

简报

## 液-液萃取法从钨中分离钽\*

李宗伟 赵之正 杨维凡 牟万统 杨永峰 蔡喜臣

(中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

用放射化学方法和  $\gamma$  谱测量技术检验了在  $\text{HNO}_3\text{-HF}$  体系中用甲基异丁基酮萃取钽的快速化学分离流程。实验结果表明, 该流程在  $\text{HNO}_3\text{-HF}$  体系中能快速、有效地从 14 MeV 中子轰击天然钨靶样中分离钽, 对 W 的去污系数在  $10^4$  以上。将上述化学流程用于中能  $^{18}\text{O}$  离子轰击过的钨靶时, 从  $\gamma$  谱图发现, 除少数元素未被分离外, 核反应产生的大部分元素已被分离。

关键词 重离子核反应 萃取 快速化学分离  $\gamma$  射线谱 去污系数

在重离子反应中多核子转移反应是合成新核素的有效途径之一。为了利用奇异的反应道来获得新丰中子核素  $^{187}\text{Ta}$ , 我们检验了从钨靶中分离钽的快速化学分离流程。由于反应直接产生的  $^{187}\text{W}$  的截面很大 ( $> 15 \times 10^{-31} \text{ cm}^2$ ), 而产生的  $^{187}\text{Ta}$  的截面仅为  $(10\text{—}100) \times 10^{-34} \text{ m}^2$  (几十微巴); 母体核  $^{187}\text{Ta}$  的寿命很短(微观理论预言为 5—22 min), 它将通过  $\beta$  衰变生成子体  $^{187}\text{W}$ 。因此, 要求对  $^{187}\text{W}$  的去污系数尽可能高。

钽的分离纯化方法很多, 有沉淀法<sup>[1]</sup>, 吸附法<sup>[2]</sup>, 离子交换法<sup>[2]</sup>和萃取法<sup>[2]</sup>等。其中, 用液-液萃取法<sup>[2]</sup>从 HF 介质中萃取钽是一种很好的分离方法。文献[2, 3]用二异丙基酮(DIPK)和二异丁基酮(DIBK)在  $\text{HF-HCl}$ ,  $\text{HF-H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF-HNO}_3$  等体系中对钽的萃取进行了详细的研究, 发现它们对钽有很好的分离效果, 但分离时间较长。文献[4]用甲基异丁基酮(MIBK)作萃取剂, 在  $\text{HF-H}_2\text{SO}_4\text{-NH}_4\text{F}$  介质中进行钽的分离。本文检验用 MIBK 萃取分离经 14 MeV 中子轰击钨靶样后溶解在  $\text{HNO}_3\text{-HF}$  中 Ta 的流程。

## 1 实验部分

### 1.1 辐照和化学分离

示踪样品是在中国科学院近代物理研究所的中子发生器上用 14 MeV 中子(中子注量率

\* 中国科学院八五重大课题资助项目

收稿日期: 1995-10-04 收到修改稿日期: 1996-12-11

为 $10^{10}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ )轰击天然钨粉末靶( $^{186}\text{W}$ 丰度为26.8%)制备的。持续照射5—6 h,照射结束后,将靶子传送到化学分离实验室,混合均匀后,每次称取2 g钨样于一聚乙稀烧杯中,加4 mL HF,滴加2.3 mL浓 $\text{HNO}_3$ ,待溶解完全后,用蒸馏水稀释至20 mL,并将该溶液转入50 mL离心试管中,离心1 min,将上清液转入分液漏斗中,用等体积的M BK萃取0.5 min;弃去水相,用20 mL  $\text{HF-HNO}_3$ 溶液(含4 mL浓HF和2.3 mL浓 $\text{HNO}_3$ )洗涤有机相2次,每次0.5 min。将

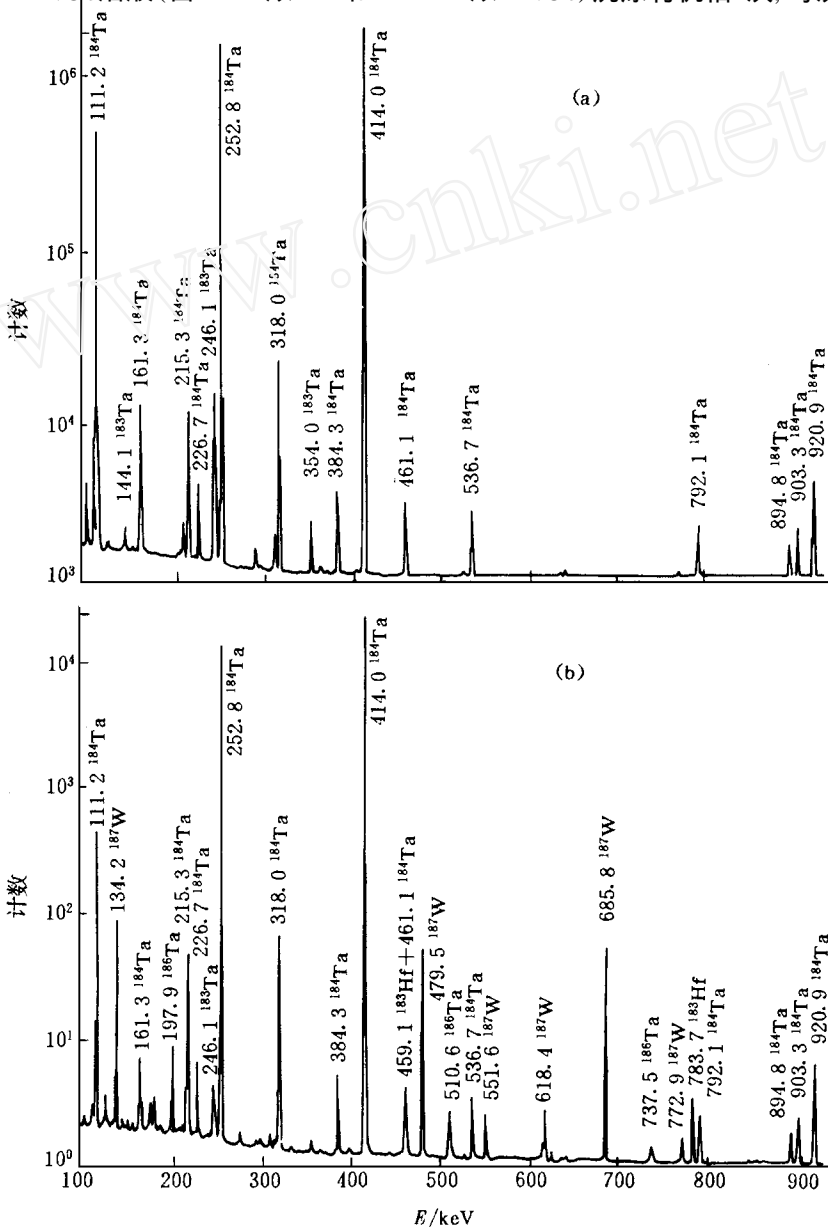


图1 14 MeV 中子轰击天然钨靶的  $\gamma$ 谱图

- (a) ——分离后的有机相,测量时间50 h,
- (b) ——分离前的水相,测量时间10 min,照射时间5 h

有机相转入测量管中进行测量。整个操作过程为4—5 min。

## 1.2 $\gamma$ 射线谱的测量

将未经化学分离的钨样品和化学分离后的 Ta 样品源分别置于一低本底铅室中, 用在 1332 keV 处有 1.85 keV 分辨率的高纯 Ge 探测器测量  $\gamma$  谱, 源与探测器之间的距离为 5 cm, 用  $^{152}\text{Eu}$  标准源进行能量刻度, 用多道缓冲器 (MCA 919)-微机获取测量的  $\gamma$  谱, 每一样品测量 10 min, 得到其时间序列谱, 并将测量的  $\gamma$  谱记录在磁盘上。实验中使用的样品源均是溶液, 在相同几何条件(即用相同的试管、相同体积的溶液以及源至探测器间的距离相同)下作相对测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 去污系数

选择由  $^{186}\text{W}$  (n,  $\gamma$ ) 反应产生的  $^{187}\text{W}$  作为测定去污系数的示踪剂, 其半衰期为 23.9 h<sup>[5]</sup>, 为了得到足够小的统计误差, 对化学分离后的样品源测量 50 h, 测得的  $\gamma$  谱示于图 1, 从图 1(a) 可知,  $\gamma$  谱中只观测到 Ta 的长寿命核素 ( $^{183}\text{Ta}$ ,  $^{184}\text{Ta}$ ), 而  $^{187}\text{W}$  的  $\gamma$  峰在该图中已看不到; 但在未经萃取分离的 W 样品谱中,  $^{187}\text{W}$  的峰很强, 如图 1(b) 所示。为了计算去污系数, 以 479.5 和 685.8 keV  $\gamma$  峰处的本底标准偏差的 3 倍作为可能存在剩余的  $^{187}\text{W}$  峰的最大活度计算去污系数, 用如下关系式计算去污系数:

$$\eta = \frac{N_A \times t_B}{3 \times N_B \times t_A}$$

式中,  $N_A$  为未分离样品  $\gamma$  峰下计数,  $N_B$  为分离后相应  $\gamma$  峰下本底计数,  $t_A$  为未分离样品的测量时间, s;  $t_B$  为分离后样品的测量时间, s;  $\eta$  为去污系数。利用上述公式计算, 得到  $^{187}\text{W}$  的去污系数大于  $10^4$ 。

### 2.2 化学产额

用  $^{184}\text{Ta}$  作示踪剂来确定 Ta 的化学产额,  $^{184}\text{Ta}$  的半衰期为 8.55 h<sup>[7]</sup>, 在测量时间内 (< 20 min), 可忽略  $^{184}\text{Ta}$  的衰变修正; 用  $^{184}\text{Ta}$  的三条最强  $\gamma$  射线 (414.0, 252.8 和 920.9 keV) 作内标确定 Ta 的化学产额。称取 2 g 照射过的钨样品, 溶解后进行直接测量, 得到  $\gamma$  谱图; 然后对测量过的溶液进行化学分离, 并对其 Ta 样品源在相同几何条件下进行测量, 每次测量时间均相同, 这样, 同一能量的直接谱的峰下面积与化学分离后对应的峰下面积之比即是化学产额。实验改变溶解液体积  $V_{\text{HF}}$ ,  $V_{\text{HNO}_3}$  对 Ta 的化学产额的影响并示于图 2。从图 2 中可知, 当  $V_{\text{HF}} < 8 \text{ mL}$  或  $V_{\text{HNO}_3} < 5 \text{ mL}$  时, 化学产额大于 90%。随着 HF 和  $\text{HNO}_3$  体积增大, 由于它们的配位作用, 使 Ta 与  $\text{F}^-$  配位, 影响 MBK 对 Ta 的萃取, 所以使 Ta 的化学产额(溶解和萃取)明显降低; 但在同样的溶解条件下, 随着稀释体积的增大, 其化学产额保持不变。另外, 实验发现, 萃取时间大于 10 s 时, 99% 的钽进入有机相。

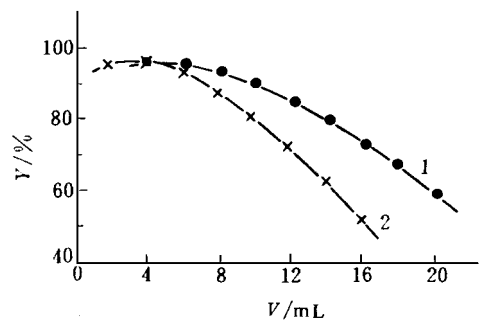


图2 钽的化学产额与溶解液体积之间的关系  
1—HF, 2— $\text{HNO}_3$

### 2.3 萃取前后样品的 $\gamma$ 谱图的比较

由于中子核反应自身的特点,即核反应只能产生低于靶核的元素(W, Ta, Hf),从测量的  $\gamma$  谱图(图1(b))中可知,通过(n,  $\gamma$ )反应直接产生 $^{187}\text{W}$ , (n,  $\alpha$ )反应产生 $^{183}\text{Hf}$ ,而(n, pxn)反应产生 $^{183}, ^{184}, ^{185}, ^{186}\text{Ta}$ 等同位素。从经过化学分离后的  $\gamma$  谱图中(图1(a))可以看出,W 和 Hf 的同位素全部除去,测量本底大为降低。

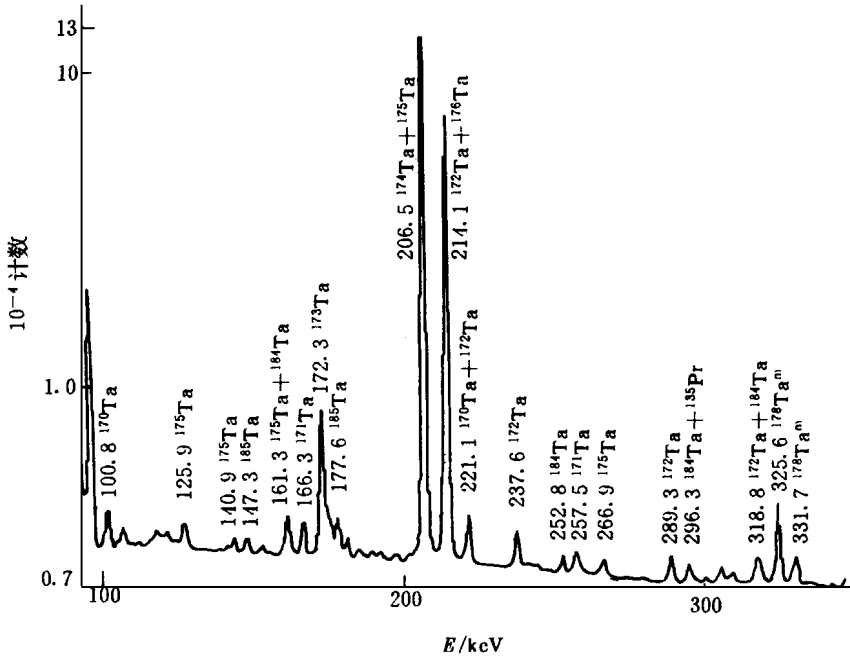


图3 中能重离子 $^{18}\text{O}$  轰击天然钨靶的  $\gamma$  谱图  
分离后的有机相, 测量时间30 min

为了检验化学流程的可靠性,在兰州重离子加速器上用中能 $^{18}\text{O}$  离子轰击2 g 天然钨靶0.5 h,利用上述分离流程对钽进行分离,得到的  $\gamma$  谱图示于图3。在VAX-8350计算机上用SAM PO程序对测量的  $\gamma$  谱进行处理,以获得峰下面积,通过TAU(识别核素)程序对测量的  $\gamma$  谱作半衰期拟合,得到分离后的  $\gamma$  谱大部分是钽的各同位素的  $\gamma$  峰。由于分离过程为一步操作,因此,在测得的  $\gamma$  谱图中还存在一些稀土同位素的  $\gamma$  峰和一些其它杂质。但是,完全不存在钨同位素的  $\gamma$  峰。这说明上述流程用于钽的分离是可行的。

通过重离子  $\gamma$  能谱的数据分析,发现 Ta 的化学产额为70%左右。稍低于中子反应中 Ta 的化学产额。由于使用的是带电重离子核反应,反应过程中可能存在价态的影响。虽然我们使用的是  $\text{HNO}_3\text{-HF}$  混合体系,但所用的量可能不足以将钽全部氧化为+5价,而且元素钽容易与氟离子形成  $\text{TaF}_6^-$ ,  $\text{TaF}_7^{2-}$  和  $\text{TaF}_8^{3-}$  三种配合物<sup>[6]</sup>。从而导致中子反应和重离子反应中化学产额的不同。

### 3 结 论

采用  $\text{HNO}_3\text{-HF}$  混合体系溶解经14 MeV 中子和中能 $^{18}\text{O}$  重离子轰击后的天然钨靶,并用

甲基异丁基酮萃取流程能在4—5 min 内完成。其化学产额大于70% ,对W 的去污系数在 $10^4$ 以上。说明该流程能用于 Ta 的短寿命(m in 级)同位素的分离和测量,并且也适用于 Ta 新同位素的发现和分离。

衷心感谢本所中子发生器和重离子加速器运行人员的大力支持和合作。

### 参 考 文 献

- 1 Pathak BP, Murty KSN, Mukherjee SK. Decay of  $^{186}\text{Ta}$  to Levels in  $^{186}\text{W}$ . Phys Rev C, 1970, 1(5): 1477
- 2 Demildt A, Hoste J. Procedure for the Isolation of Tantalum Isotope Produced by Deuteron Bombardment of Tungsten Bull Soc Chim Belges, 1961, 70: 145
- 3 Peter C Stevenson, Harry G Hicks Separation of Tantalum and Niobium by Solvent Extraction Anal Chem, 1953, 25(10): 1517
- 4 Milner GW C, Barnett GA, Smales AA. The Determination of Niobium or Tantalum in Uranium and Zirconium-base Alloys The Analyst, 1955, 80: 380
- 5 Reus U.  $\gamma$ Ray Catalog At Data Nucl Data Tables, 1983, 29(2): 1
- 6 Howell JAS, Moss KC. Nuclear Magnetic Resonance Studies on Fluorine-containing Compounds Part V. Reactions of Tantalum Pentafluoride With Organic Donor Molecules J Chem Soc (A) 1971, 15: 2483

## SEPARATION OF TANTALUM FROM TUNGSTEN BY LIQUID-LIQUID EXTRACTION

Li Zongwei    Zhao Zhizheng    Yang Weifan  
Mou Wantong    Yang Yongfeng    Cai Xicheng

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

### ABSTRACT

A rapid radiochemical separation procedure is performed using radiochemical separation method and  $\gamma$ -spectrum measurement technique. In the procedure, tantalum produced by 14 MeV neutrons bombardment of natural tungsten is extracted by isobutylmethyl ketone from the HF-HNO<sub>3</sub> solution. The experimental result shows that this separation procedure is rapid and efficient for separating tantalum from the mixed solution of HF-HNO<sub>3</sub> by isobutylmethyl ketone and the decontamination factors are more than  $10^4$ . At the same time, the procedure is also used to separate tantalum from tungsten targets bombarded with intermediate energy ( $^{18}\text{O}$ ). The measured  $\gamma$ -spectrum shows that tantalum has been separated from most elements produced in the nuclear reactions except for less elements.

**Key words**    Heavy ion nuclear reaction    Liquid-liquid extraction    Rapid chemical separation     $\gamma$ -spectrum    Decontamination factor