

文章编号:0253-9950(2012)01-0014-07

# 超重元素 Sg 的液相化学条件实验 ——Mo 和 W 的萃取色谱行为

范芳丽<sup>1</sup>, 秦 芝<sup>1,\*</sup>, 白 静<sup>1</sup>, 吴晓蕾<sup>1</sup>, 范富有<sup>1,2</sup>,  
王 洋<sup>1,2</sup>, 田 伟<sup>1,2</sup>, 赵 梁<sup>1,2</sup>, 郭俊盛<sup>1</sup>

1. 中国科学院 近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049

**摘要:**通过对超重元素 Sg 的同族元素 Mo 和 W 在负载有萃取剂  $\alpha$ -安息香肟的聚四氟乙烯载体上进行吸附实验, 为利用萃取色谱法在线研究超重元素 Sg 的液相化学行为提供基础。实验结果发现, 在一定的酸度条件下, Mo 和 W 的最大吸附率可分别达到 92% 和 87%, 且 Mo 的吸附动力学较 W 快。在混合酸体系 HF/HNO<sub>3</sub> 中, 由于 Mo 和 W 与阴离子 F<sup>-</sup> 形成化合物的能力不同, 导致它们的吸附行为有明显的差别, 这为比较超重元素 Sg 的化学行为提供了很好的条件。同时, 温度对 Mo 和 W 的吸附分配系数有一定的影响, 随着温度的升高, 它们的吸附效率都有所减小, 但 Mo 和 W 在负载有萃取剂  $\alpha$ -安息香肟的聚四氟乙烯载体上的吸附行为是自发进行的。

**关键词:**超重元素; Mo/W; 萃取色谱分离; 吸附

**中图分类号:** O657. 71      **文献标志码:** A

## Extraction Chromatography Study of Mo and W for Model Experiment on Aqueous Chemistry of Superheavy Element, Sg

FAN Fang-li<sup>1</sup>, QIN Zhi<sup>1,\*</sup>, BAI Jing<sup>1</sup>, WU Xiao-lei<sup>1</sup>, FAN Fu-you<sup>1,2</sup>,  
WANG Yang<sup>1,2</sup>, TIAN Wei<sup>1,2</sup>, ZHAO Liang<sup>1,2</sup>, GUO Jun-sheng<sup>1</sup>

1. Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** The adsorption behavior of group 6 elements Mo and W on the  $\alpha$ -benzoinoxime/PTFE material was investigated in order to develop an experimental approach to aqueous chemical characterization of seaborgium (Sg, element 106). The experimental results show that the maximal adsorption percentage of Mo and W can reach 92% and 87%, respectively. The adsorption kinetics of Mo is faster than W in 1 mol/L HNO<sub>3</sub> solution. In HNO<sub>3</sub>/HF mixed acid solutions, there are significant differences in the behavior of both elements under the higher concentration of HF. This is because W has a stronger tendency for forming anionic species with fluoride ion than Mo. Moreover, the sorption process of Mo and W is

收稿日期: 2011-05-11; 修订日期: 2011-08-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 11079006, 20901080)

作者简介: 范芳丽 (1981—), 女, 陕西渭南人, 博士, 助理研究员, 放射化学专业

\* 通信联系人: 秦 芝, E-mail: qinzh@impcas.ac.cn

exothermic and spontaneous, and their adsorption distribution coefficient is affected by temperature and decreases with the increasing of temperature.

**Key words:** superheavy element; Mo/W; extraction chromatography separation; adsorption

超重元素的液相化学性质研究主要就是利用离子交换法、萃取法或萃取色层法(萃取色谱法)在不同方面来比较超重元素与同族轻的过渡金属元素的化学行为。萃取色层法综合了液液萃取中萃取剂的优良选择性和离子交换色层分离的多级性,在分离中具有高选择性、高分辨率和传质快等诸多优点<sup>[1]</sup>。萃取色谱法是指将合适的萃取剂吸附在惰性载体上,填充在自动快速的化学装置 ARCA(automated rapid chemistry apparatus)或者利用与  $\alpha$  能谱测量系统相耦合的自动离子交换仪 AIDA (automated ion-exchange chemistry apparatus coupled with detection system for alpha-spectroscopy) 装置中的微型色谱柱内,核反应产生的超重核素或者其同族较轻的核素通过氦喷嘴传输到色谱柱上端,在一定条件下吸附在色谱柱上,然后用一定的酸溶液作为洗脱剂洗脱分离,得到洗脱曲线,在相同的实验条件下,对比超重元素与同族元素的萃取色谱行为,检验相对论效应对超重元素化学性质的影响。然而,由于萃取色谱法需要找到选择性好的萃取剂及效率高的惰性载体,如研究者已利用这种方法对 104 号元素 Rf<sup>[2-5]</sup> 和 105 号元素 Db<sup>[6-8]</sup> 进行了液相化学性质的初步研究,但对于 106 号元素 Sg 却没有相关的报道。

对于第 6 族元素 Mo 已有很多文献利用各种萃取剂制备成萃取色谱柱对其进行了分离研究报道。由于  $\alpha$ -安息香腈能够与 Mo 形成稳定配合物从而可以被有效地分离,已有文献使用  $\alpha$ -安息香腈或者其衍生物作为萃取剂制备成萃取色层柱对 Mo 进行了初步地分离研究。曾有研究者<sup>[9]</sup> 直接用固体  $\alpha$ -安息香腈装柱,对 Mo 的吸附-解吸条件进行了研究,发现 Mo 在多种无机酸中能够定量地保留在  $\alpha$ -安息香腈柱上,在一定的流速范围内,<sup>99</sup>Mo 在该色谱柱上的吸附率可达到 99%,用 1 mol/L  $\text{NH}_4\text{OH}$  进行解吸,又可回收 99% 以上的 Mo。也有人<sup>[9]</sup> 使用二甲基二氯硅烷处理过的支持体 (Chromosorb W) 与含  $\alpha$ -安息香腈的  $\text{CHCl}_3$  溶液充分混合后装柱,在一定的条件下,成功地 Mo 与其他裂变核素分离。后来 Fritz 等<sup>[10]</sup> 利用  $\alpha$ -安息香腈的衍生物为萃取剂制备成萃取色谱柱,对 Mo 进行了萃取分离,并确定了  $\alpha$ -羟基

肪化合物与 Mo 形成的萃合物结构,认为  $\alpha$ -羟基肪化合物与 Mo 的阳离子  $\text{MoO}_2^{2+}$  结合从而被萃取,同时通过柱色谱可以将 Mo 与其它元素分离。在上述文献中,均没有提到将  $\alpha$ -安息香腈作为萃取剂应用于超重元素的液相化学研究方面,根据本课题组之前的溶剂萃取实验结果<sup>[11-12]</sup>,可知  $\alpha$ -安息香腈能够在一定的酸性溶液中快速选择性地萃取第 6 族元素 Mo 和 W,加之萃取色层法具有液液萃取法的高选择性和色层法的高效性双重优点,因此,本课题组试图将  $\alpha$ -安息香腈固定在合适的惰性载体上填充在微型色谱柱中,对第 6 族元素 Mo、W 进行萃取色谱行为研究,确定合适的实验条件,为利用萃取色谱法进行在线的 106 号元素 Sg 的液相化学性质提供实验方案。因此,本课题组拟首先进行超重元素 Sg 的同族元素 Mo 和 W 的静态吸附实验,以为将来进行 106 号元素的液相化学研究提供参考。

## 1 实验

### 1.1 仪器和试剂

UV-1801 紫外可见分光光度计,北京瑞利公司;SHZ-82 气浴恒温振荡器,常州国华电器有限公司;LD5-2A 离心机,北京医用离心机厂;BS124S 电子天平,感量 0.1 mg,德国赛多利斯公司;JSM-5600LV 扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社;NEXUS 670 FT-IR 傅里叶红外光谱仪,美国 Nicolet 公司。

钼酸铵( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ),上海胶体化工厂;钨酸钠( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),国药集团化学试剂有限公司; $\alpha$ -安息香腈,北京化工厂;聚四氟乙烯粉末(PTFE),进口分装,粒径 25~30  $\mu\text{m}$ ,上海伟伟塑化有限公司;其它化学试剂均为市售分析纯。将钼酸铵和钨酸钠溶于水配成一定浓度的溶液,作为储备液。

### 1.2 惰性载体的处理

将 1 g  $\alpha$ -安息香腈溶于 20 mL 丙酮中,再加入 1 g 干燥的惰性载体聚四氟乙烯,磁力搅拌,溶剂自然挥发至有机相均匀地吸附在支持体上。通过称重法计算负载萃取剂后的惰性载体上的萃取剂的质量分数为 50%。同时对负载有萃取剂  $\alpha$ -安息香腈的载体

进行了各种化学分析,如扫描电镜、红外光谱。

### 1.3 Mo 和 W 的静态吸附实验

称取一定质量处理好的载体于试管中,加入 3 mL 含有 Mo(0.42 mmol/L)或者 W(0.05 mmol/L)的  $\text{HNO}_3$  溶液,振荡一定时间,离心分离,取出一定体积的溶液利用分光光度法对 Mo 和 W 进行测量。以原始的 Mo 和 W 的  $\text{HNO}_3$  溶液为参考,通过分光光度法测量吸附前后 Mo 和 W 的浓度变化<sup>[13-14]</sup>,计算经过吸附实验后的吸附率  $R$  或者分配系数  $K_d$  (L/mg)。

吸附率:  $R = (c_0 - c_s) / c_0$

分配系数:  $K_d = \frac{c_r \times V_s}{c_s \times m_r} = \frac{(c_0 - c_s) \times V_s}{c_s \times m_r}$

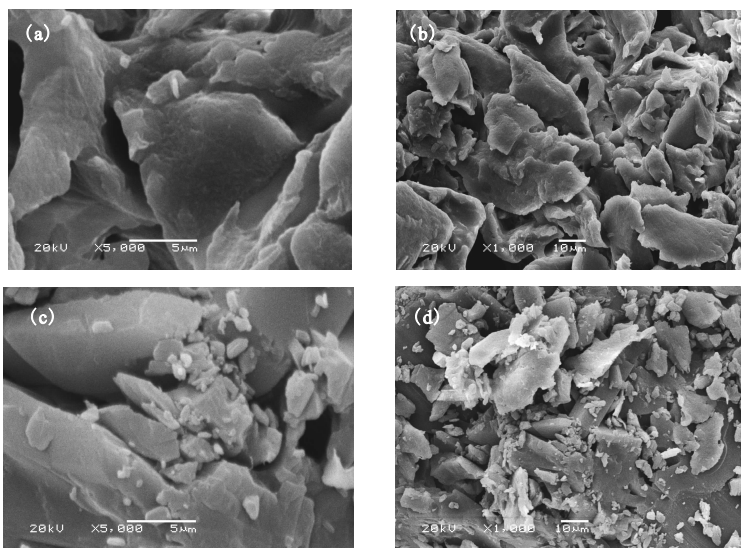


图 1 聚四氟乙烯(a,b)和负载萃取剂  $\alpha$ -安息香肟后的聚四氟乙烯载体(c,d)的扫描电镜

Fig. 1 SEM images of PTFE(a,b) and  $\alpha$ -benzoinoxime/PTFE(c,d) support material

(a),(c)—— $\times 5\,000$ ; (b),(d)—— $\times 1\,000$

图 2 是聚四氟乙烯载体和经过负载萃取剂  $\alpha$ -安息香肟后的聚四氟乙烯的红外谱图,两者的红外谱图明显不一样。在聚四氟乙烯的红外吸收谱图中,C—F 键的伸缩振动吸收峰出现在  $1\,213\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,151\text{ cm}^{-1}$  处。在负载萃取剂  $\alpha$ -安息香肟后的聚四氟乙烯载体的红外谱图中,原聚四氟乙烯中的 C—F 键的特征吸收有所减弱,同时增加了  $\alpha$ -安息香肟的特征吸收,如  $1\,491\text{ cm}^{-1}$  处出现的 C=N 吸附峰,  $1\,194\text{ cm}^{-1}$  处出现的 N—O 吸附峰,同时还有  $\alpha$ -安息香肟分子中苯环骨架的特征吸收。

### 2.2 空白实验

利用纯的聚四氟乙烯粉末作为吸附剂进行

其中,  $c_0$  为初始溶液中 Mo 或者 W 的浓度,  $c_s$  为吸附后溶液中 Mo 或者 W 的浓度,  $c_r$  为吸附后载体中 Mo 或者 W 的浓度,  $m_r$  为含有萃取剂的载体质量,  $V_s$  为溶液体积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 载体的分析

首先对负载有萃取剂  $\alpha$ -安息香肟后的载体进行了表面形貌和化学成分分析。由扫描电镜的结果(图 1)可以看出,负载  $\alpha$ -安息香肟萃取剂后的聚四氟乙烯载体表面明显与纯的聚四氟乙烯载体表面不同,说明实验中所选的萃取剂  $\alpha$ -安息香肟已经负载在惰性载体聚四氟乙烯上。

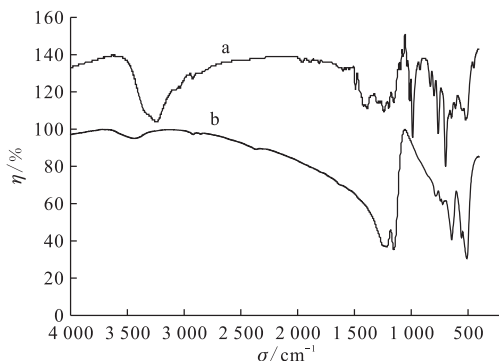


图 2 负载萃取剂后的聚四氟乙烯载体(a)和聚四氟乙烯(b)的红外吸收谱图

Fig. 2 FTIR spectra of  $\alpha$ -benzoinoxime/PTFE(a) support material and PTFE(b) support material

Mo 和 W 的空白吸附实验,结果列于表 1。从空白实验结果可以看出,使用纯聚四氟乙烯作为吸附剂时,无论称取多少质量的载体以及振荡多长时间,Mo 和 W 基本上都不被吸附。

| 表 1 纯聚四氟乙烯对 Mo 和 W 吸附的影响<br>Table 1 Effect of PTFE support material on the adsorption of Mo and W |               |                    |             |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|--------------------|-------------|
| 元素<br>(Elements)                                                                                  | <i>t</i> /min | <i>m</i> (PTFE)/mg | <i>R</i> /% |
| Mo                                                                                                | 10            | 20.70              | 1.21        |
|                                                                                                   | 60            | 87.20              | 2.27        |
| W                                                                                                 | 30            | 45.70              | 1.22        |
|                                                                                                   | 30            | 47.00              | 1.53        |

同时通过实验确定当 1 mol/L HNO<sub>3</sub> 溶液中 Mo 的浓度为 0.42 mmol/L 时,需要 11 mg 左右的负载有 α-安息香肟的聚四氟乙烯载体可将 3 mL 溶液中 90% 的 Mo 吸附。而对于 W 却需要 45 mg 左右的负载有 α-安息香肟的载体才能将大部分的 W(86%)吸附。

2.3 接触时间对 Mo、W 吸附的影响

由于本实验的目的是将负载有萃取剂 α-安息香肟的载体装在微型色谱柱中进行短寿命超重元素 Sg 的液相化学性质研究,因此,所选的化学体系最好能够在很短时间内达到吸附平衡。因此首先研究了振荡时间对吸附的影响,结果示于图 3。从图 3 可以看出,当溶液的 HNO<sub>3</sub> 浓度均为 1 mol/L 时,对于相同的负载有萃取剂的聚四氟乙烯载体,Mo 在吸附过程中达到平衡所需的时

间较短,在 5 min 就可达到吸附平衡。而 W 达到吸附平衡所需的时间比较长,要在 30 min 才能达到最大吸附。其实这样的结果与前面用溶剂萃取法研究振荡时间对萃取平衡的影响基本一致<sup>[11-12]</sup>,在相同条件下,Mo 达到平衡所需时间比 W 短。只是吸附过程比萃取过程达到平衡所需的时间较长一些,这是由于溶剂萃取的两相都是液体,接触面积大,而吸附则是固相和液相之间的平衡。

2.4 HNO<sub>3</sub> 浓度对 Mo、W 吸附的影响

Mo 和 W 在水溶液中存在形态与溶液的酸碱性有关,通过文献以及前面的实验结果已知 α-安息香肟萃取 Mo 和 W 是以阳离子 MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 形式将 Mo 和 W 萃入有机相的<sup>[11-12,15-18]</sup>。因此,在这里也研究了 HNO<sub>3</sub> 浓度的变化对 Mo 和 W 在含有 α-安息香肟的惰性载体上吸附的影响,结果示于图 4。从 HNO<sub>3</sub> 浓度的改变对 Mo 和 W 吸附影响的实验结果可以看出,在 HNO<sub>3</sub> 浓度为 0.01~2 mol/L 之间时,Mo 和 W 吸附分配系数最大,随着溶液中 HNO<sub>3</sub> 浓度的增加,Mo 和 W 的吸附都有所降低,而当 Mo 和 W 在比较低的 HNO<sub>3</sub> 浓度下,主要以阴离子 MoO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 WO<sub>4</sub><sup>-</sup> 形式存在时,同样也造成了吸附分配系数的降低。Mo 和 W 的吸附效果随 HNO<sub>3</sub> 浓度的变化趋势与前面用萃取法研究水相中的 HNO<sub>3</sub> 浓度对稳定和放射性 Mo 和 W 的影响一样<sup>[11-12]</sup>。这主要是由于无论在溶剂萃取还是吸附实验过程中,起作用的是萃取剂 α-安息香肟,原因是 α-安息香肟能够和第 6 族元素 Mo 和 W 的阳离子 MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 和 WO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 发生反应,从而被萃取或者吸附,与吸附实验中的载体无关。

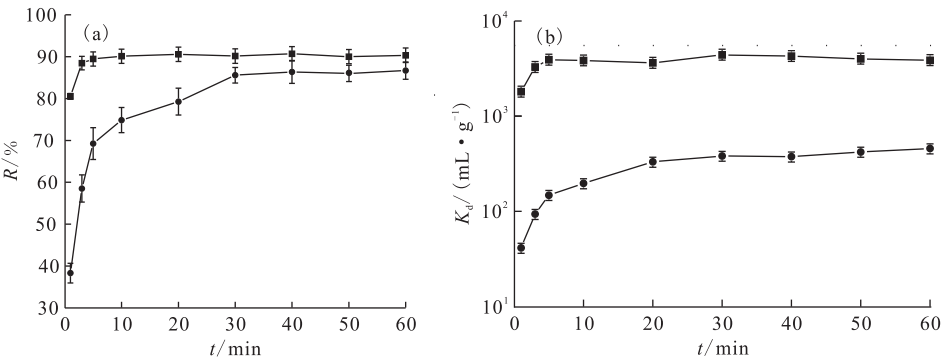


图 3 振荡时间对 Mo 和 W 吸附率(a)和分配系数(b)的影响  
Fig. 3 Effect of shaking time on the adsorption efficiency(a) and distribution coefficient(b) of Mo and W  
■——Mo, ●——W

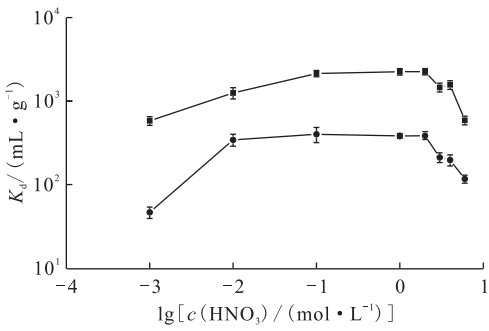


图 4 溶液中的 HNO<sub>3</sub> 浓度对 Mo 和 W 吸附分配系数的影响

Fig. 4 Effect of HNO<sub>3</sub> concentration on the adsorption distribution coefficient of Mo and W

2.5 HF 浓度对 Mo、W 吸附的影响

由于 F<sup>-</sup> 容易与高价“硬酸”金属离子形成稳定的阴离子配合物,可以被阴离子交换树脂吸附,从而进行分离,使得 HNO<sub>3</sub>/HF 和 HCl/HF 混合酸体系在放射化学的分离过程中有着很特殊的意义。已有研究者在纯的 HCl 和 HNO<sub>3</sub> 以及混合酸 HCl/HF 和 HNO<sub>3</sub>/HF 中对第 6 族元素 Mo 和 W 进行了离子交换行为的研究<sup>[19-20]</sup>,发现当溶液中的 HF 浓度比较高时,Mo 和 W 形成了阴离子配合物 MO<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 MOF<sub>5</sub><sup>-</sup>,从而被吸附在阴离子交换柱上。图 5 展示了当混合酸中 HNO<sub>3</sub> 的浓度维持在 1 mol/L 时,HF 浓度的变化对超重元素 Sg 同族轻元素 Mo 和 W 在含有 α-安息香肟的惰性载体上吸附的影响结果。从实验结果可以明显看出,当水相中的 HF 浓度维持在 10<sup>-5</sup>~1×10<sup>-3</sup> mol/L 之间时,Mo 和 W 的吸附效果最好。可以看出,这 2 个元素在 HNO<sub>3</sub>/HF 体系中随着 HF 浓度的增大,它们的萃取行为有很大的差异。当 HF 浓度大于 1×10<sup>-3</sup> mol/L 时,W 在含有 α-安息香肟的惰性载体上的吸附开始下降,而 Mo 的吸附分配系数直到混合酸中 HF 的浓度增加到 0.1 mol/L 时才开始下降。因此可以推断,随着溶液中 F<sup>-</sup> 离子浓度的增加,F<sup>-</sup> 开始与溶液中的 Mo 和 W 形成不被 α-安息香肟配合的阴离子配合物 MO<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>-</sup> 或者 MOF<sub>5</sub><sup>-</sup>。对于 W 来说,当 HF 浓度大于 1×10<sup>-3</sup> mol/L 时,溶液中的氟离子就与 W 开始形成氧氟离子配合物,从而导致其分配系数的降低;而 Mo 则在较高的 HF 浓度(>0.05 mol/L)下才开始形成氧氟离子配合物。这就说明在同族元素中 W 容易与

F<sup>-</sup> 离子形成阴离子配合物,而 Mo 形成阴离子氧氟配合物的趋势比 W 弱。因此,可以在 HNO<sub>3</sub>/HF 混合酸体系对超重元素 Sg 的化学行为进行研究,由于 Mo 和 W 在 HNO<sub>3</sub>/HF 混合酸体系的萃取行为有一定的差异,最终就可以比较超重元素 Sg 的化学性质到底是与按元素周期表的经验外推一致,还是受到相对论效应的影响。

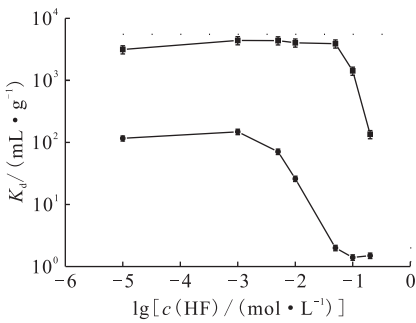


图 5 溶液中的 HF/1 mol/L HNO<sub>3</sub> 浓度对 Mo 和 W 吸附分配系数的影响

Fig. 5 Effect of HF/1 mol/L HNO<sub>3</sub> concentration on the adsorption distribution coefficient of Mo and W

2.6 温度对 Mo、W 吸附的影响

任何一个吸附过程均伴随有体系能量的变化,吸附热则是吸附过程中能量变化的综合结果。吸附热的大小及变化反映了吸附作用力(或吸附键)的强弱和改变。在相同的振荡时间(30 min)下,温度变化对 Mo 和 W 的吸附效果的影响列于表 2。表 2 结果表明,Mo 和 W 在吸附达到平衡后,它们的吸附率都随着温度的升高而有所减小,这也就表明,它们在此实验条件下的吸附过程属于放热反应。

表 2 温度对 Mo 和 W 吸附的影响  
Table 2 Effect of temperature on the adsorption of Mo and W

| $t/^{\circ}\text{C}$ | $R(\text{Mo})/\%$ | $K_d/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$ | $t/^{\circ}\text{C}$ | $R(\text{W})/\%$ | $K_d/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$ |
|----------------------|-------------------|-------------------------------------|----------------------|------------------|-------------------------------------|
| 25                   | 93.02             | 3 526                               | 25                   | 85.58            | 484                                 |
| 35                   | 88.36             | 2 168                               | 35                   | 87.81            | 350                                 |
| 45                   | 69.17             | 564                                 | 45                   | 65.02            | 122                                 |
| 55                   | 45.21             | 230                                 | 55                   | 47.38            | 60                                  |



含有  $\alpha$ -安息香肟的聚四氟乙烯载体对 Mo 和 W 吸附过程中的热力学参数如吉布斯自由能  $\Delta G$ 、焓变  $\Delta H$  以及熵变  $\Delta S$  等数据,可以根据下列公式计算求得,所得数据列入表 3。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$\ln K_d = \Delta S/R - \Delta H/RT$$

以  $\ln K_d$  对  $1/T$  作图(图 6),从所得直线的斜率和截距可计算得到  $\Delta H$  和  $\Delta S$  的值。

从表 3 数据可以看到:吉布斯自由能  $\Delta G$  值为负值,这说明该吸附过程可以自发进行; $\Delta H$  为负值说明负载有  $\alpha$ -安息香肟的聚四氟乙烯载体对 Mo 和 W 的吸附是一个放热过程。

表 3 Mo 和 W 在负载有  $\alpha$ -安息香肟的聚四氟乙烯载体上吸附的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters for Mo and W adsorption on  $\alpha$ -benzoinoxime/PTFE support material

| 元素<br>(Elements) | $\Delta H/$<br>( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) | $\Delta S/$<br>( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) | $\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ |          |          |          |
|------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------|----------|----------|
|                  |                                                      |                                                                         | 298.15 K                                       | 308.15 K | 318.15 K | 328.15 K |
| Mo               | -77.31                                               | -189.77                                                                 | -20.73                                         | -18.83   | -16.93   | -15.04   |
| W                | -59.29                                               | -146.05                                                                 | -15.74                                         | -14.28   | -12.82   | -11.36   |

3 结 论

通过静态吸附实验确定了第 6 族元素 Mo 和 W 在一定的酸度条件下,能够被负载有萃取剂  $\alpha$ -安息香肟的聚四氟乙烯载体很好地吸附,Mo 的吸附动力学较 W 快,在 5 min 可达到吸附平衡,这对于利用该体系进行短寿命的超重元素的化学性质研究很有利。 $\text{HNO}_3$  浓度的变化对 Mo 和 W 的吸附有明显地影响,这主要是由于溶液中 Mo 和 W 的存在形式与溶液的酸度有关,这样的实验结果与溶剂萃取实验一致。在混合酸  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  体系中,当溶液中的 HF 浓度大于 0.01 mol/L 时,Mo 和 W 的萃取效率有明显的区别,这主要是由于 W 容易与溶液中的  $\text{F}^-$  离子形成阴离子配合物  $\text{MO}_2\text{F}_3^-$  或者  $\text{MOF}_5^-$ ,而 Mo 形成阴离子氧氟配合物的趋势比 W 弱。Mo 和 W 在含有  $\alpha$ -安息香肟的聚四氟乙烯载体上的吸附与温度有关,它们的吸附率随温度的升高都有所降低,Mo 和 W 在吸附过程中的吉布斯自由能  $\Delta G$  值为负值,说明该吸附过程可以自发进行。因此,通过本工作的开展,为将来进行 106 号元素的液相化学性质研究提供了一种可行的方法:即将萃取剂  $\alpha$ -安息香肟负载在惰性载

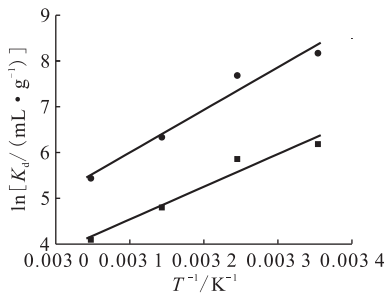


图 6 负载有  $\alpha$ -安息香肟的聚四氟乙烯载体对 Mo 和 W 吸附的  $\ln K_d-T^{-1}$  曲线

Fig. 6 Plot of  $\ln K_d$  vs.  $T^{-1}$  for Mo and W on  $\alpha$ -benzoinoxime/PTFE support material  
■——Mo, ●——W

体聚四氟乙烯上,然后填充在自动、快速的 AIDA 化学分离装置中的微型色谱柱中,在  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  混合酸体系中对核反应产生的超重元素 Sg 进行柱色谱分离实验,最终就可以比较超重元素 Sg 的化学性质到底是与按元素周期表的经验外推一致,还是受到相对论效应的影响。

目前本课题组正在加工能够自动进行液相化学实验的微型色谱柱,来检验上述实验所选的体系,同时将利用较长寿命的放射性核素 Mo 或者 W 为研究对象来进行在线的液相化学实验,以便为将来在线开展超重元素 Sg 的萃取色谱实验提供良好的基础。

参考文献:

[1] 孙素元,李葆安等编译. 萃取色层法以及应用[M]. 北京:原子能出版社,1982.

[2] Hulet E K, Loughheed R M, Wild J F, et al. Chloride Complexation of Element 104[J]. J Inorg Nucl Chem, 1980, 42: 79-82.

[3] Günter R, Paulus W, Kratz J V, et al. Chromatographic Study of Rutherfordium (Element 104) in the System  $\text{HCl}/\text{Tributylphosphate}$  (TBP)[J]. Radiochim Acta, 1998, 80: 121-128.

- [4] Kacher C D, Gregorich K E, Lee D M, et al. Chemical Studies of Rutherfordium (Element 104): Part III. Solvent Extraction Into Triisooctylamine From HF Solutions[J]. *Radiochim Acta*, 1996, 75: 135-139.
- [5] Haba H, Tsukada K, Asai M, et al. Extraction Behavior of Rutherfordium Into Tributylphosphate From Hydrochloric Acid[J]. *Radiochim Acta*, 2007, 95: 1-6.
- [6] Kratz J V, Zimmermann H P, Scherer U W, et al. Chemical Properties of Element 105 in Aqueous Solutions; Halide Complex Formation and Ion Exchange Into Triisooctylamin[J]. *Radiochim Acta*, 1989, 48: 121-131.
- [7] Gober M K, Kratz J V, Zimmermann H P, et al. Chemical Properties of Element 105 in Aqueous Solution; Extractions Into Diisobutylcarbinol[J]. *Radiochim Acta*, 1992, 57: 77-84.
- [8] Paulus W, Kratz J V, Strub E, et al. Chemical Properties of Element 105 in Aqueous Solution; Extraction of the Fluoride, Chloride and Bromide Complexes of the Group 5 Elements Into Aliphatic Amines[J]. *Radiochim Acta*, 1999, 84: 69-77.
- [9] 郭景儒. 裂变产物分析技术[M]. 北京: 原子能出版社, 2008: 223-224.
- [10] Fritz J S, Beuerman D R. Chromatographic Separation of Molybdenum Using an Aliphatic  $\alpha$ -Hydroxy Oxime [J]. *Anal Chem*, 1972, 44: 692-694.
- [11] Fan F L, Lei F A, Zhang L N, et al. Extraction Behavior of Mo and W as Homologs of Sg With  $\alpha$ -Benzoinoxime[J]. *Solvent Extr Ion Exc*, 2009, 27 (3): 395-407.
- [12] Fan F L, Lei F A, Zhang L N, et al. Extraction Behavior of Short-Lived Isotopes of Mo/W Using  $\alpha$ -Benzoinoxime; A Model System for the Study of Seaborgium[J]. *Radiochim Acta*, 2009, 97 (6): 297-302.
- [13] 吴辛友, 张四安. 水杨基荧光酮-溴化十六烷基三甲基铵光度法同时测定钽铌中痕量钨和钼[J]. *分析化学*, 1994, 22: 536-536.
- [14] 刘小毛. 水杨基荧光酮-溴化十六烷基三甲基铵光度法测定铜矿石中钨[J]. *理化检验-化学分册*, 2004, 40(9): 550-551.
- [15] Hoenes H J, Stone K G. Analytical Chemistry of  $\alpha$ -Benzoinoxime Complexes of Molybdenum, Tungsten and Vanadium[J]. *Talanta*, 1960, 4: 250-263.
- [16] Boutamine S, Hank Z, Meklati M, et al. Alpha-Benzoinomix; Extracting Agent for Uranium (VI), Tungsten (VI), Molybdenum (VI) and Some Transition Metals of the Iron Family[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1994, 185: 347-353.
- [17] Hwang D S, Choong W M, Kim Y K, et al. Separation of  $^{99}\text{Mo}$  From a Simulated Fission Product Solution by Precipitation With  $\alpha$ -Benzoinoxime[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2002, 254: 255-262.
- [18] Ghiasvand A R, Shadabi S, Mohagheghzadeh E, et al. Homogeneous Liquid-Liquid Extraction Method for the Selective Separation and Preconcentration of Ultra Trace Molybdenum[J]. *Talanta*, 2005, 66: 912-916.
- [19] Li Z W, Schädel M, Bruchle W, et al. Separation of W From Ta, Hf, Lu and Mo by BPHA- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ /HCl Extraction System (Model Experiments for Chemical Study of Seaborgium, the 106th Element)[J]. *Nucl Sci Tech*, 2001, 12: 87-93.
- [20] Schumann D, Andrassy M, Nitsche H, et al. Sorption Behaviour of W, Hf, Lu, U and Th on Ion Exchangers From HCl/ $\text{H}_2\text{O}_2$  Solutions; Model Experiments for Chemical Studies of Seaborgium(Sg)[J]. *Radiochim Acta*, 1998, 80: 1-5.