

从辐照过的钍中分离镭的研究

方克明 杨维凡 牟万统 袁双贵 李宗伟 沈水法 张学谦

(中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

研究了以1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑啉酮-5(PMBP)和三异辛胺(TDA)为萃取剂, 盐酸-氢氟酸溶液为反萃剂, 从中子辐照过的钍中分离纯化镭的一个快速、有效的流程。对流程的一些主要步骤中的分离条件作了研究。以钍的裂变产物为多重示踪剂检验了该流程, 得到了主要杂质元素的去污因子, 给出了镭的回收率。

关键词 镭 钍 PMBP TDA

中图分类号 TL · 243

从中子辐照过的钍中提纯镭, 需要将镭与钍、钍的衰变子体以及由中子引发的钍的裂变产物进行分离。以二氧化锰^[1, 2]、氢氧化物^[2]、氟化物^[1, 2]为沉淀剂的共沉淀法, 以噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)^[3]、磷酸三丁酯(TBP)^[3]、二异丙基酮(DIPK)^[1, 2, 4, 5]、二异丁基酮(DBK)^[4, 5]、二异丙基甲醇(DIPC)^[1-4]、二异丁基甲醇(DBC)^[3]、PMBP^[6, 7]、TDA^[8, 9]、三辛胺(TOA)^[10]为萃取剂的溶剂萃取法, 可从特定的体系中对镭进行一定程度的分离。本文旨在研究以PMBP-苯溶液和TDA-二甲苯溶液为萃取剂, 盐酸-氢氟酸溶液为反萃剂, 从中子辐照过的硝酸钍中分离镭的快速、有效的流程。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑啉酮-5(PMBP), 化学纯, 北京化工厂; 三异辛胺(TDA), 分析纯, 英国; 甲苯, 分析纯, 上海试剂一厂; 二甲苯, 分析纯, 北京化工厂; 盐酸, 分析纯, 甘肃白银化学试剂厂; 氢氟酸, 分析纯, 北京化工厂; 硝酸钍, 分析纯; ²³⁴Th 示踪剂, 从硝酸铀酰中提取; 硝酸铀酰, 分析纯, 国产。

1.1.2 仪器 Cockcroft-Walton 加速器, 中国制造; 高纯锗(HPGe) γ 探测器, 美国ORTEC公司; PC-CAMAC 多参数数据获取系统, 中国科学院近代物理研究所研制。

1.2 ^{233}Pa 示踪剂的制备

^{233}Pa 示踪剂由中国原子能科学研究院提供, 在反应堆中通过 $^{232}\text{Th}(n, \gamma)^{233}\text{Th} \xrightarrow{\beta} ^{233}\text{Pa}$ 反应产生。将照射过的钍样品溶于稀盐酸中, 制成 2 mol/L HCl 溶液, 转入塑料瓶中备用。

1.3 照射

在中国科学院近代物理研究所 Cockcroft-Walton 加速器上用 14 MeV 中子照射 $5\text{—}10\text{ g}$ 硝酸钍, 平均中子注量率为 $1 \times 10^{14}\text{ m}^{-2}/\text{s}$, 照射 10 h 。放置 14 h 后进行化学分离。

1.4 镭的化学分离

将中子照射过的硝酸钍溶于 4 mol/L HCl 中, 然后制成 0.5 g/mL $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 备用液。取 2 mL 备用液到离心试管中, 加 4 mol/L HCl 至 5 mL 留作标准样品。分离流程如下:

(1) 取 2 mL 备用液到分液漏斗中, 加 13 mL 4 mol/L HCl , 用经 4 mol/L 盐酸平衡过的 10 mL 0.05 mol/L PMBP -苯溶液萃取镭, 离心分相。以去掉锆、铀之外的钍的所有衰变及裂变产物杂质, 与此同时, 钍、镭和碘的绝大部分亦将被除去。

(2) 有机相用 5 mL 4 mol/L HCl 洗涤 2 次, 然后, 用 5 mL 4 mol/L HCl - 1 mol/L HF 溶液反萃, 离心分离。镭及杂质锆、铀进入水相。残余的钍、镭和碘留在有机相。

(3) 在含镭的 HCl - HF 溶液中加入一滴 0.2 g/L 的 FeCl_3 溶液, 用浓氨水调至碱性, 搅拌, 离心。分出 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 它定量载带镭及杂质锆和铀。

(4) 用 5 mL 12 mol/L HCl - 0.05 mol/L HF 溶液将 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶解, 所得溶液用 5 mL 5% (体积分数) TDA -二甲苯溶液萃取。分相后, 有机相用 5 mL 12 mol/L HCl - 0.05 mol/L HF 溶液洗涤 2 次, 镭及杂质铀进入有机相, 锆则留在水相。

(5) 含镭及铀的 TDA -二甲苯有机相用 5 mL 4 mol/L HCl - 1 mol/L HF 溶液反萃。镭进入水相, 铀则留在有机相。用等体积 5% (体积分数) TDA -二甲苯溶液对水相连续萃取三次, 以便进一步去除水相中可能残余的铀。分出镭水相, 用于 γ 射线谱测量。

整个分离过程用时 $10\text{—}15\text{ min}$ 。 ^{233}Pa 示踪实验表明, 镭的化学回收率约 80% 。回收率较低的主要原因在于镭的吸附和残留损失。

1.5 镭样品源的测量

用高纯锗 (HPGe) γ 射线探测器在相同的几何条件下对每次萃取、反萃后的两相以及用作标准的未分离的钍样品溶液进行 γ 射线单谱测量。测量时间为 1.5 h 。该探测器在 ^{60}Co 的 1332.5 keV 处的能量分辨率为 2.1 keV 。测量数据储存于磁盘。解析测得的 γ 射线谱。根据单个峰的峰下计数率计算萃取率、反萃率和去污因子。

2 结果与讨论

PMBP -苯萃取 ^{233}Pa 的实验结果示于图 1。从图 1 看出, PMBP -苯溶液浓度大于 0.01 mol/L 时, 从 4 mol/L HCl 中萃取 ^{233}Pa 的萃取率 (E) 高于 94% 。 HCl 浓度对 PMBP -苯萃取 ^{233}Pa 、 ^{234}Th 的影响示于图 2。从图 2 看出, 用 0.05 mol/L PMBP -苯溶液从 $0.01\text{—}8.0\text{ mol/L}$ HCl 中萃取 ^{233}Pa 时, 萃取率 (E) 均在 97% 以上, 但 ^{234}Th 的萃取率随 HCl 浓度的增大迅速降低, 当 HCl 浓度大于 4 mol/L 时, ^{233}Pa 可与 ^{234}Th 定量分离。用 0.05 mol/L PMBP -苯溶液从含有 ^{233}Pa 的 4 mol/L HCl 溶液中萃取 ^{233}Pa 时, 达到萃取平衡所需的时间列入表 1。从表 1 看出, 平衡时间 10 s , ^{233}Pa 萃取率可达 98% 。 HCl 浓度对 5% (体积分数) TDA -二甲苯萃取 ^{233}Pa 的结果示于图 3。从图 3 看出, 在大于 6 mol/L HCl 溶液中, ^{233}Pa 的萃取率高于 92% 。在 12 mol/L HCl 中,

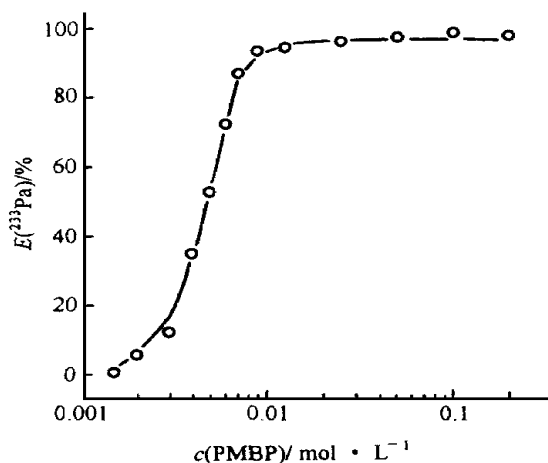


图 1 ^{233}Pa 萃取率与 PMBP-苯溶液浓度之间的关系

Fig 1 Effect of the PMBP-benzene concentrations on ^{233}Pa extraction yields

水相: 4 mol/L HCl

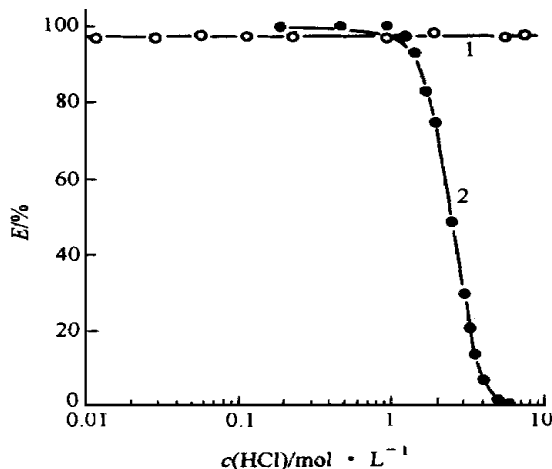


图 2 ^{233}Pa 、 ^{234}Th 萃取率与 HCl 浓度之间的关系

Fig 2 Effect of the HCl concentrations on the extraction yield of ^{233}Pa and ^{234}Th

有机相: 0.05 mol/L PMBP-苯溶液,

1—— ^{233}Pa , 2—— ^{234}Th

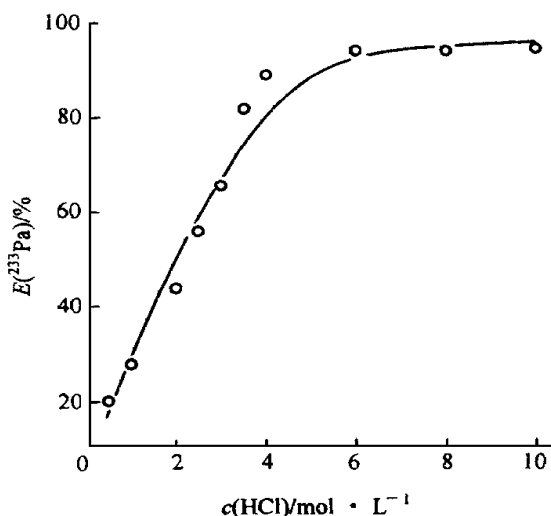


图 3 ^{233}Pa 萃取率与 HCl 浓度的关系

Fig 3 Effect of the HCl concentrations on ^{233}Pa extraction yields

有机相: 5% (9)TDA-二甲苯溶液

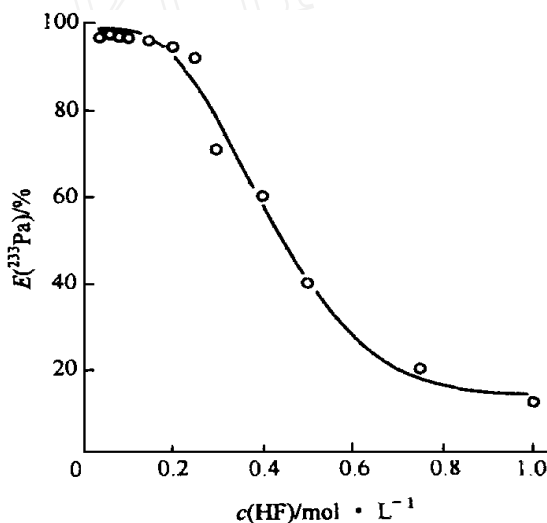


图 4 ^{233}Pa 萃取率与 12 mol/L HCl 中 HF 浓度之间的关系

Fig 4 Effect of the HF concentrations in 12 mol/L HCl on ^{233}Pa extraction yield

有机相: 5% (9)TDA-二甲苯溶液

HF 浓度对 5% TDA-二甲苯萃取 ^{233}Pa 的影响示于图 4。从图 4 看出, 5% TDA-二甲苯从 HF 浓度小于 0.15 mol/L 的 12 mol/L HCl 溶液中萃取 ^{233}Pa 时, ^{233}Pa 的萃取率高于 95%。用 1 mol/L HF-HCl 溶液从 5% (9)TDA-二甲苯溶液中反萃 ^{233}Pa 时, HCl 浓度对反萃 ^{233}Pa 的影响列入表 2。从表 2 看出, HCl 浓度约为 4 mol/L 的反萃率(E)最大。用 HF-4 mol/L HCl 溶液从 5% (9)TDA-二甲苯溶液中反萃 ^{233}Pa 时, HF 浓度对反萃 ^{233}Pa 的影响列入表 3。从表 3 看

出, HF 浓度大于 0.1 mol/L 时的反萃率(E)高于 98%。表 4 列出了平衡时间与反萃取率的关系。从表 4 看出, 用 4 mol/L HCl-1 mol/L HF 溶液从 0.05 mol/L PMBP-苯溶液中反萃 ^{233}Pa 时, 能迅速达到平衡, 且 ^{233}Pa 的反萃相当完全。

中子照射后未经分离的钍样品的 γ 射线谱示于图 5。从图 5 看出, 样品中除裂变产物外, 还存在 ^{232}Th 的衰变子体 活度很高的 ^{232}Th (14 MeV α , 2n) 反应产物 ^{231}Th 以及 ^{232}Th (n, γ) ^{233}Th 反应所得 ^{233}Th 的活度较弱的 β 衰变产物 ^{233}Pa 。

表 1 ^{233}Pa 萃取率与平衡时间之间的关系

Talbe 1 Relations of the extraction yield of ^{233}Pa and the equilibrium time

t_{eq}/s	10	20	30	60	120	180	240
$E(^{233}\text{Pa})/\%$	98.3	98.9	99.1	99.4	99.7	100	100

注: 有机相为 0.05 mol/L PMBP-苯溶液, 水相为 4 mol/L HCl

表 2 ^{233}Pa 反萃率与 1 mol/L HF 中 HCl 浓度之间的关系

Talbe 2 Relations of the inverse extraction yield of ^{233}Pa and the HCl concentration in 1 mol/L HF

$c(\text{HCl})/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0	0.5	1	2	4	6	8	10	12
$E(^{233}\text{Pa})/\%$	56	84	91	93	96	83	68	30	14

注: 有机相为 5% (9)TDA-二甲苯溶液

表 3 ^{233}Pa 反萃率与 4 mol/L HCl 中 HF 浓度之间的关系

Talbe 3 Relations of the inverse extraction yield of ^{233}Pa and the HF concentration in 4 mol/L HCl

$c(\text{HF})/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.015	0.03	0.06	0.12	0.25	0.5	1	2
$E(^{233}\text{Pa})/\%$	87	90	91	99	98	100	99	100

注: 有机相为 5% (9)TDA-二甲苯溶液

表 4 ^{233}Pa 反萃率与平衡时间之间的关系

Talbe 4 Relations of the inverse extraction yield of ^{233}Pa and the equilibrium time

t_{eq}/s	10	20	30	60	120	180
$E(^{233}\text{Pa})/\%$	99.2	99.3	100	99.3	99.6	100

注: 有机相为 5% (9)TDA-二甲苯溶液, 水相为 4 mol/L HCl-1 mol/L HF 溶液

用所述流程从钍中分出的镭样品的 γ 射线谱示于图 6。从图 6 看出, 样品中除了 ^{233}Pa 和活度很弱的 ^{97}Nb 外, 其余都是铅室本底, 这说明该流程对主要杂质元素的去污是满意的。杂质核素在未分离的钍样品和化学分离后的镭样品的 γ 射线谱中的能量相同的两个峰的峰下净计数率之比为相应元素的去污因子。若某一同位素的 γ 线在化学分离后的样品谱中消失, 取本底平方根的 2.33 倍为相应同位素 γ 峰计数率的上限。

表 5 各种主要杂质的去污因子

Table 5 The decontamination factors of the main impurities

核素	$T_{1/2}$	$E/\text{keV}^{[11]}$	分支比/%	η
^{91}Sr	9.52 h	1024.3	33.4	$> 1 \times 10^5$
^{93}Y	10.1 h	266.9	6.98	$> 5 \times 10^4$
^{97}Zr	17.0 h	743.4	92.6	$> 6 \times 10^3$
^{97}Nb	72.1 m	657.9	98.5	$> 1 \times 10^3$
^{99}Mo	2.75 d	181.1	6.08	$> 5 \times 10^4$
^{99}Tc	6.01 h	140.5	90.7	$> 5 \times 10^4$
^{103}Ru	39.25 d	497.1	89.5	$> 1 \times 10^3$
^{105}Rh	35.36 h	318.9	19.2	$> 2 \times 10^4$
^{112}Ag	3.14 h	617.4	42.5	$> 1 \times 10^5$
^{115}In	4.49 h	336.2	45.8	$> 1 \times 10^5$
^{127}Sb	3.85 d	685.7	35.3	$> 3 \times 10^4$
^{132}Te	3.26 d	772.6	78.7	$> 5 \times 10^4$
^{133}I	20.8 d	529.9	87.0	$> 5 \times 10^4$
^{140}Ba	12.75 d	537.3	24.4	$> 1 \times 10^5$
^{140}La	40.28 h	1596.5	95.5	$> 1 \times 10^4$
^{143}Ce	33.0 h	293.3	42.8	$> 1 \times 10^5$
^{212}Pb	10.64 h	238.6	43.6	$> 5 \times 10^3$
^{228}Ac	6.13 h	911.1	29.0	$> 4 \times 10^4$
^{231}Th	25.52 h	84.2	6.60	$> 5 \times 10^6$

主要杂质的去污因子列入表 5。在用 PMBP-苯溶液萃取的过程中, 镧与大量的钍、各种稀土及碱土元素、 ^{232}Th 的衰变子体、铀、部分的钼及铟和碘等分离, 萃取后的洗涤对保证除尽铀十分有效。用 4 mol/L HCl-1 mol/L HF 溶液反萃能除掉残留的钼、铟和碘。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀能定量载带镧, 加入 FeCl_3 溶液的量以刚能生成可见的沉淀为宜 (20 μg), 量过多会严重影响下一步对镧的萃取。用 5% (V) TDA-二甲苯溶液从 12 mol/L HCl-0.05 mol/L HF 溶液中萃取镧和铈时, 有很少量的钍亦被萃取, 但当 HCl 溶液中不含 HF 时三者都将被萃取。用 4 mol/L HCl-1 mol/L HF 溶液从 TDA-二甲苯中反萃时, 镧进入水相, 铈留在有机相。

3 结 论

- (1) 该流程可以从 14 MeV 辐照硝酸钍中快速、有效地分离出镧。
- (2) 用 14 MeV 中子引起的钍反应产物作多重示踪剂进行检验。结果表明, 该流程对主要产物元素特别是钍、铈的去污是满意的。
- (3) 用 PMBP 和 TDA 萃取, 用 HCl-HF 溶液反萃, 不仅能有效地分离镧, 同时还可以获得较高的镧回收率。

参 考 文 献

1 Golden J, M addock A G. Protactinium - I Analytical Separations J Inorg Nucl Chem, 1956, 2: 46- 59
2 Goble A G, M addock A G. Protactinium -III Solvent Extraction From Halide Solutions J Inorg Nucl Chem, 1958, 7: 94- 112
3 Elson R E. The Chemistry of Protactinium. In: Seaborg G T, Katz J J eds. The Actinide Elements IV-14A: McGraw-Hill Book Company Inc. 1954 103- 129
4 Fletcher L M. Separation of Protactinium and Niobium by Liquid-liquid Extraction. Analytical Chem, 1955,

27: 70- 72

- 5 Casey A T, M addock A G. The Chem istry of Protactinium - V A Comparison of the Extraction of Protactinium, Niobium and Tantalum. J Inorg Nucl Chem, 1959, 10: 289—305
- 6 彭春霖. PMBP 萃取在分析化学中的应用. 分析化学, 1975, 3: 240—246
- 7 Мясоєдов БФ, Молочникова НП. Экстракция Протактиния в Виде Соединения с 1-Фенил3-метил4-бензоилпирозолом-5. Журнал Аналитической Химии 1969, 24: 702- 706
- 8 Kratz J V, Zimmernan H P, Scherer U W, et al. Chemical Properties of Element 105 in Aqueous Solution: Halide Complex Formation and Anion Exchange Into Triisooctyl Amine. Radiochim Acta, 1989, 48: 121-133
- 9 Paulus W, Zimmernan H P, Zauner S, et al. Extraction of Zr, Nb, Ta, Pa and Np Into Triisooctyl Amine From Pure HCl Solutions. GSI Scientific Report 1993, 1994, 94(1): 245
- 10 Пальшин ЕС, Давыдов АВ, Иванова ЛА. Отделение Протактиния (V) от Кремния и Других Элементов Экстракцией из Растворов Фтористоводородной Кислоты. Журнал Аналитической Химии 1970, 25: 924—929
- 11 Reus U, Westmeier W. Catalog of Gamma Rays From Radioactive Decay. Atomic Data and Nuclear Data Tables, 1983, 29(2): 193- 406

SEPARATION OF PROTACTINIUM FROM THORIUM IRRADIATED BY 14 MeV NEUTRONS

Fang Keming Yang Weifan Mou Wantong Yuan Shuanggui
Li Zongwei Shen Shuifa Zhang Xueqian

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

ABSTRACT

A rapid and efficient procedure for separation of trace protactinium from thorium irradiated by 14 MeV neutrons is described by using 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazolone-5 (PMBP) and triisooctyl amine (TDA) as extractants and hydrochloric-hydrofluoric acid solution as back-extractant. The separating conditions in some main steps of this procedure have been studied. The decontamination factors for principal impurity elements and the recovery efficiency for ^{233}Pa has been obtained. The procedure is verified by using the active products of thorium as multitracers.

Key words Protactinium Thorium PMBP TDA