

文章编号: 0253-9950(2006)02-0122-03

甲基异丁基酮萃取 Pa(V) 的研究

丁华杰, 牛雁宁, 徐岩冰, 杨维凡, 袁双贵

中国科学院 近代物理研究所, 兰州 730000

摘要: 为了快速萃取分离 Pa, 并了解 Pa 在水溶液中的化学性质, 以甲基异丁基酮(MIBK)为萃取剂, 苯为稀释剂, 以²³³Pa 为示踪剂, 研究了盐酸溶液中 Pa(V) 的萃取行为, 讨论了萃取时间、盐酸浓度、萃取剂浓度和 HF 对萃取 Pa(V) 的影响。结果表明, 萃取在 10 s 内达到平衡, 甲基异丁基酮能够从大于 8 mol/L 的 HCl 溶液中定量萃取 Pa, 同时 HCl 介质中加入少量的 HF 会严重改变 Pa 的萃取行为。

关键词: 甲基异丁基酮; 萃取; ²³³Pa

中图分类号: O615.11 **文献标识码:** A

Solvent Extraction of Pa(V) With Methylisobutyketone

DING Hua-jie, NIU Yan-ning, XU Yan-bing, YANG Wei-fan, YUAN Shuang-gui,

Institute of Modern Physics, the Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000

Abstract: In order to rapidly separate Pa and further study Pa solution chemistry, the solvent extraction of protactinium from HCl medium by methylisobutyketone in benzene was investigated at different concentration of extractants and HCl. The effect of shaking time on the extraction of protactinium with 6 mol/L methylisobutyketone in benzene from 8 mol/L HCl and mixed HCl-0.03 mol/L HF solutions was also discussed on the basis of the experimental results. It can be concluded that extraction equilibrium can be reached within 10 s, methylisobutyketone can almost quantitatively extract protactinium from 8 mol/L HCl solution, at the same time, the presence of 0.03 mol/L HF in HCl solutions seriously affect the extraction behavior of protactinium (V).

Key words: methylisobutyketone(MIBK); solvent extraction; ²³³Pa

溶剂萃取法已被广泛用于从核反应产物中分离 Pa^[1], 与其它的分离方法(如沉淀法、离子交换法等)相比, 溶剂萃取法具有快速、高效、高选择性等优点, 因此直到目前, 世界上对核燃料的提取以及核反应产物的分离主要采用溶剂萃取法。

Maghrawy 等^[2]报道了以氯仿为稀释剂, 从硝酸介质中用 Ph₃PO 和 Ph₃AsO 作萃取剂, 研究

了 Pa 的萃取, 同时对萃取机理作了讨论。Kratz 等^[3-5]用三异辛胺(TiOA)、三正辛胺(TOA)和三辛基甲基氯化胺(Aliquat336)研究了 105 号元素 Db 和 Pa, Zr, Hf, Nb 及 Ta 的萃取。发现 Db 与 Nb 和 Pa 的行为相似, 而与 Ta 的不同。为了进一步研究 Db 的水溶液化学性质, 本工作拟用甲基异丁基酮(MIBK)作萃取剂, ²³³Pa 作示踪剂, 研

收稿日期: 2005-04-27; 修订日期: 2005-12-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10575118)

作者简介: 丁华杰(1980—), 男, 河北灵寿人, 研究实习员, 放射化学专业。

究化学性质与 Db 相似的 Pa 的萃取行为^[6],为研究 Db 的化学性质提供基础数据。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

本实验所使用的化学试剂均为分析纯试剂。甲基异丁基酮(MIBK),购自德国 Riedel De 公司;苯,西安化学试剂厂产品。

HY-4 型调速多用振荡器,深圳国华仪器厂产品;微量移液器,上海纪伟实业有限公司产品;高纯锗探测器,美国 ORTEC 公司产品;多道分析器,美国 ORTEC 公司产品。

1.2 ²³³Pa 的制备

在反应堆中通过热中子照射碘化钍,并通过 $^{232}\text{Th}(n,\gamma)^{233}\text{Th}\xrightarrow{\beta^-}^{233}\text{Pa}$ 反应获得²³³Pa。照射过的碘化钍没有作进一步化学分离,直接溶于适量 1 mol/L 的 HCl 溶液中,作为示踪剂的储备液。

1.3 ²³³Pa 的萃取

在 10 mL 带塞的聚乙烯试管中加入甲基异丁基酮/苯溶液 3.00 mL,再分别加入 3.00 mL 的盐酸溶液和一滴含²³³Pa 的示踪剂溶液。在室温下振荡 10 min,萃取结束后,从振荡器上取下聚乙烯试管,静止分相,用微量移液器从两相中各取 1 mL 溶液,分别放入 1 mL 锥形塑料管中。

1.4 γ 活度测量

将锥形塑料管放在测量效率为 30% 的 HPGe 探测器前固定的位置上,该探测器同多道分析器相联。HPGe 探测器放在低本底的铅室中。在相同的几何条件下,分别对塑料试管中两相的²³³Pa γ 活度进行测量,测量时间均为 180 s。该探测器对⁶⁰Co 的 1.33 MeV 峰的能量分辨为 2.3 keV。测量数据用一套混合 γ 放射源作探测系统的能量刻度,通过一套计算机拟合、分析程序对获取的 γ 射线单谱数据进行分析。根据两相中²³³Pa 特征 γ 射线峰的峰下面积(减去本底),确定²³³Pa 的萃取效率及分配比。

2 结果和讨论

2.1 萃取时间对萃取²³³Pa 的影响

萃取时间对甲基异丁基酮/苯萃取²³³Pa 的影响列入表 1。从表 1 数据可以看出,在 10 s 内萃取基本达到平衡,这为快速的放射化学分离短寿命的 Pa 核素提供了保障。

表 1 萃取时间对萃取²³³Pa 的影响
Table 1 Relationship between shaking time and extraction efficiency of ²³³Pa (V)

t_{ext}/s	$E_{\text{ext}}/\%$	t_{ext}/s	$E_{\text{ext}}/\%$
10	98.7	120	98.7
30	98.0	240	98.6
60	98.5		

注(Notes): $c(\text{HCl}) = 8 \text{ mol/L}$; $c(\text{MIBK}) = 6.0 \text{ mol/L}$

2.2 萃取剂浓度对萃取分配比的影响

甲基异丁基酮/苯浓度对萃取²³³Pa 分配比的影响示于图 1。从图 1 可看出,分配比随萃取剂浓度的增加而增大,甲基异丁基酮浓度的对数与分配比的对数呈直线关系,直线斜率为 4.2。由此得出,在 1 mol Pa-甲基异丁基酮形成的萃合物中,4 mol 甲基异丁基酮同 1 mol Pa 离子配合。

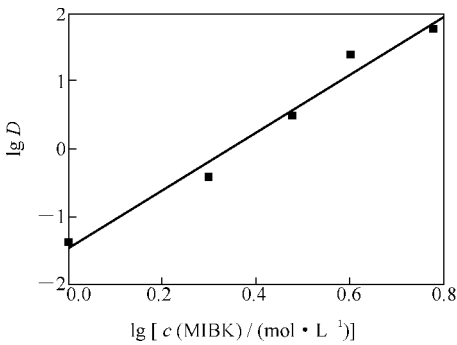


图 1 萃取剂浓度对萃取分配比的影响
Fig. 1 Effect of MIBK concentration in benzene on extraction of ²³³Pa (V)
 $c(\text{HCl}) = 8 \text{ mol/L}$

2.3 盐酸浓度对 Pa 萃取效率的影响

起始酸浓度对萃取 Pa 的影响示于图 2。从图 2 可看出,当 HCl 浓度小于 4.0 mol/L 时,萃取效率随 HCl 浓度的增加而没有变化;当 HCl 浓度大于 4.0 mol/L 时,萃取效率随 HCl 浓度的增加而增大,当 HCl 浓度为 8.0 mol/L,萃取效率达到最大值($E_{\text{ext}} = 98.6\%$),Pa 被定量萃取。文献^[7]报道,Pa(V) 易发生水解,当 HCl 浓度低于 4 mol/L 时,Pa 主要形成阳离子和中性配合物,当 HCl 浓度在 3~5 mol/L 时,Pa 主要以 $\text{Pa}(\text{OH})\text{Cl}_4$, $\text{Pa}(\text{OH})\text{Cl}_3^+$, $\text{Pa}(\text{OH})_2\text{Cl}_4^-$ 的形式存在于溶液中;而当 HCl 浓度大于 6 mol/L 时, $\text{Pa}(\text{OH})_2\text{Cl}_4^-$, $\text{Pa}(\text{OH})\text{Cl}_5^-$, $\text{Pa}(\text{OH})_2\text{Cl}_5^{2-}$ 和 $\text{Pa}(\text{OH})\text{Cl}_6^{2-}$ 是 Pa 的主要存在形式^[7];纯氯的配合物(PaCl_6^- , PaCl_7^{2-} , PaCl_8^{3-})仅仅出现在高盐酸浓度区。

由图 2 曲线可推断,在较低酸度下,萃取效率低的原因可能是 Pa 的阳离子配合物不能被甲基异丁基酮萃取,而在较高酸度时,Pa 的阴离子配合物成为主要物种,这些离子能被萃取进入有机相。

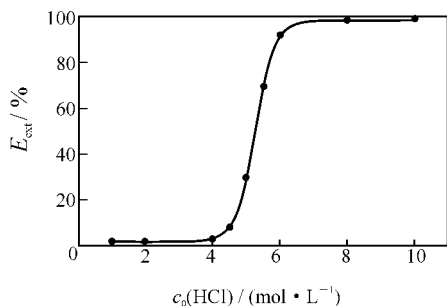


图 2 起始盐酸浓度对 Pa 萃取的影响

Fig. 2 Effect of initial HCl concentration on Pa extraction
 $c(\text{MIBK}) = 6 \text{ mol/L}$

2.4 0.03 mol/L HF 存在时盐酸浓度对萃取效率的影响

在 HF-HCl 混合体系中,Pa 与 Db 的分离因数与 HCl 体系中的分离因数不同^[7],低浓度 F^- 的存在会使溶液中 Pa 的化学性质更稳定。本实验测量了 0.03 mol/L HF 存在下 HCl 浓度对萃取效率的影响,结果示于图 3。从图 3 可以看出,随着 HCl 浓度的增加,萃取效率也增加,但是通过同图 2 比较发现,HCl 介质中加入少量的 HF 后,降低了 Pa 的萃取效率,明显改变了 Pa 的萃取行为。这是由于在 HCl-HF 介质中,Pa 在溶液中存在竞争平衡,形成 Pa 与氯、氟氯的配合物和氟的配合物,前者能被甲基异丁基酮萃取,而 Pa 的氟氯配合物和 Pa 的氟配合物可能不被 MIBK 萃取。当盐酸浓度增加时,形成 Pa 与氯的配合物也增加,因而萃取效率也增大。

3 结 论

在大于 8 mol/L 的 HCl 溶液中,Pa 能够被甲基异丁基酮快速萃取,甲基异丁基酮与 Pa 形成配位比为 4 的配合物。但在 HCl 介质中有少量 HF 存在时,会降低甲基异丁基酮对 Pa 的萃取率。实验表明,甲基异丁基酮对 Pa 是一种优良的萃取剂,在萃取过程中没有形成第三相,可用于化学性质与 Pa 相似的元素 Db 的研究。

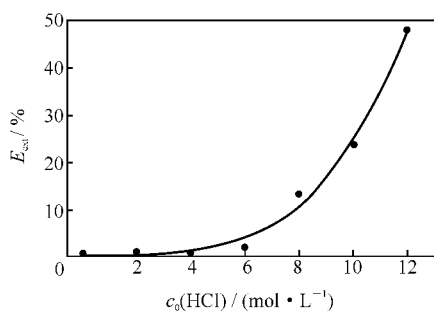


图 3 HF 酸存在下 HCl 浓度对 Pa 萃取的影响

Fig. 3 Effect of initial HCl concentrations on ^{233}Pa extraction in the presence of HF
 $c(\text{MIBK}) = 6 \text{ mol/L}$, $c(\text{HF}) = 0.03 \text{ mol/L}$

参考文献:

- [1] Yang Weifan, Yuan Shuanggui, Xiao Yonghou, et al. Separation of Protactinium From Uranium and Other Reaction Products in the Reaction of 60 MeV/Nucleon ^{18}O With Nature Uranium[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2002, 252 (3): 593-596.
- [2] Maghrawy H B, El-Reefy S A, Aly H F. Solvent Extraction of Pa(V) by Triphenylphosphine and Triphenylarsine Oxides From Nitric Acid Medium [J]. Radiochim Acta, 1989, 46: 127-130.
- [3] Kratz J V, Zimmermann H P, Scherer U W, et al. Chemical Properties of Element 105 in Aqueous Solution: Halide Complex Formation and Anion Exchange Into Triisooctyl Amine[J]. Radiochim Acta, 1989, 48: 121-133.
- [4] Paulus W, Kratz J V, Strub E, et al. Extraction of the Fluoride-, Chloride- and Bromide Complexes of the Elements Nb, Ta, Pa, and 105 Into Aliphatic Amines[J]. J Alloys Compounds, 1998, 271-273: 292-295.
- [5] Zimmermann H P, Guber M K, Kratz J V, et al. Chemical Properties of Element 105 in Aqueous Solution: Back-Extraction From Triisooctyl Amine Into 0.5 M HCl[J]. Radiochim Acta, 1993, 60: 11-16.
- [6] Ding Huajie, Niu Yanning, Yang Weifan, et al. Solvent Extraction Study of ^{233}Pa With 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Pyrazolone[J]. J Nucl Sci Technol, 2005, 42: 839-841.
- [7] Trubert D, Guzman F M, Naour C L, et al. Behaviour of Zr, Hf, Nb, Ta and Pa on Macroporous Anion Exchanger in Chloride-Fluoride Media[J]. Anal Chim Acta, 1998, 374: 149-158.