

表 3 三 种 方 法 对 比

性 能 \ 方 法	管	小 园 珠	阿 贝 小 珠 法
每管放射性强度, μCi	~1	0.15~0.3	0.15
洗 涤 液	含 1% 小 牛 血 清 的 PB	蒸 馏 水	蒸 馏 水
温 育 时 间, 小 时	3.5	2.5	3.0
生 产 难 度	难	易	易
成 本	高	低	低

2. 抗-HBs 包被小珠 100 粒

3. 阳性对照血清 1 瓶

4. 阴性对照血清 1 瓶

一只药盒可测 100 份样品, 该药盒即将在医院临床、医学研究、血液制剂、卫生防疫等各部门的 HBsAg 检测中广泛应用, 对乙型肝炎的研究工作会起一定的促进作用。

参 考 文 献

- [1] F. B. Hollinger et al., *J. Immunol.*, 107, 1099 (1971).
 [2] R. H. Purcell et al., *Appl. Microbiol.*, 26, 478 (1973).
 [3] 范殿英等, 天津医药, 1, 32 (1980).
 [4] W. M. Hunter et al., *Nature*, 194, 495 (1962).

1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡啶啉酮-[5] 与中性磷试剂在盐酸介质中对钍的协同萃取

陈金榜 张茂良 陈惠君

(北 京 大 学)

TTA 与中性磷试剂(B)对钍的协同萃取, 存在着两种不同的协萃机理: 在盐酸介质中为加成反应^[1]; 在硝酸介质中为取代反应^[2]。毛家骏^[3]曾报道用 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡啶啉酮-[5](PMBP)与 DIAMP 或 TBPO 的苯溶液从硝酸介质中对钍的协同萃取, 测得协萃物的组成为 $\text{ThA}_3(\text{NO}_3) \cdot \text{B}$ 及 $\text{ThA}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{B}$ (A 表示 PMBP 的阴离子)。PMBP 与 B 从盐酸介质中对钍协同萃取的情况, 文献上未见报道。本文研究 PMBP 与丁基磷酸二丁酯(DBBP)或磷酸三丁酯(TBP)的甲苯溶液从盐酸介质中对钍的协同萃取, 旨在探明 PMBP 与 B 对钍协同萃取机理的规律性。

实 验 部 分

1. 试剂 DBBP 的折射率 $n_D^{25}=1.4285$, TBP 的折射率 $n_D^{25}=1.4220$ 。经木糖苯胺检定, 证明两者都不含酸性杂质。PMBP 经在氯仿-石油醚中重结晶后, 熔点为 $91.5\sim 92^\circ\text{C}$ 。其它所用试剂均为分析纯。

2. 实验方法 萃取平衡实验在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 及一系列具有磨口玻璃塞的平衡管中进行。萃取平衡后，用铀试剂Ⅲ比色法分别测定两相中钍的含量。每一点的数据均重复两次或两次以上。

结果和讨论

1. 绘制协萃图

我们先用摩尔系列法测定 PMBP 与 DBBP (或 TBP) 在盐酸介质中对钍萃取的一般情况，并绘制出协萃图 (见图 1)。实验结果表明：在盐酸介质中，DBBP 与 TBP 不单独萃取钍；PMBP 可单独萃取钍；PMBP 与 DBBP (或 TBP) 对钍有强烈的协同萃取，而且随着中性磷试剂路易斯碱性的增强，协同效应也增大。在体系中 PMBP 与 DBBP (或 TBP) 的摩尔比为 4:1 时，协同萃取的分配比最大，说明在协萃物组成中， $(\text{HA} + \text{A}): \text{B} = 4:1$ 。(HA 表示 PMBP 的电中性分子)。

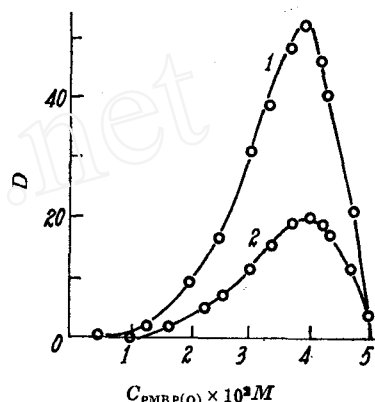
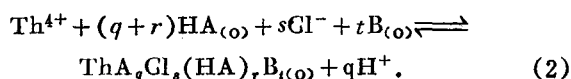
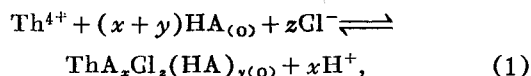


图 1 协萃图

$\mu = [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 2.00 \text{ M}$,
 1— $C_{\text{PMBP}(\text{O})} + C_{\text{DBBP}(\text{O})} = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$,
 2— $C_{\text{PMBP}(\text{O})} + C_{\text{TBP}(\text{O})} = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$,
 $C_{\text{PMBP}(\text{O})}$ 、 $C_{\text{DBBP}(\text{O})}$ 、 $C_{\text{TBP}(\text{O})}$ 分别表示起始有机相中 PMBP、DBBP 及 TBP 的浓度。

2. 测定协萃物的组成及计算萃取平衡常数 在 Th^{4+} ($< 10^{-3} \text{ M}$)/HCl, NaCl ($\mu = 2.0$)/PMBP-B- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 体系中，同时存在着下列两个萃取平衡反应：



萃取平衡常数

$$K_1 = \frac{[\text{ThA}_x\text{Cl}_z(\text{HA})_y]_{\text{O}} [\text{H}^+]^x}{[\text{Th}^{4+}] [\text{HA}]_{\text{O}}^{(x+y)} [\text{Cl}^-]^z}, \quad K_2 = \frac{[\text{ThA}_q\text{Cl}_s(\text{HA})_r\text{B}_t]_{\text{O}} [\text{H}^+]^q}{[\text{Th}^{4+}] [\text{HA}]_{\text{O}}^{(q+r)} [\text{Cl}^-]^s [\text{B}]_{\text{O}}^t}$$

钍的分配比 $D = D_1 + D_2$

$$D_1 = \frac{[\text{ThA}_x\text{Cl}_z(\text{HA})_y]_{\text{O}}}{\sum_{i=0}^{\infty} [\text{ThCl}_i^{4-i}]} = \frac{K_1 [\text{HA}]_{\text{O}}^{(x+y)} [\text{Cl}^-]^z [\text{H}^+]^{-x}}{\sum_{i=0}^{\infty} \beta_i [\text{Cl}^-]^i} = \frac{K_1 [\text{HA}]_{\text{O}}^{(x+y)} [\text{H}^+]^{-x}}{Y}$$

$$D_2 = \frac{[\text{ThA}_q\text{Cl}_s(\text{HA})_r\text{B}_t]_{\text{O}}}{\sum_{i=0}^{\infty} [\text{ThCl}_i^{4-i}]} = \frac{K_2 [\text{HA}]_{\text{O}}^{(q+r)} [\text{Cl}^-]^s [\text{B}]_{\text{O}}^t [\text{H}^+]^{-q}}{\sum_{i=0}^{\infty} \beta_i [\text{Cl}^-]^i} = \frac{K_2 [\text{HA}]_{\text{O}}^{(q+r)} [\text{B}]_{\text{O}}^t [\text{H}^+]^{-q}}{Y'}$$

式中脚注(O)表示有机相， $[\]_{\text{O}}$ 及 $[\]$ 分别表示有机相及水相的平衡浓度，

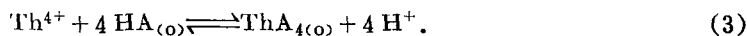
$$\beta_i = \frac{[\text{ThCl}_i^{4-i}]}{[\text{Th}^{4+}] [\text{Cl}^-]^i}, \quad Y = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} \beta_i [\text{Cl}^-]^i}{[\text{Cl}^-]^2}, \quad Y' = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} \beta_i [\text{Cl}^-]^i}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$\lg D_i = \lg \frac{K_i}{Y} + (x+y) \lg [\text{HA}]_{\text{O}} - x \lg [\text{H}^+],$$

$$\lg D_2 = \lg \frac{K_2}{Y^7} + (q+r)\lg[\text{HA}]_0 + t\lg[\text{B}]_0 - q\lg[\text{H}^+]$$

我们先用 PMBP 单独萃取钍, 用斜率法求得 $x+y=4$ (图 2 中直线的斜率) 及 $x=4$ (由图 3 中直线的斜率求得), 故 $y=0$ 。又根据电中性原理, $x+z=4$, 则 $z=0$, $Y =$

$\sum_{i=0}^4 \beta_i [\text{Cl}^-]^i$ 。ThA_xCl_z(HA)_y 萃合物的具体组成应为 ThA₄, 萃取反应式(1)可具体写为:



其萃取平衡常数
$$K_{4,0} = \frac{[\text{ThA}_4]_o [\text{H}^+]^4}{[\text{Th}^{4+}] [\text{HA}]_o^4} = \frac{D_1 Y [\text{H}^+]^4}{[\text{HA}]_o^4} \quad (4)$$

由文献^[4]查得 $\beta_1=1.21, \beta_2=0.1, \beta_3=0.2$, 算出 $Y=5.42$ 。再把有关数据代入(4)式, 求得 $K_{4,0}=1.45 \times 10^7$ (平均值)。

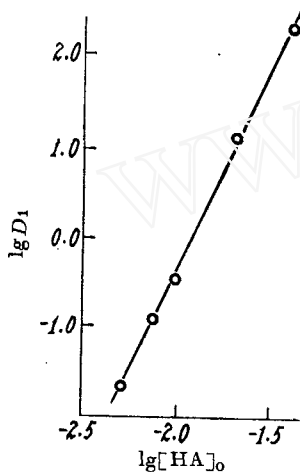


图 2 $\lg D_1$ 与 $\lg[\text{HA}]_0$ 的关系
 $[\text{H}^+]=0.521 \text{ M}$; $\mu =$
 $[\text{Cl}^-]=2.00 \text{ M}$ 。

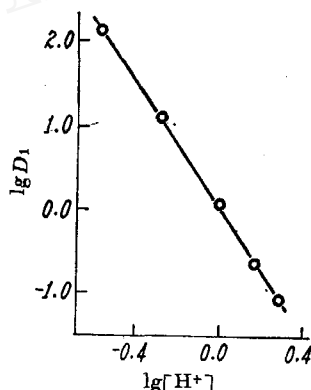
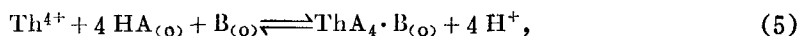


图 3 $\lg D_1$ 与 $\lg[\text{H}^+]_0$ 的关系
 $[\text{HA}]_0=2.45 \times 10^{-2} \text{ M}$;
 $\mu = [\text{Cl}^-]=2.00 \text{ M}$ 。

其次我们用 PMBP 与 DBBP (或 TBP) 协同萃取钍, 用斜率法求得 $q+r=4$ (图 4 所得直线的斜率) 及 $q=4$ (由图 5 中所得直线的斜率求得), 故 $r=0$ 。根据电中性原理,

$q+s=4$, 则 $s=0, Y' = \sum_{i=0}^4 \beta_i [\text{Cl}^-]^i = Y = 5.42$ 。又由图 6 中所得直线的斜率求得 $t=1$ 。所以萃合物的具体组成应为 ThA₄·B, 协萃反应式(2)可改写为:



其协萃平衡常数
$$K_{4,1} = \frac{[\text{ThA}_4 \cdot \text{B}]_o [\text{H}^+]^4}{[\text{Th}^{4+}] [\text{HA}]_o^4 [\text{B}]_o} = \frac{D_2 Y [\text{H}^+]^4}{[\text{HA}]_o^4 [\text{B}]_o} \quad (6)$$

把实验数据代入(6)式, 求得 $K_{4,1}=1.78 \times 10^{11}$ (ThA₄·DBBP) 及 2.88×10^{10} (ThA₄·TBP)。

3. 讨论 从本文的实验结果及文献数据, 说明 PMBP 类似于 TTA, 它与中性磷试剂对钍的协同萃取, 也存在着两种不同的协萃机理: 在盐酸介质中是加成反应; 在硝酸介质中是取代反应。

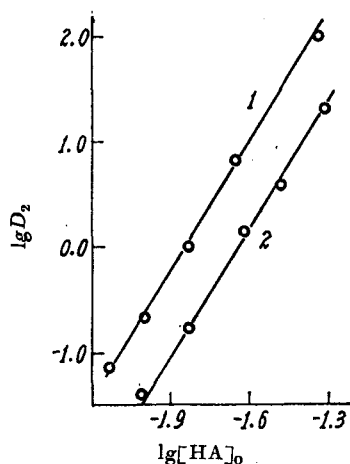


图4 $\lg D_2$ 与 $\lg [HA]_0$ 的关系
 $\mu = [H^+] = [Cl^-] = 2.00 M$;
 1— $[DBBP]_0 = 9.88 \times 10^{-3} M$;
 2— $[TBP]_0 = 9.88 \times 10^{-3} M$ 。

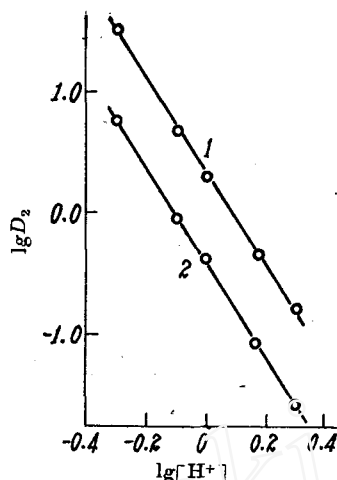


图5 $\lg D_2$ 与 $\lg [H^+]_0$ 的关系
 $[HA]_0 = 0.5 \times 10^{-2} M$;
 $\mu = [Cl^-] = 2.00 M$;
 1— $[DBBP]_0 = 9.88 \times 10^{-3} M$;
 2— $[TBP]_0 = 9.88 \times 10^{-3} M$ 。

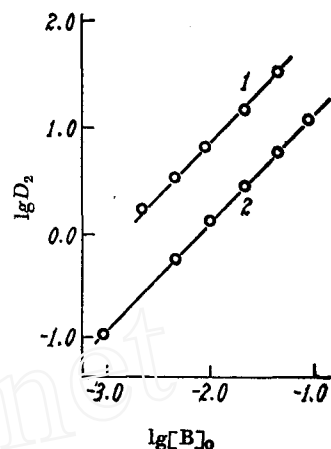


图6 $\lg D_2$ 与 $\lg [B]_0$ 的关系
 $[HA]_0 = 2.45 \times 10^{-2} M$;
 $\mu = [H^+] = [Cl^-] = 2.00 M$;
 1— $[B]_0 = [DBBP]_0$;
 2— $[B]_0 = [TBP]_0$ 。

参 考 文 献

- [1] T. V. Healy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **19**, 322(1961).
 [2] H. Irving et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 321(1961).
 [3] 毛家骏, 原子能科学技术, **6**, 724(1964).
 [4] Г. Т. Сиборг, Химия Активных Элементов, М.Атомиздат, 1960, стр. 64.
 [5] 彭春霖等, 分析化学, **1**(3), 226(1973).
 [6] W. Bacher et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 2945(1973).

硫 国 羧 基 三 氟 丙 酮 与 中 性 磷 试 剂 对 铀(IV)的 协 同 萃 取

陈金榜 张茂良 王绵绍

(北京 大学)

单种萃取剂萃取铀(IV)的机理研究, 文献上尚有数篇报道^[1-3]。多种萃取剂协同萃取铀(IV)的机理研究, 文献上未见报道。布克^[4]曾试图制备铀(IV)与一些 β -双酮螯合剂和中性磷试剂的协萃物, 但未得成功。本文研究硫国羧基三氟丙酮(TTA)与丁基磷酸二丁酯(DBBP)或磷酸三丁酯(TBP)的苯溶液从盐酸介质中对铀(IV)的协同萃取, 旨在探明TTA与中性磷试剂对铀(IV)协同萃取的机理。

实 验 部 分

1. 试剂 DBBP的折射率 $n_D^{25} = 1.4285$, TBP的折射率 $n_D^{25} = 1.4220$, 经木糖苯胺检定, 证明两者都不含酸性杂质。TTA是德国进口试剂, 用苯重结晶一次, 经过试验, 重结