馏水将苦味酸定量反萃至水相，然后对水相进行分光光度测定，或取原始苦味酸总浓度与萃取平衡时水相浓度之差。两者所得结果是一致的。

3. 萃取色层 以颗粒大小在60—80目范围的聚三氟氯乙烯 (Kel-F) 作为支持体。取一定量的 DBC 溶于过量三氯甲烷中，加入2克 Kel-F (Kel-F 中 DBC 含量1—10%) 均匀混合，将过量的三氯甲烷蒸发掉，然后加入蒸馏水，转入带有恒温水套的色层柱中。柱内径~6毫米，高120毫米。淋洗剂流速由微型计量泵控制，一般调节在0.25毫升/分，加入柱中的分离样品的体积约为0.1毫升。洗脱液的放射性通过装有计数率仪的β测量装置，由自动记录仪记录。

## 二、结果与讨论

### 1. 萃取平衡

为了研究示踪量的钠、铷、铯、钙、锶和铈等元素在苦味酸水溶液和 DBC 三氯甲烷溶液的萃取平衡，首先必须测定作为大量组份的苦味酸在两相的分配，随后观察微量元素的萃取行为，及各种影响因素。实验表明，无论纯三氯甲烷或含有不同浓度 DBC 的三氯甲烷溶液，都显著地从水溶液中萃取苦味酸（见表1）。而且，苦味酸在两相的分配，几乎与 DBC 是否存在及其浓度的变化无关。因此，可以认为，DBC 与苦味酸单独并不生成可萃取络合

表1 苦味酸在两相中的分配与 DBC 浓度的关系

$[\overline{Cr}]$ , M	0	$3.0 \times 10^{-3}$	$6.0 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$6.0 \times 10^{-2}$
$[\overline{Pi}]$ , M	$1.99 \times 10^{-2}$	$1.89 \times 10^{-2}$	$1.89 \times 10^{-2}$	$2.07 \times 10^{-2}$	$1.90 \times 10^{-2}$
$[Pi]$ , M	$2.01 \times 10^{-2}$	$2.11 \times 10^{-2}$	$2.11 \times 10^{-2}$	$1.93 \times 10^{-2}$	$2.10 \times 10^{-2}$

苦味酸起始浓度， $C^0_{Pi} = 4.0 \times 10^{-2} M$ ； $[\overline{Cr}]$ ——有机相 DBC 浓度； $[\overline{Pi}]$ ——有机相苦味酸浓度； $[Pi]$ ——水相苦味酸浓度。

物, 苦味酸被萃入有机相, 纯属于苦味酸在两种溶剂之间的分配。

改变水溶液中苦味酸起始浓度 ( $C_{Pi}^0$ ), 对苦味酸两相分配有直接的影响。实验结果见表 2 和图 1。

表 2  $C_{Pi}^0$  对苦味酸分配系数 D 的影响  
有机相  $[Cr] = 1.0 \times 10^{-2} M$

$C_{Pi}^0, M$	$5.0 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$2.0 \times 10^{-2}$	$3.0 \times 10^{-2}$	$4.0 \times 10^{-2}$
D	0.16	0.25	0.71	0.88	1.03

研究有机相萃取剂浓度对金属离子在水相和有机相之间分配系数的影响, 结果表明, 在确定的苦味酸起始浓度的溶液中, 金属离子的分配系数随着有机相 DBC 浓度增加而增加, 所得  $\log D \sim \log [Cr]$  图 (见图 2) 成线性关系, 斜率为 1 (Sr 和 Ca 略低于 1)。由此可见, 在本实验条件下, 无论对碱金属或碱土金属, 以至三价稀土元素, 在有机相中 DBC 与金属离子均生成 1:1 的络合物。

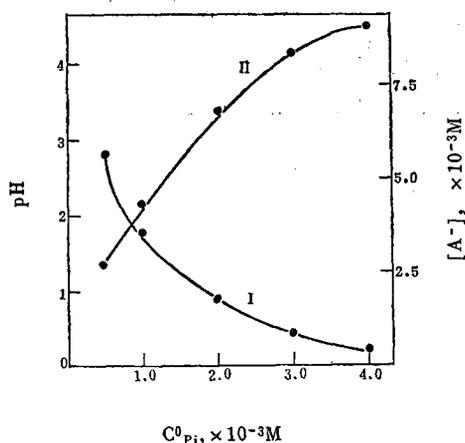


图 1 苦味酸起始浓度  $C_{Pi}^0$  与平衡水相 pH 和苦味酸根浓度  $[A^-]$  的关系

I —  $C_{Pi}^0 \sim pH$  曲线; II —  $C_{Pi}^0 \sim [A^-]$  曲线。

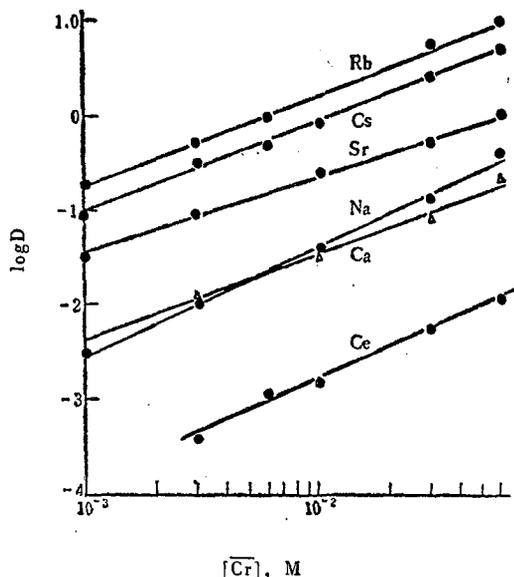
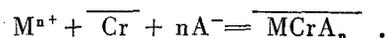


图 2 萃取剂浓度与不同金属离子分配系数的关系 ( $30 \pm 1^\circ C$ )

实验测定了苦味酸浓度对不同金属离子萃取分配系数的影响, 结果见图 3。如图所示, 不同金属离子的分配系数与苦味酸阴离子浓度的对数递变成线性关系, 得到的斜率对 Cs 和 Ce(III) 为 1, 对 Sr 为 2。

综合上述各点, 可以列出, DBC 萃取  $Na^+$ 、 $Rb^+$ 、 $Cs^+$ 、 $Ca^{2+}$  和  $Sr^{2+}$  的萃取过程反应式:



$M^{n+}$ ——金属离子,  $\overline{Cr}$ ——DBC,  $A^-$ ——Pi 阴离子。这一反应的平衡常数为

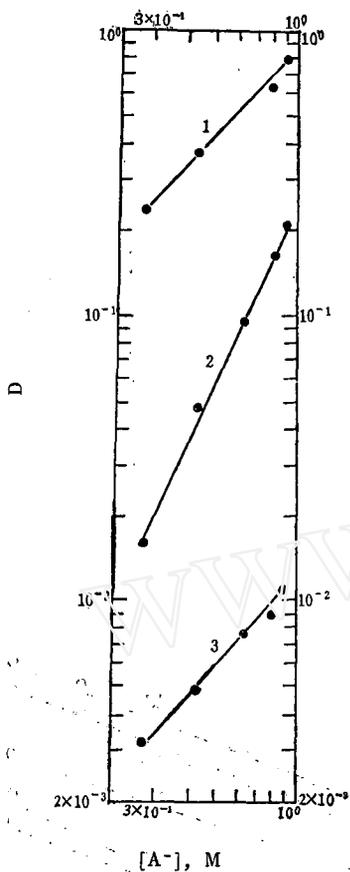
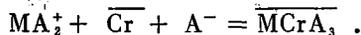


图3  $[A^-]$ 对萃取分配系数的影响

- 1—Cs,  $[\text{Cr}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ ;
- 2—Sr,  $[\text{Cr}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ ;
- 3—Ce  $[\text{Cr}] = 6.0 \times 10^{-2} \text{M}$ 。

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{MCrA}_n]}{[\text{M}^{n+}][\text{Cr}][\text{A}^-]^n} \quad (1)$$

萃取  $\text{Ce}^{3+}$  的过程可用下述反应式表示:



相应的萃取平衡常数为

$$K_{\text{ex}}' = \frac{[\text{MCrA}_3]}{[\text{MA}_2^+][\text{Cr}][\text{A}^-]} \quad (2)$$

考虑到被萃取的金属离子起始浓度均为示踪量, 以及被萃取络合物在有机相的解离可以忽略。并且假设 DBC 在水溶液与金属离子形成络合物浓度  $[\text{MCr}^{n+}]$  比  $[\text{M}^{n+}]$  要小得多。经推导获得对单价金属离子的关系式

$$D = K_{\text{ex}}' [\text{Cr}] [\text{A}^-] \quad (3)$$

式中  $[\text{Cr}]$  以有机相起始 DBC 浓度计算,  $[\text{A}^-]$  由萃取平衡时水相苦味酸的部分解离求算 (见图 1),  $D$  为实验测定的分配系数。

对多价金属离子, 水相苦味酸与金属离子的络合作用, 以及由此所产生的对萃取的影响, 则是不可忽视的。因此, 在计算萃取平衡常数中, 尚须引进苦味酸与金属离子络合的校正

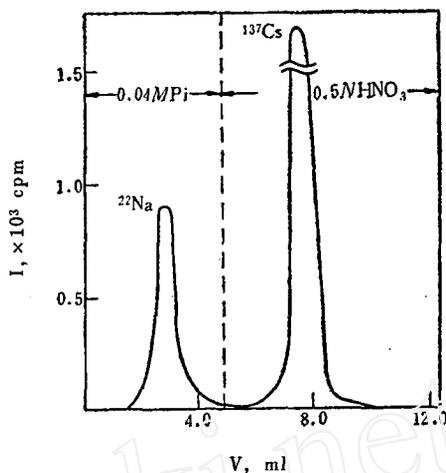


图4  $^{22}\text{Na}$ - $^{137}\text{Cs}$  萃取色层分离  
上柱介质为 Pi 水溶液。

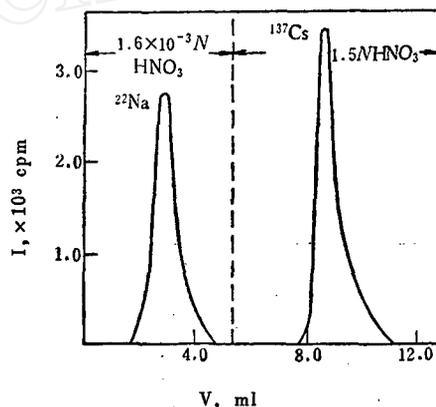


图5  $^{22}\text{Na}$ - $^{137}\text{Cs}$  萃取色层分离  
上柱介质为 DPA-LiOH 混合液。

项。这样,  $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的萃取平衡常数计算式应该是

$$K_{\text{ex}} = D \left( 1 + \sum_{n=1}^N \beta_n [\text{A}^-]^n \right) / [\text{Cr}] [\text{A}^-]^2 \quad (4)$$

式中  $\beta_n$  系  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  与苦味酸生成络合物的累积络合常数。

对于  $\text{Ce}^{3+}$ , 因为有下列关系式

$$K'_{\text{ex}} = K_{\text{ex}} / \beta_2 \quad (5)$$

(式中  $\beta_2$ —— $\text{Ce}^{3+}$  苦味酸络合物的二级累积常数) 故经推导得到  $\text{Ce}^{3+}$  的萃取平衡常数计算式为

$$K'_{\text{ex}} = D \left( 1 + \sum_{n=1}^N \beta_n [\text{A}^-]^n \right) / [\text{Cr}] [\text{A}^-]^3 \beta_2 \quad (6)$$

计算中所用的苦味酸与金属离子络合常数引自文献[11], 尚缺的络合常数借助下列经验式<sup>[12]</sup>计算:

$$pK_n = pK_1 - 2\lambda(n-1)$$

其中  $\lambda$  为一常数。

所得到的  $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  的萃取平衡常数列于表 3。

表 3 DBC 萃取不同金属离子的平衡常数

金属离子	$\text{Na}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ce}^{3+}$	备注
离子直径, Å	1.90	2.96	3.34	1.98	2.26	2.20	DBC孔穴直径 2.9±0.3 Å
$\log K_{\text{ex}}$ (苯)	2.20	3.75	3.30	—	—	—	文献[8], 25°C
* $\log K_{\text{ex}}$ (三氯甲烷)	2.61	4.23	3.95	6.29	7.06	3.21	本文, 30°C
$\log K_{\text{ex}}$ (三硝基苯-甲苯)	2.20	4.22	3.27	—	—	—	文献[6]

\* 对  $\text{Ce}^{3+}$  即  $\log K'_{\text{ex}}$ 。

从表 3 可以看出, 本文所得  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$  萃取平衡常数与文献报道的相似体系的数据是比较接近的, 而且萃取平衡常数的大小次序是完全一致的, 即  $\text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+$ 。所存在的绝对值的差异, 可认为主要是溶剂与温度不同所致。 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  的萃取平衡常数尚未见到报道, 因而无从比较。对同价金属离子, 无论  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Rb}^+$  和  $\text{Cs}^+$  或  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$ , 比较其萃取平衡常数大小, 都可以看出, DBC 优先萃取那些离子大小与其环孔穴相应的金属离子。至于不同价的金属离子, 在本实验条件下, 由于反离子苦味酸根的作用差异较大, DBC 萃取的规律性不易显现。

## 2. 萃取色层分离

萃取分配实验结果表明, DBC 萃取金属离子具有较高的选择性, 不仅不同价的  $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  之间可得到很高的萃取分离系数(见图 3)。而且同族的性质相似的元素亦具有较高的分离系数(见图 2)。鉴于冠醚的这种特性, 本文着重研究上述核素中同族的和性质相近的核素的分离, 实验结果简述如下。

(1) **Na-Cs 萃取色层分离** DBC 萃取碱金属元素的能力, 存在下列次序:  $K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Na^+ > Li^+$ 。Na<sup>+</sup> 与 Cs<sup>+</sup> 处于相邻位置, Na<sup>+</sup> 和 Cs<sup>+</sup> 的分离对研究碱金属离子的全分离, 无疑是重要的。预实验做了上柱介质, DBC 在支持体中的相对含量、淋洗剂浓度和操作温度等因素对分离的影响, 发现前三者是决定分离结果的主要因素, 操作温度对分离效果的影响并不显著。作为上柱介质, 除苦味酸外, 也选用二苦胺。由于二苦胺具有比苦味酸更大的疏水性, 可提高 DBC 萃取金属离子的萃取率, 降低色层柱中 DBC 在支持体中的相对含量, 从而能节省冠醚的用量。Na-Cs 萃取色层分离的具体实验条件和结果如下:

当以  $4 \times 10^{-2} M$  Pi 水溶液为上柱介质时, DBC 在支持体中的相对含量为 10% (W/W), 分别以  $4 \times 10^{-2} M$  Pi (pH=1.7) 淋洗 Na<sup>+</sup>, 以 0.5N HNO<sub>3</sub> 淋洗 Cs<sup>+</sup>, 操作温度为 21°C, 结果见图 4。当以  $2.5 \times 10^{-4} M$  DPA- $1.03 \times 10^{-2} M$  LiOH 混合液为上柱介质时, 则 DBC 在支持体中的相对含量为 1.25% (W/W), 先以  $1.6 \times 10^{-3} N$  HNO<sub>3</sub> 淋洗 Na<sup>+</sup>, 继而以 1.5N HNO<sub>3</sub> 淋洗 Cs<sup>+</sup>, 操作温度 50°C, 结果见图 5。

(2) **Ca-Sr 萃取色层分离** Ca 和 Sr 在周期表中处于相邻位置, 在一般情况下, 亦属较难分离的对象。但是, 在萃取实验中发现, 在 0.1M DBC-0.04M Pi (pH=3.5) 体系中, Sr 和 Ca 的萃取分离系数可高达 37.4, 因而也就有可能比较容易地通过 DBC 萃取色层完全分离

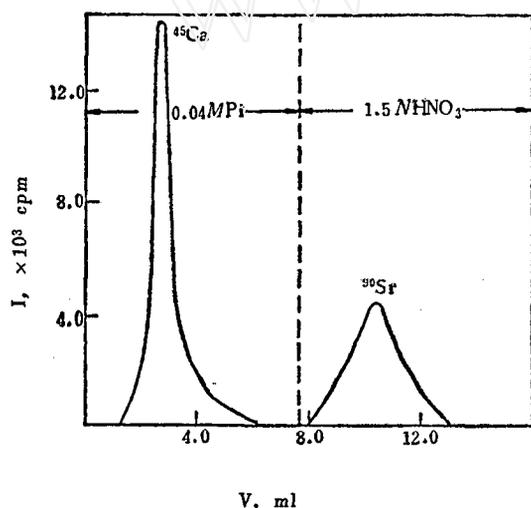


图 6 <sup>45</sup>Ca-<sup>90</sup>Sr 萃取色层分离

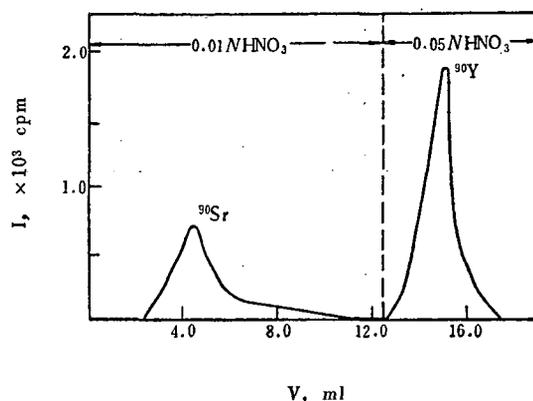


图 7 <sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y 萃取色层分离

Sr 和 Ca。实验选择 0.04M Pi 溶液 (pH=3.5) 为上柱介质和淋洗剂, 在 Ca 被洗脱后, 改用 0.02M LiNO<sub>3</sub> (pH=2.0) 或 1.5 N HNO<sub>3</sub> 洗脱 Sr, 分离结果见图 6。

(3) **Ce-Sr-Y 萃取色层分离** 在萃取实验中, <sup>144</sup>Ce(III) 和 <sup>90</sup>Y 都不易被 DBC 萃取。但是在萃取色层分离实验中, 却发现 <sup>90</sup>Y 比 <sup>90</sup>Sr 更牢固地吸附在

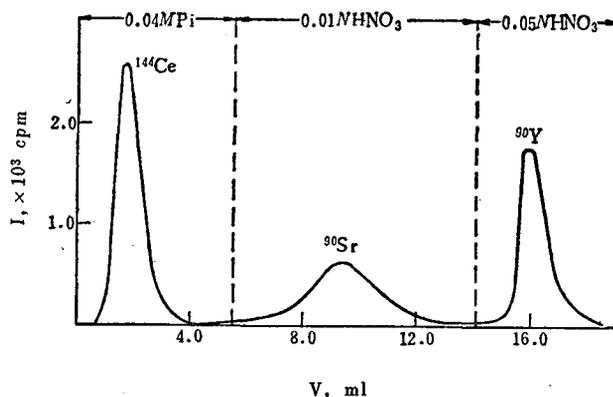


图 8 <sup>144</sup>Ce-<sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y 萃取色层分离

色层柱上。当吸附柱上 DBC 相对含量为 1.25% (W/W), 0.04M Pi 水溶液 (pH=1.7) 为上柱介质, 先后以 0.01N HNO<sub>3</sub> 和 0.05N HNO<sub>3</sub> 为淋洗剂时, 得到图 7 所示的两个淋洗峰, 经鉴定前者为 <sup>90</sup>Sr, 后者为 <sup>90</sup>Y。同时, 在相同的上柱条件下, <sup>144</sup>Ce 能被 0.40M Pi 溶液所洗脱, 而 <sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y 仍留在柱上, 随后以 0.01N HNO<sub>3</sub> 和 0.05N HNO<sub>3</sub> 先后洗脱 <sup>90</sup>Sr 和 <sup>90</sup>Y, 从而得到了 <sup>144</sup>Ce(III)-<sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y 三者之间的分离, 结果见图 8。对此结果及其解释有待进一步研究。

## 小 结

1. 本文研究了 <sup>22</sup>Na、<sup>45</sup>Ca、<sup>86</sup>Rb、<sup>90</sup>Sr、<sup>137</sup>Cs 和 <sup>144</sup>Ce 等放射性核素在二苯并-18-冠-6三氯甲烷溶液和苦味酸水溶液之间的萃取平衡, 求得各元素的萃取平衡常数。

2. 以聚三氟氯乙烯为支持体的二苯并-18-冠-6萃取色层实验, 获得以下各组性质相近的离子间的分离: Na<sup>+</sup>-Cs<sup>+</sup>; Ca<sup>2+</sup>-Sr<sup>2+</sup>; Ce<sup>3+</sup>-Sr<sup>2+</sup>-Y<sup>3+</sup>。

本文所用二苯并-18-冠-6承董庭威和毛家骏同志指导与参加制备, 特此致谢。

## 参 考 文 献

- [1] C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., **86**, 7019 (1967).
- [2] D. Bright and M. R. Truter, J. Chem. Soc., (B) 1544 (1974).
- [3] H. K. Frensdorff, J. Am. Chem. Soc., **93**, 600 (1971).
- [4] N. Matsuura et al., Bull. Chem. Soc. Jap., **49**, 1246 (1976).
- [5] H. K. Frensdorff, J. Am. Chem. Soc., **93**, 4684 (1971).
- [6] P. R. Remesi et al., J. Inorg. Nucl. Chem., **37**, 1479 (1975).
- [7] J. Rais et al., Proc. Int. Solv. Extra. Conf., Lyon, 1974. p. 1705.
- [8] A. Sadakane et al., Bull. Chem. Soc. Jap., **48**, 60 (1975).
- [9] R. B. King et al., J. Am. Chem. Soc., **96**, 3118 (1974).
- [10] W. Smulek et al., Radiochem. Radioanal. Lett., **30**, 199 (1977).
- [11] L. G. Sillen et al., Stability Constants of Metal-ion Complexes, 2nd ed. London, 1964.
- [12] C. L. van Panthaleon van Eck, Rev. Trav. Chim., **72**, 529 (1953).

# SOLVENT EXTRACTION AND CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF SEVERAL RADIONUCLIDES WITH DIBENZO-18-CROWN-6

WANG WENJI CHEN BOZHONG DAI XIANNING DING LINJIANG

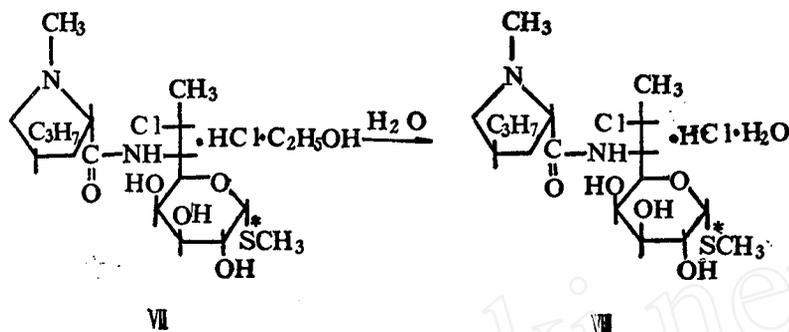
(Fudan University, Shanghai)

## ABSTRACT

The extraction and chromatographic separation of several radionuclides (<sup>22</sup>Na, <sup>45</sup>Ca, <sup>86</sup>Rb, <sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y, <sup>137</sup>Cs, <sup>144</sup>Ce) with dibenzo-18-crown-6 have been investigated. Considering that the extraction of metal ion by the crown ether has the character of ion-pair extraction, the picrate ion was chosen as the counter ion. The solvent was chloroform.

(下转第189页, Continued on page 189)

(5) 将乙醇溶剂化物溶于水：丙酮=1：3的混合溶剂中，在加热搅拌下加入预热到50°C的丙酮约10毫升，继续搅拌即出现白色晶体。经过滤就得<sup>35</sup>S-氯洁霉素盐酸盐合物晶体(VII)。



2. 鉴定 用薄层层析法进行鉴定。其条件为：

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 干粉制板。展开剂：甲醇：三氯甲烷=1：6。显色剂：碘化铯钾。

R<sub>f</sub> 为0.5--0.6，与标准氯洁霉素一致。<sup>35</sup>S-氯洁霉素的比放射性与<sup>35</sup>S-洁霉素的比放射性相同。由<sup>35</sup>S-洁霉素制备<sup>35</sup>S-氯洁霉素的化学产额约为70%。

这两种标记化合物均用于动物的体内分布及代谢实验<sup>[9]</sup>，为洁霉素与氯洁霉素的药理鉴定提供了可靠数据。

在生物发酵合成<sup>35</sup>S-洁霉素及其效价鉴定等工作中，北京制药工业研究所和河北制药厂曾给予大力协助，特此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] 华北制药厂研究所，北京制药工业研究所内部资料，1975年。
- [2] 华北制药厂研究所，北京医药工业，4，6 (1976)。
- [3] D. J. Mason et al., Antimicrobial agents and Chemotherapy-1962, Proceedings of the Second Interscience Conference, p. 554, American Society for Microbiology, 1963.
- [4] R. R. Herr et al., *ibid.*, p. 560 (1963).
- [5] E. Sanders M. D., *Med. Clin. N. Am.*, **54** (5), 1295 (1970).
- [6] S. Oppenheimer et al., *Am. J. Med. Sci.*, **256**, 314 (1968).
- [7] D. J. Mason et al., *J. Antibiot., Int. J.*, **22** (6), 289 (1969).
- [8] H. Hoeksema et al., *ibid.*, **22** (7), 341 (1969).
- [9] 生物系肿瘤组，北京师范大学学报 (自然科学版)，1，61 (1976)。

(英文摘要见第190页, See p. 190 for abstract)

(上接第159页, Continued from page 159)

The extraction equilibrium constants ( $K_{ex}$ ) for Na<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Ce<sup>3+</sup> have been determined at 30 °C. The  $K_{ex}$  sequences of the monovalent and bivalent metal ions are Rb<sup>+</sup>>Cs<sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>>Ca<sup>2+</sup> respectively. <sup>22</sup>Na-<sup>137</sup>Cs, <sup>46</sup>Ca-<sup>90</sup>Sr and <sup>144</sup>Ce-<sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y can be effectively separated by extraction chromatography with dibenzo-18-crown-6.