

镭的放射化学研究

212 科技图书馆

一九七三年六月

内 容 提 要

自1958年以来,日本原子能研究所(JAERI)化学部研究了镎的放射化学,其中包括镎(Ⅳ)、(Ⅴ)和(Ⅵ)的溶剂萃取、共沉淀及络合物的形成。

在镎的溶剂萃取研究中,把磷酸化试剂、十二烷基苯磺酸及高分子量的烷基胺作为有机相,而硝酸、盐酸、硫酸或高氯酸为水相。通过该项研究,得到了在大多数常用的萃取体系中镎的分配系数与酸度关系的曲线。

采用溶剂萃取法研究了镎与草酸、扁桃酸、苯甲酸及乙二胺四乙酸的络合物的形成。在共沉淀研究方面,证明了镎(Ⅴ)为氟化镧所载带。

在第一号日本研究性反应堆(JRR-1)的燃料溶液中发现了 Np^{237} 。在中子辐照过的 Np^{237} 中检出了 Np^{238} 和 Pu^{238} 。

文章译自日本原子能研究所报告 JAERI-1099, "Radiochemical Studies of Neptunium", 1965年。

目 录

一、序言	(1)
二、磷酸化试剂对铈的溶剂萃取	(3)
三、十二烷基苯磺酸对铈的溶剂萃取	(22)
四、高分子量烷基胺与其它萃取剂对铈的溶剂萃取	(28)
五、铈(Ⅳ)与有关离子的一些络合物	(37)
六、铈与三氟化镧的共沉淀	(46)
七、铈的反应堆化学研究	(59)
参考资料	(66)

一、序 言

镎，原子序数为93，居超铀元素之首位，在1940年为McMillan和Abelson所发现^[1]。首先发现的同位素是半衰期为2.3天的 Np^{239} 。McMillan和Abelson研究了痕量浓度下镎的化学，并且指出，在水溶液中镎至少有两种氧化价态。高氧化价态与低氧化价态的镎在共沉淀行为方面是不同的；低氧化价态的镎为稀土氟化物所载带，而高氧化价态的镎则不能。高氧化价态的镎在化学上似乎与铀(VI)相似。

继McMillan和Abelson的研究工作之后，一些研究者继续研究了镎在痕量浓度下的化学行为^[2-6]。在许多早期工作中，为了判别氧化价态而观察了共沉淀的行为，然而，对结果的解释却彼此略有分歧。Cunningham和Hindman^[6]认为，这分歧主要是由于不承认镎(V)在水溶液中是稳定的价态所致。尽管如此，通过痕量实验还是对镎化学的认识作出了一些有益的贡献。在Seaborg和Wahl^[7]于1942年分离出50微克长寿命同位素 Np^{237} 之后，就有常量的镎可用了，于是镎的化学研究也随而得到了发展。

自然界中的镎量是很少的，因为 Np^{237} 的半衰期比地球的估计年令要短，所以开始的 Np^{237} 几乎都衰变掉了。但是由于铀俘获中子而连续不断地生成镎，所以它才能存在于自然界^[8-9]。

最近，用离子交换及溶剂萃取法研究了镎的化学行为^[10-12]。这些结果与共沉淀的结果很不一致。虽然在锕系中镎的相邻元素——铀和钚由于作为核燃料的重要性而作了详细的研究，但是对镎的研究却很不系统。因此，在本研究工作中对镎的溶剂萃取作了广泛的考查。

研究镎的溶剂萃取行为时，特别注意了镎的氧化价态。镎有四种氧化价态，即：镎(III)、镎(IV)、镎(V)、和镎(VI)。在这些氧化价态中，镎(III)在普通水溶液中是不存在的，因为它不稳定，易被空气氧化。镎(IV)和(VI)在化学性质上与正四价和正六价的锕系元素十分相似^[2]。这种相似性很容易在溶剂萃取行为上找到：

- (1) 在含10%(体积)三正辛胺的二甲苯—硝酸体系中的六价铀、镎和钚^[13]；
- (2) 在含19%(体积)磷酸三丁酯的煤油—硝酸体系中的四价镎和钚^[14]；
- (3) 在含10%(体积)三正辛胺的二甲苯—硝酸体系中的四价镎和钚^[6]；
- (4) 在与(3)相同体系中的六价镎和钚^[15]。

本研究工作所得到的数据提供了许多萃取体系，其中四价和六价锕系元素（包括镎在内）的溶剂萃取行为都是彼此相似的，如第二、三和四章所述。

此外，从镎(IV)和(VI)得到的结果与所报导的在磷酸三丁酯—硝酸体系中的结果十分符合。所以，用含镎(IV)和(VI)的初始溶液所取得的结果就看作为确是镎(IV)和(VI)的结果。镎(IV)和(VI)的初始溶液的制备基于以前所报导的氧化和还原法^[2]。

另一方面,对镎(V)的溶剂萃取数据除了低的可萃取性之外,还几乎没有报导过。所以,镎(V)的氧化价态只能推想如下:

- (1) 镎(V)的制备方法如前所述;
- (2) 其性能与镎(IV)和(VI)都不同;
- (3) 它用氧化镎(IV)而得到,且与镎(VI)不同;
- (4) 它由还原镎(VI)而得到,且与镎(IV)不同。

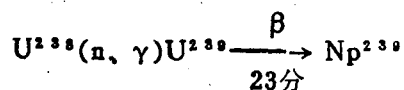
这样,在本研究工作中就较好地取得了镎(IV)、(V)和(VI)的磷酸三丁酯萃取数据。

在研究镎的第二阶段,根据磷酸三丁酯的萃取数据来制备镎(IV)、(V)和(VI)。通过测定在磷酸三丁酯-无机酸体系中的Kd值来确保所制备的镎(IV)、(V)和(VI)的氧化价态。在第三章和第四章中,把用该法所制得的镎来测定在十二烷基苯磺酸溶液-盐酸及高分子量烷基胺-无机酸体系中的分配系数。这样,对大多数常用的溶剂萃取体系,都测定了镎(IV)、(V)和(VI)的分配系数。

在第五章中,将所制得的镎(IV)用于研究与某些有机络合剂形成的络合物。在这里再次表现出镎(IV)和钍(IV)的相似性。

此外,在第六章,为了在一定程度上澄清镎与氟化镧共沉淀的分歧解释,也采用了磷酸三丁酯萃取制得镎(V)。在该研究中,很明显,微量的镎(V)为氟化镧所载带。

在大多数情况下都用 Np^{239} 作为镎的同位素,它是通过下列的反应形成的:



其半衰期为2.3天,因此,在一般的实验条件下 Np^{239} 的使用浓度约 10^{-13} 克/毫升。 Np^{239} 的鉴别必须用放射性测量法完成。

二、磷酸化试剂对镓的溶剂萃取^{*1}

引 言

Mckay^[1]和 Hyde^[2]在分离铜系元素时, 用磷酸三丁酯研究了镓的溶剂萃取。他们指出, TBP可从硝酸溶液中萃取镓(Ⅳ)和(Ⅵ), 但没有报导分配系数。一九五八年, 只发表了在 TBP-硝酸体系中的镓(Ⅳ)和(Ⅵ)的二条酸度关系曲线^[17]。这就是关于磷酸化试剂作镓的溶剂萃取方面所报导的全部成果; 在本工作中, 利用几种磷酸化试剂对镓的溶剂萃取进行了研究。

因确信TBP是一种天然铀核反应堆元件后处理的铀和钚的良好有机萃取剂后, 就详细地研究了磷酸三丁酯对铀、钚和裂变产物的溶剂萃取。镓和钚一样, 都是在核反应堆中产生的, 但镓量仅为钚的0.1%; 这样, 研究者常忽视镓的TBP萃取。后来, Mckay给出了在硝酸溶液中镓(Ⅳ)和(Ⅵ)的二条酸度关系曲线^[17], 然而, 却没有给出镓在其它体系中的TBP萃取数据。在本研究工作中, 得到了镓的三种氧化价态(Np(Ⅳ)、Np(Ⅴ)及Np(Ⅵ))在酸度和TBP浓度变化时的磷酸三丁酯-盐酸、硝酸和高氯酸体系中的行为。

二(2-乙基己基)磷酸也证明可用作铀和其它金属的溶剂萃取试剂^[3-5, 24]。在1960年, Kimura报导了从盐酸溶液中萃取金属离子的广泛研究^[6]。根据以前的工作, HDEHP是作为一种在低酸度范围内液体阳离子交换剂而参与反应的。换句话说, 在无机阳离子和HDEHP之间形成了HDEHP-金属离子络合物, 并把这种络合物萃入有机相^[24]。至于镓, 则还没有报导过HDEHP的溶剂萃取。因此, 在本工作中研究了镓(Ⅳ)、(Ⅴ)和(Ⅵ)的HDEHP萃取; 象铀^[3]、钍^[5]及其它金属^[25]与HDEHP形成络合物而被萃取一样, 也把镓(Ⅳ)、(Ⅴ)和(Ⅵ)看成是与HDEHP形成HDEHP-镓络合物而被萃取的。

除了TBP和HDEHP的萃取研究之外, 在本研究中还得到了用有机萃取剂三丁基磷化氧(TBPO)、四丁基甲叉二磷酸和四丁基乙烯二磷酸作镓的溶剂萃取的新资料。

实 验

1、试剂

将有机萃取试剂简列于表2.1中, 该表也给出了稀释剂、净化方法和所用的水相。

^{*1}Healy等人用磷酸化试剂这个名词作为含有磷酰基 =P=O 或者二磷酰基 =P(O)-Y-(O)P= 的萃取剂的普通术语, 其中Y是氧、甲叉($\text{CH}_2\text{=}$)或乙烯^[27, 28]。在许多文献中, 用含磷有机化合物这个词代替磷酸化试剂^[25, 29, 33]。在本研究中, 所用的磷酸化试剂或含磷有机化合物为: 磷酸三丁酯、三丁基磷化氧、二(2-乙基己基)磷酸、四丁基甲叉二磷酸和四丁基乙烯二磷酸。

表2.1 被研究的溶剂萃取体系

有机萃取剂	俗名	萃取剂浓度	变化条件	稀释剂	水	相	来源	萃取剂的 净化
磷酸三丁酯	TBP	100%(体积)	酸浓度	—	HNO ₃ , HCl, H ₂ SO ₄ , HClO ₄			(7, 8, 9)
		100%~5%(体积)	溶剂浓度	甲苯	HNO ₃ , HCl, H ₂ SO ₄ , HClO ₄			
二(2-乙基己基)磷酸	HDEHP			甲苯	HCl, HClO ₄		Virginia Chemicals	(10)
三丁基膦化氧	TBPO	1%(重量/体积)	酸浓度	甲苯	HNO ₃ , HCl		Tama Kagaku	不作净化
四丁基甲叉二膦酸	TBMDP	10%(体积)	酸浓度	二甲苯	HNO ₃		Tama Kagaku	"
四丁基乙烯二膦酸	TBEDP	10%(体积)	酸浓度	二甲苯	HNO ₃		Tama Kagaku	"

所用的稀释剂和无机酸是分析纯的，用前不作任何处理。

2、放射性同位素

用于TBP萃取铈的放射性示踪剂是 Np^{239} ，它是从第一号日本研究性反应堆JRR-1（热中子通量为 10^{12} 中子/秒·厘米²）里照射了两小时的硝酸铈酰中，用噻吩甲酰三氟丙酮（TTA）萃取剂制得的。将辐照过的硝酸铈酰冷却数小时，转化为氯化物并溶解于0.5N盐酸中。在用少量粒状锌还原之后，用5%（重量/体积）TTA的苯溶液萃取铈。用少量0.5N的盐酸漂洗有机相，并根据需要将它与>3N的盐酸、硝酸、高氯酸或硫酸溶液摇混，于是就得到铈的酸性溶液。使铈溶液与苯接触，以除去其中的少量TTA。铈与裂变产物的分离是很好的。然而通过与过氧化氢的着色反应后，发现在铈溶液中仍有少量铈。在其它萃取研究中也使用 Np^{239} ，因为TTA萃取法的铈产率很低，所以 Np^{239} 改用TBP萃取法制备的。

将放射性同位素 U^{237} 用于双磷酸萃取，它是由韧致辐射轰击二氧化铀制得的^[11]。

无载体的放射性同位素 Pa^{233} 是从硝酸钍中分离出来的，硝酸钍曾在日本第一号研究性反应堆（JRR-1）中辐照了二小时。将辐照过的硝酸钍溶于15N的硝酸中。用10%（体积）TBP的甲苯溶液萃取钍，而钍则留在水相中；用水与之搅拌而从有机相中回收钍。往得到的 Pa^{233} 溶液中加入氨水时不产生沉淀，这就表明钍实际上已被分离了。

所使用的钍的放射性同位素，在双磷酸萃取中为 Th^{231} ，在其它磷酸化试剂萃取研究中为 Th^{234} 。 Th^{234} 是用Dyrssen法制得的，而 Th^{231} 是用韧致辐射轰击二氧化钍制取的^[12]。

所用之 Zr^{95} 、 Nb^{95} 、 Ce^{144} 、 Hf^{181} 来自美国田纳西州橡树岭国立实验室。

用 γ 闪烁谱仪， β 射线的铝箔吸收和衰变测量来检查放射性同位素的放化纯度。

3、分配系数的测定

分配系数Kd定义如下：

$$\frac{\text{有机相中某元素的浓度}}{\text{水相中某元素的浓度}}$$

这里有机相是与水相平衡的。在本研究中，测定Kd值的实验程序如下：所用的水相是含放射性物质的无机酸溶液，有机相为磷酸化试剂溶液，它与相应的空白酸经预先平衡。在室温下将水相与有机相混合。二相的每次接触都是毫升量级的。例如，将2.5毫升含有 Np^{239} （约 10^6 计数/分）的10.1N硝酸在室温下与2.5毫升未稀释的TBP搅匀，TBP连续与三次等体积的10.1N空白硝酸平衡过。有机相在使用前预先平衡，以避免因磷酸化试剂水解而带来的复杂性。在平衡以后，用离心法将二相分离。取每相的整分试样作 β 和 γ 计数。无论何时都要分别洗涤水相和有机相，以求得到精确的Kd值。在校正了天然本底计数之后，将有机相（1毫升）的计数率与水相（1毫升）的计数率相除，

就可算得Kd值。在测定Kd值与酸度及萃取剂浓度的关系时，不采取专门的措施，以保持离子强度不变。

如上所述，所有磷酸化试剂的有机相都是与酸溶液预先平衡了的。因为TBPO稍溶于酸溶液，所以水相早已为TBPO所饱和，而且在TPBO的萃取研究中用的是新鲜有机相。

用 $\phi 1\frac{1}{2}$ "的NaI (Tl) 晶体的普通井式闪烁计数器来测量 γ 射线的计数率。 Zr^{95} 的硬 β 射线是用流气计数管来测量其计数率的，此时 Nb^{95} 的软 β 射线不被计入。

结果与讨论

1、磷酸三丁酯萃取

1.1 HNO_3 -TBP 体系

由TTA 萃取制得的铈指示剂(硝酸溶液)既含有铈(IV)又含有铈(V)。铈(IV)和铈(V)的相对量随示踪溶液的处理而变化，新制得的溶液只含有极少量的铈(V)，而放置几天或在沸水中加热的溶液却含有大量的铈(V)。

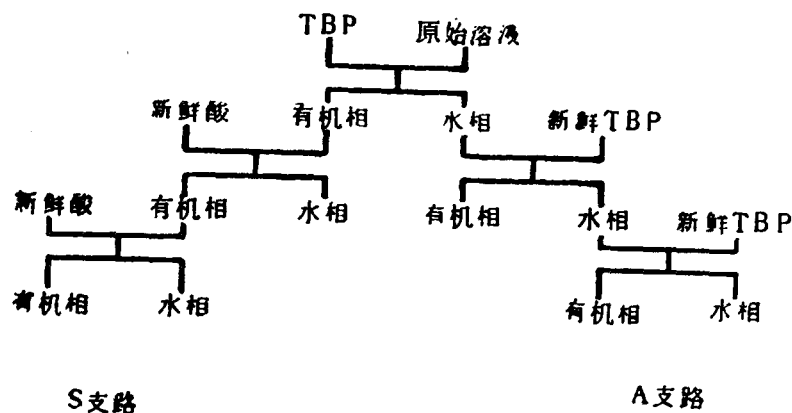


图2.1 铈的萃取流程图

将含有铈(IV)和铈(V)的硝酸溶液与TBP搅匀。得到的有机相和水相分别用新鲜的酸溶液和TBP洗涤(洗涤程序如图2.1所示)，直到Kd值实际上已不变为止。在整个程序中，水溶液的酸度须保持一定。这样，就从洗涤流程的S支路和A支路得到了二个Kd值，即 Kd^{IV} 和 Kd^V 。按照铈(IV)和铈(V)对铈、溴酸钾以及TTA-苯的不同化学行为，就可分别得到 Kd^{IV} 和 Kd^V ，详述如下：

(a) 用溴酸钾氧化

镓(Ⅳ)是不能用溴酸钾氧化的^[13]。在0.5N的硝酸中, Kd^{IV} 值为2.5。在加入氧化剂并用几份新鲜酸洗涤后, 其 Kd 值几乎仍然不变, 为2.7, 这就表明给出 Kd^{IV} 值的离子实际上不被氧化。

另一方面, 镓(V)易被溴酸钾氧化为镓(VI), 而镓(Ⅳ)则不能^[13]。 Kd^V 值在硝酸浓度为1 N 时为0.026, 而在用溴酸钾氧化并以新鲜酸溶液洗涤之后则变为 16.3。这种变化表明, 给出 Kd^V 值的离子易为溴酸钾氧化。此外, 16.3 的 Kd 值与在同一酸度下的 Kd^V 值不同。这就测得了一个新的第三个 Kd 值。既然离子镓(V)易被溴酸钾氧化, 又把给出 Kd^V 值的离子认为是 $Np(V)$, 因此就把第三个值认为是氧化了的镓, 即镓(VI)的 Kd 值了。

(b) 用金属锌还原

Kd^{IV} 值(在1 N硝酸时为6.92)在加入粒状锌且在水浴上加热后, 几乎仍然不变; 而 Kd^V 值(在1 N硝酸 时为0.026)在用金属锌还原并用新鲜酸洗涤有机相以后, 便为7.8。这个值(7.8)是与在同一酸度下的 Kd^{IV} 值大体符合的, 这就表明给出 Kd^V 的离子已被还原为另一个 Kd^{IV} 的离子了。另一方面, 对于不用锌而在水浴上加热后的 Kd^V 离子, 测得 Kd 值为 0.064。在这种情况下, 认为 Kd^V 类离子不被还原而照旧不变。因此, 给出 Kd^{IV} 的离子为还原态镓即 $Np(Ⅳ)$, 而给出 Kd^V 值的离子即为 $Np(V)$ 。

(c) 用TTA萃取

在表2.2中给出了这两类离子的萃取行为的比较:

表2.2 在1N HNO_3 中TTA萃取镓的行为

TTA在苯中的浓度 %(重量/体积)	Kd值	
	在TBP- HNO_3 体系 中给出镓(Ⅳ)的 Kd^{IV}	在TBP- HNO_3 体系 中给出镓(V)的 Kd^V
5.0	4.11	0.017
2.5	0.95	0.021
1.25	0.31	0.011

由表可见, 在TBP-硝酸体系中给出高 Kd^{IV} 值的离子, 在TTA 萃取时有高的 Kd 值; 而在TBP-硝酸体系中给出低 Kd^V 值的另一类离子, 在 TTA 萃取时则有低的 Kd 值。由此可知, 镓(Ⅳ)为TTA所萃取, 而镓(V)及镓(VI)则不被萃取^[14]。因此, 有理由认为, 给出 Kd^{IV} 和 Kd^V 的两类离子分别为镓(Ⅳ)和镓(V)。

这样, 就证明 Kd^{IV} 、 Kd^V 和第三个 Kd 值分别是镓(Ⅳ)、镓(V)和镓(VI)的分配系数了。在测定 Kd 值时, 镓(Ⅳ)、(V)和(VI)是按照先前的研究者的方法制备的; 然而, 为了测定精确的 Kd 值, 如上所述, 在用溴酸钾氧化和用锌还原时, 洗涤技术起到了很重要的作用。这个事实意味着, 用溴酸钾将镓(V)氧化至镓(VI)时得到的是镓(V)

和镎(VI)的混合物；而镎(V)被金属铈部分地还原为镎(IV)。因此洗涤是必要的，而且已精确地测定了不同的硝酸浓度下镎(IV)、(V)和(VI)的 K_d 值。图2.2给出了这些精确的 K_d 值。在测定镎(VI)的 K_d 值时，也用铈(VI)铵的硝酸盐作氧化剂^[13]。在图2.2中

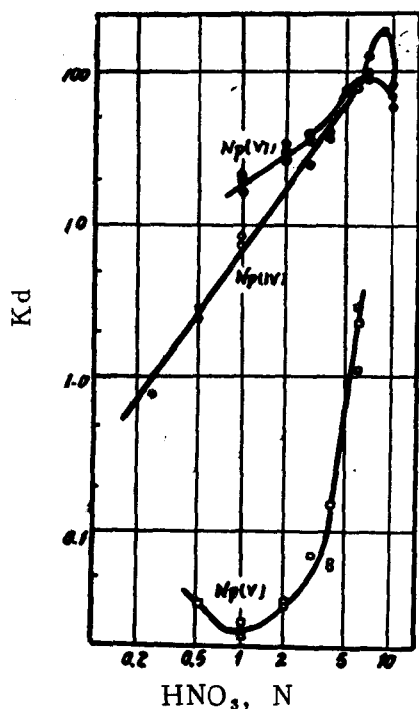


图2.2 在 HNO_3 -100%TBP中镎的 K_d 值

与酸度的关系同铈(IV)、钍(IV)、镭(V)和钷(IV)作了比较。

钍(IV)^{*3}和钷(IV)^{*4}曲线是分别根据Peppard等人^[9]的数据和Mckay^[15]等人的值作成的。如图2.3所示，镎(IV)的行为与铀系元素中的相邻元素钷(IV)很相似；然而钷(IV)的 K_d 值比镎(IV)高。在硝酸酸度低于9N时，另一个铀系元素钍(IV)有几乎与镎(IV)相同的 K_d 值。铈(IV)的萃取行为与镎(IV)完全不同。

镎(V)的行为更象铈(IV)，而不像镭(V)。

镎(VI)、铀(VI)和钷(VI)在TBP- HNO_3

中的镎(IV)和镎(VI)的结果，当酸度大于1N时是与Mckay等人^[17]的结果^{*2}相一致的。

上面给出的结果对于制备镎(IV)、(V)和(VI)的硝酸溶液都是有帮助的。例如，可以容易地用TBP从1~2N硝酸溶液中除去镎(IV)和镎(VI)而制取镎(V)。此外，通过测定TBP- HNO_3 体系中的 K_d 值，并与图2.2中的 K_d 值作比较，就能在一定程度上证明镎在硝酸溶液中的氧化价态。

在图2.3中，将镎(IV)和(V)的 K_d 值

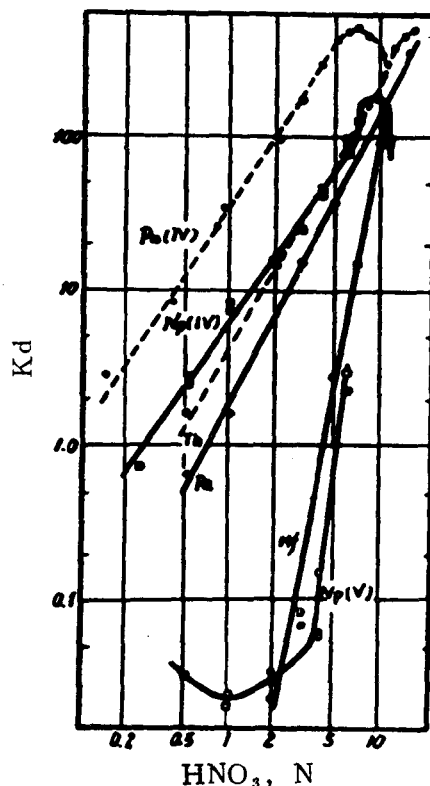


图2.3 镎、钷、钍、镭和铈的 K_d 值

^{*2} K_d 值是用 Np^{2+} 和19%(体积)TBP-煤油测得的。而100%TBP的 K_d 值则是由这些值估算的， K_d 值与TBP浓度的关系是从本节所用的另一系列实验得到的。

体系中的 K_d 值示于图2.4中。Naito^[16]给出了铀^{*5}在20%TBP-四氯化碳-HNO₃体系中的 K_d 值。他还发现,在这个体系中 K_d 值对溶剂浓度成平方关系。因此,他在图2.4中,用25乘以Naito的 K_d 值就得到了在100%TBP-HNO₃体系中的 K_d 值,据此作出铀(VI)的曲线。图2.4中的钚(VI)^{*4}曲线(有空心点的曲线)也是将Mckay等人^[15]的数据作同样修正后作出的。图2.4中另一条钚(VI)曲线是由Ishimori^[27]得到的。众所周知,用TBP的浓度关系去修正是不够满意的。此外,常量和微量铀系元素的行为还有一些差别;所以,将图2.4中的四条曲线相互作比较,严格来说,是不够恰当的。但是,这四条曲线显然都有一个相似的萃取行为,即在约6至

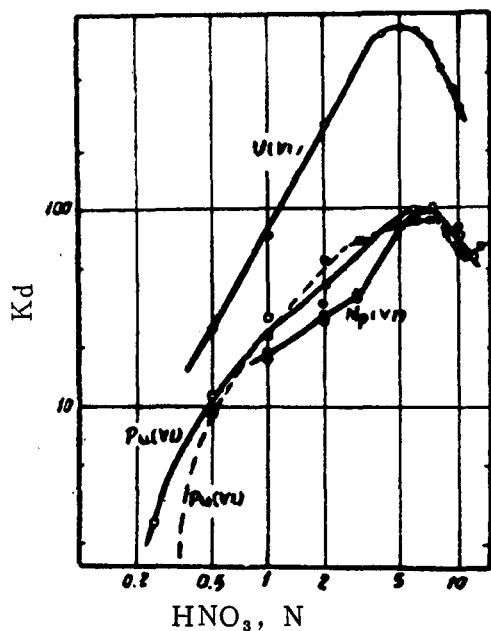


图2.4 在HNO₃-100%TBP体系中的 K_d 值

○ U(VI)($\leq 0.001M$) ● Np(VI)
□ Pu(VI) ■ Pu(VI)

7 N处有一最大的 K_d 值。

用10N的硝酸考查了镎的 K_d 值与TBP浓度的关系。在图2.5中作出了 K_d 值与TBP浓度的双对数图。该图表明,镎(VI)的 K_d 值同铀(VI)^{*5}及钚(VI)^{*4}一样,都与TBP浓度成平方关系。这里再次说明铀(VI)、镎(VI)和钚(VI)在TBP萃取中具有相似的行为。

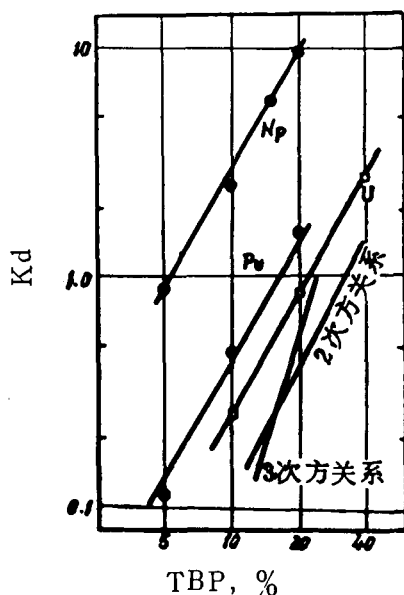


图2.5 在HNO₃-TBP体系中 K_d 值与TBP浓度的关系

● 在10N HNO₃中的Np(VI)
○ 在11.5N HNO₃中的Pu(VI)
□ 在0.27N HNO₃中的U(VI)($\leq 0.001M$)

^{*3} 原始数据是在 $22 \pm 2^\circ C$ 和100%TBP时得到的,而且以 Th^{230} 作为钍的放射性示踪剂。

^{*4} 原始数据是在 $25^\circ C$ 、19%(体积)TBP-煤油、痕量钚浓度下得到的。还知道其 K_d 值随TBP浓度的平方而变化。图2.3中100%TBP体系的数据是按Mckay的这些结果计算得出的。

^{*5} 这个 K_d 值是在 $25^\circ C$ 时用 $\leq 0.001M$ 铀浓度测定的。

1.2 HCl-TBP 体系

镎(VI)是由氯酸钾氧化镎(IV)和(V)并在沸水中加热制备的^[13]，其 K_d 值如图 2.6 所示。用 U^{233} 以氯化铀酰形式得到铀(VI)的 K_d 值也示于同一图中，以便与镎(VI)比较。这两条曲线在形状上非常相似，说明这两种离子在化学行为上也很相似。然而，在所研究的整个酸度范围内，镎(VI)较之铀更易萃取。

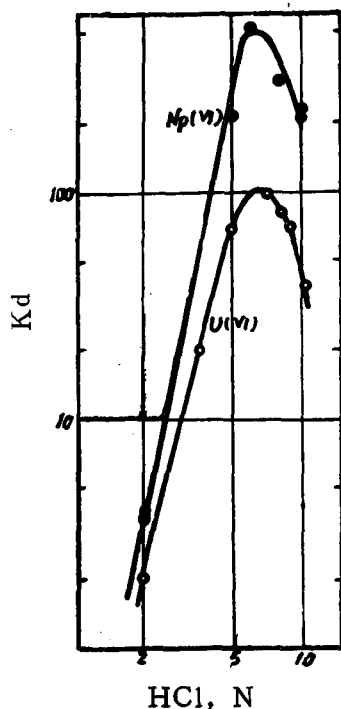


图2.6 镎和铀的 K_d 值与酸度的关系

在 6 N 盐酸浓度下，甲苯为稀释剂，测定了镎(VI)的 K_d 值与 TBP 浓度(以体积百分比表示)的关系。如图 2.7 所示，它是一个平方关系。

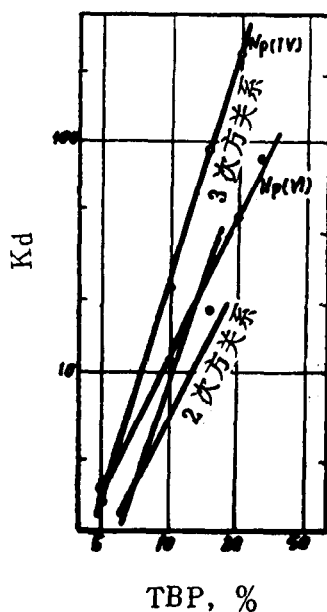


图2.7 在稀释的TBP-HCl体系中的 K_d 值

- 在 6 N HCl 中的 $Np(VI)$
- 在 8 N HCl 中的 $Np(IV)$

镎(V)的盐酸溶液是用硫酸肼还原镎(VI)制得的^[13]。而制备镎(IV)溶液是：先用盐酸(> 3 N)

从 TTA-苯体系中反萃出镎，然后用盐酸羟胺^[13]、粒状锌^[13]或抗坏血酸处理，以还原进入溶液中的少量镎(V)。图 2.8 给出了 K_d 值与酸度的关系曲线，其中也包括了镎(IV)、镎(V)、钍(IV)、钍(V)和镭(V)。镎(V)的曲线与镭(V)完全不同。在 4 ~ 9 N 范围内，镎(IV)与钍(IV)及钍(V)有几乎相同的斜率。镎(IV)的酸度关系曲线在约 8 N 处有一最大值。

用甲苯做稀释剂，研究了在 8 N 时镎(IV)的 K_d 值与 TBP 浓度的关系。将所得的 K_d 值与 TBP 浓度作双对数图，如图 2.7 所示。结果表明， K_d 值与 TBP 浓度呈立方关系。

1.3 H_2SO_4 -TBP 体系

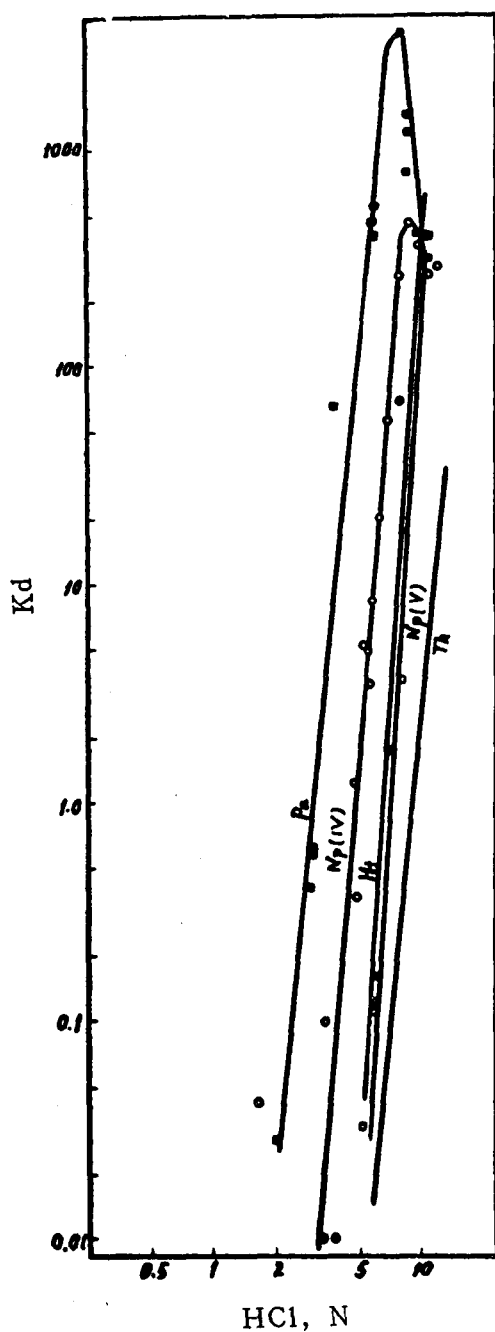


图2.8 在HCl-100%
TBP体系中的
Kd值

- Np(IV)
- Np(V)
- Th
- Hf
- Pa

镎(VI)的硫酸溶液是用硫酸高铈氧化镎(IV)和(V)的混合物制得的^[13]，而镎(V)则是用硫酸肼还原制得的^[13]。由水相酸度变化造成镎(V)和(VI)的Kd值的变化，如图2.9所示。当硫酸的浓度大于约20N时，就不能进行萃取了，因为在这样高的酸度下，TBP与水相是可混溶的。一般说来，镎(V)和(VI)的Kd值都较小，最大也只有2.5左右。图2.9给出了镎(V)的Kd值与酸度的关系，以和镎(V)作比较，镎(V)的

行为与镓(V)不同。

镓(IV)是用硫酸溶液与含镓(IV)的TTA-苯接触制取的。为了防止镓(V)的沾污,将生成的酸溶液在较高的酸度下用盐酸羟胺和硫酸亚铁或0.1M的氢醌和碘化钾^{*6}处理;而在较低的酸度时则用粒状锌处理。在图2.9中也给出了镓(IV)的Kd值与酸度的关系;为比较起见,图中还示出了铈(IV)和钍(IV)的曲线。这三条曲线彼此是很相似的;在较低的酸度范围内镓(IV)的Kd值要比铈(V)的低。

在硫酸为20N时测定了镓(IV)的Kd值与TBP浓度的关系。将测得的Kd值与TBP浓度在双对数坐标中作图,如图2.10所示。由图可知,镓(IV)的Kd值与TBP浓度呈立方关系。

1.4 HClO₄-TBP体系

通过与TTA-苯体系中的镓溶液接触而得到的高氯酸溶液(>3N)只含有镓(V),这是由下述实验得出的:

(a) 将一份3.4N含镓的高氯酸溶液与一份几乎等体积的被9N盐酸预先平衡过的

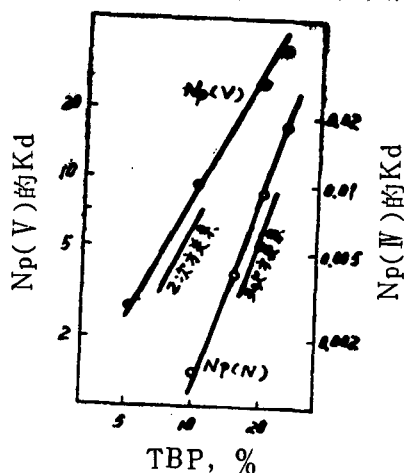


图2.10 在稀释的TBP-HClO₄或H₂SO₄体系中的Kd值

● 8N HClO₄时的Np(V)
○ 20N H₂SO₄时的Np(IV)

^{*6} 氢醌和碘化钾通常用于还原镓为四价和还原钍为三价。

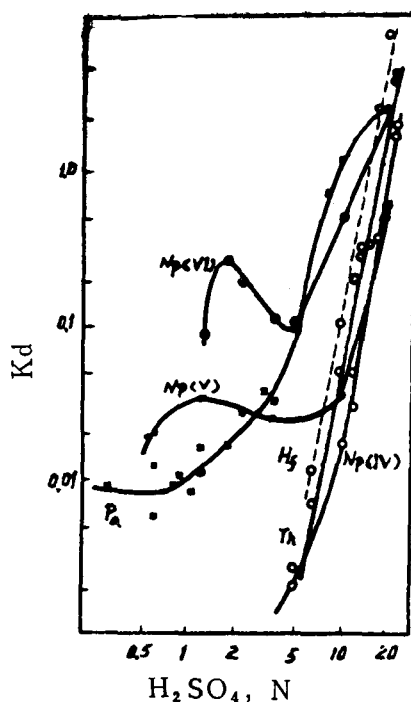


图2.9 在H₂SO₄-100%TBP体系中的Kd值

TBP搅匀。该有机相曾与多份9N的盐酸连续平衡过。这样,该体系就转变为盐酸-TBP体系,最后的Kd值就接近于在9N盐酸时的镓(V)的Kd值。

(b) 将此离子用过氧化银氧化,所得的另一种离子即判明为镓(VI)。

在图2.11中给出了镓(V)和(VI)以及镓的Kd值与酸度的关系曲线。在3~8N酸度范围内,镓(V)的Kd值迅速增加。如以后将指出的那样,这特点可用于从辐照过的硝酸铀酰中分离镓。

测定了高氯酸为8N时镓(V)的Kd值与TBP浓度的关系,结果如图2.10所示。

用氢醌和碘化钾、过氧化氢、粒状锌

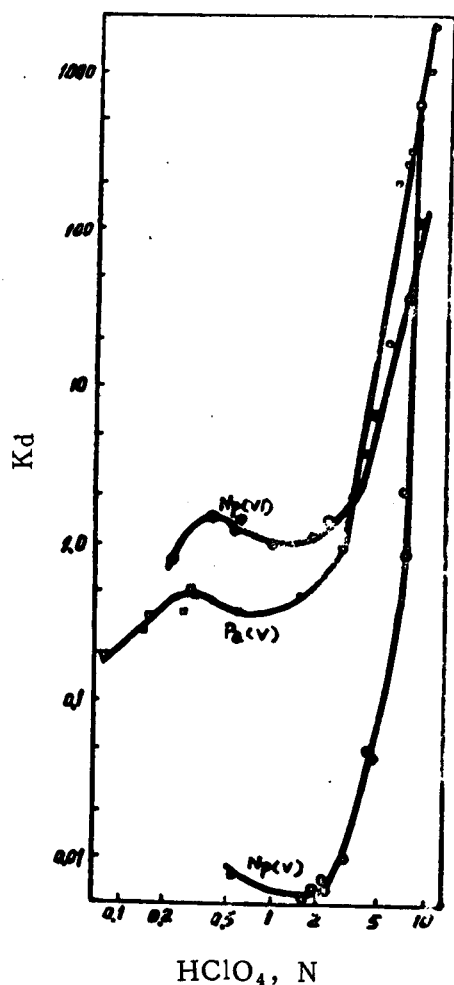


图2.11 在 HClO_4 -100% TBP 体系中镎和钚的Kd值

● Np(V) □ Pa(V) ○ Np(V)

或3% 锌汞齐还原镎(V)是不成功的。因此, 不能得到四价镎的Kd值。

1.5 从辐照过的硝酸铀酰中分离镎

如图 2.11 所示, 在 HClO_4 -TBP 体系中镎(V)的Kd值从 8 N时的800降至 2 N 时的0.006。用此即可不引入任 何其它试剂而分离镎。

分离程序:如图2.12所示。将中子辐照过的硝酸铀酰六水化合物溶于少量浓高氯

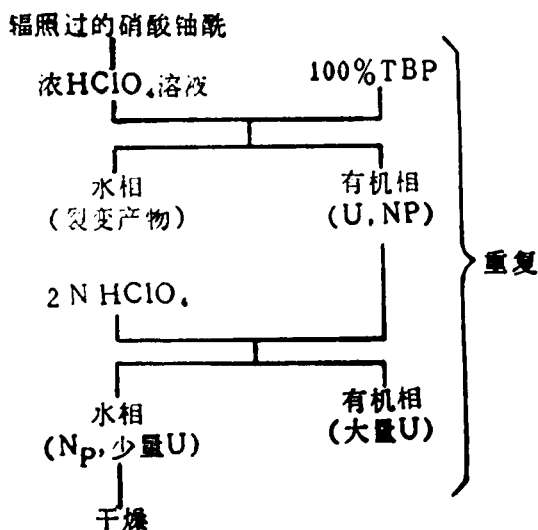


图2.12 镎的分离流程图

酸中。用红外灯加热此溶液以赶走硝酸。用数毫升浓高氯酸处理残渣, 并将生成的溶液置于沸水中加热约10分钟。冷却以后, 与100% TBP 摇混。有机相含有镎(V)和铀, 而大多数裂变产物留在水相中。用三份 2 N 的高氯酸与该有机相混匀, 所产生的水相含有镎(V)和少量铀, 而大量铀留在有机相中。用100% TBP 洗涤所得的水相, 以完全除去铀, 再用苯洗去水相中的TBP。用红外灯将水相产物烘干, 并使残渣溶于无机酸中。

镎的收率约为90%, 裂变产物的去污也是很好的。

2、二(2-乙基己基)磷酸萃取

在镎的二(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)萃取研究中, 四、五和六价镎的放射性指

示剂是按上述磷酸三丁酯萃取法制备的。

2.1 镎(V)在HDEHP-HClO₄体系中的分配

在约为0.6%(体积)HDEHP-甲苯和0.1~0.5N高氯酸的体系中,测定了镎(V)的分配系数。实验结果如图2.13所示;图中还给出了铀(V)的曲线,以作比较,它由

Baes等人⁽³⁾的工作所得。Baes等人测定K_d值时,在0.1M(体积百分比为3.33)HDEHP-正己烷和高氯酸(酸度为0.01~2.0N)的体系中测定的。

从这些结果可知,镎(V)和铀(V)都能用HDEHP从低浓度的高氯酸溶液中很好地萃取。如图2.13所示,镎和铀两条直线的斜率均为-2,这表明镎(V)和铀(V)的离子很相似。

镎(V)的K_d值与HDEHP浓度的关系是在高氯酸浓度为0.52N和甲苯为稀释剂时测定的。镎(V)的实验结果如图2.14所示;图中还给出了1N高氯酸时铀的K_d

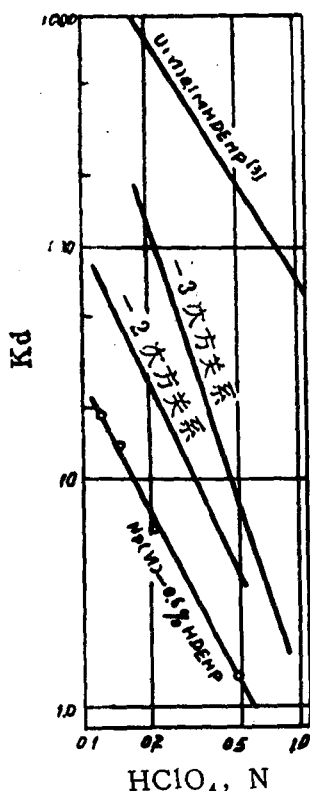


图2.13 Np(V)和U(V)的K_d值与酸度关系

值与HDEHP浓度的关系,这也取自Baes等人⁽³⁾的研究。镎(V)和铀(V)的K_d值对HDEHP的浓度都是平方关系,这就再次说明,在酸性溶液中镎(V)和铀(V)的化学性质是相似的。

在其它体系中也发现了镎(V)和铀(V)之间的相似性。镎(V)和铀(V)在100% TBP-HClO₄体系中的K_d值

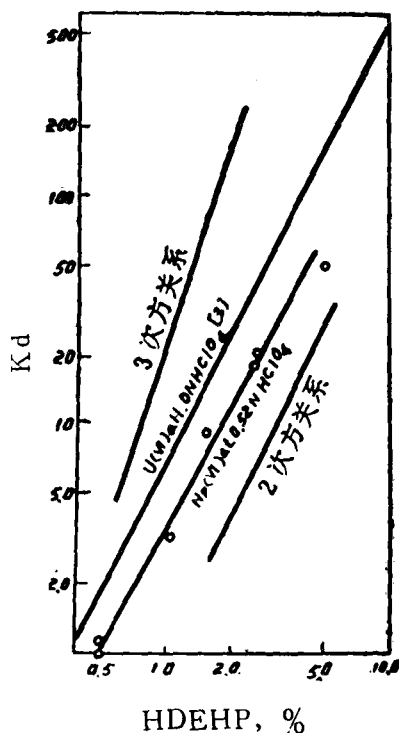


图2.14 Np(V)和U(V)的K_d值与HDEHP浓度的关系