

## 参 考 文 献

- [1] 谢秀君等,核化学与放射化学,1,25(1983)。  
 [2] Lederer, C. M. et al., Table of Isotopes, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1978。

(编辑部收到日期:1983年11月14日)

## 互穿网络型聚4-乙烯吡啶树脂的 合成及其提取铀的研究\*

梁文忠 韩宝珍 梁璧成 朱秀昌

(中国科学院化学所,北京)

关键词 网络型,聚乙烯吡啶树脂,铀。

Greer等曾报道含有吡啶基团的季铵树脂,在提取铀的性能上优于聚苯乙烯季铵树脂<sup>[1]</sup>。但树脂上的吡啶基团,是为单体所固有<sup>[2]</sup>,还是交联聚苯乙烯经氯甲基化后,再与吡啶类化合物结合所成的季铵盐<sup>[3]</sup>,却未说明。用聚苯乙烯型的叔胺树脂提取铀已有过报道<sup>[4-6]</sup>,本文采用互穿网络聚合法,合成了乙烯吡啶树脂,并对其进行了提取铀的研究。

### 实 验 部 分

用悬浮聚合法合成含二乙烯苯1.0%,颗粒尺寸为40—60目的交联聚苯乙烯;按表1配方,将单体溶液与交联聚苯乙烯迅速混匀,真空封管,在50°C、75°C聚合22和55小时后,处理为风干的氯型树脂。

表1 叔胺树脂的配方

原 料	P 51-III (叔胺)		P 83-2 (叔胺)	
	重 量, 克	含 量, %	重 量, 克	含 量, %
交联聚苯乙烯	20	38.8	35	48.8
4-乙烯吡啶	30	58.2	35	48.8
苯	18		31.5	
二乙烯苯	1.52	3.0	1.8	2.4
偶氮二异丁腈	0.300		0.350	

按表2配方,将叔胺树脂在65°C反应6小时后,分别用水,1.0N氢氧化钠,1.0N盐酸处理,转为氯型树脂。显微镜下测定树脂颗粒尺寸。常规测定树脂视密度、含水量和交换容量<sup>[7]</sup>。

用18N硫酸将醋酸铀酰转变为硫酸铀酰,调节其成分为每升溶液中含U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>1.0克,硫酸镁30克,pH为1.5。以此溶液配备含铁离子和氯化钠的硫酸铀酰溶液。用重量法分析,

\* 本文有关提取铀的实验结果,曾于1963年核委化学组北京地区第25次学术报告会上宣读。

表 2 叔胺树脂季铵化配方

树脂	叔胺树脂用量, 克	叔胺树脂中含乙炔吡啶, 摩尔	季铵化所用硫酸二甲酯量, 摩尔	硫酸二甲酯/乙炔吡啶	苯(干燥过), 毫升
P 51-III(季铵)	87	0.483	1.33	2.76	126
P 83-2(季铵)	40	0.186	1.27	6.84	120

表 3 溶液成分分析结果

溶 液	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , 克/升	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 克/升	Fe <sup>3+</sup> , 克/升	NaCl 摩尔/升 (计算值)				
硫酸铀酰	0.947	24.72						
含铁硫酸铀酰	0.947	27.91	5.24					
含氯化钠硫酸铀酰	0.947	24.72		0.084	0.170	0.300	0.430	0.60

其成分见表 3。

流经树脂后和从树脂上流脱出来的溶液成分的分析, 均采用容量法。树脂对铀的交换容量以树脂交换铀达饱和为准。

## 结果与讨论

在显微镜下观察, 此法合成的树脂均无裂纹, 而聚苯乙烯型的树脂均有不少裂纹。树脂的物理化学参数见表 4。

表 4 树脂的物理化学参数

树脂	湿树脂颗粒尺寸, 目	视 密 度	含 水 量, %	季铵交换容量 <sup>a</sup>		总交换容量 <sup>a</sup>	
				毫克当量	毫克当量	毫克当量	毫克当量
				毫克干树脂	毫升湿树脂	毫克干树脂	毫升湿树脂
P 51-III(叔胺)			33			4.56	1.60
P 83-2(叔胺)	18—25	0.40	31			3.88	1.56
P 51-III(季铵)	12—14	0.29	48	1.51	0.44	3.20	0.91
P 83-2(季铵)			45	1.40	0.35	2.88	0.72
Amberlite IRA-410 (聚苯乙烯季铵)	30—35	0.29	45			2.60 <sup>b</sup>	
Amberlite IR-45 (聚苯乙烯叔胺)	25—30	0.37	35			4.06 <sup>b</sup>	
Permutit SK <sup>c</sup>		0.33	51	2.50	0.81	4.30	1.40
弱碱 350-2 <sup>d</sup> (含苯乙烯, 4%)						7.30	0.87

a 为所测树脂为硝酸型, 季铵交换量是指交换氯化钠中的氯离子而言, 总交换容量是指交换盐酸而言; b 为文献值<sup>[7]</sup>换算成硝酸型时, 交换容量为 2.53 和 4.08, 与本工作测定值接近; c、d 为文献值<sup>[1,2]</sup>。

由表 1 计算的叔胺交换容量与表 4 测出的接近, 表明单体全部进入网络聚合, 这种树脂具有较高的体积交换容量。P 51-III (季铵) 和 P 83-2 (叔胺) 的总交换容量较接近, 故选为提取铀的对照研究用。

表 5 树脂对铀的交换容量

树脂	交 换 容 量			对盐酸交换当量数 对铀交换当量数
	毫克 $U_3O_8$ 克干树脂	毫克当量 $U_3O_8$ 克干树脂	毫克 $U_3O_8$ 毫升湿树脂	
P 83-2 (叔胺)	194	2.81	77.6	1.4
P 51-III (季铵)	210	3.64	90.9	1.1
Amberite IRA-410	189	2.74	54.2	0.95
Amberite IR-45	160	2.32	59.2	1.8

树脂对铀的交换容量, 结果列于表 5, 由以上季铵树脂对两种阴离子的交换当量比可知, 溶液中进行交换的是四价络合阴离子。由叔胺树脂的相应比值可知, 网络法与常法所得树脂的交换基团分布不同, 前者分布于颗粒外层的比例大于后者。

树脂对铀的交换曲线和洗脱曲线示于图 1 和图 2。树脂的选择性, 列于表 6 并示于图 3、4、5 和 6。

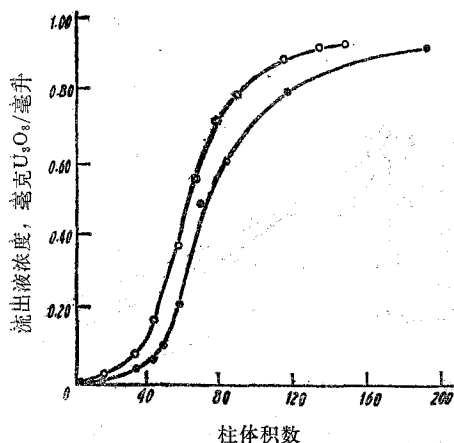


图 1 乙烯吡啶树脂对铀的交换曲线  
○—P 51-III(季铵); ●—P 83-2  
(叔胺)。交换柱: 直径为 0.82 厘米,  
体积为 12.6 毫升; 流速: 12.6 毫升/  
7.5 分。

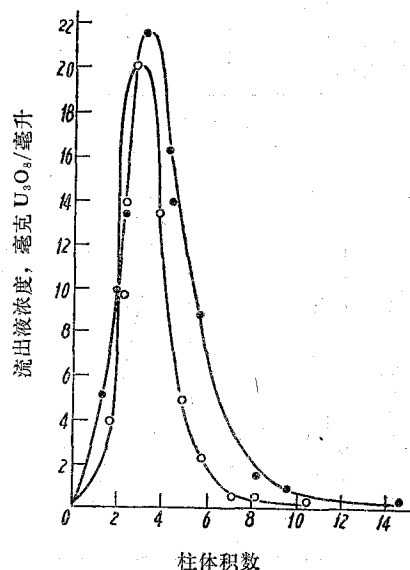


图 2 乙烯吡啶树脂上铀的洗脱曲线  
○—P 51-III(季铵); ●—P 83-2  
(叔胺)。交换柱: 与图 1 实验所用相同;  
流脱液: 0.90N  $NH_4NO_3$ —0.10N  $HNO_3$ ;  
流速: ○—12.6 毫升/15 分; ●—  
12.6 毫升/30 分。

由以上结果可知, 吡啶叔胺树脂对铀络合阴离子的交换和洗脱性能, 与其季铵树脂相似; 在铁络合阴离子、氯离子和硫酸氢离子存在下, 其对铀的选择性较高; 在洗脱时, 易于与铁络合阴离子分离。

利用本合成法, 可改进树脂性能; 可将不同功能的单体, 很方便地一次或分次聚合于

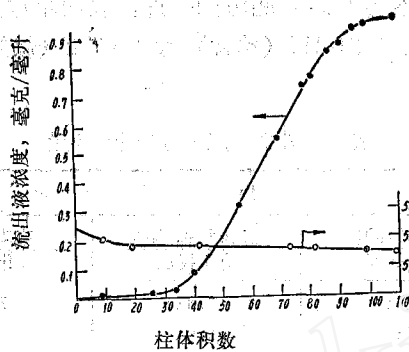


图 3 P 83-2(叔胺) 对铀、铁交换曲线  
 ·——铀; ○——铁。交换柱: 与图 1 实验所用相同; 流速: 12.6 毫升/30 分。

表 6 树脂对铀、铁交换容量

树脂	毫克 $U_3O_8$ 克干树脂	毫克 Fe 克干树脂	毫克当量 $U_3O_8$ 毫克当量树脂	毫克当量 Fe 毫克当量树脂	铀的当量数 铁的当量数
P 83-2 (叔胺)	155	19.1	0.57	0.088	6.48
P 51-III (季铵)	158	36.2	0.70	0.20	3.50
Amberite IRA-410	154	39.6	0.84	0.27	3.11
Amberite IR-45	137	37.6	0.48	0.17	2.82

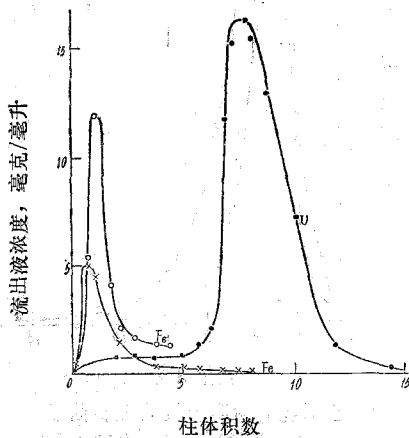


图 4 乙烯吡啶树脂上铀和铁的洗脱曲线  
 ·——P 83-2(叔胺)上洗脱下来的铀; ×——  
 P 83-2(叔胺)上洗脱下来的铁; ○——P 51-  
 III(季铵)上洗脱下来的铁。交换柱: 与图 1  
 实验所用者相同; 铁洗脱液: 1.5%  $H_2SO_4$  溶  
 液, 其流速, 6.72 毫升/分; 铀洗脱液: 当柱  
 体体积数为 5 时, 换成 0.10  $NHNO_3$ -0.90  $N$   
 $NH_4NO_3$ , 其流速为 12.6 毫升/30 分。

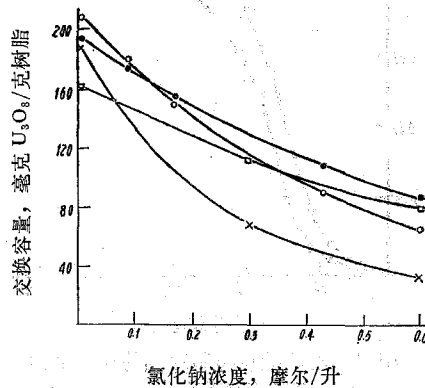


图 5 氯离子存在的树脂对铀的交换曲线  
 ○——P 51-III(季铵); ·——P 83-2(叔  
 胺); □——Amberite IR-45; ×——  
 Amberite IRA-410。

颗粒中, 裁制成多功能树脂等等。可以认为: P 83-2(叔胺)也可用于提取铈<sup>[8,9]</sup>和金<sup>[10]</sup>。

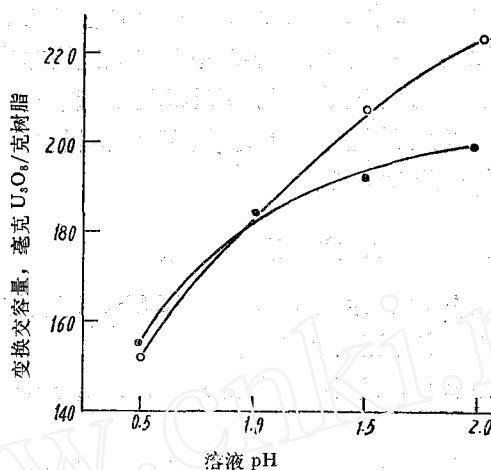


图 6 溶液 pH 对树脂交换容量的影响

○—P51-III(季铵); ●—P83-2(叔胺)

## 参 考 文 献

- [1] Greer A. H. et al., *Ind. Eng. Chem.*, 50,166(1958).
- [2] 何炳林等, 高分子通讯, 3(4),184(1959).
- [3] Ласкорин Б. Н. и др., *ЖПХ* 34(4), 881—888(1961).
- [4] Robinson R. E. et al., *Peaceful Use of Atomic Energy*, 3,415—426(1958).
- [5] Ласкорин Б. Н., *Атомная*, 9(4), 286(1960).
- [6] Kunin R. et al., *Eng. Min. J.*, 170(7),79(1969).
- [7] 清水博著, 离子交换树脂 (许景文编译), 上海科学技术出版社, 1959 年, 78,140 页.
- [8] 日特開昭-51, 114,389(1976).
- [9] 日特開昭-52, 101,696(1977).
- [10] 日特開昭-51, 114,390(1976).

(编辑部收到日期: 1983 年 12 月 5 日)

## 氟离子对 HDEHP 分离 Am、Eu 的影响

范明娥 卢百铨

(中国原子能科学研究院, 北京)

关键词 HDEHP 萃取, 萃淋树脂, 萃取色层, F<sup>-</sup>离子, Am, Eu。

我们用 HDEHP 萃淋树脂分离 Am 和 Eu 时<sup>[1]</sup>, 发现 Am 的淋洗峰不够集中。为了改善淋洗条件, 本文研究了氟离子对 HDEHP 分离 Am 和 Eu 的影响。对 HDEHP 萃取、色层和萃淋树脂都进行了试验, 发现 Am 和 Eu 的分配系数都是随 F<sup>-</sup>浓度的增加而降低, 但如用含 F<sup>-</sup>溶液淋洗树脂, 随着使用次数和时间的增加, 柱子的性能得到了改善, Am 的淋洗集中, 但对 Eu 并没有影响, 这样大大改善了 Am 和 Eu 的分离。

## 实 验 部 分

## 1. 试剂与设备

<sup>241</sup>Am: 由 AmO<sub>2</sub> 溶解而得。<sup>152</sup>Eu: 由本所提供。HDEHP: 用铜盐沉淀法纯化<sup>[2]</sup>。