

# 辐照铀元件溶解液中钼的放化分离

黄浩新 刘兰珍 张先梓

(中国原子能科学研究院,北京,102413)

研究了草酸对 $\alpha$ -安息香脒- $\text{CHCl}_3$ 萃取 $^{99}\text{Mo}$ 和 $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$ 的影响,寻找了最佳Mo萃取率和 $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$ 去污因数的实验条件。提出了在 $\text{HNO}_3$ 介质中使用 $\alpha$ -安息香脒萃取Mo的分离程序,可从辐照铀元件溶解液中分离Mo。

**关键词** 钼  $\alpha$ -安息香脒 草酸 辐照铀元件

$\alpha$ -安息香脒萃取法是分析测定钼的常用方法之一。原先 $\alpha$ -安息香脒是钼重量法测定中最好的沉淀剂<sup>[1-3]</sup>。后来人们陆续将其作为萃取剂分离测定钼<sup>[4-10]</sup>。其中吉田博之等<sup>[8]</sup>在 $\text{HCl}$ 介质中以 $\alpha$ -安息香脒- $\text{CHCl}_3$ 萃取和浓硝酸反萃的程序从裂变产物中分离 $^{99}\text{Mo}$ ,并以 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 代替 $\text{HF}$ 来提高 $^{95}\text{Nb}$ 和 $^{95}\text{Zr}$ 的去污。我们在吉田博之程序的基础上,详细研究了草酸对 $\alpha$ -安息香脒萃取 $^{99}\text{Mo}$ 和 $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$ 的影响,大大提高了 $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$ 的去污因数。并提出了在 $\text{HNO}_3$ 介质中以 $\alpha$ -安息香脒萃取和 $\text{NH}_4\text{OH}$ 反萃的程序,可以从辐照元件的溶解液中分离Mo;为质谱同位素稀释法或其他方法分析测定Mo提供样品。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

$\alpha$ -安息香脒- $\text{CHCl}_3$ 溶液,用前新鲜配制。 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,优质纯或分析纯(看要求而定)。 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,优质纯或分析纯。

### 1.2 实验方法

在10ml具塞萃取管中,以 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 或1:1(V/V)硝酸-盐酸混合液为水相介质,加入 $^{99}\text{Mo}$ 或 $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$ 混合裂片核素和适量的草酸及 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液。水相体积为2.0ml,使用等体积的 $\alpha$ -安息香脒- $\text{CHCl}_3$ 萃取5min。必要时有机相经过一次洗涤,然后分别测量有机相或水相的放射性,求得 $^{99}\text{Mo}$ 萃取率或其他裂片核素的去污因数。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 $\alpha$ -安息香脒萃取Mo的条件选择

2.1.1 草酸量对Mo萃取率的影响 分离程序是以草酸作络合剂来提高 $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$ 的去污因

收稿日期:1992-05-13 收到修改稿日期:1993-03-25

数,因此必须研究草酸量对 Mo 萃取率的影响。为了减少草酸对 Mo 的络合作用,加入了适量的  $Al(NO_3)_3$ ,并研究了一定铝量不同草酸量以及一定草酸量不同铝量对 Mo 萃取率的影响(图1, 2),以寻找最佳的萃取条件。结果表明,在  $0.5mol/l HNO_3-0.1\% \alpha$ -安息香脒- $CHCl_3$ 萃取体系中,相比为1:1时,如果没有  $Al^{3+}$ 存在,草酸使 $^{99}Mo$ 的萃取率迅速下降;加入一定的铝量后,随着铝量的增加萃取率迅速上升。当存在 $10mg H_2C_2O_4$ 和 $10mg Al^{3+}$ 时, $^{99}Mo$ 的萃取率可达97%以上。

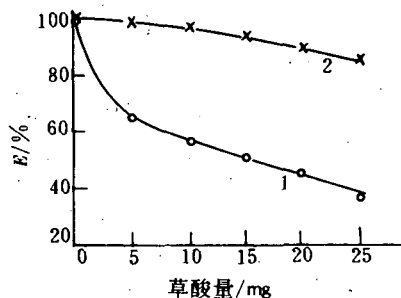


图1 草酸对 $^{99}Mo$ 萃取率  $E$  的影响  
 $0.5mol/l HNO_3-0.1\% \alpha$ -安息香脒- $CHCl_3$ 萃取体系;相比1:1;  
 1——无  $Al^{3+}$ ;2—— $10mg Al^{3+}$ 。

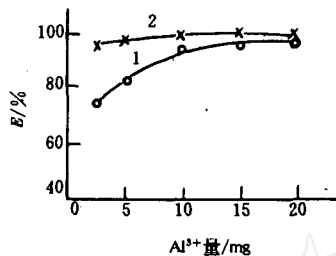


图2  $Al^{3+}$ 对 $^{99}Mo$ 萃取率  $E$  的影响  
 $0.5mol/l HNO_3-0.1\% \alpha$ -安息香脒- $CHCl_3$ 萃取体系;相比1:1;  
 1—— $15mg$ 草酸;2—— $10mg$ 草酸。

2.1.2 萃取酸度的影响 据文献[6--10]报道, $\alpha$ -安息香脒萃取 Mo 大都是在  $HCl$  介质进行的。考虑便于放射性废液的处理,尽量采用  $HNO_3$  介质。做了  $HCl$ 、 $HNO_3$  和  $HCl-HNO_3$  混合液的酸度对  $0.1\% \alpha$ -安息香脒萃取 $^{99}Mo$ 的影响。根据具体的实验条件,在萃取介质中加入  $10mg H_2C_2O_4$  和  $10mg Al^{3+}$ 。结果表明,在  $0.5-4.0mol/l$  酸度范围内,对 Mo 萃取率的影响不大。

2.1.3 Mo 载体量的影响 做了在  $HNO_3$  以及  $1:1(V/V)$   $HCl-HNO_3$  混合酸介质中 Mo 载体量对  $\alpha$ -安息香脒萃取 Mo 的影响。Mo 含量在  $200\mu g$  以下,使用  $0.1\% \alpha$ -安息香脒- $CHCl_3$  萃取可定量回收。

2.1.4 萃取时间的影响 在  $0.5mol/l HNO_3$  介质中,如果不加草酸,  $0.1\% \alpha$ -安息香脒- $CHCl_3$  在  $1min$  就能定量萃取  $^{99}Mo$ ,而且温度对萃取率的影响也不显著(表1);如果存在  $10mg$  草酸和  $10mg Al^{3+}$  时,萃取平衡时间就比较长,而且温度也有明显的影响(图3)。

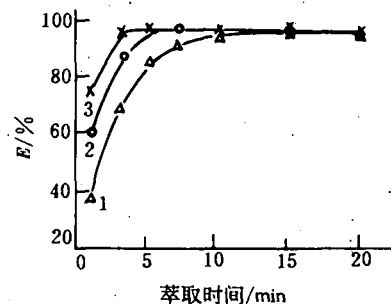


图3 草酸存在时,萃取时间对 $^{99}Mo$ 的萃取率的影响  
 萃取水相为加入 $10mg Al^{3+}$ 和 $10mg$ 草酸的 $0.5mol/l HNO_3$ 介质;  
 温度:1—— $12^\circ C$ ;2—— $23^\circ C$ ;3—— $27^\circ C$ 。

表1 无草酸时,萃取时间对 $^{99}Mo$ 萃取率(%)的影响

温度/ $^\circ C$	时间/min					
	1	3	5	7	10	15
17	99.7	99.7	99.6	99.7	99.6	
12	98.8	99.6	99.6	99.6	99.6	99.6

2.1.5 铀量的影响 在  $\text{HNO}_3$  或混合酸介质中, 铀量在 200mg 以下, 其对 0.1%  $\alpha$ -安息香脒- $\text{CHCl}_3$  萃取  $^{99}\text{Mo}$  影响不大, 结果列入表 2。

表 2 铀量对  $^{99}\text{Mo}$  萃取率(%)的影响

酸介质	铀量/mg							
	1	5	10	25	50	100	150	200
$\text{HNO}_3^{1)}$	99.6	99.6	99.6	99.6	99.5	99.3	99.2	99.2
2.5:1(V/V) $\text{HCl-HNO}_3^{1)}$				99.2	99.1	98.7	98.0	97.9

注: 1) 浓度均为 0.5mol/l。

2.1.6 洗涤液中草酸量对  $^{99}\text{Mo}$  萃取率的影响 在洗涤液中加入适量的草酸可以提高  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$  的去污因数, 但是它对  $^{99}\text{Mo}$  萃取率有影响。在含有 10mg  $\text{Al}^{3+}$  和 10mg 草酸的 0.5mol/l  $\text{HNO}_3$  介质中使用 0.1%  $\alpha$ -安息香脒- $\text{CHCl}_3$  萃取  $^{99}\text{Mo}$  后, 做了在  $\text{HNO}_3$  洗涤液中含有 5mg  $\text{Al}^{3+}$  和无  $\text{Al}^{3+}$  的情况下, 不同草酸量对  $^{99}\text{Mo}$  回收率的影响。表 3 结果表明, 洗涤液含有  $\text{Al}^{3+}$  时, 草酸对回收率的影响不大; 如果不加入  $\text{Al}^{3+}$ , 则影响比较大。操作程序选用的洗涤液为含有 10mg 草酸和 5mg  $\text{Al}^{3+}$  的 1.0mol/l  $\text{HNO}_3$  溶液。

## 2.2 Mo 的反萃取

使用浓硝酸反萃,  $\alpha$ -安息香脒破坏严重, 不易分相。而采用文献[10]的反萃条件, 以  $\text{NH}_4\text{OH}$  反萃, 效果较好, 能定量回收。

## 2.3 草酸对萃取程序中 $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$ 净化的影响

根据 Wish<sup>[7]</sup> 的报道, 在 1.0mol/l  $\text{HCl}$  介质中 0.1%  $\alpha$ -安息香脒- $\text{CHCl}_3$  能萃取 50% 的  $^{95}\text{Nb}$ , 萃取 2.0% 的  $^{95}\text{Zr}$ , 其他裂片核素为 <0.05%。Wish 和崔安智等<sup>[10]</sup> 是加入  $\text{F}^-$  来提高  $^{95}\text{Nb}$  的去污。吉田等<sup>[8]</sup> 是加入草酸。我们详细研究了草酸对  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$  净化的影响, 结果表明草酸的去污效果比  $\text{F}^-$  好。

表 3 洗涤液中草酸量对  $^{99}\text{Mo}$  萃取率(%)的影响

$\text{HNO}_3$ 洗涤液/mol·l <sup>-1</sup>	$\text{Al}^{3+}$ 量/mg	草酸量/mg				
		0	2.5	5	10	
0.5	0	99.8	95.5	93.0	92.7	
0.5	5	99.8	99.0	98.5	97.4	96.3
1.0	5	99.6		98.4	97.2	96.1

注: 洗涤时间为 5min。

2.3.1 草酸对  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$  去污因数的影响 做了草酸量对 0.1%  $\alpha$ -安息香脒萃取时  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$  去污因数  $\text{DF}_{\text{Zr-Nb}}$  的影响。由表 4 和表 5 可见, 草酸量越大,  $\text{Al}^{3+}$  越少,  $\text{DF}_{\text{Zr-Nb}}$  值就越高。这说明草酸对提高  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$  的净化是很有效的。

表 4 铝量固定时草酸对  $\text{DF}_{\text{Zr-Nb}}$  值的影响

$\alpha$ -安息香脒浓度/%	草酸量/mg					
	0	5	10	15	20	
0.2	2.2	30.8	71.4	122	158	200
0.1	1.4	76	199	363	517	

注: 水相为加入 10mg  $\text{Al}^{3+}$  的 0.5mol/l  $\text{HNO}_3$  介质。

表5 草酸量固定时  $Al^{3+}$  对  $DF_{Zr-Nb}$  值的影响

$\alpha$ -安息香肟浓度/%	$Al^{3+}$ 量/mg				
	20	15	10	5	2.5
0.2	60.4	78.5	119	229	366
0.1	148	212	365	602	659

注:水相为加入15mg草酸的0.5mol/l  $HNO_3$  介质。

**2.3.2 洗涤酸中草酸量的影响** 不但在萃取时加入草酸有利于 $^{95}Zr-^{95}Nb$ 的去污,而且在洗涤酸中加入草酸效果也很好。和萃取时的情况一样,如果不加入 $Al^{3+}$ ,草酸对Mo的回收率影响较大,因此在洗涤酸中加入5mg  $Al^{3+}$ 。在含有10mg  $Al^{3+}$ 和10mg草酸的0.5mol/l  $HNO_3$ 中以0.1% $\alpha$ -安息香肟萃取 $^{95}Zr-^{95}Nb$ 后,使用含有不同草酸浓度的洗涤酸洗涤有机相,对 $^{95}Zr-^{95}Nb$ 的去污因数列入表6。

表6 洗涤酸中草酸量对  $DF_{Zr-Nb}$  值的影响

草酸量/mg	15	10	5	0
$DF_{Zr-Nb}$	$2.75 \times 10^3$	$2.22 \times 10^3$	$1.50 \times 10^3$	$1.70 \times 10^2$

注:洗涤酸介质为含5mg  $Al^{3+}$ 的1.0mol/l  $HNO_3$ 。

**2.3.3  $\alpha$ -安息香肟浓度的影响** 当没有草酸存在时 $\alpha$ -安息香肟的浓度从0.1%至0.5%,其对 $^{95}Zr-^{95}Nb$ 的萃取率基本相同。但是在0.5mol/l  $HNO_3$ 中加入10mg草酸及10mg  $Al^{3+}$ 后,不同浓度的萃取剂对 $^{95}Zr-^{95}Nb$ 的去污因数就有数量级的差别(表7)。

表7  $\alpha$ -安息香肟浓度对  $DF_{Zr-Nb}$  值的影响

$\alpha$ -安息香肟浓度/%	0.1	0.2	0.3	0.5
$DF_{Zr-Nb}$	146	43.5	19.7	8.8

**2.3.4 萃取酸度的影响** 当不加入草酸时,酸度对 $^{95}Zr-^{95}Nb$ 的萃取率没有什么影响。但是当加入10mg草酸和10mg  $Al^{3+}$ 后,萃取酸度对 $^{95}Zr-^{95}Nb$ 的去污因数就有影响(表8)。

表8 萃取酸度对  $DF_{Zr-Nb}$  值的影响

水相酸度/mol·l <sup>-1</sup>	2.0	1.0	0.50	0.25
未洗涤	161	202	144	98.1
已洗涤	$1.98 \times 10^3$	$2.65 \times 10^3$	$1.53 \times 10^3$	

注:洗涤酸为含有5mg  $Al^{3+}$ 和10mg草酸的1.0mol/l  $HNO_3$ 。

**2.3.5 萃取时间的影响** 在加入10mg  $Al^{3+}$ 和10mg草酸的0.5mol/l  $HNO_3$ 中,0.1% $\alpha$ -安息香肟萃取 $^{95}Zr-^{95}Nb$ 比较快就能达到平衡,3min后 $DF_{Zr-Nb}$ 的差别就不大了(表9)。

表9 萃取时间对  $DF_{Zr-Nb}$  值的影响

时间/min	1	3	5	7	10	15	20	25
$DF_{Zr-Nb}$	683	303	269	255	300	266	284	294

## 2.4 铀量对<sup>95</sup>Zr-<sup>95</sup>Nb 去污因数的影响

水相中铀浓度对0.1%α-安息香肟萃取中<sup>95</sup>Zr-<sup>95</sup>Nb 去污因数的影响比较大。铀的含量越高,DF<sub>Zr-Nb</sub>值越小(表10)。萃取介质为10mg Al<sup>3+</sup>和10mg 草酸的0.5mol/l HNO<sub>3</sub>。

表10 水相中铀量对 DF<sub>Zr-Nb</sub>值的影响

铀量/mg	0	10	50	100	200	400
DF <sub>Zr-Nb</sub>	143	102	18.9	16.1	5.7	1.8

## 2.5 30%TBP-二甲苯的预萃取分离铀和钷

随着水相中铀量的增加,<sup>95</sup>Zr-<sup>95</sup>Nb 的去污因数迅速下降;另外,钷的含量高时,放化操作容易引起α污染。因此最好对U、Pu进行预萃取分离。以30%TBP-二甲苯预萃取U和Pu,经过两次萃取后就基本上能分离干净了。30%TBP对Mo的萃取率很小,对其回收率没影响(表11)。

表11 30%TBP-二甲苯对<sup>99</sup>Mo的萃取率(%)

铀量/mg	水相酸度/mol·l <sup>-1</sup>	第一次萃取	第二次萃取
430	0.5	0.19	0.65
	1.0	0.21	0.42
	2.0	0.13	0.76
0	0.5	0.56	
	1.0	0.29	0.26
	2.0	0.40	

## 2.6 分离程序对其他裂片核素的去污因数

按照推荐的分离程序做了<sup>106</sup>Ru以及混合裂变产物的去污因数。<sup>106</sup>Ru是用单个放射性核素做的;而<sup>95</sup>Zr、<sup>95</sup>Nb、<sup>103</sup>Ru和<sup>144</sup>Ce-<sup>144</sup>Pr是用混合裂片核素做实验,然后以Ge(Li)γ能谱法测定计算各个核素的去污因数。从表12可见,加入草酸作络合剂,对<sup>95</sup>Zr、<sup>95</sup>Nb等裂片核素都有较高的去污因数。

表12 分离程序对<sup>99</sup>Mo的萃取回收率(%)

样品号	1	2	3	4	5	6	7	8	平均
收率/%	89.2	87.6	91.1	89.8	91.4	91.2	90.3	90.2	90.1±1.3

## 2.7 分离程序对<sup>99</sup>Mo的萃取回收率

按照分离程序,从30%TBP-二甲苯除U,然后0.1%α-安息香肟萃取,洗涤,直至2.0mol/l NH<sub>4</sub>OH反萃。其对Mo的萃取收率为90.1±1.3%。

## 3. 推荐的分离程序

(1)在10ml具塞的萃取管中加入待测的辐照铀元件溶解液(若做质谱分析,加入已知量的<sup>99</sup>Mo),并加入Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液使Al<sup>3+</sup>含量为10mg,水相体积约2ml,水相酸度为0.5—2.0 mol/l。加入30%TBP-二甲苯先后萃取两次,弃掉有机相。然后以1ml二甲苯洗涤并弃掉二甲苯。

(2)加入10mg草酸,摇匀。以等体积的0.1% $\alpha$ -安息香肟- $\text{CHCl}_3$ 萃取5—10 min。离心,弃掉水相。加入含有10mg草酸和5mg  $\text{Al}^{3+}$ 的1.0mol/l  $\text{HNO}_3$ 溶液洗涤5min,弃掉水相。再用1ml 0.1mol/l  $\text{HNO}_3$ 洗管壁。

(3)将有机相转移至另一萃取管,加入2mol/l  $\text{NH}_4\text{OH}$ 反萃5min。离心,分相。

(4)将反萃液转移至石英皿蒸干,加入  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液溶解残渣得清液。将此溶液封存于小塑料瓶中可供质谱测定或其它方法测定 Mo 时使用。

### 参 考 文 献

- 1 Hillbrand W F, Lundell G E F. Applied Inorganic Analysis Second Edition. John. Wiley & Sons INC Newyork Chapman & Hall Limited, London. 1953. 310.
- 2 史慧明,李玲颖,叶率官,等.稀有元素分析化学(上册).第1版.北京:人民教育出版社,1962. 154.
- 3 Scardden E M, Ballon N E. The Radiochemistry of Molybdenum. NAS-NS-3009. 1960
- 4 Jeffery P G. The Simultaneous Photometric Determination of Molybdenum and Tungsten in Silicate Rocks. *Analyst*, 1956, 81: 104.
- 5 Goldstein G, Manning D L, Menis O. Spectrophotometric Determination of Molybdenum as the Quercetin Complex in an Alpha-Benzoinoxime-Chloroform-Ethyl Alcohol Medium. *Anal Chem*, 1958, 30(4), 539.
- 6 Maek W J, Kassy M E, Rein, J E. Radiochemical Determination of Molybdenum by Solvent Extraction. *Anal Chem*, 1961. 33(2): 237.
- 7 Wish L. Quantitative Radiochemical Determination of Molybdenum-99 by Solvent Extraction. *Anal Chem*, 1962. 34(6), 625.
- 8 吉田博之,米沢仲田郎,郡司勝文.核分裂生物中のモソブアソの分离.分析化学(日),1970,19(6):818.
- 9 小森卓二,田村修三,杏田博之,等.质量分析法  $\text{L}_3$ 与易燃效率测定.日本原子力学会志,1971. 13(12):688.
- 10 崔安智,林发,张素静.裂变产物中 $^{99}\text{Mo}$ 的分离测定.原子能科学技术,1977,4:352.

## RADIOCHEMICAL SEPARATION OF MOLYBDENUM IN THE FEED SOLUTION OF SPENT URANIUM ELEMENT

HUANG HAOXIN LIU LANZHEN ZHANG XIANZI

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

### ABSTRACT

Oxalic acid effect on extraction of  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$  with benzoinoxime- $\text{CHCl}_3$  is investigated. The best condition of extraction yield of Mo and decontamination factor of  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$  are researched. The separation procedure of Mo extraction with benzoinoxime- $\text{CHCl}_3$  in nitric acid solution is described. Mo isotopes can be separated from the feed solution of spent uranium element.

**Key words** Molybdenum Benzoin oxime Oxalic acid Spent uranium element