

文章编号:0253-9950(2010)04-0199-07

# 胺类萃取剂高效分离 Hf(IV) 与 W(VI) 的方法研究

凡金龙<sup>1,2</sup>, 张生栋<sup>1</sup>, 卢嘉春<sup>2</sup>, 刘杰<sup>2</sup>,  
张自禄<sup>2</sup>, 丁有钱<sup>1</sup>, 常永福<sup>2</sup>

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413; 2. 西北核技术研究所, 陕西 西安 710024

**摘要:** 针对某些环境样品中<sup>182</sup>Hf 的加速器质谱(AMS)分析, 以 N<sub>1923</sub> 和 TOA 为萃取剂, 研究了不同无机酸、酸浓度、络合剂浓度、萃取剂浓度、稀释剂类型等因素对 Hf(IV) 与 W(VI) 萃取行为的影响, 建立了胺类萃取体系分离 Hf(IV) 与 W(VI) 的方法。该法对 Hf(IV) 的回收率大于 90%, 对毫克量级 W(VI) 的去污因子为  $4.4 \times 10^7$ 。

**关键词:** N<sub>1923</sub>; TOA; 溶剂萃取; Hf(IV); W(VI); 分离

**中图分类号:** O615.11 **文献标志码:** A

## Separation of Hafnium(IV) From Tungsten(VI) by Solvent Extraction Using Amines as Extractants

FAN Jin-long<sup>1,2</sup>, ZHANG Sheng-dong<sup>1</sup>, LU Jia-chun<sup>2</sup>, LIU Jie<sup>2</sup>, ZHANG Zi-lu<sup>2</sup>,  
DING You-qian<sup>1</sup>, CHANG Yong-fu<sup>2</sup>

1. Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China;

2. Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China

**Abstract:** In order to measure <sup>182</sup>Hf in some environmental samples by accelerator mass spectrometry (AMS), a method for separation of hafnium(IV) from tungsten(VI) has been developed by solvent extraction using N<sub>1923</sub> and TOA as extractants. The effects of different mineral acids, acid concentration, complexing agent concentration, extractant concentration and diluent on the extraction behavior of both elements were investigated. The recovery of hafnium(IV) is better than 90% and the decontamination factor for milligram amounts of tungsten(VI) is  $4.4 \times 10^7$  using the present separation procedure.

**Key words:** N<sub>1923</sub>; TOA; solvent extraction; Hf(IV); W(VI); separation

对某些环境样品中长寿量、超痕量的放射性核素<sup>182</sup>Hf( $t_{1/2} = 8.90 \times 10^6$  a)<sup>[1]</sup>进行分析, 可用于指示核反应的过程信息。由于<sup>182</sup>Hf 半衰期长且含量极低, 因此, 用通用的质谱技术或者放射性测

量方法无法进行分析测量。加速器质谱(AMS)的丰度灵敏度高, 是分析<sup>182</sup>Hf 的合适方法之一<sup>[2-3]</sup>。解决样品中大量天然同质异位素<sup>182</sup>W 的干扰问题是实现 AMS 准确测定<sup>182</sup>Hf 的关键。

化学分离是 AMS 分析测定<sup>182</sup>Hf 中去除<sup>182</sup>W 干扰的有效手段之一。尽管有关 Hf(IV) 与 W(VI) 的化学分离已有很多报道<sup>[4-9]</sup>, 但多数没有给出 W(VI) 的去污因子。为开展<sup>182</sup>Hf 的 AMS 测量及分析工作, 近来报道了溶剂萃取、离子交换或多种分离组合的方法来分离 Hf(IV) 与 W(VI), 其中有些 Hf(IV) 回收率高(>95%), 但对 W(VI) 的去污因子不高( $10^3 \sim 10^4$ )<sup>[3,10]</sup>; 有些对 W(VI) 的去污因子较高(约  $10^6$ ), 但分离步骤烦琐, 导致 Hf(IV) 回收率偏低(70%)<sup>[11]</sup>。基于样品中<sup>182</sup>Hf 含量极低, 所设计的流程既要保证 Hf(IV) 的高回收率又要实现对 W(VI) 的高去污。

伯胺 N<sub>1923</sub> 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 介质中可富集 Zr(IV), 柠檬酸存在下可抑制 W(VI) 的萃取, HCl 可将有机相中的 Zr(IV) 反萃下来<sup>[12-13]</sup>; 而叔胺 TOA 在 HCl 介质(少量 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 存在)中优先萃取 W(VI) 而很少萃取 Hf(IV), 两者具有很高的分离因子( $1.6 \times 10^6$ )<sup>[10]</sup>。因此, 本工作拟以 N<sub>1923</sub> 和 TOA 为萃取剂, 探索并建立一个更加简便、高效的 Hf(IV) 与 W(VI) 的分离方法, 为样品中<sup>182</sup>Hf 含量的分析提供基础。

## 1 实验部分

### 1.1 分离流程的基本设想

根据文献<sup>[10, 12-13]</sup>结果, 设想将分离流程分为两部分, 先研究伯胺 N<sub>1923</sub> 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 介质中萃取 Hf(IV), 然后研究叔胺 TOA 在 HCl 介质中萃取 W(VI), 并通过反萃剂将这两种胺类萃取剂萃取 Hf(IV) 和 W(VI) 的过程有机地结合起来。

### 1.2 试剂与仪器

N<sub>1923</sub> 萃取剂, 上海有机化学研究所; TOA 萃取剂, 美国 Fluka 公司; Hf(IV) 载体溶液(10 g/L): 分别取一定量光谱纯 HfO<sub>2</sub> 用 HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶解, 经氨水沉淀后, 分别转化为 3 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 6 mol/L HCl 溶液备用; W(VI) 载体溶液(5 g/L): 一定量 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 用超纯水溶解配制; <sup>175,181</sup>Hf 指示剂: 一定量光谱纯 HfO<sub>2</sub> 在西安脉冲反应堆辐照 3 h, 热中子注量率为  $1 \times 10^{13}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ , 按上述方法转化为溶液备用; <sup>187</sup>W 指示剂: 一定量光谱纯 WO<sub>3</sub> 在西安脉冲反应堆辐照 3 h, 热中子注量率为  $1 \times 10^{13}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ , 用 0.1 mol/L NaOH 溶液溶解后备用; 裂变产物溶液: <sup>140</sup>Ba-<sup>140</sup>La、<sup>141,144</sup>Ce、<sup>147</sup>Nd、<sup>95</sup>Zr-<sup>95</sup>Nb、<sup>103</sup>Ru、<sup>137</sup>Cs, 西安脉冲反应堆生产; 实验用水为美国

Millipore 公司生产的超纯水, 电阻率 18.2 MΩ · cm; HNO<sub>3</sub>、HCl、HF、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 均为优级纯; 其它试剂均为分析纯。

测试系统由美国 ORTEC 公司生产的阱式 GWL-250-15-S 型 HPGe 探测器和 DSPEC-PLUS 数字化多道谱仪组成, 其中 HPGe 探测器的能量分辨率为 2.30 keV(1.332 MeV); LD5-2A 型低速离心机, 调速范围 0~5 000 r/min, 北京医用离心机厂; HY-4 调速多用振荡器, 调速范围 0~3 000 r/min, 金坛市华峰仪器有限公司。

### 1.3 萃取实验

向 10 mL 塑料萃取管中加入 3 mL 含一定量指示剂及载体的水相溶液, 用等体积一定浓度的 N<sub>1923</sub> 或 TOA 萃取剂进行萃取, 在室温(18±1) °C 下机械振荡 20 min(已达萃取平衡), 离心分相, 两相各取 2 mL 于 γ 测量管中分别测量放射性计数率。按式(1)~(3)计算各核素的分配比(D)、萃取率(E)及去污因子(DF); 对于出现第三相的情况, 按式(4)计算各核素的分配比(D)。

$$D = \frac{C_{i,o}}{C_{i,a}} \quad (1)$$

$$E = \frac{D}{D+1} \times 100\% \quad (2)$$

$$DF = \frac{C_{\text{feed}}}{C_{\text{product}}} \quad (3)$$

$$D = \frac{C_{i,i} - C_{i,a}}{C_{i,a}} \quad (4)$$

式中,  $C_{i,o}$  和  $C_{i,a}$  分别为萃取平衡后有机相和水相分析液中  $i$  核素的放射性计数率,  $\text{s}^{-1}$ ;  $C_{\text{feed}}$  和  $C_{\text{product}}$  分别为料液和产品液中杂质核素的总放射性计数率,  $\text{s}^{-1}$ ;  $C_{i,i}$  为萃取前每 2 mL 初始水相中  $i$  核素的放射性计数率,  $\text{s}^{-1}$ 。

### 1.4 测量

将萃取后的水相、有机相分别移取于 γ 测量管中, 在距离 HPGe 探测器相同的几何位置进行测量。测量的核素及其主要 γ 射线能量和强度列于表 1。

## 2 结果和讨论

### 2.1 伯胺 N<sub>1923</sub> 对 Hf(IV) 与 W(VI) 的萃取行为研究

2.1.1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度对 Hf(IV) 及裂片核素萃取的影响 不同 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度(0.4~8 mol/L)中, 5% N<sub>1923</sub>-二甲苯对 Hf(IV) 及裂片核素的萃取行为示于图 1。由图 1 可知, 在 0.4~4 mol/L 范围内, Hf(IV)、Zr(IV)、Nb(V) 萃取率(Y)均大于 99%,

表 1 核素及其主要  $\gamma$  射线能量和强度<sup>[14]</sup>

Table 1 Nuclides and their main gamma-ray energies and intensities<sup>[14]</sup>

核素(Nuclides)	$E_\gamma/\text{keV}$	$I_\gamma/\%$
<sup>181</sup> Hf	482.2	80.5
<sup>187</sup> W	685.7	27.3
<sup>140</sup> Ba	537.2	24.4
<sup>140</sup> La	1 596.2	95.4
<sup>141</sup> Ce	145.4	48.2
<sup>147</sup> Nd	531.0	13.1
<sup>95</sup> Zr	724.2	44.2
<sup>95</sup> Nb	765.8	99.8
<sup>103</sup> Ru	497.1	91.0
<sup>137</sup> Cs	661.6	85.1

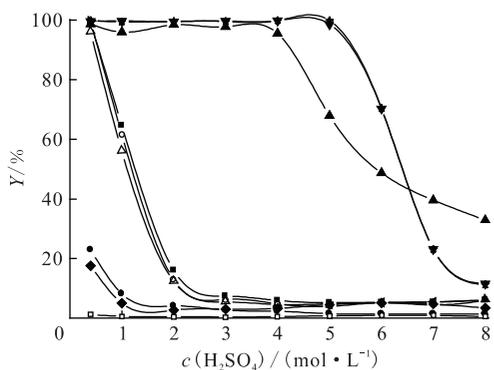


图 1  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度对  $\text{N}_{1923}$  萃取 Hf(IV) 及某些裂变核素的影响

Fig. 1 Effect of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration on the extraction

of Hf (IV) and some fission products with  $\text{N}_{1923}$

水相(Aqueous phase): 示踪量 Hf (IV) 及裂变核素

(Tracer amount of Hf (IV) and some fission products);

有机相(Organic phase): 5%  $\text{N}_{1923}$ -二甲苯(Xylene)

- ★——<sup>181</sup>Hf, ▼——<sup>95</sup>Zr, ▲——<sup>95</sup>Nb,
- <sup>141</sup>Ce, ○——<sup>147</sup>Nd, △——<sup>140</sup>La,
- <sup>103</sup>Ru, ◆——<sup>140</sup>Ba, □——<sup>137</sup>Cs

而后, Nb(V) 萃取率迅速下降, 5 mol/L 后, Hf(IV)、Zr(IV) 萃取率迅速下降, 两者萃取行为基本一致; 其它裂变核素 (<sup>141</sup>Ce、<sup>147</sup>Nd、<sup>140</sup>La、<sup>103</sup>Ru、<sup>140</sup>Ba) 在  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3 \sim 8 \text{ mol/L}$  范围内萃取率较低 (< 8%), 随着  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度的进一步降低, 萃取率迅速增大; Cs(I) 在实验浓度范围内几乎不被萃取。由此可见, 3~5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  可以作为 Hf(IV)、Zr(IV) 与其它裂变核素优化的分离条件。Hf(IV) 的萃取机理可能与 Zr(IV) 相似,

以络阴离子形式与  $\text{N}_{1923}$  铵盐阳离子形成离子缔合物而被萃取<sup>[12]</sup>。对于 Nb(V) 的干扰, 可以通过萃取前在水相添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  来掩蔽<sup>[12]</sup>。

**2.1.2  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中柠檬酸(Cit)质量浓度对 Hf(IV) 与 W(VI) 萃取的影响** 在定量萃取 Hf(IV) 的介质 (3.6 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 中, Cit 质量浓度对 5%  $\text{N}_{1923}$ -二甲苯萃取 Hf(IV) 与 W(VI) 的影响示于图 2。由图 2 可知, 无论 Cit 存在与否, Hf(IV) 萃取率都大于 99%, 但加入 Cit 可明显抑制 W(VI) 的萃取。在 3.6 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -0.05 kg/L Cit 介质中, W(VI) 的萃取率仅为 6.6%, 两者分离效果最优。文献[13]仅讨论了 1~4 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中, 0.1 mol/L Cit 对 W(VI) 的萃取结果。

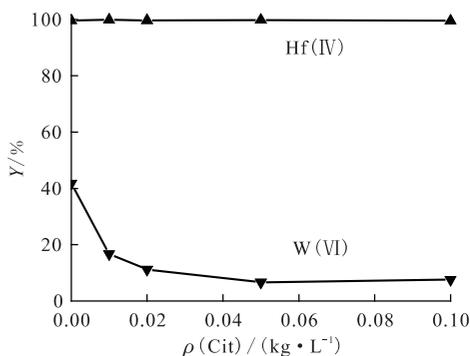


图 2 柠檬酸质量浓度对  $\text{N}_{1923}$  萃取 Hf(IV) 与 W(VI) 的影响

Fig. 2 Effect of citric acid mass concentration on the extraction of Hf (IV) and W(VI) with  $\text{N}_{1923}$

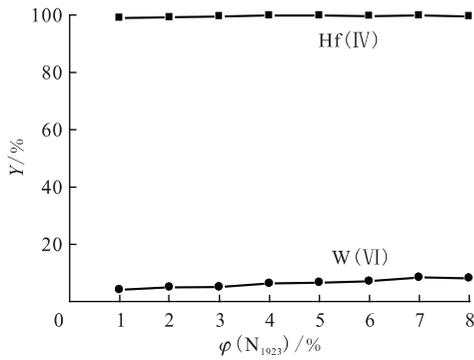
$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3.6 \text{ mol/L}$

水相(Aqueous phase):  $\rho(\text{Hf}) = \rho(\text{W}) = 100 \text{ mg/L}$ ;

有机相(Organic phase): 5%  $\text{N}_{1923}$ -二甲苯(Xylene)

**2.1.3 萃取剂浓度对 Hf(IV) 与 W(VI) 萃取的影响** 在优化的 Hf(IV) 与 W(VI) 分离水相 (3.6 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -0.05 kg/L Cit) 中, 萃取剂  $\text{N}_{1923}$  的体积分数 ( $\varphi(\text{N}_{1923}) = 1\% \sim 8\%$ ) 对两者萃取的影响示于图 3。由图 3 可知, 在选取的萃取剂浓度范围内, Hf(IV) 萃取率均大于 99%; W(VI) 的萃取率随萃取剂浓度的增大而增加的趋势不明显, 即使在较高萃取剂体积分数(8%)下, 其萃取率也小于 9%。由此可见, 水相中 Cit 的掩蔽是导致 W(VI) 不易被萃取的主要原因。

**2.1.4 HCl 浓度对 Hf(IV) 与 W(VI) 负载有机相反萃的影响** 不同 HCl 浓度 (2~8 mol/L) 对负载有 Hf(IV) 与 W(VI) 的 5%  $\text{N}_{1923}$ -二甲苯的反萃率( $Y'$ )示于图 4。由图 4 可知, 一次反萃即可

图 3  $\varphi(N_{1923})$  对 Hf(IV) 与 W(VI) 萃取的影响Fig. 3 Effect of  $\varphi(N_{1923})$  on

the extraction of Hf(IV) and W(VI)

水相(Aqueous phase): 3.6 mol/L  $H_2SO_4$ -0.05 kg/L Cit, $\rho(Hf) = \rho(W) = 100$  mg/L;有机相(Organic phase):  $N_{1923}$ -二甲苯(Xylene)

保证 Hf(IV) 完全反萃至水相; 而至少 90% 的 W(VI) 也被反萃。酸浓度高有利于两者的分离, 但 HCl 是强腐蚀性挥发性酸, 浓度过高对操作环境不利。

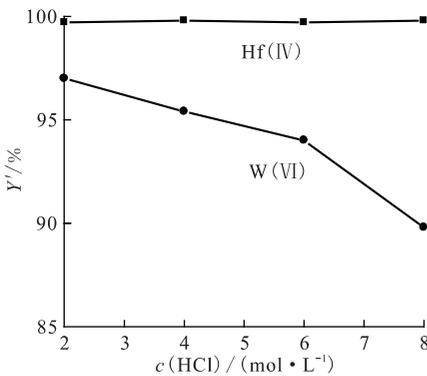


图 4 HCl 浓度对 Hf(IV) 与 W(VI)

负载有机相反萃的影响

Fig. 4 Effect of HCl concentration on the back

extraction of Hf(IV) and W(VI) from organic phase

有机相(Organic phase): 5%  $N_{1923}$ -二甲苯(Xylene), $\rho(Hf) = \rho(W) = 10$  mg/L

以上研究结果表明, 萃取水相的选择是影响 Hf(IV) 与裂片核素及 W(VI) 分离的主要因素; 而萃取剂及 HCl 反萃剂的浓度对 Hf(IV) 与 W(VI) 分离的影响较小。

## 2.2 叔胺 TOA 对 Hf(IV) 与 W(VI) 的萃取行为研究

### 2.2.1 HCl 浓度对萃取的影响 不同 HCl 浓度 (2~10 mol/L) 中, 0.3 mol/L TOA-二甲苯/环己

烷对 Hf(IV) 与 W(VI) 的萃取行为示于图 5。由图 5 可知, W(VI) 萃取率随着 HCl 浓度增大而逐渐增大至接近最大值; 而 Hf(IV) 萃取率只有在 HCl 浓度大于 6 mol/L 才迅速增大。因此, 在 6 mol/L HCl 介质中, Hf(IV) 与 W(VI) 分离效果最优, 此条件同 Maji<sup>[10]</sup> 研究结果一致。本研究表明, 尽管 Maji 选用的环己烷稀释剂的萃取性能略好, 但当 HCl 浓度大于 2 mol/L 时, 萃取出现第三相, 给操作及测量带来不利。进一步的实验表明, 在不加 Hf(IV) 与 W(VI) 的情况下, 依然出现第三相, 而且随着酸浓度及萃取剂浓度增大, 第三相越明显 (有机相分层界面下层的体积增大)。因此, 第三相的出现可能是由于 TOA-环己烷萃取 HCl 所致。相反, 在本实验浓度范围内, 以二甲苯为稀释剂不会出现第三相, 相分离很好。

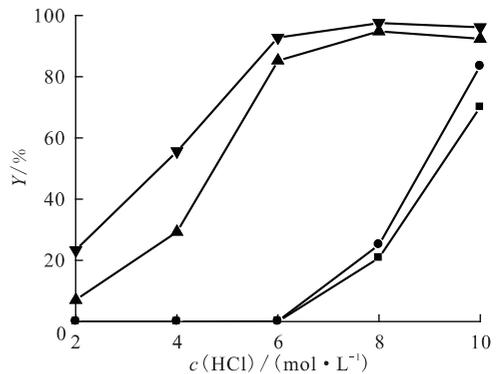


图 5 HCl 浓度对 TOA 萃取 Hf(IV) 与 W(VI) 的影响

Fig. 5 Effect of HCl concentration on the extraction of Hf(IV) and W(VI) with TOA

水相(Aqueous phase):  $\rho(Hf) = \rho(W) = 10$  mg/L;

有机相(Organic phase): 0.3 mol/L

TOA-二甲苯/环己烷(Xylene/cyclohexane)

■——Hf(TOA-二甲苯(Xylene)),

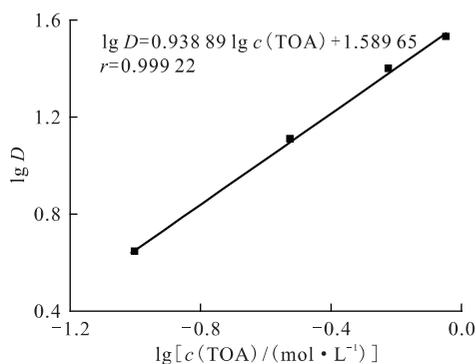
●——Hf(TOA-环己烷(Cyclohexane)),

▲——W(TOA-二甲苯(Xylene)),

▼——W(TOA-环己烷(Cyclohexane))

### 2.2.2 TOA 萃取 W(VI) 机理的初步探索 以

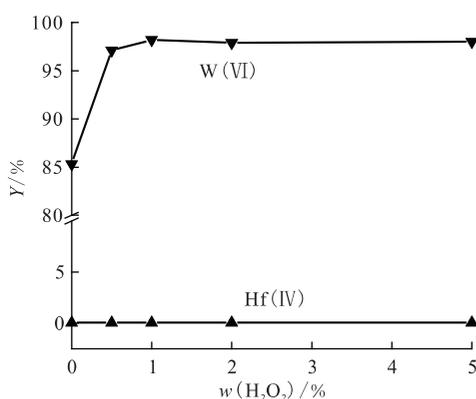
$\lg D$  对  $\lg c(TOA)$  作图示于图 6。由图 6 得直线斜率接近 1, 由此表明在此体系中, TOA 铵盐阳离子与 W(VI) 络阴离子生成 1:1 的离子缔合物而被萃取。而 TOA 对 Hf(IV) 的萃取机理已有文献<sup>[15]</sup>报道为阴离子交换过程, TOA 铵盐阳离子与 Hf 络阴离子形成 2:1 的离子缔合物  $(R_3NH)_2 \cdot HfCl_6$  而被萃取。

图 6  $\lg D$  对  $\lg c(\text{TOA})$  图Fig. 6 Plot of  $\lg D$  vs  $\lg c(\text{TOA})$ 

水相(Aqueous phase):  $\rho(\text{W}) = 10 \text{ mg/L}$ ,  $6 \text{ mol/L HCl}$ ;

有机相(Organic phase): TOA-环己烷(Cyclohexane)

**2.2.3  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度对萃取的影响** 酸性介质中加入  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{W(VI)}$  可形成更稳定的络阴离子<sup>[16]</sup>。因此,本工作研究了  $6 \text{ mol/L HCl}$  中,  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量分数 ( $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.5\% \sim 5\%$ ) 对两者萃取行为的影响,结果示于图 7。由图 7 可知,  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在与否,  $\text{Hf(IV)}$  的萃取率都小于  $0.1\%$ , 但随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  的加入,  $\text{W(VI)}$  萃取率明显提高。  $6 \text{ mol/L HCl-1\% H}_2\text{O}_2$  中  $0.3 \text{ mol/L TOA}$ -二甲苯对  $\text{W(VI)}$  的萃取率可达  $98\%$ , 有利于  $\text{Hf(IV)}$  与  $\text{W(VI)}$  的分离; 而且在此介质中,  $0.3 \text{ mol/L TOA}$ -环己烷对  $\text{W(VI)}$  具有相同的萃取结果。这说明  $\text{H}_2\text{O}_2$  对  $\text{W(VI)}$  萃取的影响远大于稀释剂效应。本研究弥补了 Maji<sup>[10]</sup> 对  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度没有量

图 7  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量分数对

TOA 萃取  $\text{Hf(IV)}$  及  $\text{W(VI)}$  的影响

Fig. 7 Effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  mass fraction

on the extraction of  $\text{Hf(IV)}$  and  $\text{W(VI)}$  with TOA  
 $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/L}$

水相(Aqueous phase):  $\rho(\text{Hf}) = \rho(\text{W}) = 10 \text{ mg/L}$ ;

有机相(Organic phase):  $0.3 \text{ mol/L TOA}$ -二甲苯(Xylene)

化的不足。

### 2.2.4 改性剂对第三相及 $\text{W(VI)}$ 萃取的影响

以辛醇为改性剂,对环己烷作为稀释剂出现第三相的消除及  $\text{W(VI)}$  萃取的影响列于表 2。由表 2 可知,要使萃取不出现第三相,有机相辛醇的体积分数不得小于  $3\%$ ,但此条件不利于  $\text{W(VI)}$  的萃取。因此,对 TOA 萃取分离  $\text{Hf(IV)}$  与  $\text{W(VI)}$  建议使用二甲苯作为稀释剂。

表 2 不同体积分数的辛醇作为改性剂时

TOA-环己烷萃取  $\text{W(VI)}$  的行为

Table 2 Extraction behavior of  $\text{W(VI)}$ 

with TOA in cyclohexane together

with various octanol as phase modifier

$\varphi(\text{辛醇}(\text{Octanol}))/\%$	$Y/\%$	现象(Phenomena)
0	98	出现第三相 (Third phase formation)
1	96	出现第三相 (Third phase formation)
3	92	不出现第三相 (No third phase formation)

注(Note):水相(Aqueous phase):  $6 \text{ mol/L HCl-1\% H}_2\text{O}_2$ ,  
 $\rho(\text{W}) = 10 \text{ mg/L}$ ;有机相(Organic phase):  $0.3 \text{ mol/L TOA}$ -环己  
烷-辛醇(Cyclohexane and octanol)

### 2.3 $\text{N}_{1923}$ 和 TOA 溶剂萃取分离 $\text{Hf(IV)}$ 与 $\text{W(VI)}$

**2.3.1 分离流程** 在上述研究的基础上,确立了  $\text{N}_{1923}$  和 TOA 多步溶剂萃取分离  $\text{Hf(IV)}$  与  $\text{W(VI)}$  的流程(图 8)。在  $\text{N}_{1923}$  萃取及洗涤步骤,相比(有机相与水相体积之比)选择  $1:2$ ,反萃步骤相比为  $1:1$ ,TOA 萃取步骤相比为  $2:1$ 。

**2.3.2 流程的化学回收率及去污因子测定** 以  $^{187}\text{W}$  为示踪剂,监测了流程各分离步骤结束后  $\text{W(VI)}$  的去污因子(DF),结果列于表 3。由表 3 可知,  $\text{N}_{1923}$  溶剂萃取过程对毫克量级  $\text{W(VI)}$  的去污因子在  $10^3$  量级。TOA 第一次萃取,对  $\text{W(VI)}$  的去污因子在  $10^2$  量级,但随着萃取水相  $\text{W(VI)}$  浓度的降低,TOA 对  $\text{W(VI)}$  的萃取率会发生突降,两次萃取后再增加萃取次数,对  $\text{W(VI)}$  的去污已不明显。TOA 三次萃取,对  $\text{W(VI)}$  的去污因子大于  $10^4$ 。

分别以  $^{181}\text{Hf}$ 、 $^{187}\text{W}$  为示踪剂,测定了不同  $\text{Hf(IV)}$ 、 $\text{W(VI)}$  混合载体量情况下全流程的化学回收率及总去污因子,结果列于表 4。由表 4 可

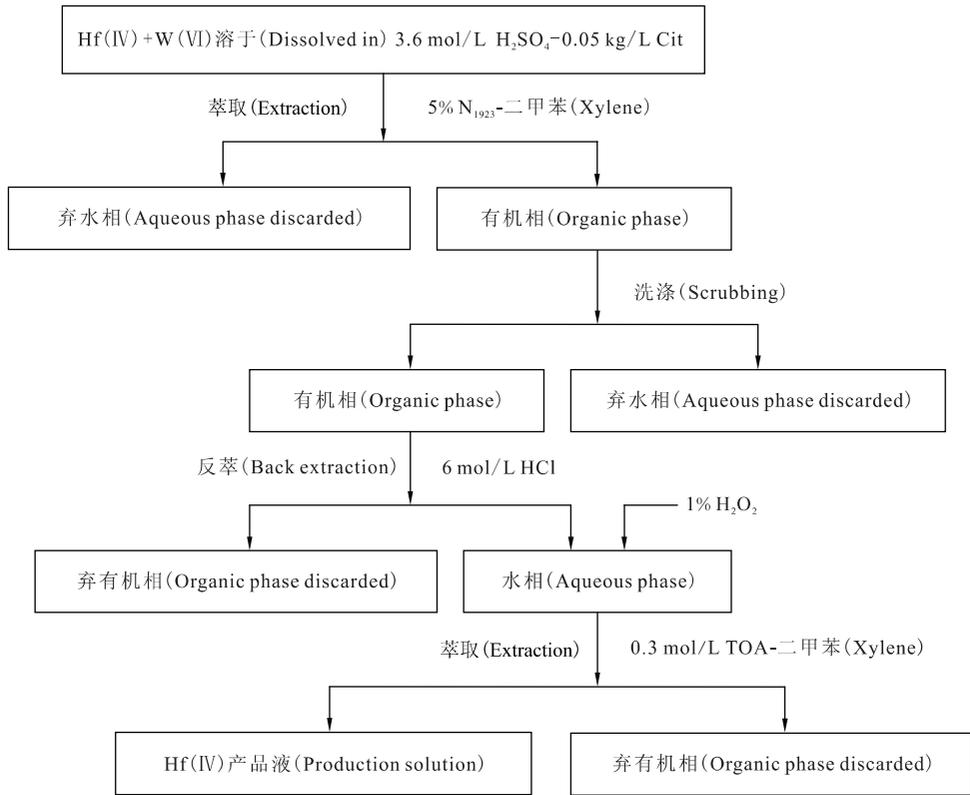


图 8 Hf(IV)与 W(VI)分离流程示意图

Fig. 8 Schematic diagram of the separation of Hf(IV) from W(VI)

表 3 流程各分离步骤后 W(VI)的去污因子

Table 3 Decontamination factors of W(VI) after each separation step

No.	分离步骤 (Separation step)	DF
1	N <sub>1923</sub> 萃取 (Extraction)	$3.2 \times 10^1$
2	第一次洗涤 (The first scrubbing)	$1.6 \times 10^2$
3	第二次洗涤 (The second scrubbing)	$1.8 \times 10^2$
4	反萃 (Back extraction)	$1.5 \times 10^3$
5	TOA 第一次萃取 (The first extraction)	$2.0 \times 10^5$
6	TOA 第二次萃取 (The second extraction)	$2.2 \times 10^7$
7	TOA 第三次萃取 (The third extraction)	$4.4 \times 10^7$

知, Hf(IV) 载体量在微克至毫克范围内, 流程的化学回收率( $R$ )均大于 90%; 而全流程对 W(VI) 的去污因子随 W(VI) 载体量的变化较明显, 主要原因是随着萃取水相 W(VI) 浓度的降低, TOA 对 W(VI) 的去污已不明显。

### 3 结论

(1) 在 3.6 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-0.05 kg/L Cit 介质中, 5% N<sub>1923</sub>-二甲苯萃取可富集 Hf(IV), 实现与较低价态元素(一价、二价及三价的稀土)及 W(VI) 的有效分离。由于柠檬酸可阻止毫克量级

表 4 流程的化学回收率及去污因子

Table 4 Recovery of Hf(IV) and decontamination factor of W(VI) by the separation procedure

$m_{\text{add}}(\text{Hf(IV)}) / \mu\text{g}$	$m_{\text{add}}(\text{W(VI)}) / \mu\text{g}$	$C_{\text{add}}(^{181}\text{Hf}) / \text{s}^{-1}$	$C_{\text{add}}(^{187}\text{W}) / \text{s}^{-1}$	$C_{\text{rec}}(^{181}\text{Hf}) / \text{s}^{-1}$	产品液 (Production solution) $C(^{187}\text{W}) / \text{s}^{-1}$	$R / \%$	DF
10	10	$1.73 \times 10^2$	$1.91 \times 10^4$	$1.59 \times 10^2$	0.047	92	$4.1 \times 10^5$
200	200	$1.85 \times 10^2$	$2.09 \times 10^4$	$1.71 \times 10^2$	0.016	92	$1.3 \times 10^6$
5 000	5 000	$1.74 \times 10^2$	$4.39 \times 10^5$	$1.63 \times 10^2$	0.01 <sup>1)</sup>	94	$4.4 \times 10^7$

注(Note): 1) 计数率的统计不确定度小于 10% (The statistical uncertainty of the counting rate is less than 10%)

W(VI)在强酸介质中形成钨酸沉淀,  $N_{1923}$  溶剂萃取有利于对高浓度 W(VI)的去污。

(2) 在 HCl 介质中, W(VI)络阴离子与 TOA 铵盐阳离子生成 1:1 的离子缔合物而被萃取。在 6 mol/L HCl-1%  $H_2O_2$  介质中, 0.3 mol/L TOA-二甲苯可优先定量萃取 W(VI)而与 Hf(IV)有效分离。TOA 溶剂萃取适用于对低浓度 W(VI)的去污, 否则水相易形成钨酸沉淀而导致分离变坏。

(3)  $N_{1923}$  和 TOA 溶剂萃取过程通过 6 mol/L HCl 反萃剂巧妙结合, 无需额外的介质转换操作。该方法既可有效富集 Hf(IV)(回收率大于 90%), 又可高效去除 W(VI)(去污因子为  $4.4 \times 10^7$ ), 有望用于 AMS 测量  $^{182}\text{Hf}$  前样品的制备。

致谢:感谢西安脉冲反应堆潘孝兵、于青玉在制备辐照靶方面提供的帮助。

#### 参考文献:

- [1] Vockenhuber C, Oberli F, Bichler M, et al. New Half-Life Measurement of  $^{182}\text{Hf}$ : Improved Chronometer for the Early Solar System[J]. *Phys Rev Lett*, 2004, 93(17): 172501/1-172501/4.
- [2] Vockenhuber C, Bichler M, Golser R, et al.  $^{182}\text{Hf}$ , A New Isotope for AMS[J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect B*, 2004, 223-224: 823-828.
- [3] Qiu J, Jiang S, He M, et al. Measurement of Hf-182 With HI-13 AMS System[J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect B*, 2007, 259(1): 246-249.
- [4] Ward T E, Hausteine P E. New  $K^{\pi} = 8^{-}$  Isomer in  $^{182}\text{Hf}$  [J]. *Phys Rev C*, 1971, 4(1): 244-246.
- [5] Shishkin S V, Shishkina T V, Buklanov G V, et al. Separation of Carrier Free W-178 From Alpha-Particle Activated Hafnium With TBP Impregnated Resin[J]. *Czech J Phys*, 2003, 53: A425 -A427.
- [6] Schumann D, Dressler R, Taut S, et al. On-Line Separation of Short-Lived Tungsten Isotopes From Tantalum, Hafnium and Lutetium by Adsorption on Ion Exchangers From Aqueous Ammonia Solution[J]. *J Radioanal Nucl Chem Lett*, 1996, 214(1): 1-7.
- [7] Szeglowski Z, Guseva L I, Lien D T, et al. On Line Ion Exchange Separation of Short-Lived Zr, Hf, Mo, Ta and W Isotopes as Homologs of Transactinide Elements [J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1998, 228(1-2): 145-149.
- [8] Kleine T, Münker C, Mezger K, et al. Rapid Accretion and Early Core Formation on Asteroids and the Terrestrial Planets From Hf-W Chronometry[J]. *Nature*, 2002, 418: 952-955.
- [9] Kleine T, Mezger K, Münker C, et al.  $^{182}\text{Hf}$ - $^{182}\text{W}$  Isotope Systematics of Chondrites, Eucrites, and Martian Meteorites; Chronology of Core Formation and Early Mantle Differentiation in Vesta and Mars[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68(13): 2 935-2 946.
- [10] Maji S, Lahiri S, Wierczinski B, et al. Separation of Trace Level Hafnium From Tungsten: A Step Toward Solving an Astronomical Puzzle[J]. *Anal Chem*, 2006, 78(7): 2 302-2 305.
- [11] 姜涛, 杨通在, 仇九子, 等. 加速器质谱测量用  $\text{HfF}_4$  样品的制备研究[J]. *核技术*, 2007, 30(8): 660-664.
- [12] 石毓英, 李成文, 秦光荣.  $N_{1923}$  萃取钨性质的研究及其应用[J]. *分析测试通报*, 1992, 11(1): 25-29.
- [13] 石毓英, 秦光荣.  $N_{1923}$  分离富集钨[J]. *分析测试通报*, 1990, 9(3): 68-72.
- [14] Firestone R B, Shirley V S. *Tables of Isotopes*[M]. 8<sup>th</sup> ed. Wiley-inter Science; University of California, March, 1996: 2 629-7 959.
- [15] Yang X J, Christian P. Separation of Hafnium and Zirconium From Ti- and Fe-Rich Geological Materials by Extraction Chromatography[J]. *Anal Chem*, 1999, 71: 1 706-1 711.
- [16] Fritz J S, Topping J J. Chromatographic Separation of Vanadium, Tungsten and Molybdenum With a Liquid Anion-Exchanger [J]. *Talanta*, 1971, 18: 865-872.