

离子液体 Cyphos IL 101 对硝酸体系中 Mo(VI) 的萃取研究

王维滇, 吴宇轩, 吴如雷, 杨磊, 李瑶, 董昊林, 向学琴, 梁积新

(中国原子能科学研究院, 北京 102413)

摘要: ^{99}Mo 是重要的医用放射性核素, 溶剂萃取法是反应堆辐照 ^{235}U 靶生产裂变 ^{99}Mo 的分离方法之一。为探讨离子液体 Cyphos IL 101 用于裂变 ^{99}Mo 分离的可能性, 本研究评价了离子液体 Cyphos IL 101 在硝酸体系中对 Mo(VI) 的萃取行为, 重点考察了稀释剂、水相初始 pH、萃取时间、温度、离子液体浓度等对萃取 Mo(VI) 的影响。结果表明, 选用甲苯作为稀释剂时, Cyphos IL 101 对 Mo(VI) 的萃取效果最好, 在 pH=3 条件下, 萃取率高达 98.87%; 萃取为自发进行的过程, 且可在 5 min 达到平衡; 选用 1 mol/L Na_2CO_3 作为反萃剂, 一次反萃可将负载有机相中 96.56% 的 Mo 反萃到水相中。构建的离子液体 Cyphos IL 101 萃取体系对 Mo 与主要杂质 Sr、Cs、Te 等有很好的分离效果, 体现了其对 Mo(VI) 的高选择性萃取能力。以上结果可为将离子液体 Cyphos IL 101 引入裂变 ^{99}Mo 的分离工艺流程提供参考。

关键词: Cyphos IL 101; 萃取; Mo(VI); 离子液体; 裂变 ^{99}Mo

中图分类号: TL92+2; O652.62

文献标志码: A

文章编号: 1000-7512(2025)01-0014-08

doi: 10.7538/tws.2024.youxian.012

Study on the Extraction of Mo(VI) in Nitric Acid by Ionic Liquid Cyphos IL 101

WANG Weidian, WU Yuxuan, WU Rulei, YANG Lei, LI Yao,

DONG Haolin, XIANG Xueqin, LIANG Jixin

(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: ^{99}Mo is an important medical radionuclide. Solvent extraction is one of the feasible methods for separating fission ^{99}Mo from neutron-irradiated ^{235}U targets in reactor. In this work, the extraction behavior of Mo(VI) in nitric acid system by ionic liquid Cyphos IL 101 was studied. The effects of diluent, initial pH value, extraction time, temperature, ionic liquid concentration and other factors on the extraction efficiency were investigated. The results showed that when toluene was selected as the diluent, high extraction efficiency of Mo(VI) was obtained. At pH 3, the extraction rate of Mo(VI) was over 98.87%. Meanwhile, it indicated that the extraction process was spontaneous, which could reach equilibrium within 5 min. When 1 mol/L Na_2CO_3 was selected as the stripping agent, 96.56% of Mo(VI) could be re-extracted into the aqueous phase in one stripping. Mo(VI) could be separated over from some main fission impurities such as Sr, Cs, Te. This study is

收稿日期: 2024-02-29; 修回日期: 2024-04-11

基金项目: 核技术创新联合基金(U1967216); 中国核工业集团有限公司集中研发项目“低浓铀靶件生产裂变 Mo-99 工程化技术研究”

通信作者: 梁积新

expected to pave the way for introduction of ionic liquid Cyphos IL 101 as an extraction agent for the separation process of fission ^{99}Mo from irradiated uranium targets.

Key words: Cyphos IL 101; extraction; Mo(VI); ionic liquid; fission ^{99}Mo

$^{99\text{m}}\text{Tc}$ 是最重要的医用放射性同位素。当前,全球每年有超过4000万人次使用 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 药物进行核医学显像诊断。临床上使用的 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 主要通过 ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 发生器得到。 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 的母体核素 ^{99}Mo 可由反应堆辐照、加速器和中子发生器等途径生产。其中,采用反应堆辐照 ^{235}U 靶生产的裂变 ^{99}Mo 具有产量大、比活度高等优点,是当前 ^{99}Mo 的主要来源。采用高浓铀(high enriched uranium, HEU, ^{235}U 含量高于90%)靶件生产医用 ^{99}Mo 是沿用数十年的成熟技术,但因其存在核扩散的风险而逐渐受到限制。近二十年来,采用低浓铀(low enriched uranium, LEU, ^{235}U 含量低于20%)靶件生产 ^{99}Mo 已成为相关领域的发展趋势^[1-3]。 ^{235}U 生产裂变 ^{99}Mo 工艺的关键是 ^{99}Mo 的分离纯化, ^{235}U 裂变产物非常复杂,包含50多种元素、100多种放射性同位素。采用LEU靶件生产裂变 ^{99}Mo ,靶件体积增大,辐照后靶件中Np、Pu等 α 杂质增多^[3],给 ^{99}Mo 的化学分离纯化带来了更大的挑战。目前已开发的用于分离纯化 ^{99}Mo 的方法包括化学沉淀法^[4-5]、吸附色层法^[6-7]、离子交换法^[8]、溶剂萃取法^[9-10]等。其中,萃取法因具有负载量大、萃取剂可设计等优势而在裂变 ^{99}Mo 的分离纯化中展现出较大的实用价值。常用于萃取分离Mo(VI)的萃取剂包括有机磷萃取剂、胺类萃取剂、羟肟类萃取剂,但这些萃取剂大多存在选择性不高,缺少相关萃取机理以及辐射稳定性的研究。因此,为了高效分离纯化裂变 ^{99}Mo ,需要开发对Mo(VI)具有高选择性的萃取剂^[9-12]。

离子液体是一类由有机阳离子、有机或无机阴离子组成的在室温或在100℃下成液态的熔盐。离子液体具有较低蒸汽压、物理化学性质稳定、溶解性优异等特点,被称为新一代“绿色溶剂”。近些年来,离子液体被广泛应用于放射性金属离子的萃取研究^[13-15],采用离子液体从辐照 ^{235}U 裂变产物中萃取 ^{99}Mo 也有研究报告^[16-17],但这些研究尚处于初步尝试阶段,得出的结论也不尽相同,所研究的体系与实际应用还有较大距离,距离将离子液体运用于萃取

分离裂变 ^{99}Mo 的工艺还需更多不同体系的实验支撑。三己基十四烷基氯化膦(Cyphos IL 101, $\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{ClP}$)是一种室温下呈液态、难溶于水、易溶于中低极性有机溶剂的季膦盐类离子液体。近年来,Cyphos IL 101开始被广泛应用于水溶液中金属离子的萃取分离^[17-22]。研究表明Cyphos IL 101在萃取过程中通过阴离子交换反应^[18,20-21],使得金属以酸根阴离子或络阴离子的形式由水相进入有机相中,从而实现对水溶液中的金属离子萃取分离。Zhu等^[23]研究发现Cyphos IL 101溶解在芳香族溶剂中可高效萃取Mo(VI),通过调节pH可实现Mo(VI)与V(V)等的分离。Mahandra等^[24]利用Cyphos IL 104-甲苯体系从废催化剂浸出液中成功萃取分离并回收Mo(VI),Rashmi等^[25]利用Cyphos IL 102-甲苯体系从废催化剂的HCl浸出液中萃取分离Mo(VI),Mo(VI)与Co、Mn、Ni等的分离系数高。

以上研究均显示了Cyphos IL 101在萃取分离Mo方面的应用价值,但这些研究都基于HCl/ H_2SO_4 体系中Mo(VI)的萃取分离,而Cyphos IL 101对 HNO_3 体系中Mo(VI)的萃取分离研究尚未见报道,同时Cyphos IL 101对LEU靶件溶解液中主要裂变杂质核素的萃取分离亦未见研究报告。因此,本研究拟以Cyphos IL 101为萃取剂,对 HNO_3 体系中Mo(VI)的萃取行为进行研究,同时考察Cyphos IL 101对LEU靶件溶解液中 ^{99}Mo 的选择性,评价与主要裂变杂质核素的分离因子,以期将离子液体Cyphos IL 101引入裂变 ^{99}Mo 分离工艺打下研究基础。

1 试剂及仪器

1.1 主要试剂

离子液体Cyphos IL 101(三己基十四烷基氯化膦, $\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{ClP}$):纯度大于97%,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;甲苯、正辛醇、煤油、乙酸乙酯、硝酸、碳酸钠、氢氧化钠等:均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;钼酸钠:分析纯,纯度于大于98%,Strem Chemical公司;四氯化碳:分析纯,北京益利精细化学品有限公

司; 钼单元素标准溶液: GSB G 62035-90(4021), 1 000 $\mu\text{g/mL}$, 国家钢铁材料测试中心; 铈-ICP 标准液: 1 000 $\mu\text{g/mL}$, 默克股份两合公司; 铈单元素标准溶液(GSB 04-1724-2004(b), 1 000 $\mu\text{g/mL}$)、碲单元素标准溶液(GSB 04-1724-2004, 1 000 $\mu\text{g/mL}$): 国家有色金属及电子材料分析测试中心; 实验用水均为高纯水。

1.2 主要仪器

多头磁力加热搅拌器: HJ-6A, 国华(常州)仪器制造有限公司; UV-2450 紫外可见分光光度计: 岛津国际贸易(上海)有限公司; 电子天平: BSA124S-CW, 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司; pH 计: S210, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; Mili-Q 超纯水系统: Advantage 10, 美国 Millipore 公司; 高分辨电感耦合等离子体质谱(ICP-MS): Element 型, 德国 Finnigan MAT 公司; 可调式移液器: 10~100 μL 、100~1 000 μL 、500~5 000 μL , Brand 公司。

2 实验方法

Cyphos IL 101 结构示意图示于图 1。

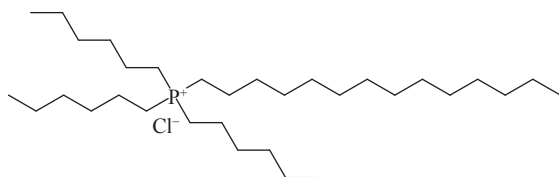


图 1 Cyphos IL 101 结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of the structure of Cyphos IL 101

2.1 萃取

量取一定量的离子液体 Cyphos IL 101 加入稀释剂(甲苯、煤油等)配成一定浓度的溶液备用。称取一定量的钼酸钠溶于不同 pH 的硝酸溶液中, 配成钼酸钠浓度为 1 mmol/L 的溶液。有机相用硝酸溶液预平衡三次后, 分别取 3 mL 有机相与水相混合置于 10 mL 青霉素瓶中, 于 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴条件下充分搅拌, 离心后, 采用 UV-2450 紫外-可见分光光度计测定水相中 Mo(VI) 的浓度, 有机相中 Mo(VI) 的浓度通过差减法得到, 计算萃取分配比 D 和萃取率 E 。

$$D = \frac{C_i - C_f}{C_f} \quad (1)$$

$$E = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100\% \quad (2)$$

式中, C_i , C_f 分别为萃取前后水相中 Mo(VI) 的浓度。

2.2 反萃

选用 1 mol/L NaOH, 1 mol/L Na_2CO_3 , 1 mol/L NH_4OH , 2 mol/L HNO_3 和 4 mol/L HNO_3 作为反萃剂, 将萃取后负载 Mo(VI) 的有机相和反萃剂等体积混合, 于 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴条件下充分搅拌, 离心后, 采用 UV-2450 紫外可见分光光度计测定水相中 Mo(VI) 的浓度。反萃率 S 的计算公式为:

$$S = \frac{[\text{Mo}]_{\text{str.aq}}}{[\text{Mo}]_{\text{ext.org}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中, $[\text{Mo}]_{\text{str.aq}}$ 和 $[\text{Mo}]_{\text{ext.org}}$ 分别为反萃后水相中的 Mo(VI) 浓度和反萃前有机相中的 Mo(VI) 浓度。

2.3 对 Mo(VI) 的选择性萃取

《欧洲药典》中对裂变 ^{99}Mo 溶液中对 ^{131}I 、 ^{103}Ru 、 ^{132}Te 、 ^{90}Sr 等杂质核素放射性活度与总活度比值做了相关要求^[26], 为使裂变 ^{99}Mo 达到医用要求, 需对裂变 ^{99}Mo 进行分离纯化。在建立 ^{99}Mo 的分离纯化工前, 需要进行辐照 LEU 靶溶解液的模拟分离。 ^{99}Mo 的产额与辐照时间, ^{235}U 反应截面, 中子注量率, 靶件中 ^{235}U 的含量等有关, 参考 LEU 生产千居里级裂变 ^{99}Mo (中子注量率为 $2 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$, 辐照 7 d, 冷却 1 d) 时裂变产物中各主要裂变核素 Sr、Cs、Te、I、Zr、Ru 等的理论计算含量^[5]。对裂变杂质理论计算结果作近似处理。由于 Zr、Ru 在溶液中与 Mo 形成沉淀导致 Mo 含量降低, 在配制混合溶液时 Zr、Ru 将单独配制。基于以上考虑, 本研究分别配制成不同 pH (pH=0~5) 含 1 mmol/L Sr、1 mmol/L Cs、0.4 mmol/L Te、1 mmol/L Mo 的混合溶液, 含 1 mmol/L Zr、0.8 mmol/L Ru 的混合溶液, 与含 0.3 mmol/L 的 I 溶液, 按照 2.1 节进行 Mo(VI) 和各杂质的萃取实验研究, 对萃取前后的水相, 采用 ICP-MS 测定 Mo 及各种杂质元素的含量。并根据公式(4)计算出 Mo 与杂质核素的分离系数。

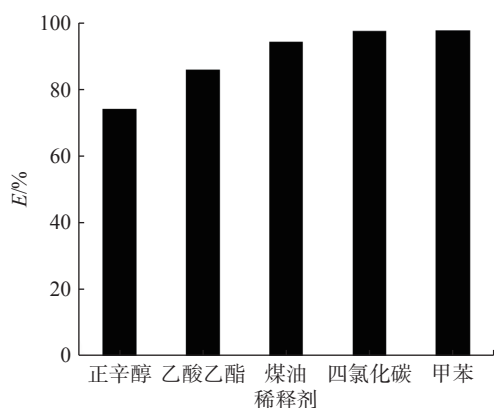
$$SF_{\text{Mo/M}} = \frac{D_{\text{Mo}}}{D_{\text{M}}} \quad (4)$$

式中, D_{Mo} 为 Mo 的分配比, D_{M} 为杂质核素的分配比。

3 结果与讨论

3.1 稀释剂对萃取的影响

萃取过程中, 稀释剂对萃取剂的效率影响显著。乙酸乙酯、正辛醇、煤油、四氯化碳、甲苯等稀释剂对 Cyphos IL 101 萃取 Mo(VI) 能力的影响结果示于图 2。可以看出, Cyphos IL 101 在不同稀释剂中对 Mo(VI) 的萃取能力大小为: 甲苯>四氯化碳>煤油>乙酸乙酯>正辛醇; Cyphos IL 101 在不同稀释剂中 Mo(VI) 萃取率分别为: 正辛醇 73.98%、乙酸乙酯 85.54%、煤油 94.04%、四氯化碳 97.13%、甲苯 97.29%。Cyphos IL 101 在甲苯作为稀释剂时对 Mo(VI) 的萃取效果最好, 因此选用甲苯作为稀释剂进行后续研究。



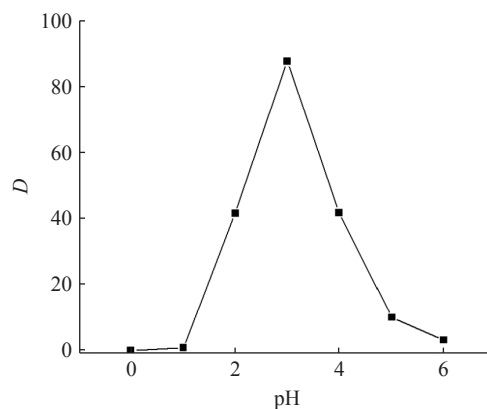
[Cyphos IL 101]=2 mmol/L, [Na₂MoO₄]=1 mmol/L, [HNO₃]=0.01 mol/L, 相比 O/A=1 : 1, t=40 min

图 2 不同稀释剂对 Cyphos IL 101 萃取 Mo(VI) 的影响
Fig.2 Effect of different diluents on the extraction rate of Mo(VI) with Cyphos IL 101

3.2 水相初始 pH 对萃取的影响

Cyphos IL 101 对 Mo(VI) 的萃取性能与水相初始 pH 紧密相关。由图 3 可知, 在 pH=1~3 时, Cyphos IL 101 对 Mo(VI) 的萃取分配比随着 pH 的增大而增大, 并在 pH=3 时达到最大值 (87.59); 随后, 随着 pH 的增大而减小, 其中在 pH=2~4 范围内萃取分配比均大于 40, 而在 pH<1 时, Cyphos IL 101 对 Mo(VI) 的萃取分配比较低。研究表明^[27], Mo(VI) 在水溶液中的存在状态与 Mo(VI) 的浓度和溶液的酸度有关, 当溶液中 MoO₄²⁻ 浓度小于 1×10⁻⁴ mol/L, Mo 在水溶液中主要以单核的形式存在; 当浓度高于 1×10⁻⁴ mol/L 时, 在 pH<1.5 时, 溶液中 Mo(VI) 主要以单核 MoO₂²⁺ 的形式存在, 1.5<pH<6 的条件下, Mo(VI) 形成以七聚物、八聚物为主的同多酸根聚合

物。而研究显示 Cyphos IL 101 在萃取金属离子的过程中主要发生阴离子交换反应, 这也解释了在 pH=0~1 的条件下 Cyphos IL 101 对 Mo(VI) 的萃取性能较差。

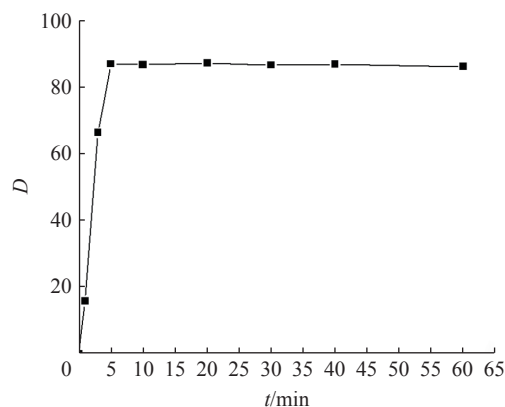


[Cyphos IL 101]=2 mmol/L, [Na₂MoO₄]=1 mmol/L, 相比 O/A=1 : 1, t=40 min

图 3 pH 对 Cyphos IL 101 萃取 Mo(VI) 的影响
Fig.3 Effect of pH on the extraction distribution of Mo(VI) with Cyphos IL 101

3.3 萃取时间对萃取的影响

为确定 Cyphos IL 101 萃取 Mo(VI) 达到萃取平衡时所需的时间, 在甲苯稀释剂中研究了其从水相萃取 Mo(VI) 的动力学研究。如图 4 所示, 随着萃取时间增加, 萃取分配比增大, 在 5 min 后, 随着萃取时间增加, 萃取分配比基本保持不变, 萃取已达到平衡。为确保在其他实验条件下萃取实验均能够达到完全平衡, 后续的研究将萃取时间固定为 20 min。

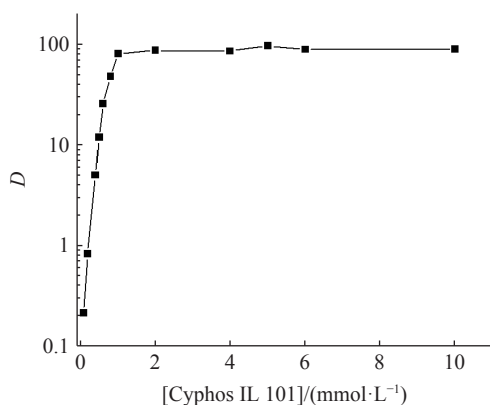


[Cyphos IL 101]=2 mmol/L, [Na₂MoO₄]=1 mmol/L, 水相 pH=3, 相比 O/A=1 : 1

图 4 萃取时间对萃取分配比的影响
Fig.4 Relationship between extracting time and distribution coefficient

3.4 离子液体浓度对萃取的影响

离子液体浓度对 Cyphos IL 101 萃取 Mo(VI) 同样存在显著影响。如图 5 所示, 随着离子液体 Cyphos IL 101 的浓度升高, 萃取分配比从 0.2158 ($[\text{Cyphos IL 101}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) 增加到 86.46 ($[\text{Cyphos IL 101}] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$), 此后几乎保持不变。因此, 在后续实验中将选择离子液体浓度为 $2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。

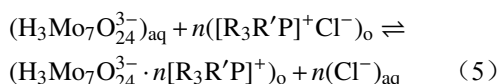


$[\text{Na}_2\text{MoO}_4] = 1 \text{ mmol/L}$, 水相 $\text{pH} = 3$, 相比 $\text{O/A} = 1 : 1$, $t = 20 \text{ min}$

图 5 Cyphos IL 101 浓度对 Mo(VI) 萃取分配比的影响

Fig.5 The effect of concentration of Cyphos IL 101 on the extraction distribution of Mo(VI)

研究表明^[27], 在 $\text{pH} = 2 \sim 4$ 时, 溶液中 Mo(VI) 主要以 $\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}$ 、 $\text{H}_4\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{2-}$ 、 $\text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ 等多聚阴离子的形式存在。假设萃取为阴离子交换, 萃取时在萃取过程中存在如下平衡:



其中, $\text{R}_3\text{R}'\text{P}$ 为十四烷基三甲基磷, 萃取的化学平衡常数表达式为:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-} \cdot n[\text{R}_3\text{R}'\text{P}]^+]_{\text{o}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{aq}}^n}{[\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}]_{\text{aq}} \cdot [([\text{R}_3\text{R}'\text{P}]^+\text{Cl}^-)_{\text{o}}]^n} \quad (6)$$

萃取分配比 D 的表达式为:

$$D = \frac{[\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-} \cdot n[\text{R}_3\text{R}'\text{P}]^+]_{\text{o}}}{[\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}]_{\text{aq}}} \quad (7)$$

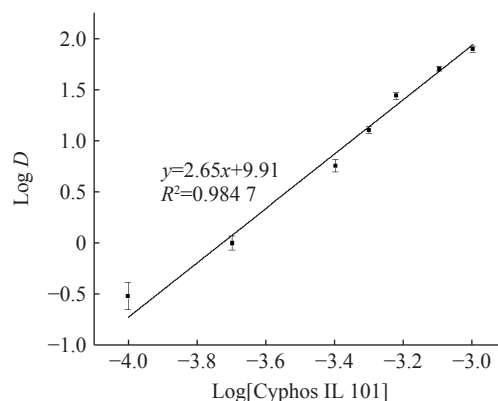
萃取分配比 D 与萃取平衡常数存在着如下关系:

$$D = K_{\text{ex}} \frac{[[\text{R}_3\text{R}'\text{P}]^+\text{Cl}^-]_{\text{o}}^n}{[\text{Cl}^-]^n} \quad (8)$$

由式(8)可知萃取分配比 D 与 Cyphos IL 101 浓度存在如下关系式:

$$\log D = n \log [\text{Cyphos IL 101}] + C \quad (9)$$

式中, C 为积分常数, 在 $\text{pH} = 3$ 的条件下, 保持水相 Mo(VI) 浓度不变, 在 Cyphos IL 101 浓度范围为 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 内, 以 Cyphos IL 101 浓度的常用对数值和 Mo(VI) 分配比 D 的常用对数值分别为横纵坐标作图(图 6), 拟合后直线斜率接近于 3(2.65), 说明 Mo(VI) 以 $\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}$ 的形式被萃取到有机相中, $\text{H}_4\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{2-}$ 、 $\text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ 等通过化学平衡移动原理生成 $\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}$, 萃取过程中 $\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}$ 与 Cyphos IL 101 的化学计量比为 1 : 3; 萃取机理为阴离子交换机理, 与文献报道结果一致^[23-25]。由拟合直线截距计算出室温下萃取平衡常数为 0.5917。



$[\text{Na}_2\text{MoO}_4] = 1 \text{ mmol/L}$, 水相 $\text{pH} = 3$, 相比 $\text{O/A} = 1 : 1$, $t = 20 \text{ min}$

图 6 Cyphos IL 101 浓度对 Mo(VI) 萃取的影响

Fig.6 The effect of concentration of Cyphos IL 101 on the extraction of Mo(VI)

3.5 温度对萃取的影响

温度的改变会影响化学反应速率与平衡常数, 在 293.15 ~ 313.15 K 之间研究温度对 Cyphos IL 101 萃取 Mo(VI) 的萃取性能影响, 结果示于图 7, Mo(VI) 的萃取分配比随温度的升高而升高, 表明萃取是吸热反应。萃取过程的焓变 ΔH 可用范霍夫方程计算^[24]:

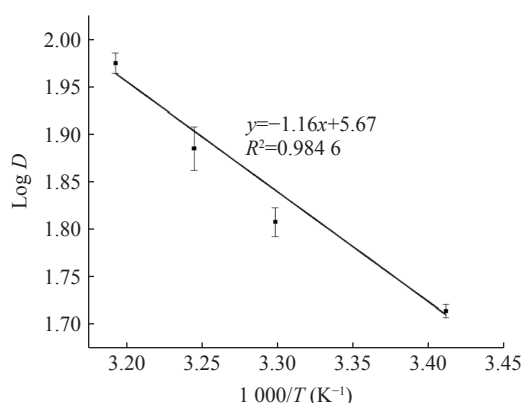
$$\log D = \frac{-\Delta H}{2.303RT} + C \quad (10)$$

式中, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, C 为积分常数, 吉布斯自由能 ΔG 和熵变 ΔS 由如下公式计算得到。

$$\Delta G = -2.303RT \log K_{\text{ex}} \quad (11)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (12)$$

由式(10)、(11)、(12)及拟合直线计算出



[Cyphos IL 101]=2 mmol/L, [Na₂MoO₄]=1 mmol/L, 水相 pH=3, 相比 O/A=1 : 1, t=20 min

图 7 温度对 Mo(VI) 萃取的影响

Fig.7 The effect of temperature on the extraction of Mo(VI)

热力学常数如表 1 所示, 其中 ΔG 小于零, 说明萃取自发进行, ΔH 大于零, 萃取过程吸热, 温度升高将有利于萃取的进行。

表 1 Cyphos IL 101 萃取 Mo(VI) 的相关热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters of Mo(VI) extraction by Cyphos IL 101

温度/K	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
293.15	-9.625		108.6
303.15	-10.39	22.21	107.8
308.15	-11.12		108.2
313.15	-11.84		108.7

3.6 反萃

在 Mo 的萃取分离研究中, 需要选用合适的反萃剂从负载 Mo 的有机相中将 Mo 反萃取到水相中。分别以 4 mol/L HNO₃、2 mol/L HNO₃、1 mol/L NH₄OH、1 mol/L NaOH 和 1 mol/L Na₂CO₃ 作为反萃剂进行反萃实验研究。如表 2 所示, 选用 1 mol/L Na₂CO₃ 作为反萃剂, 经单次反萃可将 96.56% 的 Mo 反萃到水相中。研究显示,

反萃取过程发生阴离子交换反应^[15], H₃Mo₇O₂₄³⁻ 被碳酸根离子交换到水相, 从而实现反萃。

表 2 不同反萃剂对负载 Mo 的有机相反萃情况

Table 2 Stripping efficiencies of different agents

反萃剂	浓度/(mol·L ⁻¹)	反萃率/%
HNO ₃	4	77.64
HNO ₃	2	57.87
NH ₄ OH	1	80.22
NaOH	1	88.33
Na ₂ CO ₃	1	96.56

3.7 选择性萃取 Mo

研究将 Cyphos IL 101 应用于萃取分离裂变⁹⁹Mo 过程中对其他杂质核素的去除率。根据 LEU 靶件生产千居里级裂变⁹⁹Mo 时产生的主要杂质核素理论含量^[5], 分别在水相中加入 Sr、Cs、Te、Mo 等金属离子, 在 [Cyphos IL 101]=2 mmol/L, 相比为 1, Cyphos IL 101 在不同水相初始 pH 条件下对不同金属离子的萃取分配比列于表 3, 在 pH 为 0~5 范围内, Cyphos IL 101 对 Sr 和 Cs 的萃取分配比均很低, 尤其是 pH=3 时, Cyphos IL 101 对 Sr 和 Cs 几乎不萃取, 而对 Mo 的萃取分配高达 77.02。由于 Cyphos IL 101 萃取过程主要发生阴离子交换反应, Sr 和 Cs 在溶液中存在形式为阳离子, 因此 Cyphos IL 101 对 Sr 和 Cs 几乎不萃取。Cyphos IL 101 对 Te 的萃取行为比较复杂, 在 pH 较低的条件对 Te 的萃取分配比很小, 随着 pH 升高, 对 Te 的萃取逐渐增大。对 Zr、Ru、I 的萃取分配比随 pH 增加先减小后增大, 其中, 对 I 的萃取分配比在 pH=0 时较大, 该条件下 I⁻ 被氧化为 I₂, 而被稀释剂甲苯萃取, 其他条件下均发生阴离子交换反应被萃取到有机相, 但在 pH 较低 (pH=1) 的条件下, 溶液中的 NO₃⁻ 浓度较高, 存在与 I⁻ 的竞争萃取而导致萃取分配比相对其他条件下低。

表 3 不同 pH 条件下 Cyphos IL 101 对各元素的萃取分配比

Table 3 The distribution of various elements with different pH by Cyphos IL 101

水相初始pH	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Mo}	D_{Te}	D_{Zr}	D_{Ru}	D_{I}
0	0.01643	0.02899	0.04730	0.01563	0.3230	0.2625	444.1
1	0.03852	0.01733	0.1072	0.01499	0.2873	0.02549	1.045
2	0.03227	0.009910	23.30	0.6358	0.1635	0.01407	12.37
3	0.002230	0.0004337	77.02	0.8491	0.2802	0.2281	36.47
4	0.03972	0.01021	62.61	2.344	0.3490	0.2343	44.23
5	0.07195	0.03507	2.446	2.326	1.056	0.5216	46.85

根据式(4),由萃取分配比计算不同pH条件下Mo与其他离子的分离系数,结果列于表4,在pH=3时,Mo与Sr、Cs、Te、Zr、I的分离系数均达到最大,与Sr、Cs的分离系数均超过 1×10^5 ,在

该条件下与Te的分离系数也达到90.70,与Zr、Ru、I的分离系数分别达到274.9、337.6、2.112因此在pH=3条件下Cyphos IL 101应用于萃取分离裂变 ^{99}Mo 时能很好地实现与其他杂质核素的分离。

表4 不同pH条件下杂质元素与Mo的分离系数

Table 4 The separation factor of impurities and Mo with different pH

水相初始pH	SF _{Mo/Sr}	SF _{Mo/Cs}	SF _{Mo/Te}	SF _{Mo/Zr}	SF _{Mo/Ru}	SF _{Mo/I}
0	2.878	1.632	3.027	0.1464	0.1802	1.065×10^{-4}
1	2.784	6.188	7.156	0.3731	4.206	0.1026
2	772.0	2352	36.64	142.5	1656	1.884
3	3.452×10^5	1.776×10^6	90.70	274.9	337.6	2.112
4	1576	6136	26.71	179.4	267.2	1.416
5	33.99	69.73	1.051	2.316	4.689	0.05221

4 结论

本研究以离子液体Cyphos IL 101为萃取剂,通过考察稀释剂、水相初始pH、萃取时间、离子液体浓度、萃取温度、反萃剂种类等对Mo萃取效果的影响,确定了Cyphos IL 101萃取Mo的萃取条件与反萃条件。采用甲苯作为稀释剂时,Cyphos IL 101对Mo的萃取效果最好,且萃取率在水相pH=2~4时,萃取率最高可达98.87%。萃取为自发进行的过程,且萃取可在5 min内达到平衡。选用1 mol/L Na_2CO_3 作为反萃剂,单次反萃可将96.56%的Mo反萃到水相中。从LEU靶件生产裂变 ^{99}Mo 的模拟溶液中萃取Mo,在pH=3时与主要杂质元素Sr、Te、Cs、Zr、Ru、I等的分离系数高,能够实现好的萃取分离效果。

系统的研究了Cyphos IL 101对硝酸体系中Mo(VI)的萃取,并对萃取机理和萃取热力学进行了研究,为采用离子液体Cyphos IL 101从LEU裂变产物萃取分离 ^{99}Mo 的工艺流程的建立提供参考。

参考文献:

- [1] 李紫微,韩运成,王晓彧,等. 医用放射性同位素 $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ 生产现状和展望[J]. 原子核物理评论, 2019, 36(2): 170-183.
Li Ziwei, Han Yuncheng, Wang Xiaoyu, et al. Production status and technical prospects of medical radioisotope $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ [J]. Nuclear Physics Review, 2019, 36(2): 170-183 (in Chinese).
- [2] Hasan S, Prelas M A. Molybdenum-99 production pathways and the sorbents for $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ generator

systems using (n, γ) ^{99}Mo : a review[J]. *SN Applied Sciences*, 2020, 2(11): 1782.

- [3] 沈亦佳,吴宇轩,罗志福. 用于制备 ^{99}Mo 的低浓铀靶件研究进展[J]. 同位素, 2023, 36(4): 479-489.
Shen Yijia, Wu Yuxuan, Luo Zhifu. Development of LEU-based targets for ^{99}Mo production[J]. *Journal of Isotopes*, 2023, 36(4): 479-489 (in Chinese).
- [4] Hwang D S, Choung W M, Kim Y K, et al. Separation of ^{99}Mo from a simulated fission product solution by precipitation with a-benzoinoxime[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2002, 254(2): 255-262.
- [5] 王清贵,梁积新,吴宇轩,等. α -安息香肟沉淀法分离低浓铀裂变产物中的钼[J]. 同位素, 2016, 29(4): 216-222.
Wang Qinggui, Liang Jixin, Wu Yuxuan, et al. Separation of Fission Molybdenum from Low Enriched Uranium Products by Precipitation with α -Benzoin Oxime[J]. *Journal of Isotopes*, 2016, 29(4): 216-222 (in Chinese).
- [6] Qazi Q M, Ahmad M. Preparation and evaluation of hydrous titanium oxide as a high affinity adsorbent for molybdenum (^{99}Mo) and its potential for use in $^{99\text{m}}\text{Tc}$ generators[J]. *Radiochimica Acta*, 2011, 99(4): 231-235.
- [7] 黄文博,梁积新,吴宇轩,等. Al_2O_3 色层法从低浓铀靶件中分离 ^{99}Mo 条件研究[J]. 同位素, 2021, 34(1): 54-60.
Huang Wenbo, Liang Jixin, Wu Yuxuan, et al. Investigation on separation of ^{99}Mo from low enriched uranium target by Al_2O_3 chromatography[J]. *Journal of Isotopes*, 2021, 34(1): 54-60 (in Chinese).
- [8] Monir T, Shahr El-Din A, El-Nadi Y, et al. A novel ionic liquid-impregnated chitosan application for separation

- and purification of fission ^{99}Mo from alkaline solution[J]. *Radiochimica Acta*, 2020, 108(8): 649-659.
- [9] Al-Janabi M A A, Kaleefa H A, Jalhoom M G, et al. Radiochemical separation of ^{99}Mo from natural uranium irradiated with thermal neutrons[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1987, 111(1): 165-175.
- [10] 刘展祥, 黄璜, 廖家莉, 等. 二(2-乙基己基)磷酸酯从硝酸体系中萃取 Mo(VI)[J]. *核化学与放射化学*, 2017, 39(1): 56-62.
- Liu Zhanxiang, Huang Huang, Liao Jiali, et al. Extraction of Mo(VI) from nitric acid solution with bis (2-ethylhexyl)H₂drogen phosphate[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2017, 39(1): 56-62 (in Chinese).
- [11] Maiti M, Lahiri S. Separation of ^{99}Mo and ^{99m}Tc by liquid-liquid extraction using trioctylamine as extractant[J]. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 2010, 283(3): 661-663.
- [12] Lasheen T A. Recovery of molybdenum from uranium bearing solution by solvent extraction with 5-Nonylsalicylaldoxime[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 146:175-182.
- [13] Ouadi A, Klimchuk O, Gaillard C, et al. Solvent extraction of U(vi) by task specific ionic liquids bearing phosphoryl groups[J]. *Green Chemistry*, 2007, 9(11): 1160-1162.
- [14] Wang J S, Sheaff C N, Yoon B, et al. Extraction of uranium from aqueous solutions by using ionic liquid and supercritical carbon dioxide in conjunction[J]. *Chemistry*, 2009, 15(17): 4458-4463.
- [15] Raiguel S, Dehaen W, Binnemans K. Isolation of molybdenum(vi) from simulated leachates of irradiated uranium-aluminum targets using diluted and undiluted sulfate ionic liquids[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(14): 3948-3960.
- [16] Attallah M F, Ahmed I M, Abd-Elhamid A I, et al. Extraction of carrier-free ^{99}Mo by ionic liquids from acid solutions: A model of seaborgium (Sg) experiment[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2019, 149: 83-88.
- [17] Guo Z, Chu T. Separation of Mo(VI) from U(VI) and other fission elements in synthetic solutions by di-quinolinol chelating ligand in [C4mim][NTf2] ionic liquid[J]. *Hydrometallurgy*, 2023, 215: 105968.
- [18] Lu J, He K, Wang Y, et al. An effective process for the separation of U(VI), Th(IV) from rare earth elements by using ionic liquid Cyphos IL 104[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(7): 3422-3428.
- [19] Sumitra N, Niharbala D. Development of hydrometallurgical process for indium recovery from waste liquid crystal display using Cyphos IL 101[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(9): 2556-2567.
- [20] 李娅, 付明波, 任昀. 离子液体萃取剂 Cyphos IL101 从氯化体系中萃取分离铜/镍行为及机制[J]. *湿法冶金*, 2018, 37(4): 286-291.
- Li Ya, Fu Mingbo, Ren Yun. Behavior and mechanism of extraction and separation of copper/nickel from chloride solution by ionic liquid extractant cyphos IL101[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2018, 37(4): 286-291 (in Chinese).
- [21] 李娅, 任昀, 朱翔, 等. Cyphos IL104 对氯化体系中铜萃取行为及机理研究[J]. *广州化工*, 2018, 46(2): 78-81.
- Li Ya, Ren Yun, Zhu Xiang, et al. Study on extraction behaviors and microscopic mechanisms of copper in chloride solution by cyphos IL104[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2018, 46(2): 78-81 (in Chinese).
- [22] Yang Xiuyun, Zhang Jianping, Guo Lin, et al. Solvent impregnated resin prepared using ionic liquid Cyphos IL 104 for Cr(VI) removal[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(12): 3126-3130.
- [23] Zhu Z, Tulpatowicz K, Pranolo Y, et al. Solvent extraction of molybdenum and vanadium from sulphate solutions with Cyphos IL 101[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 154: 72-77.
- [24] Mahandra H, Singh R, Gupta B. Development of a hydrometallurgical route for the recovery of molybdenum from spent hydrodesulphurization catalyst using Cyphos IL 104[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 65: 213-223.
- [25] Rashmi S, Harshit M, Bina G. Optimization of a solvent extraction route for the recovery of Mo from petroleum refinery spent catalyst using Cyphos IL 102[J]. *Solvent Extraction & Ion Exchange*, 2018: 1-19.
- [26] The European Directorate for the Quality of Medicines & Healthcare Strabourg. Sodium molybdate (^{99}Mo) solution (fission), European Pharmacopoeia-8th edition[R]. France: EDQM, 2013: 1088-1089
- [27] Cruywagen J J. Protonation, oligomerization, and condensation reactions of vanadate(V), molybdate(vi), and tungstate(vi)[M]//Advances in Inorganic Chemistry. Amsterdam: Elsevier, 1999: 127-182.