

- [6] *CA*, **52**, 7892h.
[7] M. Kahn et al., *J. Inorg. & Nucl. Chem.*, **15**, 384 (1960).
[8] A. J. Lindsey et al., *Anal. Chem. Acta*, **13**, 459 (1955).
[9] IQbal H. Qureshi, *Talanta*, **14**, 323 (1967).
[10] T. T. Gorsuch, *Analyst*, **84**, 170 (1959).
[11] *Ibid*, **85**, 225 (1960).
[12] *CA*, **56**, 11150h.
[13] *CA*, **52**, 147f.
[14] C. W. Sill et al., *Anal. Chem.*, **37**, (9) 1176 (1965).
[15] D. C. Bogen et al., *Analyst*, **92**, 611 (1967).
[16] *CA*, **56**, 11151d.
[17] A. K. 巴布科, A. T. 彼列平科, 施绍良等译, 比色分析, 化学工业出版社, 1958, p. 290.
[18] *YB* 1508-77, 稀土产品化学分析方法, 北京, (1978) p. 19.
[19] E. B. Sandell, *Coloremetric Determination of traces of Metals*, 3rd Ed., 1959, Interscience Publishers Inc., New York, p. 555-570.
[20] 徐辉远编译, 金属螯合物的溶剂萃取, 中国工业出版社, (1971) pp. 189, 309.
[21] F. L. Cuthbert, *Thorium Production Technology*, Addison-Wesley Publishing Company INC. Reading, Massachusetts, USA, (1958) p. 37.
[22] Н. П. Руденко, *ЖАХ*, Том **XI**, Вып. 4, 371 (1956).
[23] 核素常用数据表, 1975, 原子能出版社。

(编辑部收到日期: 1980年7月19日)

氟利昂-123 的同位素交换反应

穆国融 潘循哲 余敏 李长林

(上海复旦大学激光化学研究室)

Marling 等^[1]筛选了二百余种化合物, 认为 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷(CF_3CHCl_2 , 商名为氟利昂-123)是用红外多光子解离进行激光分离氙的最有前途的化合物之一。虽然在实验室中已获得了极高的富集因子, 但是能否推广到工业生产中去的一个关键问题是该化合物的再氟化过程^[2]。为此, 本文对 CF_3CHCl_2 的 H/D 同位素交换反应动力学作了研究。

一、实 验

1. 氟利昂-123 的制备及纯化

因商品氟利昂-123 含有大量同分异构体, 且难以去除, 为保证实验的精度, 故本实验中所使用的氟利昂-123 均自行制备并经仔细纯化。首先将商品规格的三氟三氯乙烷加三氯化铝加热迴流, 使其中的 $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ (商名为氟利昂-113) 转化为 CF_3CCl_3 (商名为氟利昂-113a)^[3]。为使重排完全, 本实验采用三次迴流, 产物纯度良好, 其红外吸收光谱图(图1)中不出现氟利昂-113 的特征吸收峰, 并与文献[4]报道的谱图相符合。将纯化后的 CF_3CCl_3 与三乙醇胺及铜粉混合, 在室温下搅拌数小时后蒸馏, 便能得到氟利昂-123 的粗料, 再经过精馏, 即可取得纯氟利昂-123。其红外吸收光谱图(图2)与文献[1]所报道的谱图一致, 证明产物的纯度优良。

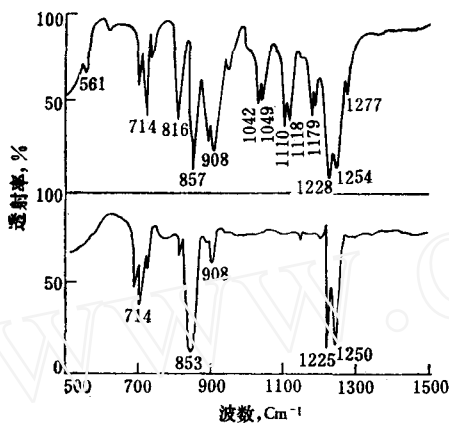


图 1 氟利昂-113 重排前后的
红外吸收光谱图
上图——重排前 $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2 + \text{CF}_3\text{CCl}_3$
下图——重排后 CF_3CCl_3 。

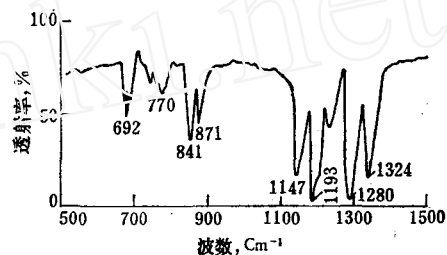


图 2 CF_3CHCl_2 的红外吸收光谱图
(谱线上 692 应为 672——校后注)

2. 氟利昂-123 的氘化

将 1 毫升纯 CF_3CHCl_2 加入 2 毫升 99.93% D_2O ，以 0.4M NaOD 为催化剂，在恒温条件下加以震荡，达平衡后去除水相，重新更换新鲜的 $\text{D}_2\text{O} + \text{NaOD}$ ，经三次更换以后即得浓度为 98% 以上的 CF_3CDCl_2 ，其红外吸收光谱图(图 3)与文献[1]所报道的谱图吻合。

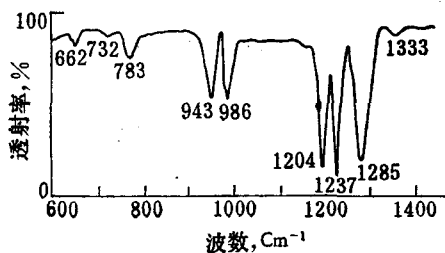


图 3 CF_3CDCl_2 的红外吸收光谱图

3. 红外光谱法测定浓度

在本实验中，使用 IFS-113 型傅里叶变换红外光谱仪测定氟利昂-123 浓度的变化。将从谱仪所获得该化合物的线性吸收，用计算机把透射率坐标变换成吸光度坐标，如图 4 所示。以化合物的红外特征峰高与压力作图(图 5)，得一直线，由此得出峰高与压力成正比的关系。在氘化过程中，取出一定压力的 CF_3CHCl_2 和 CF_3CDCl_2 的特征峰高来计算其转化百分数，从而可以进一步对氘化池中 CF_3CHCl_2 的浓度依次定量。本实验即根据此法以 841 cm^{-1} 峰高的减少来计算 $-\text{d}(\text{CF}_3\text{CHCl}_2)/\text{d}t$ 。

二、结果及讨论

1. Marling 等⁽⁵⁾ 报道了以 NaOH 为催化剂，在 20°C 时 CF_3CHCl_2 在水相中 H/D 的交换速率常数为 0.7×10^{-1} 升/克分子·秒，在 0°C 时为 4.4×10^{-3} 升/克分子·秒。本文测

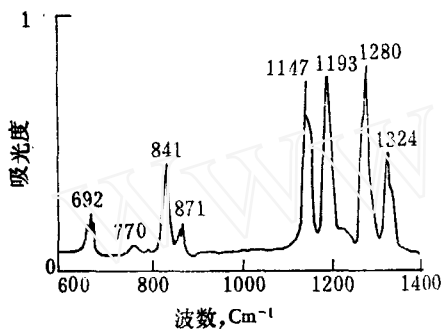


图 4 CF₃CHCl₂ 的红外吸收光谱图

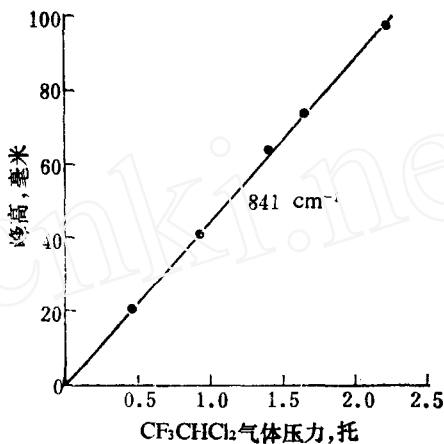
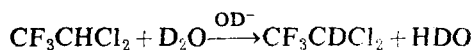


图 5 样品浓度的校正曲线

得



的反应速率为

$$k_{6.5^\circ\text{C}} = 1.90 \times 10^{-4} \text{ 克分子/升} \cdot \text{秒},$$

$$k_{20^\circ\text{C}} = 6.40 \times 10^{-4} \text{ 克分子/升} \cdot \text{秒}.$$

同时可以算出上述反应的表现活化能 $E = 14.6$ 千卡/克分子。

由于 CF₃CHCl₂ 在 D₂O 中的溶解度很小，因此本文所给出的数据都是表现的，并未经溶解度的校正，所以为一个实际工艺的参数。

2. 鉴于 CF₃CHCl₂ 和 D₂O 的同位素交换在液-液两相间进行，因此反应速率与实验方法有很大的关系。如在激烈震荡条件下所测得产物的浓度与时间关系(图 6)呈一直线关系，似为零级反应。但是如果在间歇摇动情况下测定(图 7)，反应速率要慢得多，并且产物的浓度与时间不成直线关系，似为二级反应。这显然是因为反应速率由反应物间相互扩

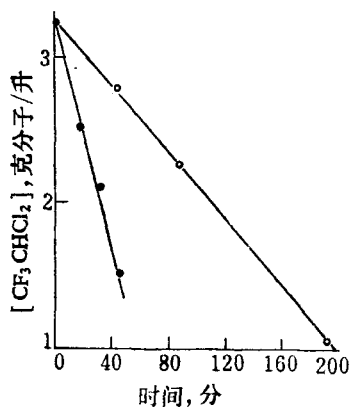


图 6 CF₃CHCl₂ 的氧化曲线
(激烈震荡)
○—6.5°C; ●—20°C.

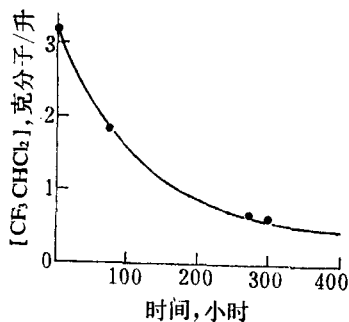


图 7 CF₃CHCl₂ 的氧化曲线
(间歇摇动)

散所致。因此实验中所获得氟利昂-123 的氧化反应级数系“虚假”级数(Pseudo order)。要获得具有动力学意义的级数必须用氟利昂-123 在 $D_2O + NaOH$ 中的溶解度加以校正。

3. 本文中所给出的反应速率与文献[5]中所给出的不一致,显然是由于实验方法、工作物质及反应条件不一样而引起。文献[5]中并未说明所给出的数据是否经过溶解度校正。

参加本工作的还有蔡秀珍及金凤娣同志,图 5 由胡克季同志提供。本文经吴征铠教授审阅,作者与秦启宗副教授作了有益的讨论,谨此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] J. S. Marling et al., *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 439 (1979).
- [2] 吴征铠, 自然杂志, **3**, 118 (1980).
- [3] W. T. Miller et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 705 (1950).
- [4] B. Kakac et al., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **30**, 745 (1965).
- [5] J. B. Marling et al., *J. Chem. Phys.*, **72**, 5603 (1980).

(编辑部收到日期: 1980 年 7 月 7 日)

反 渗 透 法 处 理 低 放 废 水

李楷君 張傳智 薛勤华

一、前 言

反渗透作为低放废水处理的一种新方法正在世界各国得到广泛的研究和应用^[1]。尤其对堆工废水,洗衣和淋浴等洗涤废水的处理有其独特的优点,因此在一些国家的核设施中建立了处理堆工废水和洗涤废水的反渗透装置,展示了这一方法的广阔前景。

目前,国内反渗透法处理放射性废水的研究工作开展甚少。我们自 1975 年以来,在这方面开展了一系列实验研究工作。实验结果表明,此法对水中放射性核素的去除是有效的。

在先前工作的基础上,本实验采用醋酸纤维素管式膜件对含放射性核素 ^{141}Ce , ^{51}Cr , ^{131}I 的模拟料液进行净化去污实验,测试了各核素的去除率以及表面活性物质对去除率的影响。进而采用 FG-H₂ 型反渗透器对实际低放废水——游泳池堆废水和洗衣房所产生的放射性废水进行处理,对组件去污能力和浓缩倍数进行研究,以期得到实用规模参数,为今后现场扩大实验提供依据。

二、实 验 部 分

1. 流程与主要设备

单管和组件的反渗透装置试验流程相应如图 1, 2 所示。

主要设备有:单管膜件用二醋酸纤维素膜,支撑管为玻璃钢,内径 18 毫米,有效长度 1500 毫米,有效面积 830 厘米²; FG-H₂ 型反渗透器,外壳为 $\phi 215 \times 1650$ 毫米的硬聚氯乙烯管,内装 30 根 $\phi 18 \times 1500$ 毫米二醋酸纤维素管膜,总膜面积 2.5 米²; HSB-025 型