

图 5 $\lg D_2$ 与 $\lg [H^+]$ 的关系
 $[HA]_0 = 2.48 \times 10^{-2} M, \mu = [Cl^-] = 2.00 M,$
 1— $[DBBP]_0 = 4.94 \times 10^{-2} M,$
 2— $[TBP]_0 = 4.89 \times 10^{-2} M.$

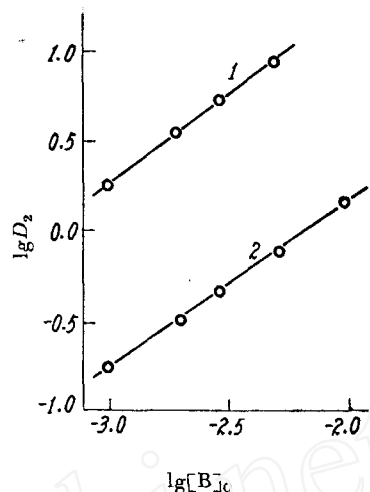
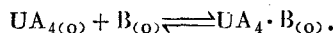


图 6 $\lg D_2$ 与 $\lg [B]_0$ 的关系
 $[H^+] = 0.498 M, [HA]_0 = 2.48 \times 10^{-2} M,$
 $\mu = [Cl^-] = 2.00 M,$
 1— $[B]_0 = [DBBP]_0,$
 2— $[B]_0 = [TBP]_0.$

3. 讨论 协萃物 $UA_4 \cdot B$ 可以看做是由简单的 UA_4 分子与 B 分子通过加成反应而形成的:



所以这类协同萃取的机理是加成反应。它与 TTA 和中性磷试剂从盐酸介质中协萃铀(IV)的机理相似^[6]。铀(IV)的最大配位数是 8, TTA 的阴离子是二配位基的配位体。

参 考 文 献

- [1] R. H. Betts et al., *Can. J. Research*, **28B**, 1514(1950).
- [2] T. Rydberg et al., *Arkiv Kemi*, **Bd.9**, 81(1956).
- [3] 秦启宗等, 原子能科学技术, **6**, 700(1964).
- [4] Bok L. D. C., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **Bd.404**(1), 76(1974).
- [5] Г. Т. Сиборг, *Химия Активных Элементов*, М. Атомиздат, 1960, стр. 201.
- [6] T. V. Healy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **19**, 322(1961).

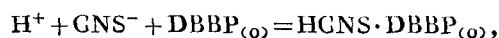
丁基膦酸二丁酯萃取硫氰酸和 硫氰酸铀酰的研究

施 鼎 高宏成 陈振金 徐光宪

(北 京 大 学)

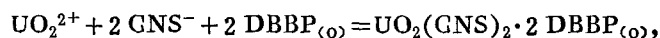
本文研究丁基膦酸二丁酯(DBBP)萃取硫氰酸和硫氰酸铀酰的机理。

DBBP 萃取 HCN_S 的反应为



其萃合常数 $K=15.7(25\pm 0.5^\circ\text{C}, \mu=1.1, \text{NH}_4\text{ClO}_4)$; $K=18.2(25\pm 0.5^\circ\text{C}, \mu=1.1, \text{NaClO}_4)$ 。

DBBP 萃取 $\text{UO}_2(\text{GNS})_2$ 的反应为



其萃合常数 $K=10^{7.40}$ 。

一、引言

近年来, 各类萃取剂从硫氰酸体系中萃取分离金属离子的研究十分广泛^[1-4], 它已经成功地应用在水冶中提取纯镍^[5]和钇^[6]。中性磷酸酯对硫氰酸盐的萃取能力远大于硝酸盐, 它能萃取铜系元素和稀土元素的硫氰酸盐, 也能萃取铁、碱金属和碱土金属的硫氰酸盐^[7,8]。这类萃取体系分配比高, 分离系数大, 但对萃取机理和萃合物的研究有分歧。例如磷酸三丁酯 (TBP) 萃取稀土的萃合物, 报道中就有 $\text{RE}(\text{GNS})_3(\text{TBP})_3$, $\text{RE}(\text{GNS})_3(\text{TBP})_4$, $\text{RE}(\text{GNS})_3(\text{TBP})_5$ 等。

丁基磷酸二丁酯 (DBBP) 的萃取能力比 TBP 更强。但有关 DBBP 萃取硫氰酸盐的情况, 迄今未见有报道。本文选择这一体系, 研究了 DBBP 萃取 HGNS 和硫氰酸铀酰的机理和各种影响因素, 并测定了它们的萃合常数。

二、实验部分

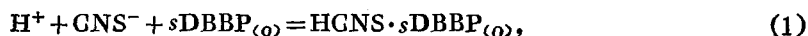
1. 试剂 丁基磷酸二丁酯 (DBBP) 由中国科学院有机化学研究所合成, 沸点 $125-131^\circ\text{C}$ (5 mm Hg), 经检验不含酸性, 折射率 $n_D^{25}=1.4285$ 。其他所用试剂均为分析纯试剂。

HGNS 溶液是利用 HClO_4 、 NH_4GNS 和 NaClO_4 配制的, 其浓度不宜大于 $0.5 M$ 。实验中曾发现 $0.6 M$ HGNS 有分解现象, 产生黄色的硫和气体硫化氢。通常 $0.3 M$ HGNS 也不宜放置时间太长。铀溶液是将分析纯的硝酸铀酰转成 UO_3 , 再用 HClO_4 溶解配成各种组成的铀溶液, 铀浓度用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 容量法标定。

2. 萃取操作 按相比取一定体积水相和有机相于平衡管中, 恒温振荡 30 分钟 (实验证明 15 分钟即达平衡), 静置分层, 两相酸度以标准碱滴定, 硫氰酸根用 Volhard 法测定, 水相铀浓度用铀试剂 III 比色法测定。

三、实验结果和数据处理

1. DBBP 萃取硫氰酸 HGNS 是强酸, 在浓度小于 $0.5 M$ 时, 可以认为完全电离, 萃取反应为:



萃合常数

$$K = \frac{[\text{HGNS} \cdot s \text{DBBP}]_O}{[\text{H}^+][\text{GNS}^-][\text{DBBP}]_O}, \quad (2)$$

于是

$$[\text{HGNS} \cdot s \text{DBBP}]_O = K [\text{H}^+][\text{GNS}^-][\text{DBBP}]_O \quad (3)$$

当水相 $[\text{H}^+]$ 与 $[\text{GNS}^-]$ 维持不变时,

$$\log [\text{HGNS} \cdot s \text{DBBP}]_O = s \log [\text{DBBP}]_O + \text{常数},$$

式中 $[\text{HCNS} \cdot s\text{DBBP}]_o$ 可以通过测定有机相酸度或硫氰酸根浓度求得。为了计算 $[\text{DBBP}]_o$ ，先假定 $s=1$ ，则 $[\text{DBBP}]_o = C_{\text{DBBP}}^o - [\text{HCNS} \cdot \text{DBBP}]_o$ ，以 $\log [\text{HCNS} \cdot \text{DBBP}]_o$ 对 $\log [\text{DBBP}]_o$ 作图。由图 1 可见，得一斜率为 0.97 的直线，表明 $s=1$ 的假定是正确的。

若将(3)式改写为

$$\log \frac{[\text{HCNS} \cdot \text{DBBP}]_o}{[\text{CNS}^-][\text{DBBP}]_o} = \log K - \text{pH},$$

令 $\log X = \log \frac{[\text{HCNS} \cdot \text{DBBP}]_o}{[\text{CNS}^-][\text{DBBP}]_o} = \log K - \text{pH}. \quad (4)$

变化 pH，以 $\log X$ 对 pH 作图，得到一斜率为 -1.05 的直线(图 2)，也证明生成的苯合物是 $\text{HCNS} \cdot \text{DBBP}$ 。

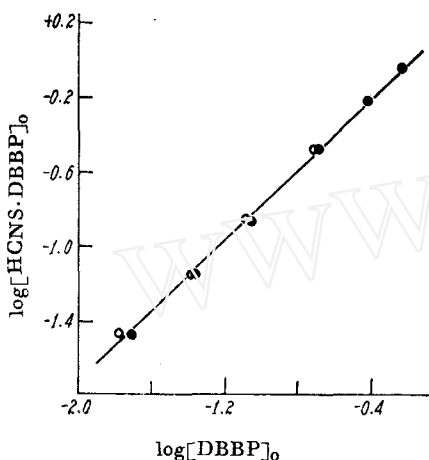


图 1 DBBP 萃取 HCNS-DBBP

浓度的影响 ($\mu=1.1$)

○— $[\text{DBBP}]_o = C_{\text{DBBP}}^o - [\text{CNS}^-]_o$;
●— $[\text{DBBP}]_o = C_{\text{DBBP}}^o - [\text{H}^+]_o$ 。

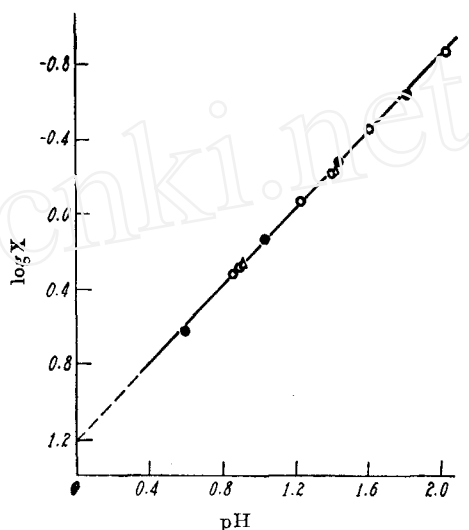


图 2 DBBP 萃取 HCNS-酸度的影响

C_{DBBP}^o : ○—0.1 M, ●—0.2 M,
△—0.5 M。

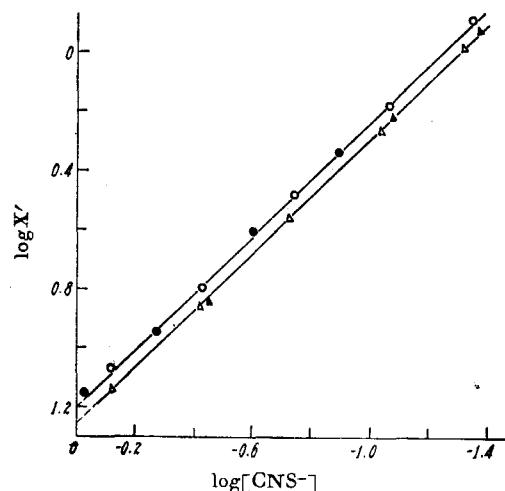


图 3 DBBP 萃取 HCNS- $[\text{CNS}^-]$ 的影响

C_{DBBP}^o : ○—0.1 M, ●—0.2 M(NH_4ClO_4);
 C_{DBBP}^o : △—0.1 M, ▲—0.2 M(NaClO_4)。

在图 2 中，如将直线外推至 $\text{pH}=0$ ，其截矩为 $\lim_{\text{pH} \rightarrow 0} \log X = \log K = 1.20$ ， $K = 15.7$ ($\mu=1.1$, NH_4ClO_4)。也可将(3)式改写为：

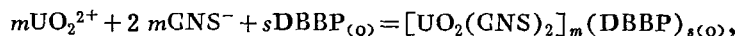
$$\begin{aligned} \log X' &= \log \frac{[\text{HCNS} \cdot \text{DBBP}]_o}{[\text{H}^+][\text{DBBP}]_o} \\ &= \log K + \text{Log}[\text{CNS}^-]. \end{aligned}$$

实验中改变硫氰酸根浓度，以 $\log X'$ 对 $\log [\text{CNS}^-]$ 作图(图 3)，由直线外推的截矩求得 $K = 15.7$ ($\mu=1.1$, NH_4ClO_4)，与图 2 结果一致； $K = 18.2$ ($\mu=1.1$, NaClO_4)。两种体系的 K 值略有不同。

2. DBBP 萃取硫氰酸铀酰

我们曾测定过 TBP 萃取硫氰酸铀酰有机相的当量电导和粘度，由此计算苯合物在有机相中不电离，即生成了中性络合物。因此 DBBP 萃

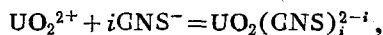
取 $\text{UO}_2(\text{GNS})_2$ 的反应可以写为



苯合常数

$$K = \frac{[\text{UO}_2(\text{GNS})_2]_m (\text{DBBP})_{s(o)}}{[\text{UO}_2^{2+}]^m [\text{GNS}^-]^{2m} [\text{DBBP}]_o^s} \quad (5)$$

在水相中, UO_2^{2+} 与 GNS^- 有络合作用^[9]



$$\beta_i = \frac{[\text{UO}_2(\text{GNS})_i^{2-i}]}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{GNS}^-]^i}.$$

铀的分配比

$$D = \frac{C_{\text{U}(o)}}{C_{\text{U}}} = \frac{m[\text{UO}_2(\text{GNS})_2]_m (\text{DBBP})_{s(o)}}{[\text{UO}_2^{2+}] \cdot Y} \quad (6)$$

$$= \frac{mK}{Y} [\text{UO}_2^{2+}]^{m-1} [\text{GNS}^-]^{2m} [\text{DBBP}]_o^s = \frac{mK}{Y} C_{\text{U}}^{m-1} [\text{GNS}^-]^{2m} [\text{DBBP}]_o^s. \quad (7)$$

$$\log D = \log \frac{mK}{Y} + (m-1)\log C_{\text{U}} + 2m\log[\text{GNS}^-] + s\log[\text{DBBP}]_o,$$

式中,

$$Y = 1 + \beta_1(\text{GNS}^-) + \beta_2(\text{GNS}^-)^2 + \dots;$$

$$[\text{DBBP}]_o = C_{\text{DBBP}}^o - [\text{HGNS} \cdot \text{DBBP}]_o - \frac{s}{m} C_{\text{U}(o)}.$$

(1) 铀浓度对分配比的影响

维持 $C_{\text{HClO}_4}^o = 0.30 \text{ M}$, $C_{\text{NH}_4\text{CNS}}^o = 0.50, 0.75, 1.00 \text{ M}$, $C_{\text{DBBP}}^o = 0.050 \text{ M}$, 改变铀浓度, 测得的分配比绘于图 4。由图可见, $\log D - \log C_{\text{U}}$ 曲线在平衡水相铀浓度小于 $6 \times 10^{-5} \text{ M}$ 时, 呈一平线, 表明 $m-1=0$, 即 $m=1$ 。当铀浓度变大时, D 下降。

(2) DBBP 浓度对分配比的影响 在 $m=1$ 的铀浓度范围, (7) 式成为

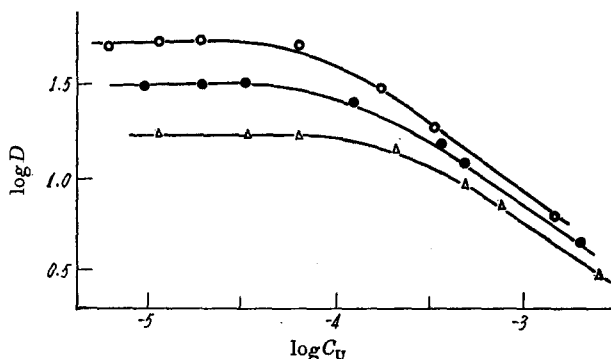


图 4 铀浓度对分配比的影响
 $\mu=1.3$, $C_{\text{GNS}^-}^o$: ○—0.5 M, ●—0.75 M, △—1.0 M。

$$D = \frac{K}{Y} [\text{GNS}^-]^2 [\text{DBBP}]_o^s. \quad (8)$$

经预平衡维持水相 $C_{\text{GNS}^-}^o = 1.00 \text{ M}$, $C_{\text{HClO}_4}^o = 0.100 \text{ M}$, 改变 DBBP 浓度, 测定分配比。以 $\log D$ 对 $\log[\text{DBBP}]_o$ 作图(图 5), 得一斜率 $s=2.08$ 的直线, 表明生成二溶剂络合物 $\text{UO}_2(\text{GNS})_2 \cdot 2 \text{DBBP}$, 其结构式可能是

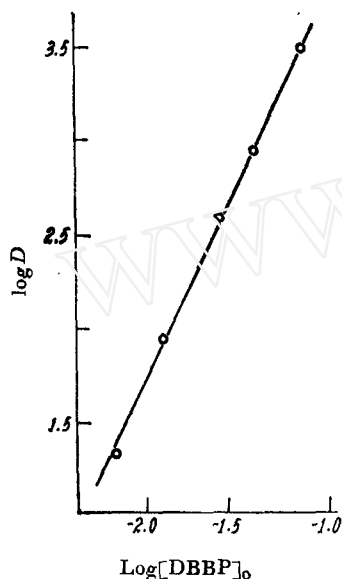
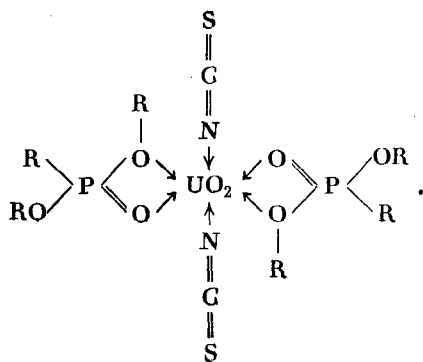


图 5 DBBP 浓度对分配比的影响

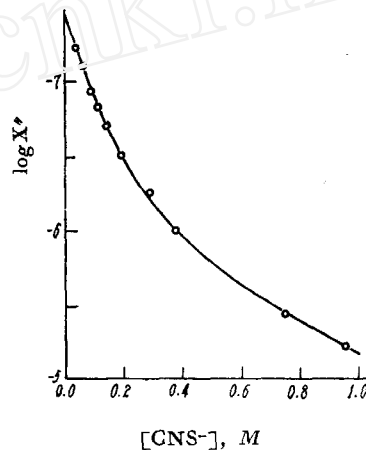


图 6 DBBP 萃取 $UO_2(CNS)_2$ 的 $\log X''$ - $[CNS^-]$ 图 ($\mu=1.3$)

(3) 硫氰酸根浓度对分配比的影响 将(8)式写为:

$$D = \frac{K}{Y} [CNS^-]^2 [DBBP]_0^2, \quad (9)$$

令

$$\begin{aligned} X'' &= \frac{[CNS^-]^2 [DBBP]_0^2}{D} = \frac{1}{K} \cdot Y \\ &= \frac{1}{K} (1 + \beta_1 [CNS^-] + \dots). \end{aligned}$$

实验时改变 CNS^- 的浓度, 以 $\log X''$ 对 $[CNS^-]$ 作图, 曲线外推至 $[CNS^-]=0$, 其截矩为

$$\lim_{[CNS^-] \rightarrow 0} \log X'' = -\log K.$$

由图 6 中求得 $K = 10^{7.40}$ 。

参 考 文 献

- [1] J. P. Brunetle et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 73—75(1979).
 [2] S. B. Ghose et. al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1681(1978).
 [3] M. Iqbal et. al., *Talanta*, **25**, 371(1978).
 [4] L. I. Lyubushkina et. al., Ref. C. A. 90, 11072h (1979).
 [5] L. Gandon et. al., French pat., 2, 129, 916(1972).
 [6] B. Gaudenach et al., U. S. pat., 3, 751, 553(1973).
 [7] B. Weaver, Ion exchange and Solvent extraction, Vol. 6, p. 189, New York, 1974.
 [8] Y. Marcus et. al., Equilibrium Constants of Liquid-Liquid Distribution Reaction, Part 1, p11—13, London, 1974.
 [9] 章开诚等, 原子能科学技术, 2, 169(1979).

ST-602 型玻璃闪烁体热中子绝对效率测定

汲长松 胡德成 施桂珍 王秀芬

一、引 言

玻璃闪烁体是五十年代末、六十年代初发展起来的一类核辐射探测器。 ${}^6\text{Li}$ 玻璃闪烁体是一种很理想的低能中子、特别是热中子探测器。中子探测器的性能通常以其对某一能量, 或某几个能量的中子的效率来评价。各种类型的中子探测器, 特别是慢中子探测器皆以探测效率作为主要核性能指标。本文将介绍 ST-602 型 ${}^{113}\text{Ge}$ (Ge) 激活 ${}^6\text{Li}$ 玻璃闪烁体(下称 ST-602 玻璃)的热中子绝对效率的测定。

ST-602 玻璃的特点是探测热中子的效率极高。由于平均原子序数 Z 较高, 与其他玻璃闪烁体一样, ST-602 玻璃也对 γ 辐射较灵敏。所以只有在设法排除 γ 辐射干扰的条件下, 才能测得中子探测的最高效率值。中子探测的过程可分成两个部分: 一是入射中子被探测物质俘获; 二是中子俘获引起核反应, 所产生的带电粒子给出可探测的输出脉冲。一般来说, 当输出脉冲幅度分布的微分谱中, 中子脉冲组成分辨率很高的峰时, 原则上所有中子脉冲都能被记录下来。这时探测器探测中子的效率就等于中子俘获的几率。

二、闪烁体的探测效率

假定射入闪烁体的中子数为 N_0 , 在同一时间内测量系统记录的中子数为 N , 则探测系统的效率:

$$\eta = \frac{N}{N_0} \quad (1)$$

式中探测系统的效率可以看作是由两部分组成: $\eta_{\text{玻}}$ ——玻璃闪烁体的探测效率; $\eta_{\text{电}}$ ——记录系统的传递效率。

$$\eta = \eta_{\text{玻}} \times \eta_{\text{电}} \quad (2)$$

本实验中可选择记录装置条件(脉冲幅度范围、计数率容量以及噪声等)使满足条件

$$\eta_{\text{电}} = 1, \quad (3)$$