

硝酸体系中铀的三烷基氧膦萃取

徐景明 何培炯 朱永麟

(清华大学核能技术研究所)

本文研究了TRPO-煤油对硝酸体系中的铀的萃取,确定了萃取络合物的组成;测定了表观平衡常数;并研究了各种因素对Ac的萃取的影响。在实验基础上推导出了计算Ac的分配比的经验公式。还研究了TRPO-煤油对常量La的萃取,并讨论了使用TRPO萃取实现La,Ac分离的可能性。

关键词 铀, 钍, 三烷基氧膦, 溶剂萃取, 硝酸体系。

引言

在我国南方的独居石矿中,含有铀、钍等放射性元素。因此,以独居石为原料得到的稀土产品(混合稀土或钍)的放射性水平往往超过国家规定的标准,使这些产品的应用受到了影响。解决这个问题的主要困难是稀土中的铀的去除。 ^{227}Ac 是铀-钍系的一个成员,半衰期为22年,它本身是软 β 放射体,但由它产生的一系列子体(如 ^{227}Th 、 ^{223}Ra 等)都是短半衰期的 α 放射体。由于铀同钍的化学行为极其相似,铀很难从稀土元素尤其是从钍中分离除去,因此, ^{227}Ac 及其子体是稀土产品中放射性的主要来源,这一点业已为本实验室的实验所证实^[1]。

萃取法是有希望实现铀与稀土元素分离的方法之一。从已发表的有关铀的萃取的文献^[2-13]来看,各类萃取剂对铀的萃取都有人作过研究,一些作者提出了铀同稀土元素分离的方法^[4,9,12,13],但由于使用的螯合萃取剂价格昂贵,或因在萃取时需加入大量盐析剂,使得这些方法大多只有实验室应用的意义。本工作研究了中性有机磷萃取剂三烷基氧膦(TRPO)对硝酸溶液中的铀的萃取,研究了萃取铀的机理和各种影响因素,并考察了使用TRPO实现钍、铀分离的可能性。

萃取剂TRPO为混合的三烷基氧膦,烷基基本上是直链的,其平均碳原子数为7.3^[14]。TRPO的萃取能力和三辛基氧膦(TOPO)相近,但在常温下TOPO是固体,而TRPO是液体,而且TRPO在煤油等常用稀释剂中的溶解度远大于TOPO,这就给使用带来极大的方便。TRPO在我国是工业产品,并在铀矿水冶中有使用该产品的经验。稀释剂选择了价格低廉的煤油。

1982年6月30日收到。

实 验

(1) 试剂 三烷基氧磷, 济南磷肥厂产品, 使用前未经进一步纯化。本实验中使用的 TRPO 的主要物性参数见表 1。

表 1 TRPO 的主要物性参数

平均分子量	密度, g/ml (25℃)	折光率 (20℃)	粘度, cP (25℃)	沸 程 (2—4 mm Hg), °C	凝固点, °C	水中溶解度, g/l
346	0.8750	1.4651	64.8	180—225	-21	<0.1

锦州 240 号加氢煤油, 使用前经过蒸馏。

$^{228}\text{Ac}(\text{MsTh II})$ 示踪剂: 用如下方法制备: 把存放十年以上的 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 用水溶解后, 用 50% TBP- CCl_4 进行萃取, 除去大部分钍。经过 TBP 萃取的水溶液转变为盐酸体系后用萃取色层法除去剩余的钍。色层柱的固定相为载带在聚三氟氯乙烯粉上的二-2-乙基己基磷酸。用盐酸淋洗色层柱即可得到 $^{228}\text{Ra}(\text{MsTh I})$ (半衰期 $T_{1/2}=5.75$ 年)。将淋洗液蒸干, 以 $\text{pH}=5$ 的 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲溶液溶解, 储存待用。

用 0.1 MPMBP-1 MTBP (二甲苯) 从 $\text{pH}=5$ 的 ^{228}Ra 的水溶液中萃取其子体 $^{228}\text{Ac}^{[3]}$, 有机相用 0.3 N HNO_3 反萃即可得到无载体的 ^{228}Ac , 经 γ 谱分析及半衰期测定证明: 除 ^{228}Ac 及其子体外, 无其它放射性核素存在。

使用的其他试剂均为分析纯。

(2) 实验方法 Ac 的萃取实验在 10 ml 离心试管中进行, 使用空气脉冲搅拌, 搅拌时间为五分钟。有机相和水相体积相同。所有的实验均用水浴恒温槽控制温度 ($25 \pm 0.5^\circ\text{C}$)。萃取后离心分相, 使用井型 $\text{NaI } \gamma$ 闪烁探头测定有机相和水相中的 γ 计数, 并以此计算分配比。

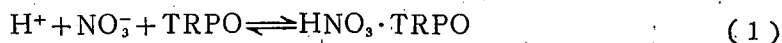
(3) 分析方法 水相酸度以酚酞为指示剂用标准 NaOH 溶液滴定测定。在酸度很低的情况下, 使用精密酸度计 (pHS 3 型, 上海第二分析仪器厂产品) 指示终点。有机相中的酸反萃入蒸馏水后再用上法测定。在有 $\text{La}(\text{III})$ 存在的情况下, 使用标准 NaOH 溶液和标准 EDTA 溶液进行酸度 (以甲基橙为指示剂) 和 $\text{La}(\text{III})$ 浓度 (以二甲酚橙为指示剂) 的联合滴定。

结 果 和 讨 论

1. TRPO 对 HNO_3 的萃取

在硝酸体系中, 水相 HNO_3 浓度是影响 Ac 的分配比的重要因素。

(1) TRPO 萃取 HNO_3 的反应 用 0.013—0.050 M 的 TRPO-煤油溶液进行萃取 HNO_3 的实验, 平衡水相 $\text{pH}=2$ 。为了保持水相的离子强度不变, 水相中加入 2 M NaNO_3 。实验结果见图 1, 直线 $\lg D - \lg [\text{TRPO}]$ 的斜率为 1.1, 说明在本实验的条件下 TRPO 萃取 HNO_3 是按下式进行的:



这和三辛基氧磷对硝酸的萃取反应相同^[15-19]。

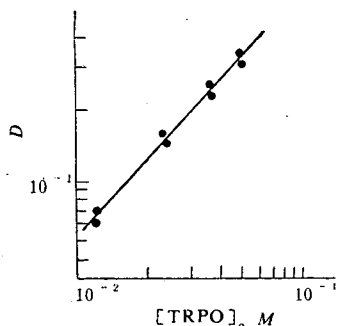


图1 HNO_3 的分配比同平衡有机相TRPO浓度的关系
平衡水相: $\text{pH}=2$, $[\text{NaNO}_3]_a=2M$ 。

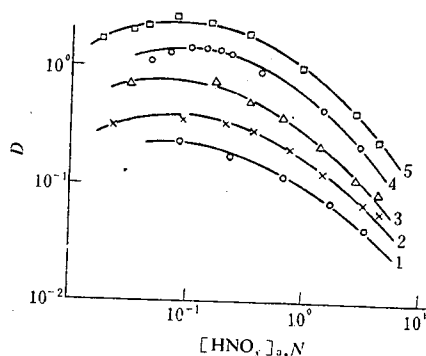


图2 HNO_3 的分配比和平衡水相 HNO_3 浓度的关系
1—5%; 2—10%; 3—15%;
4—30%; 5—55%。

在不加其他盐析剂的情况下, HNO_3 在不同浓度的 TRPO-煤油中的分配比同平衡水相 HNO_3 浓度的关系见图 2。由图 2 可知, 当 TRPO 的初始浓度 $[\text{TRPO}]_i$ 在 5%—55% (体积) 的范围内时, HNO_3 的分配比随平衡水相酸度变化的趋势大体相似, 即在平衡水相酸度大约为 $0.1N\text{HNO}_3$ 时, 分配比 D 为最大值, 然后随 HNO_3 浓度的增加而降低。

(2) TRPO-煤油萃取 HNO_3 的平衡常数 按(1)式有:

$$K_H = \frac{\{\text{HNO}_3 \cdot \text{TRPO}\}_o}{\{\text{H}^+\}_a \{\text{NO}_3^-\}_a \{\text{TRPO}\}_o} \quad (2)$$

式中, K_H 为萃取平衡常数, $\{\}$ 表示活度, 角标 a, o 分别表示水相和有机相。

如果在(2)式中用浓度代替活度, 则可得到:

$$\bar{K}_H = \frac{[\text{HNO}_3 \cdot \text{TRPO}]_o}{[\text{H}^+]_a [\text{NO}_3^-]_a [\text{TRPO}]_o} = \frac{D}{[\text{NO}_3^-]_a [\text{TRPO}]_o} \quad (3)$$

式中 $\bar{K}_H$ 为表观平衡常数, $[\]$ 表示浓度, D 为 HNO_3 的分配比。

如果对有机相组分用浓度代替活度, 则有:

$$\begin{aligned} K_H^* &= \frac{[\text{HNO}_3 \cdot \text{TRPO}]_o}{[\text{H}^+]_a [\text{NO}_3^-]_a [\text{TRPO}]_o \cdot \gamma_{\pm \text{HNO}_3}^2} \\ &= \frac{D}{[\text{NO}_3^-]_a [\text{TRPO}]_o \gamma_{\pm \text{HNO}_3}^2} \\ &= \frac{\bar{K}_H}{\gamma_{\pm \text{HNO}_3}^2} \end{aligned} \quad (4)$$

式中 K_H^* 为有效平衡常数, $\gamma_{\pm \text{HNO}_3}$ 为 HNO_3 的平均活度系数。

把 TRPO-煤油萃取 HNO_3 的实验结果代入(3)式计算得出在温度为 25°C 、 $[\text{TRPO}]_i = 0.013\text{--}0.050M$ 、平衡水相酸度为 $0.01N\text{HNO}_3$ 并含有 $2M\text{NaNO}_3$ 的情况下, 反应(1)的表观平衡常数 $\bar{K}_H = 3.32$ 。

利用(4)式可由 $\bar{K}_H$ 计算 K_H^* , 为此需要知道 $\gamma_{\pm \text{HNO}_3}$, 利用李以圭等人的方法^[20]可以得到 $\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3$ 二元电解质溶液中 $\gamma_{\pm \text{HNO}_3}$ 的计算公式:

$$\lg \gamma_{\pm \text{HNO}_3} = \lg \gamma_{\pm \text{HNO}_3(o)} + \frac{M_2}{2} [\lg \gamma_{\pm \text{NaNO}_3(o)} - \lg \gamma_{\pm \text{HNO}_3(o)}] \quad (5)$$

式中, $\gamma_{\pm \text{HNO}_3(o)}$ 和 $\gamma_{\pm \text{NaNO}_3(o)}$ 分别为单一硝酸与单一硝酸钠溶液(离子强度与所研究的 $\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3$ 二元溶液相同)的平均活度系数, 其数值可由文献 [21] 得到。 $M_2 = m_{\text{Na}^+} / (m_{\text{Na}^+} + m_{\text{H}^+})$, m_{Na^+} 和 m_{H^+} 分别为二元溶液中 Na^+ 和 H^+ 的重量克分子浓度。

由式(5)计算得到, 在 NaNO_3 浓度为 $2M$ 的 HNO_3 和 NaNO_3 的二元溶液中, $\gamma_{\pm \text{HNO}_3} = 0.617$, 从而得到在 25°C 时, $K_H^* = 8.72$ 。

考虑到溶剂(煤油)本身不萃 HNO_3 , 而且 TRPO 浓度只有 $0.013\text{--}0.050M$, 可以认为有机相组分接近理想情况, 故得到的 K_H^* 值与真正的平衡常数 K_H 是比较接近的。

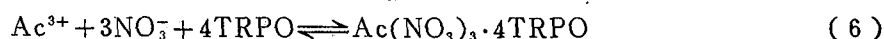
2. TRPO 对 Ac 的萃取

(1) 溶剂化数的确定 在 $0.013\text{--}0.126M$ 之间改变 TRPO -煤油溶液的浓度, 测定 Ac 的分配比同 TRPO 浓度的关系, 在水相中加入 $1M\text{NaNO}_3$ 以保持水相组分的活度系数恒定, 在不同的平衡水相酸度下得到了不同结果。

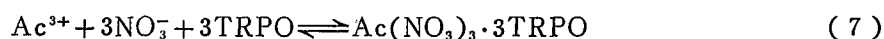
① 低酸下(平衡水相 $\text{pH} = 2$)的结果见图3。直线 $\lg D - \lg [\text{TRPO}]_o$ 的斜率为4, 可推断溶剂化数为4, 这一结果与3. K. Каралова 关于 TOPO 从硝酸中萃取 Ac 的结果^[3]是一致的。

② 在平衡水相酸度为 $0.2N$ 的情况下, 直线 $\lg D - \lg [\text{TRPO}]_o$ 的斜率为3(见图4), 可推断溶剂化数为3。当 $[\text{HNO}_3]_a = 0.1N$ 时, 也得到同样结果。

由以上结果可知, 在平衡水相酸度不同的情况下, 萃合物的组成可能是不同的: 当平衡水相酸度很低时, 生成 $\text{Ac}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{TRPO}$, 反应式为:



当平衡水相酸度大于 $0.1N$ HNO_3 时, 生成 $\text{Ac}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TRPO}$, 反应式为:



(2) TRPO 萃取 Ac 的表观平衡常数 根据(7)式可写出:

$$\bar{K} = \frac{[\text{Ac}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TRPO}]_o}{[\text{Ac}^{3+}]_a [\text{NO}_3^-]_a^3 [\text{TRPO}]_o^3} = \frac{D}{[\text{NO}_3^-]_a^3 [\text{TRPO}]_o^3} \quad (8)$$

在测定 $\bar{K}$ 的实验中, 平衡水相酸度为 $0.2N$ HNO_3 , 并含有 $1M\text{NaNO}_3$, 水相离子强度一定。 TRPO 浓度为 $0.013\text{--}0.050M$, 可认为有机相接近理想情况。平衡有机相中的自由 TRPO 浓度可用下法计算:

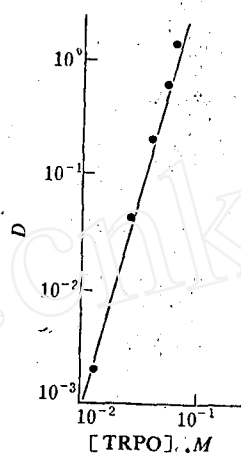


图3 低酸下 Ac 的分配比同 TRPO 浓度的关系
平衡水相: $\text{pH} = 2$, $[\text{NaNO}_3]_a = 1M$ 。

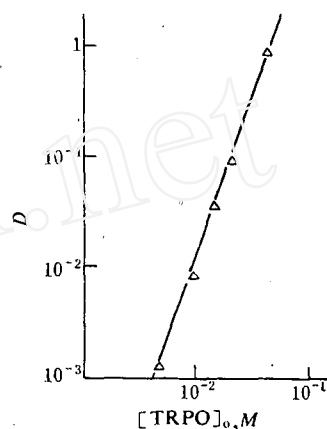


图4 较高酸度下 Ac 的分配比同 TRPO 浓度的关系
平衡水相: $[\text{HNO}_3]_a = 0.2N$, $[\text{NaNO}_3]_a = 1M$ 。

因实验所用 Ac 为示踪量, 故自由 TRPO 浓度由水相中的 HNO_3 的萃取所决定, 则有:

$$[\text{TRPO}]_0 = [\text{TRPO}]_i - [\text{HNO}_3 \cdot \text{TRPO}]_0 \quad (9)$$

为方便计, 把(2)式中的活度用浓度代替, 并把(9)代入(2)可得:

$$[\text{TRPO}]_0 = \frac{[\text{TRPO}]_i}{1 + K_H [\text{H}^+]_a [\text{NO}_3^-]_a} \quad (10)$$

这样, 利用(10)式就可以由 TRPO 的初始浓度计算自由 TRPO 浓度。式中的 K_H 可利用本实验中测得的 K_H^* 值代替。

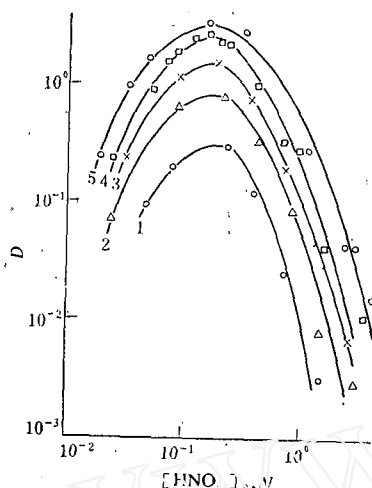


图5 Ac 的分配比同平衡水相酸度的关系
1—5%; 2—10%; 3—15%;
4—30%; 5—55%。

由 25°C 下测得的 D 值计算得到 $\lg \bar{K} = 4.1$ 。这个值与文献 [22] 给出的 TOPO-甲苯在相似条件下 (室温, $[\text{HNO}_3]_a = 0.2\text{N}$, $[\text{LiNO}_3]_a < 1.2\text{N}$) 萃取 $\text{Ce}(\text{III})$ 的平衡常数 ($\lg \bar{K} = 3.7$) 比较接近。

(3) TRPO 对 Ac 的萃取与平衡水相硝酸浓度的关系 Ac 的分配比同平衡水相酸度的关系见图 5, 由图 5 可以看出以下两点: 第一, Ac 的分配比 D 在低酸下随平衡水相酸度的增加而增加, 当平衡水相酸度为 $0.15\text{--}0.25\text{N}$ 时, 分配比 D 达到最大值, 酸度进一步增加, D 急剧下降。

用文献 [23] 中介绍的方法可以推出, 当平衡水相酸度 $[\text{H}^+]_a = 1/\sqrt{K_H} = 0.34\text{N}$ 时, D 应出现极大值 (式中 K_H 为 TRPO 萃取 HNO_3 的平衡常数) 而与 TRPO 浓度无关, 这与实验事实大体相符。

第二, 在平衡水相酸度相同的条件下, D 随 TRPO 初始浓度的增加而增加。

(4) 盐析剂对 Ac 的分配比的影响 在只有 HNO_3 而无其他盐析剂存在的情况下, TRPO 对 Ac 的萃取能力较差, 为了实现 Ac 的定量萃取, 有时需要加入盐析剂。 NaNO_3 对 30% TRPO-煤油萃取 Ac 的分配比的影响见图 6。由图 6 可知, 加入盐析剂后, Ac 的分配比大大增加, 同时, 分配比随平衡水相酸度的增加而下降, 不再出现最大值, 这是由于盐析剂的加入使水相中的 NO_3^- 浓度大为增加, 因而低酸下 HNO_3 不再起促进萃取的作用的缘故。

3. 在 $\text{La}(\text{III})$ 存在下, TRPO 对 Ac 的萃取

在常量 La 存在下, 30% TRPO-煤油对示踪量 Ac 的萃取结果见图 7 和图 8。

由图 7 可知, La 比 Ac 更容易被 TRPO 萃取。由图 8 可知: ①随着水相中 La 的初始浓度 ($[\text{La}^{3+}]_i$) 的增加, Ac 的分配比下降。②低酸下 $[\text{La}^{3+}]_i$ 的变化对 Ac 的分配比的影响很大, 但随着酸度的增加, 影响逐渐减少, 在高酸时不同

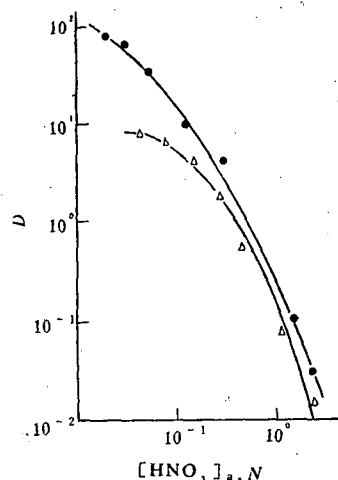


图6 盐析剂 (NaNO_3) 起始浓度对 TRPO 萃取 Ac 的影响
 Δ — 0.1M NaNO_3 ;
 $\bullet$ — 0.5M NaNO_3 ;
 $[\text{TRPO}]_i = 30\%$ (体积)。

$[La^{3+}]_i$ 的情况下Ac的分配比都很接近。③在较高酸度下($[HNO_3]_a > 0.6N$), Ac的分配比与水相 HNO_3 浓度关系的曲线接近于负斜率的直线。

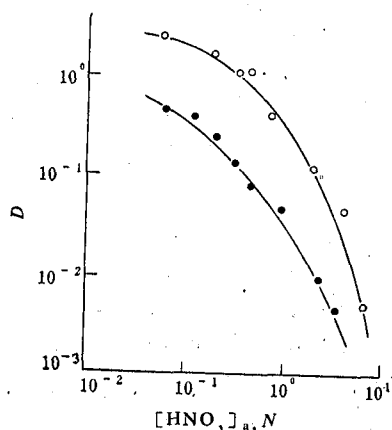


图7 TRPO对La和Ac的萃取
○—La (初始浓度0.2M)的分配曲线;
●—Ac (示踪量)的分配曲线
[TRPO]_i=30%。

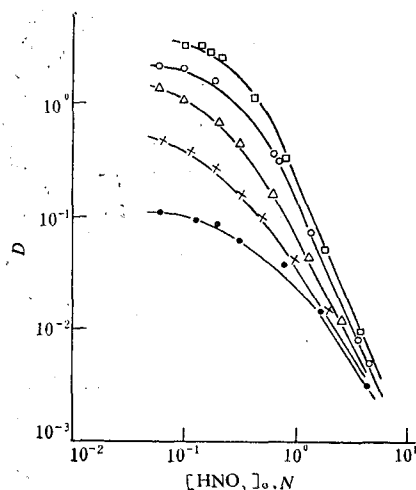


图8 La存在下30% TRPO-煤油
对Ac的萃取
[La³⁺]_i: □—0; ○—0.05M;
△—0.10M; ×—0.20M;
●—0.40M。

如果作出在较低酸度下 ($[HNO_3]_a < 0.6N$) 不同的 $[La^{3+}]_i$ 条件下的 $\ln D-[HNO_3]_a$ 曲线, 也得到一组直线, 见图 9。由图 9 可以看到: 随着 $[La^{3+}]_i$ 的变化, 直线 $\ln D-[HNO_3]_a$ 的斜率也在变化, 如按 La^{3+} 的初始浓度把直线分为两组:

① $0.05M \leq [La^{3+}]_i < 0.25M$, ② $0.25M \leq [La^{3+}]_i \leq 0.40M$ 。则每一组内的直线 $\ln D-[HNO_3]_a$ 的斜率是相近的。

根据以上的讨论, 对实验数据使用线性回归法^[24]进行了数学处理, 得到了三个计算 Ac 的分配比的公式, 对这些公式还作了数学检验^[24], 公式及数学检验的结果列于表 2。

在表 2 所列三个公式中, C_{La} 和 C_H 分别代表平衡水相中的 La^{3+} 的浓度和酸度。全相关系数 R 和剩余标准误差 S 为用于检验公式的数学量, 其意义见文献[24]。平均相对误差是以公式得到的分配比的计算值与实验值相比较而得到的, 其计算方法如下:

$$\begin{aligned} \text{若} \quad \Delta D &= \hat{D}_{cal} - D_{exp} \\ \text{则} \quad \delta &= |\Delta D| / D_{exp} (\%) \\ \bar{\delta} &= \sum_n \delta / n (\%) \end{aligned}$$

其中, $\hat{D}_{cal}$ 为分配比的计算值, D_{exp} 为分配比的实验值, n 为实验值的个数。

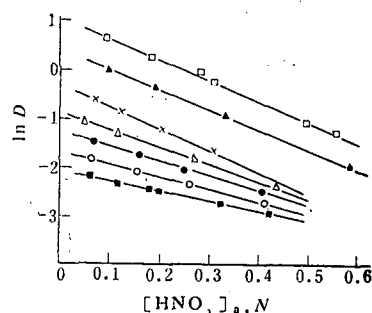


图9 不同浓度的La存在下
TRPO对Ac的萃取
Ac: 示踪量; [TRPO]_i=30%;
[La³⁺]_i: □—0.05M;
▲—0.10M; ×—0.20M;
△—0.22M; ●—0.25M;
○—0.30M; ■—0.40M。

表2 La存在下Ac的分配比的计算公式及其数学检验结果

公 式 适 用 范 围			公 式 形 式	全相关系数 R	剩余标准离差 S	平均相对误差 $\bar{\delta}, \%$
平衡水相酸度 [HNO ₃] _a , N	La ³⁺ 的浓度, M					
	初 始	平 衡				
0.06—0.60	0.05—0.25	0.01—0.10	$D=2.422e^{-3.089C_H-19.152C_{La}}$ (11)	0.980	0.199	12.5
	0.25—0.40	0.10—0.25	$D=0.387e^{-1.891C_H-4.920C_{La}}$ (12)	0.971	0.102	8.10
0.60—6.0	0.05—0.40	0.01—0.25	$D=0.023C_H^{-1.571}C_{La}^{-0.298}$ (13)	0.985	0.098	11.3

4. 关于使用TRPO实现La、Ac分离的可能性

为了探讨在硝酸体系中使用 TRPO 实现 La、Ac 分离的可能性,研究了 TRPO 对常量 La 的萃取。图 10 是在平衡水相酸度一定(0.1N HNO₃)的条件下, 30% TRPO-煤油萃取 La

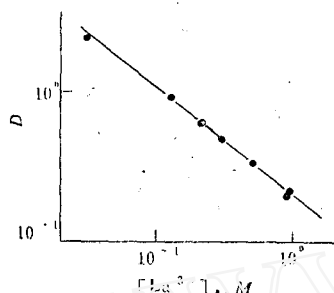


图10 TRPO萃取La的分配比同平衡水相中La的浓度的关系

平衡水相酸度: $[\text{HNO}_3]_a=0.1N$;
[TRPO]_i=30%。

的分配比同平衡水相中的 La³⁺ 的浓度的关系曲线。由图可知, $\lg D - \lg [\text{La}^{3+}]_a$ 是一条负斜率的直线, 由实验数据得到的 La 的分配比的计算公式如下:

$$D=0.202C_{La}^{-0.800} \quad (14)$$

公式的适用范围是: 25℃, 平衡水相酸度为 0.1N HNO₃, 平衡水相中 La 的浓度为 0.01—1.00M。公式(14)的数学检验结果如下: $R=0.999, S=0.020, \bar{\delta}=4.1\%$ 。

利用公式(11)、(12)和(14)就可以计算 La、Ac 的分离比。计算结果列于表3。从表3知: 如果实验温度为25℃, 使用 30% TRPO-煤油萃取, 平衡水相酸度保持 0.1N HNO₃, 则在平衡水相中的 La³⁺ 的浓度由 0.25M 下降到 0.01M 的过程中, 分离比 $\beta_{La/Ac}$ 都大于 3。

表3 La和Ac的分离比

平衡水相酸度 $[\text{HNO}_3]_a, N$	[TRPO] _i , % (体积)	平衡水相中 La ³⁺ 的浓度 $[\text{La}^{3+}]_a$, M	D_{La}	D_{Ac}	$\beta_{La/Ac}$
0.1	30	0.25	0.612	0.094	6.5
		0.20	0.732	0.120	6.1
		0.15	0.921	0.153	6.0
		0.10	1.275	0.264	4.8
		0.05	2.219	0.688	3.2
		0.02	4.619	1.222	3.8
		0.01	8.042	1.481	5.4

结 论

1. 研究了TRPO对 HNO_3 的萃取,确定了萃合物的组成为 $\text{HNO}_3 \cdot \text{TRPO}$,测定了TRPO-煤油萃取 HNO_3 的有效平衡常数,在 25°C 下, $K_H^* = 8.72$ 。
2. 研究了TRPO对Ac的萃取,在低酸下萃合物的组成是 $\text{Ac}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{TRPO}$,在酸度大于 $0.1\text{N}\text{HNO}_3$ 时是 $\text{Ac}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TRPO}$ 。
3. 测定了 25°C 下TRPO-煤油萃取Ac的表观平衡常数,在平衡水相酸度为 $0.2\text{N}\text{HNO}_3$ 并含有 1MNaNO_3 的条件下,使用 $0.013\text{—}0.050\text{M}$ TRPO-煤油萃取Ac的表观平衡常数 $\lg \bar{K} = 4.1$ 。
4. 研究了各种条件对Ac的分配比的影响,并在实验的基础上推导出了Ac的分配比的计算公式。
5. 研究了TRPO对常量La的萃取,得到了在平衡水相酸度一定的条件下 ($0.1\text{N}\text{HNO}_3$),使用30% TRPO-煤油萃取La的分配比的计算公式。
6. 讨论了使用TRPO实现La、Ac分离的可能性,在所研究的条件下 (25°C 、30% TRPO-煤油、 $[\text{HNO}_3]_a = 0.1\text{N}$ 、 $[\text{La}^{3+}]_a = 0.01\text{—}0.25\text{M}$) 得到分离比 $\beta_{\text{La}/\text{Ac}} > 3$ 。

本实验中使用的 ^{228}Ac 示踪剂的制备方法是由宋崇立等同志确定的,制备工作也是由他们完成的,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 朱永耀等,氧化镧中放射性核素的去除 (I) 氧化镧中放射性的来源,清华大学核能所 1981 年年报,第 28 页。
- [2] F. Hagman, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 768 (1950).
- [3] W. Bacher and C. Keller, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35** (8), 2945 (1973).
- [4] T. Sekine, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **42** (2), 432 (1969).
- [5] З. К. Каралова и др., *ЖАХ*, **29** (2), 259 (1974).
- [6] D. F. Peppard, *J. Am. Chem. Soc.*, **74** (23), 6081 (1952).
- [7] З. К. Каралова и др., *ЖАХ*, **30** (12), 2333 (1975).
- [8] З. А. Каралова и др., *Радиохимия*, **19** (1), 38 (1977).
- [9] З. К. Каралова и др., *Радиохимия*, **19** (1), 42 (1977).
- [10] D. F. Peppard, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **7** (4), 279 (1958).
- [11] З. К. Каралова и др., *Радиохимия*, **20** (1), 42 (1978).
- [12] З. К. Каралова и др., *Радиохимия*, **21** (1), 11 (1979).
- [13] З. К. Каралова и др., *Радиохимия*, **20** (6), 845 (1978).
- [14] 梁俊福等,核化学与放射化学, **4** (3), 129 (1982).
- [15] R. A. Zingaro et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 315 (1960).
- [16] B. Martin et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **21**, 96 (1961).
- [17] J. C. Conocchiale, UCRL-10971 (1963).
- [18] M. Nitsui et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37** (4), 1054 (1975).
- [19] Taichi Sato et al., *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **26**, 697 (1976).
- [20] 李以圭等,清华大学学报, **20** (3), 7 (1980).
- [21] R. A. Robinson et al., *Electrolyte Solutions*, London, Butterworths Scientific Publications, 1955.
- [22] Y. 马库斯等著,青石译,液-液分配反应的平衡常数,原子能出版社 149, 1978.
- [23] 石森富太郎等,日本原子力学会志, **4** (12), 837 (1962).
- [24] 中国科学院数学所,常用数理统计方法,科学出版社 1979.

SOLVENT EXTRACTION OF ACTINIUM IN NITRIC ACID SYSTEM BY TRI-ALKYL PHOSPHINE OXIDE

XU JINGMING HE PEIJIONG ZHU YONGJUN

(Institute of Nuclear Energy Technology, Qinghua University)

ABSTRACT

Solvent extraction of Ac from nitric acid solution by tri-alkyl phosphine oxide (TRPO)-kerosene is investigated. The extraction reaction of Ac by TRPO in HNO_3 system is studied and the apparent extraction equilibrium constant of Ac is determined. The influence of some parameters on the extraction of Ac is studied. These parameters are: concentration of extractant, acidity of equilibrium aqueous phase, concentration of salting-out agent and concentration of La (III). On the basis of experimental data a number of empirical equations are derived, which can be used for the calculation of the distribution ratio of Ac between two phases. The extraction of macro quantity lanthanum by TRPO is also studied. The possibility of separating La and Ac by TRPO extraction is discussed.

Key words Actinium, Lanthanum, Tri-alkyl phosphine oxide, Solvent extraction, Nitric acid system.