

文章编号:0253-9950(2008)02-0065-05

# 乙异羟肟酸与 $Zr(IV)$ , $UO_2^{2+}$ 配合物稳定常数的测定

卞晓艳, 杨素亮, 郑卫芳, 叶国安

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

**摘要:**对乙异羟肟酸(AHA)与  $Zr(IV)$ ,  $UO_2^{2+}$  的配位行为进行了初步研究,测定了 AHA 与  $Zr(IV)$ ,  $UO_2^{2+}$  配合物的稳定常数。结果表明,在  $HClO_4$  体系中, AHA 与  $Zr(IV)$ ,  $UO_2^{2+}$  分别发生三、二级配位,其稳定常数分别为:  $\beta_1(Zr(IV)) = (6.7 \pm 0.1) \times 10^{13}$ ,  $\beta_2(Zr(IV)) = (1.8 \pm 0.1) \times 10^{25}$ ,  $\beta_3(Zr(IV)) = (3.8 \pm 0.3) \times 10^{35}$ ;  $\beta_1(UO_2^{2+}) = (8.6 \pm 0.4) \times 10^7$ ,  $\beta_2(UO_2^{2+}) = (3.8 \pm 0.1) \times 10^{14}$ 。

**关键词:**乙异羟肟酸;  $Zr(IV)$ ;  $UO_2^{2+}$ ; 配位; 稳定常数

中图分类号: O641.4 文献标志码: A

## Determination of the Stability Constants of Complexes of $Zr(IV)$ and $UO_2^{2+}$ With Acetohydroxamate

BIAN Xiao-yan, YANG Su-liang, ZHENG Wei-fang, YE Guo-an

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

**Abstract:** An investigation was made on the formation of complexes between acetohydroxamic acid and  $UO_2^{2+}$ ,  $Zr(IV)$  ions. The stability constants of the complexes of zirconium ion and uranyl ion with acetohydroxamic acid were determined by using the distribution method and the pH-potentiometric method respectively. The values of the stepwise stability constant thus obtained are the following:  $\beta_1(Zr(IV)) = (6.7 \pm 0.1) \times 10^{13}$ ,  $\beta_2(Zr(IV)) = (1.8 \pm 0.1) \times 10^{25}$ ,  $\beta_3(Zr(IV)) = (3.8 \pm 0.3) \times 10^{35}$ ;  $\beta_1(UO_2^{2+}) = (8.6 \pm 0.4) \times 10^7$ ,  $\beta_2(UO_2^{2+}) = (3.8 \pm 0.1) \times 10^{14}$ .

**Key words:** acetohydroxamic acid;  $Zr(IV)$ ;  $UO_2^{2+}$ ; complexation; stability constant

异羟肟酸具有的  $-CONHOH$  功能团能与很多金属离子形成稳定的配合物<sup>[1-2]</sup>, 目前已广泛应用于金属矿物的提取、分析和鉴定等方面<sup>[3-4]</sup>。Baroncelli 等<sup>[5-6]</sup> 已对亲有机相的大分子异羟肟酸做了较系统的研究。近几年来,短链的乙异羟肟酸(AHA)以其亲水性好、分子量小、对四价锆系元素配位能力强等特点,在核燃料后处理溶剂萃取流程中引起了人们越来越多的关注<sup>[7-8]</sup>。

锆是高产额裂片元素,在辐照核燃料后处理过程中, Zr 是生成三相、引起界面污物的主要裂片元素之一。随着核电站燃耗的加深,乏燃料中锆含量显著提高,如何提高流程中 Zr 的净化系

数、提高铀产品质量已成为后处理工艺中急需解决的问题。文献[5]报道苯代羟肟酸对  $Zr(IV)$  有很强的配位能力,郑卫芳等<sup>[8]</sup>测定了 AHA 与  $Np(IV)$ ,  $Pu(IV)$  配合物的稳定常数,并对其在 PUREX 流程中的应用作了较多研究,结果表明, AHA 对四价金属离子有很强的配位能力,可以很好地改善流程中  $Pu/U$ ,  $Np/U$  分离的效果。由此推断可以用短链羟肟酸 AHA 来提高流程中  $Zr(IV)$  的净化效果。

虽然文献[8]已测得了 AHA 与  $Np(IV)$ ,  $Pu(IV)$  配合物的稳定常数,但仍缺少 AHA 与  $UO_2^{2+}$  配合物稳定常数的基础数据。本工作拟初

步研究 AHA 与  $Zr(IV)$ ,  $UO_2^{2+}$  的配位行为, 分别用溶剂萃取法和 pH 电位法测定 AHA 与  $Zr(IV)$ ,  $UO_2^{2+}$  所形成配合物的稳定常数, 以为 AHA 在辐照核燃料后处理流程中的应用提供基础依据。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂和仪器

噻吩甲酰三氟丙酮(TTA,  $w > 97.0\%$ )、乙异羟肟酸(AHA,  $w > 98\%$ ), 分析纯, 进口试剂, 北京百灵威化学技术有限公司; 高氯酸、硝酸铀酰、二甲苯等试剂(AR), 北京化学试剂厂。

SX2-25-10 箱式马弗炉, 天津中环电炉有限公司; pH-3B 型精密酸度计, 上海雷磁仪器厂; Lambda20 UV-Vis-Nir 分光光度计, 美国 Perkin Elmer 公司; GEM-35190 低本底  $\gamma$  谱仪标准装置, 美国 Ortec 公司; 恒温振荡器, 自制。

### 1.2 AHA- $Zr(IV)$ 配合物稳定常数的测定

**1.2.1 锆的测量** 实验中以  $^{95}Zr$  为指示剂, 用  $\gamma$  谱仪对锆进行相对测量, 所有样品测量的几何条件相同。将  $^{235}U$  丰度为  $90\%$  的  $U_3O_8$  置于反应堆中辐照后, 用  $7 \text{ mol/L HNO}_3$  溶解, 即可制得含有  $^{95}Zr$  的铀靶溶解液。

**1.2.2 溶剂萃取法测定 AHA- $Zr(IV)$  配合物稳定常数** 先将适量 1.2.1 节中制得的铀靶溶解液稀释 1 倍, 再用等体积的  $0.5 \text{ mol/L TTA}$ /二甲苯萃取 10 min, 弃去水相, 加入等体积的  $1 \text{ mol/L HClO}_4$ , 洗涤 2 次后, 用二甲苯将有机相稀释 10 倍。水相由现配的  $0.5 \text{ mol/L AHA}$ / $1 \text{ mol/L HClO}_4$  初始溶液用  $1 \text{ mol/L HClO}_4$  梯度稀释而得。室温下, 将等体积的水相和有机相混合后, 用旋涡混合器振荡 20 min, 离心分相后取样, 测量两相中的  $^{95}Zr$ , 根据溶剂萃取法原理, 经数学处理后得 AHA 与  $Zr(IV)$  配合物的稳定常数。

### 1.3 AHA- $UO_2^{2+}$ 配合物稳定常数的测定

$UO_2^{2+}$  的制备: 首先将硝酸铀酰在  $450^\circ\text{C}$  下煅烧 2 h, 得到  $UO_3$  粉末<sup>[9]</sup>, 再用高氯酸溶解  $UO_3$ , 制得铀酰离子储备液。

采用 pH 电位法测定 AHA 与  $UO_2^{2+}$  配合物

$$D = \frac{D_0 c(Zr^{4+})}{c(Zr^{4+}) + c(Zr(AA^-)^{3+}) + c(Zr(AA^-)_2^{2+}) + \dots + c(Zr(AA^-)_n^{4-n})} = \frac{D_0}{1 + \beta_1 c(AA^-) + \beta_2 c^2(AA^-) + \dots + \beta_n c^n(AA^-)}$$

$$\text{即 } \frac{D_0}{D} = 1 + \beta_1 c(AA^-) + \beta_2 c^2(AA^-) + \dots + \beta_n c^n(AA^-)$$

根据上式将  $D_0/D$  对  $c(AA^-)$  进行多项式回归, 即可得到 AHA 与  $Zr(IV)$  配合物的稳定常数。

## 2.2 pH 电位法

pH 电位法是迄今应用最广的测定配合物稳

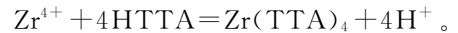
的稳定常数。在  $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$  下, 用  $0.1 \text{ mol/L NaOH}$  溶液滴定含  $0.1 \text{ mol/L HClO}_4$ ,  $0.01 \text{ mol/L UO}_2^{2+}$ ,  $0.03 \text{ mol/L AHA}$  的溶液(用  $0.5 \text{ mol/L NaClO}_4$  维持离子强度), 每次滴加  $0.05 \text{ mL NaOH}$  溶液, 搅拌, 静置, 待反应平衡后读取相应的 pH 值, 计算配体的平衡浓度和形成函数, 通过作图及拟合即可得到配合物的稳定常数。

## 2 方法原理

### 2.1 溶剂萃取法

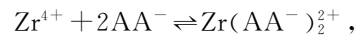
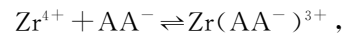
常用测定配合物稳定常数的方法有 pH 电位法、电动势法、溶剂萃取法、分光光度法、极谱法、离子交换法、溶解度法等。其中溶剂萃取法是以 Nernst 分配定律为基础来测定配合物稳定常数的经典方法, 当金属离子浓度很低时可采用放射化学法测量, 这是溶剂萃取法的独特优点。

以 TTA 为萃取剂萃取  $Zr(IV)$  的反应如下:

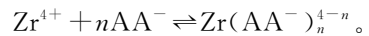


水相中没有 AHA 存在的情况下, 即  $c(AHA) = 0$  时,  $Zr$  的分配比  $D_0 = \frac{c(Zr(TTA)_4)_o}{c(Zr^{4+})_a}$ 。式中,  $D_0$  表示没有 AHA 存在时  $Zr(IV)$  的分配比,  $c(Zr(TTA)_4)_o$  为被 TTA 萃取到有机相中的  $Zr$  离子浓度,  $c(Zr^{4+})_a$  为水相  $Zr$  离子浓度。

当用 AHA 对含有  $Zr(IV)$  的 TTA/二甲苯进行配位反萃时, 假设  $Zr(IV)$ -AHA 配合物的最大配位数为  $n$ , 则水相中存在以下配位平衡:



...



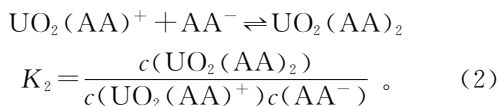
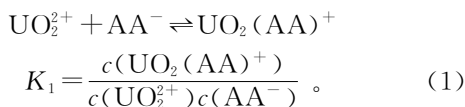
$$\beta_n = \frac{c(Zr(AA^-)_n^{4-n})}{c(Zr^{4+})c^n(AA^-)}$$

其中,  $AA^-$  为乙异羟肟酸根离子,  $\beta_n$  为  $Zr(IV)$ -AHA 配合物的  $n$  级累积稳定常数。

假定配合物  $Zr(IV)$ -AHA 不被  $0.05 \text{ mol/L TTA}$ /二甲苯萃取, 即只有  $Zr(IV)$  被萃取。萃取平衡后,  $Zr(IV)$  分配比  $D$  可用下式表示:

定常数的方法之一, 结果也比较准确。该法的主要依据是, 当弱酸或弱碱型配体在形成配合物时, 溶液中的 pH 值会发生变化, 通过 pH 值的变化可算出配体的平衡浓度及形成函数  $\bar{n}$ , 从而计算

稳定常数。用标准碱溶液滴定含 HClO<sub>4</sub>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, AHA 的混合溶液, 滴定平衡后溶液中有:



$$\bar{n} = \frac{c(\text{UO}_2(\text{AA})^+) + 2c(\text{UO}_2(\text{AA})_2)}{c(\text{UO}_2^{2+}) + c(\text{UO}_2(\text{AA})^+) + c(\text{UO}_2(\text{AA})_2)}。 \quad (3)$$

将式(1)、(2)代入(3)后, 得:

$$\bar{n} = \frac{K_1 c(\text{AA}^-) + 2K_1 K_2 c^2(\text{AA}^-)}{1 + K_1 c(\text{AA}^-) + K_1 K_2 c^2(\text{AA}^-)}。 \quad (4)$$

把逐级稳定常数  $\beta_1 = K_1$ ,  $\beta_2 = K_1 K_2$  代入式(4), 整理后得:

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})c(\text{AA}^-)} = \beta_1 + \frac{\beta_2(2-\bar{n})c(\text{AA}^-)}{1-\bar{n}}。 \quad (5)$$

以  $\bar{n}/((1-\bar{n})c(\text{AA}^-))$  对  $(2-\bar{n})c(\text{AA}^-)/(1-\bar{n})$  作图, 直线的截距和斜率分别为  $\beta_1$  和  $\beta_2$ 。

### 3 结果和讨论

#### 3.1 AHA 与 Zr(IV) 配合物稳定常数的测定

本工作计算中 AHA 的解离常数 pK 值取为 9.4<sup>[10]</sup>。在 1 mol/L HClO<sub>4</sub> 体系中, 用不同浓度

的 AHA 溶液反萃含指示剂<sup>95</sup>Zr 的 0.05 mol/L TTA/二甲苯溶液, 反萃平衡后, 测量两相中<sup>95</sup>Zr 的放射性浓度, 计算出分配比, 结果列入表 1。

以  $\lg D(\text{Zr}(\text{IV}))$  对  $\lg c(\text{AA}^-)$  作图得图 1, 由图 1 可看出,  $\lg D(\text{Zr}(\text{IV}))$  先随  $\lg c(\text{AA}^-)$  的降低而增大,  $\lg c(\text{AA}^-)$  小于 -14, 即  $c(\text{AA}^-)$  小于  $1 \times 10^{-14}$  mol/L 后,  $\lg D(\text{Zr}(\text{IV}))$  随  $\lg c(\text{AA}^-)$  的降低变化不大, 所以本实验中  $D_0(\text{Zr}(\text{IV}))$  取表 1 中后 4 个点的平均值 338。图 1 中曲线斜率绝对值的最大值约为 2.36, 由溶剂萃取法原理可知, 以  $\lg D(\text{Zr}(\text{IV}))$  对  $\lg c(\text{AA}^-)$  作图, 曲线斜率最大绝对值即为配合物的平均配位数, 所以在本实验条件下, AHA 与 Zr(IV) 发生三级配位。

对表 1 中  $D_0(\text{Zr}(\text{IV}))/D(\text{Zr}(\text{IV}))$  和  $c(\text{AA}^-)$  进行多项式回归, 得到一个三次多项式, 表明 AHA 与 Zr(IV) 发生三级配位反应, 这与图 1 结论相符。  $D_0(\text{Zr}(\text{IV}))/D(\text{Zr}(\text{IV}))$  随  $\text{AA}^-$  浓度的变化结果示于图 2。图 2 拟合得到的多项式为  $y = (3.8 \pm 0.3) \times 10^{35} x^3 + (1.8 \pm 0.1) \times 10^{25} x^2 + (6.7 \pm 0.1) \times 10^{13} x + 1.00$ , Zr(IV)-AHA 配合物的一、二、三级累积稳定常数  $\beta_1(\text{Zr}(\text{IV}))$ ,  $\beta_2(\text{Zr}(\text{IV}))$ ,  $\beta_3(\text{Zr}(\text{IV}))$  分别为  $(6.7 \pm 0.1) \times 10^{13}$ ,  $(1.8 \pm 0.1) \times 10^{25}$  和  $(3.8 \pm 0.3) \times 10^{35}$ , 相关系数  $r^2 = 0.9999$ 。

表 1 AHA 浓度对 Zr(IV) 分配比的影响

Table 1 Effect of the concentration of AHA on  $D(\text{Zr}(\text{IV}))$

$c(\text{AHA})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{AA}^-)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$D(\text{Zr}(\text{IV}))$	$D_0(\text{Zr}(\text{IV}))/D(\text{Zr}(\text{IV}))$
$1.00 \times 10^{-1}$	$3.98 \times 10^{-11}$	$6.36 \times 10^{-3}$	$5.31 \times 10^4$
$1.00 \times 10^{-1}$	$3.98 \times 10^{-11}$	$6.66 \times 10^{-3}$	$5.07 \times 10^4$
$8.00 \times 10^{-2}$	$3.18 \times 10^{-11}$	$9.81 \times 10^{-3}$	$3.45 \times 10^4$
$8.00 \times 10^{-2}$	$3.18 \times 10^{-11}$	$1.05 \times 10^{-2}$	$3.23 \times 10^4$
$6.00 \times 10^{-2}$	$2.39 \times 10^{-11}$	$2.00 \times 10^{-2}$	$1.69 \times 10^4$
$6.00 \times 10^{-2}$	$2.39 \times 10^{-11}$	$1.99 \times 10^{-2}$	$1.70 \times 10^4$
$4.00 \times 10^{-2}$	$1.59 \times 10^{-11}$	$4.70 \times 10^{-2}$	$7.19 \times 10^3$
$4.00 \times 10^{-2}$	$1.59 \times 10^{-11}$	$4.89 \times 10^{-2}$	$6.91 \times 10^3$
$2.00 \times 10^{-2}$	$7.96 \times 10^{-12}$	$1.74 \times 10^{-1}$	$1.94 \times 10^3$
$2.00 \times 10^{-2}$	$7.96 \times 10^{-12}$	$1.87 \times 10^{-1}$	$1.80 \times 10^3$
$1.00 \times 10^{-2}$	$3.98 \times 10^{-12}$	$5.22 \times 10^{-1}$	$6.47 \times 10^2$
$5.00 \times 10^{-3}$	$1.99 \times 10^{-12}$	1.81	$1.86 \times 10^2$
$1.00 \times 10^{-3}$	$3.98 \times 10^{-13}$	17.90	18.90
$1.00 \times 10^{-4}$	$3.98 \times 10^{-14}$	$1.05 \times 10^2$	3.20
$1.00 \times 10^{-5}$	$3.98 \times 10^{-15}$	$3.24 \times 10^2$	1.04
$1.00 \times 10^{-6}$	$3.98 \times 10^{-16}$	$3.44 \times 10^2$	0.98
$1.00 \times 10^{-6}$	$3.98 \times 10^{-16}$	$3.07 \times 10^2$	1.10
$1.00 \times 10^{-7}$	$3.98 \times 10^{-17}$	$3.33 \times 10^2$	1.01
$1.00 \times 10^{-8}$	$3.98 \times 10^{-18}$	$3.68 \times 10^2$	0.92

注(Note):  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

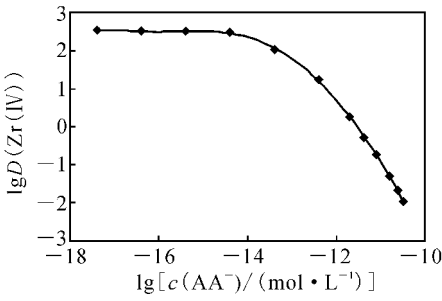
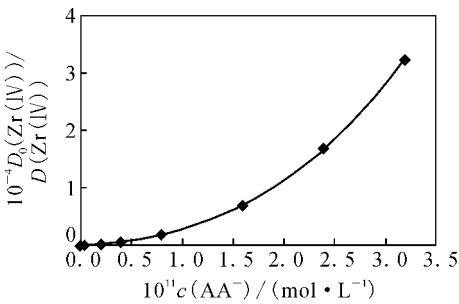


图 1 Zr(IV)分配比随 AA⁻ 浓度的变化

Fig. 1 Dependence of  $\lg D(\text{Zr(IV)})$  on  $\lg c(\text{AA}^-)$ 图 2  $D_0(\text{Zr(IV)}) / D(\text{Zr(IV)})$  随  $\text{AA}^-$  浓度的变化Fig. 2 Effect of the concentration of  $\text{AA}^-$  on  $D_0(\text{Zr(IV)}) / D(\text{Zr(IV)})$ 

### 3.2 AHA 与 $\text{UO}_2^{2+}$ 配合物稳定常数的测定

用 pH 电位法测定 AHA 与  $\text{UO}_2^{2+}$  配合物稳定常数时,存在  $\text{UO}_2^{2+}$  水解干扰。由于本实验条件下  $\text{UO}_2^{2+}$  的水解能力相对于 AHA 配位能力来说较低(水解平衡常数  $K_1 = 1.1 \times 10^{-6}$ [1]),所以在测定 AHA 与  $\text{UO}_2^{2+}$  配合物稳定常数时未考虑  $\text{UO}_2^{2+}$  的水解。

用 0.1 mol/L NaOH 溶液滴定含 0.1 mol/L  $\text{HClO}_4$ , 0.01 mol/L  $\text{UO}_2^{2+}$ , 0.03 mol/L AHA 的混合溶液,根据滴定过程中测得的 pH 值以及加入的  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ , AHA 和 NaOH 的浓度,计算出配体平衡浓度和平均配位数,结果列入表 2。

以  $\bar{n}$  对  $\lg c(\text{AA}^-)$  作图得到 AHA 与  $\text{UO}_2^{2+}$  的形成曲线,结果示于图 3。从图 3 看出,  $\bar{n} > 1.440$ ,表明在水体系中, AHA 与  $\text{UO}_2^{2+}$  形成配位比为 1:1 和 2:1 的 2 种配合物[11]。

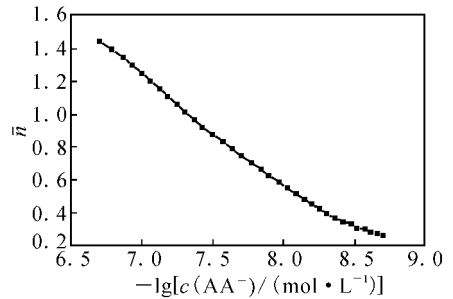
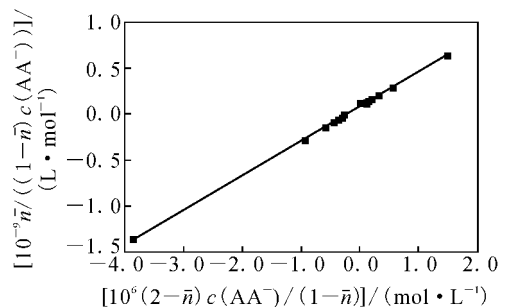
根据式(5)及表 2,以  $\bar{n} / ((1-\bar{n})c(\text{AA}^-))$  对  $(2-\bar{n})c(\text{AA}^-) / (1-\bar{n})$  作图,结果示于图 4。对图 4 进行拟合得一条直线,线性方程为  $y = (3.8 \pm 0.1) \times 10^{14} x + (8.6 \pm 0.4) \times 10^7$ , 相关系数  $r = 0.9993$ , 由此可得  $\text{UO}_2^{2+}$  与 AHA 配合物

的一级、二级累积稳定常数分别为  $(8.6 \pm 0.4) \times 10^7$ ,  $(3.8 \pm 0.1) \times 10^{14}$ 。

表 2 0.1 mol/L NaOH 滴定  $\text{UO}_2^{2+}$ -AHA 的结果Table 2 Titration of  $\text{UO}_2^{2+}$ -AHA solution with 0.1 mol/L NaOH

V(NaOH)/mL	pH	$c(\text{AA}^-) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\bar{n}$
14.50	2.26	$1.21 \times 10^{-9}$	0.183
15.00	2.38	$1.52 \times 10^{-9}$	0.210
15.50	2.54	$2.15 \times 10^{-9}$	0.237
16.00	2.74	$3.28 \times 10^{-9}$	0.298
16.50	3.02	$5.96 \times 10^{-9}$	0.389
17.00	3.32	$1.10 \times 10^{-8}$	0.549
17.50	3.67	$2.24 \times 10^{-8}$	0.745
18.00	4.04	$4.67 \times 10^{-8}$	0.967
18.50	4.39	$9.12 \times 10^{-8}$	1.200
19.00	4.80	$2.01 \times 10^{-7}$	1.440

注(Note):  $t = 25^\circ \text{C}$ ,  $I = 0.5 \text{ mol/kg}$

图 3 AHA 与  $\text{UO}_2^{2+}$  的形成曲线Fig. 3 Formation curve for complexes of  $\text{UO}_2^{2+}$  with AHA图 4  $\text{UO}_2^{2+}$ -AHA 配合物稳定常数的回归曲线Fig. 4 Tropic line of  $\text{UO}_2^{2+}$ -AHA complex

由文献[8]可知, AHA 与  $\text{Pu(IV)}$ ,  $\text{Np(IV)}$  配合物的稳定常数  $\beta_1$  分别为  $5.3 \times 10^{12}$  和  $6.1 \times 10^{11}$ , 由本实验所测 AHA- $\text{UO}_2^{2+}$  配合物稳定常数

的值,可知 $\beta_1(\text{Pu(IV)})/\beta_1(\text{UO}_2^{2+})$ 和 $\beta_1(\text{Np(IV)})/\beta_1(\text{UO}_2^{2+})$ 均大于 $10^3$ ,表明 AHA 与四价金属离子 Pu, Np 的配位能力远大于其与 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 的配位能力,这就为 AHA 应用于后处理流程中分离大量铀中微量镓、钷提供了理论依据。

### 3.3 讨论

将实验测得的 AHA 与 Zr(IV), UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 配合物稳定常数和文献[5]中苯异羟肟酸(BHA)与 Zr(IV), UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 配合物稳定常数的值列入表 3。从表 3 看出, AHA 与 Zr 生成配合物的能力远大

于与 U 生成配合物的能力,表明在铀纯化循环中用 AHA 洗涤 Zr 的同时并不影响 U 的回收率。从表 3 数据还可以看出, Zr(IV) 与 AHA 的配位能力略大于与 BHA 的配位能力,但对 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 来说却表现出相反的规律,其原因还待进一步研究。本课题目前仅测定了 AHA 与 Zr, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 配合物的稳定常数,对其配合物结构并未研究,也未考察 Zr-AHA 配合物中 Zr 的形态,在以后的工作中将对这几个方面进行进一步探索。

表 3 Zr(IV), UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 与 AHA, BHA 配合物的稳定常数  
Table 3 Stability constants of Zr(IV), UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> complexes by acetohydroxamic acid and hydroxamic acid

元素(Elements)	配位剂(Complexants)	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$
Zr(IV)	AHA	$(6.7 \pm 0.1) \times 10^{13}$	$(1.8 \pm 0.1) \times 10^{25}$	$(3.8 \pm 0.3) \times 10^{35}$
	BHA	$2.7 \times 10^{12}$ [5]	$1.2 \times 10^{24}$ [5]	-
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	AHA	$(8.6 \pm 0.4) \times 10^7$	$(3.8 \pm 0.1) \times 10^{14}$	-
	BHA	$5.2 \times 10^8$	$5.9 \times 10^{16}$	-

## 4 结 论

在 HClO<sub>4</sub> 体系中, AHA 与 Zr(IV), UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 分别形成三、二级配合物, 其稳定常数分别为:  $\beta_1(\text{Zr(IV)}) = (6.7 \pm 0.1) \times 10^{13}$ ,  $\beta_2(\text{Zr(IV)}) = (1.8 \pm 0.1) \times 10^{25}$ ,  $\beta_3(\text{Zr(IV)}) = (3.8 \pm 0.3) \times 10^{35}$ ;  $\beta_1(\text{UO}_2^{2+}) = (8.6 \pm 0.4) \times 10^7$ ,  $\beta_2(\text{UO}_2^{2+}) = (3.8 \pm 0.1) \times 10^{14}$ 。按金属离子与 AHA 形成配合物能力从大到小的排序为: Zr(IV) > Pu(IV) > Np(IV) >> UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, 表明在后处理流程中使用 AHA 可以在确保铀收率的基础上进一步分离镓钷和净化钆。

### 参考文献:

[1] Chatterjee B. Donor Properties of Hydroxamic Acids[J]. Coord Chem Rev, 1978, 26: 281-303.  
[2] Kurzak B, Kozlowshi H, Farkas E. Hydroxamic and Aminohydroxamic Acids and Their Complexes With Metal Ions [J]. Coord Chem Rev, 1992, 114: 169.  
[3] 钟 祥, 梁娟秋. 新型螯合萃取剂 H106[J]. 金属学报, 1982, 18(2): 221-234.  
[4] 黄林旋, 吴祥林. 异羟肟酸类型捕收剂的研究与浮选稀土矿物实验[J]. 稀土, 1985(3): 1-4.  
[5] Baroncelli F, Grossi G. The Complexing Power of

Hydroxamic Acids and Its Effect on the Behaviour of Organic Irradiated Fuels—I. The Complexes Between Benzohydroxamic Acid and Zirconium, Iron (III) and UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> [J]. J Inorg Nucl Chem, 1965, 27: 1 085-1 092.

- [6] Barocas A, Baroncelli F, Biondi G B, et al. The Complexing Power of Hydroxamic Acids and Its Effect on the Behaviour of Organic Irradiated Fuels—II. The Complexes Between Benzohydroxamic Acid and Thorium, Uranium (IV) and Plutonium (IV) [J]. J Inorg Nucl Chem, 1966, 28: 2 961-2 967.  
[7] 江 浩, 常志远, 潘永军, 等. 乙异羟肟酸型配位体对 TBP 萃取钷行为的影响研究[J]. 核化学与放射化学, 2000, 22(1): 1-7.  
[8] 郑卫芳, 常志远. 乙异羟肟酸的合成及其与 Pu(IV), Np(IV) 配合物稳定常数的测定[J]. 核化学与放射化学, 2001, 23(1): 1-6.  
[9] 许贺卿. 铀化合物转化工艺学[M]. 北京: 原子能出版社, 1994: 97-100.  
[10] Yoshifumi Koide, Masazumi Uchino, Hideto Shosenji, et al. Studies of Collectors X. Complexing Ability of Amino-Hydroxamic Acid Ligands With Dioxouranium (VI) in Aqueous Solution [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1989, 62(11): 3 714-3 715.  
[11] 戴安邦. 配位化学[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 1, 307.