

## استخراج مایع - مایع مولبیدن (VI) از محیط‌های اسیدی به وسیله سیانکس ۳۰۱

کمال صابریان، محمد قنادی مراغه، پرویز اشتاری

آزمایشگاه‌های تحقیقاتی جابرین حیان، سازمان انرژی اتمی ایران

هاشم نجات: دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه تهران

### چکیده

استخراج مولبیدن (VI) از محیط‌های اسیدی با استفاده از سیستم سیانکس (۳۰۱) - کروزن صورت گرفت. اثر پارامترهای مختلف از جمله مدت تکان دادن، نوع رقیق‌کننده غلظت استخراج کننده، نوع و غلظت اسید، دما، حضور آنیون‌های  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  مورد بررسی قرار گرفت و نمودار همدما (ایزوترم) استخراج مولبیدن (VI) رسم شد. براساس نتایج بدست آمده می‌توان این استخراج را در محدوده وسیعی از مولاریته اسیدی و بازدهی بالا انجام داد. همچنین مشخص شد که استخراج در محیط اسید سولفوریکی یک واکنش گرمایشی است و در این محیط دارای ظرفیت بزرگی پایین در مقایسه با محیط اسید کلریدریکی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: استخراج مایع - مایع مولبیدن (VI)، سیانکس ۳۰۱، اسید سولفوریک

## Liquid - liquid extraction of molybdenum (VI) from Acidic media with cyanex-301

K.Saberyan, M. Ghannadi, P. Ashtari

Jaber Ibn Hayan Research Laboratories, AEOI, P.O. Box: 14155-1339, Tehran-Iran

H. Nejat: Chemistry Department, Faculty of Science, University of Tehran, Tehran-Iran

E-mail: Saberyan@Seai.neda.net.ir

### Abstract

The extraction of Mo (VI) from acidic media using Cyanex-301 & Kerosene system was studied. The effects of various parameters such as shaking time, type of diluent, extractant concentration, type and concentration of acid, presence of anions such as  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$ , and temperature were investigated. The extraction isotherm of Mo (VI) was also drawn. Based on the results obtained, the extraction can be carried out with high efficiency and in wide range of acidic molarities. The extraction in sulfuric acid media was found to be an endothermic reaction with lower loading capacity in sulfuric acid compared to those reported in hydrochloric acid media.

## ۱- مقدمه

مولیبدن (VI) در منابع علمی عرضه نشده است؛ مقالات متعددی هم درباره استخراج آن به وسیله «سیانکس ۳۰۱» وجود ندارد. در این کار پژوهشی، اثر دما بر واکنش استخراج بررسی و مشخص شد که این واکنش گرماگیر است. از طرف دیگر، نمودار همدماهی استخراج نشان می‌دهد که عامل استخراج کننده در محیط اسید سولفوریکی، حداقل می‌تواند یون فلزی را تا یکصدم غلظت مولی‌اش در خود نگه دارد، در حالیکه در محیط اسید کلریدریکی این عامل می‌تواند یون فلزی را تا یکدهم غلظت مولی‌اش در خود نگه دارد [۲۵]. بررسی‌های ما در محیط‌های اسیدی رقیق و در غلظت‌های بالای مولیبدن (VI) به سبب شیمی پیچیده مولیبدن هنوز در حال انجام است.

## ۲- روش کار

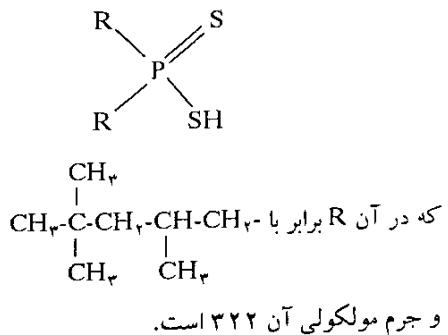
## ۲-۱- مواد و معرفه‌ها

تمام مواد شیمیایی در این کار پژوهشی دارای درجه خلوص تجزیه‌ای بوده و از شرکت مرک خردباری شده‌اند. نمونه مولیبدن مورد استفاده  $2\text{H}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{MoO}_4$  بود؛ کروزن و نمونه «سیانکس ۳۰۱» که شامل ۸۵٪ از «دی۴،۲،۲-تری‌متیلپتیل» «دی‌تیوفسفینیک اسید» بود از شرکت فلوكا تهیه شد. در کل جریان این کار، غلظت‌های سیانکس ۳۰۱ همان غلظت جزء اصلی آن بودند.

## ۲-۲- روش آزمایش

آزمایشهای ناپوسته در ظرف جداکننده که شامل حجم‌های مساوی فازهای آبی و آلی (۱۰ ml) بود انجام گرفتند. مخلوط مورد آزمایش در دمای ثابت ( $25^\circ\text{C}$ ) به وسیله یک تکان‌دهنده مکانیکی با  $300$  دور در دقیقه چرخانده شد. تغییرات دما در آزمایشها  $1^\circ\text{C} \pm 0^\circ\text{C}$  بود و تنها در مدت انجام آزمایش تکان دادن، میزان انحراف دما  $2^\circ\text{C} \pm 0^\circ\text{C}$  بود. پس از جدا کردن دو فاز، مولیبدن در فاز مائی توسط دستگاه ICP-AES [۲۶] اندازه‌گیری شد و ترکیب شیمیایی فاز آلی به کمک محاسبات موازنۀ جرم تعیین شد.

مولیبدن در صنعت و پزشکی یکی از عناصر مهم به شمار سی‌رود [۱] و [۲] و عنصری لازم برای بدن انسان و گیاهان [۳] است. این رادیونوکلئید در پرتو پزشکی یکی از نیازهای مهم کشور است، بنابراین فرآیندهای استخراج و تخلیص آن ضروری است یکی از روش‌های جداسازی مولیبدن-۹۹ استخراج آن به وسیله حلّ است. تاکنون تحقیقات زیادی درباره استخراج مولیبدن از محیط‌های مائی شامل اسید سولفوریک [۴-۱۰]، اسید هیدروکلریدریک [۱۱-۱۴] و اسید نیتریک [۱۵-۱۸] با استخراج کننده‌های مختلف از جمله کراون اترها [۱۹]، بنتزوسین‌اکسیم [۲۰-۲۱]، ارگانوفسفات‌ها یا اسیدهای ارگانوفسفریک [۸، ۱۱، ۱۲، ۱۴، ۲۲] به ویژه دی۲-اتیل‌هیگریل فسفریک اسید (D2EHPA) صورت گرفته است [۹ و ۱۵]. اخیراً بعضی از ارگانوفسفین‌ها و مشتقات سولفوره آنها، به سبب مقاومت قابل توجه در برابر تجزیه به روش آبکافت در مقایسه با مشتقات فسفردارشان، به عنوان استخراج کننده مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۳]. پایداری پرتو کافی سیانکس ۳۰۱ (یکی از ارگانودی‌تیوفسفین‌ها) و نمونه خالص شده آن، به توسط چن و همکارش مورد بررسی قرار گرفت [۲۴]. ساختار مولکولی سیانکس ۳۰۱ چنین است:



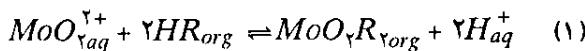
استخراج مولیبدن (VI) از محیط‌های اسیدی مائی به وسیله سیانکس ۳۰۱ گزارش شده است [۲۵ و ۲۶ و ۲۷]، اما تحقیقات بیشتری را ایجاد نمی‌کند. تفصیل جزئیات درباره اثر دما، نوع رقیق‌کننده، غلظتهاي  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  و نمودار همدماهی استخراج در محیط‌های اسید سولفوریکی برای استخراج



می دهد و بیشترین بازدهی استخراج به کروزن و بعد به تولوئن تعلق دارد. چنین به نظر می رسد که سازوکار استخراج در کروزن و تولوئن شیوه یکدیگر است و چون کروزن از تولوئن ارزان تر است ما آن را به عنوان رقیق‌کننده انتخاب کردی‌ایم.

### ۳-۳-۱- اثر غلظت استخراج‌کننده

در غلظت اسیدی بالا ( $H_2SO_4 > 0.3M$ ) یون پایدار مولیبدن به صورت  $MoO_4^{2-}$  است [۲۲]؛ چون سیانکس ۱ مبادله کننده کاتیونی است، واکنش استخراج در محیط  $(H_2SO_4 - 0.2 \times 10^{-4}M)$  را می‌توان به صورت زیر نوشت:



اثر غلظت «سیانکس ۱» ( $3.0 \times 10^{-3}M$ ) بر استخراج مولیبدن (VI) از محلول  $(H_2SO_4 - 0.2 \times 10^{-4}M)$  در نمودار شکل ۱ نشان داده شده است. این نمودار لگاریتمی - لگاریتمی خط راستی است با شیب تقریباً ۲ که معروف مشارکت دو مولکول استخراج کننده در تشکیل کمپلکس فلزی است. این نتیجه سازوکار عمل را تأیید می‌کند. چنین فرض می‌شود که به علت احتمال کم تجمع ناشی از پیوند هیدروژنی، لیگاند در فاز آلی به صورت تک‌پار (مُنْوِمْر) وجود دارد.

### ۳-۴-۱- اثر نوع اسید و غلظت آن

با تغییر فاز مائی از اسیدسولفوریک به هیدروکلریک یا نیتریک، رفتار استخراجی مولیبدن (VI) به وسیله سیانکس ۱ ( $4.3M$ ) تقریباً ثابت باقی می‌ماند. نتایج بازدهی استخراج بر حسب مولاریته اسید در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به واکنش (۱)، ارتباط ضریب استخراج (D) و ثابت استخراج این رابطه نشان می‌دهد که هنگامی  $a_{H^+}^2$  (فعالیت یون هیدروژن) افزایش می‌یابد، ضریب استخراج و در نتیجه بازده استخراج باید کاسته شود. در صورتی که کاهش چشمگیری در شکل ۲ مشاهده

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- اثر مدت تکان دادن

اثر مدت تکان دادن بر استخراج مولیبدن (VI) ( $1.0 \times 10^{-4}M$ ) در جدول ۱ نشان داده شده است. داده‌های جدول نشان می‌دهند که تعادل در محیط  $2M H_2SO_4$  تقریباً پس از گذشت پنج دقیقه بدست می‌آید، اما برای اطمینان از حصول تعادل، زمان تکان دادن ۲۰ دقیقه انتخاب شده است.

### ۳-۲- اثر رقیق‌کننده

استخراج مولیبدن (VI) ( $1.0 \times 10^{-4}M$ ) به وسیله سیانکس ۱ ( $1M$ ) با استفاده از حلالهای مختلف از جمله کروزن، تولوئن، هبتان و دودکان بررسی شده و نتایج بدست آمده در جدول ۲ عرضه شده است. این جدول نشان می‌دهد که در میان حلالهای مورد استفاده، بتزن کمترین بازده استخراج را نشان

جدول ۱ - مقادیر بازده استخراج در مدت‌های تکان دادن مختلف

زمان به هم زدن (دقیقه)	مقدار درصد بازده (%)
۹۹/۴	۱
۹۹/۷	۲
۹۹/۹۹	۵
۹۹/۹۹	۱۰
۹۹/۹۹	۱۵
۹۹/۹۹	۲۰
۹۹/۹۹	۵۰

شوابط:

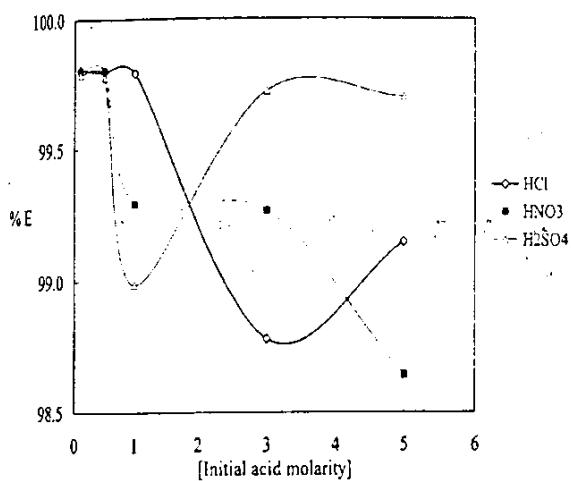
$$[Mo(VI)] = 1.0 \times 10^{-4} M, [Cyanex-301] = 0.42 M, [H_2SO_4] = 2M$$

جدول ۲ - اثر نوع رقیق‌کننده بر بازده استخراج

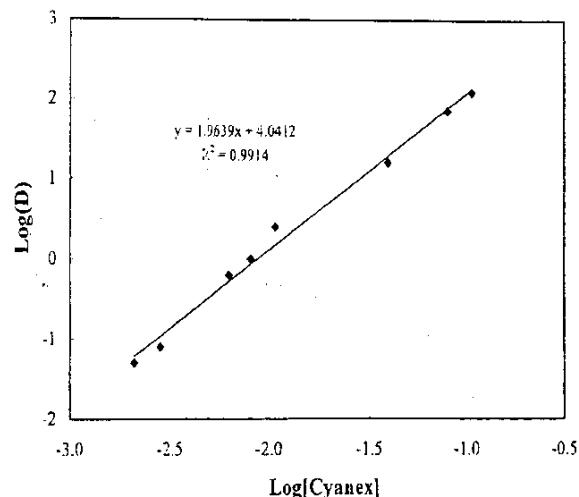
درصد بازدهی	نوع رقیق‌کننده
۰/۰۱M	۴M
۹۷/۰	کروزن
۷۶/۰	بتزن
۱۰۰/۰	تولوئن
۹۳/۰	هبتان
۸۲/۱	دودکان

شوابط:

$$[Mo(VI)] = 1.0 \times 10^{-4} M, [H_2SO_4] = 0.4 M, [Cyanex-301] = 0.1 M$$



شکل ۲- اثر غلظت اسید بر استخراج مولیبدن در سیانکس ۲۰۱ / FCM ۳۰۱



شکل ۱- اثر غلظت سیانکس ۲۰۱ بر استخراج مولیبدن (VI) از محیط اسید سولفوریک

$$\text{شوابط: } M \cdot [H_2SO_4] = 1 \cdot 10^{-3} M \cdot [Mo(VI)] = 1 \cdot 10^{-3}$$

### ۳-۵-۱- اثر غلظت یونهای $NO_3^-$ , $Cl^-$ و $SO_4^{2-}$

برای بررسی اثر یون‌های  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  و  $SO_4^{2-}$  در محدوده ۰-۱ M دو رشته آزمایش صورت گرفت. در نخستین آزمایشها اثرهای  $Cl^-$  در محیط  $0.1M HCl$ ,  $0.1M NO_3^-$  در محیط  $H_2SO_4$ ,  $0.1M HNO_3$  و  $0.1M SO_4^{2-}$  در محیط  $H_2SO_4$  مشخص شد که در این محیط‌ها هیچ یک از این یون‌ها اثری بر واکنش استخراج ندارند و بازده استخراج برای هر سه یون عدد ثابت ۷۵/۹۹٪ است. آزمایش‌های دوم در غیاب اسیدها انجام گرفت و دیده شد که یون  $SO_4^{2-}$  هیچ اثری بر بازده استخراج ندارد. بنابراین، یون  $SO_4^{2-}$  در شرایط مورد بررسی هیچ کمپلکسی با مولیبدن (VI) تشکیل نمی‌دهد.

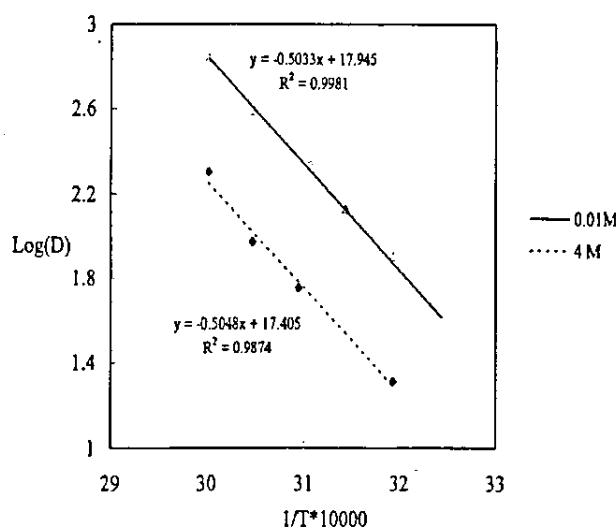
با افزایش غلظت یون  $Cl^-$  افزایشی بر بازده استخراج مشاهده می‌شود، اما در مورد یون  $NO_3^-$ ؛ افزایش غلظت آن تا ۸/۰ M اثر مشت و در غلظت‌های بالاتر اثر منفی بر بازده استخراج دارد. بنابراین مولیبدن (VI) کمپلکس‌هایی با  $Cl^-$  و  $NO_3^-$  تشکیل می‌دهد و نتایج دومین رشته آزمایشها در شکل ۳ نمایش داده شده است.

### ۳-۶- بررسی اثر دما

اثر دم بر استخراج مولیبدن (VI) ( $M^{+6} \cdot 10^{-4}$ ) با تعییر دما بین  $25^\circ C$  و  $60^\circ C$  در غلظت ثابت سیانکس (۱M)

نمی‌شود و دال بر این است که بازده استخراج در محدوده وسیعی از مولاریته اسیدی بالا است. بنابراین نتیجه می‌گیریم که ثابت استخراج  $K_{ex}$  در این واکنش بزرگ است. البته افزایش ناچیز بازده استخراج برای  $HCl$  و  $H_2SO_4$  ممکن است مربوط به کمپلکس‌های مولیبدن با  $Cl^-$  و  $SO_4^{2-}$  باشد. علاوه بر این سیانکس ۲۰۱ یک استخراج کننده اسیدی است و فرض می‌شود که فلزات را در اثر جدا شدن پروتون، هنگامیکه غلظت یون هیدروژن کم است، استخراج می‌کند. با وجود این، در شرایطی که غلظت یون هیدروژن زیاد بوده و تفکیک نمی‌تواند صورت پذیرد، استخراج کمی انعجم می‌گردد. در جین-شرایطی معادله (۱) نمی‌تواند صادق باشد، بنابراین، نتیجه می‌گیریم که اتم گوگرد غیریونی با مولیبدن به جای لیگاند آبونی کمپلکس تشکیل می‌دهد. استخراج مقادیر کمی پالادیوم (II) [۲۸]، مس (II) [۲۹]، ۲۰، ۳۰ و ۳۱ و ایندیوم (III) [۳۲] به وسیله سیانکس ۲۰۱ گزارش شده است. Saily و همکارانش [۲۵] مولیبدن (VI) را در محیط اسید کاربیدریکی استخراج کرده‌اند. نتایج کار ما توافق خوبی با نتایج آنان دارند. Behera و همکارانش [۲۶] و ۲۷ مولیبدن (VI) را در محیط‌های  $HCl$  و  $H_2SO_4$  با بازدهی بین ۶۰ تا ۹۰ درصد استخراج کرده‌اند.

غلظت‌های مولیبدن بیشتر از  $M \times 10^{-3}$ ، رسوب‌هایی در فاز مائی مشاهده شد، بنابراین این نمونه‌ها آنالیز نشدند؛ از نمودار نتیجه می‌شود که عامل استخراج می‌تواند یون فلزی را تا حدود یکصدم غلظت مولی‌اش در خود نگه دارد. نتایج پرشدگی را Saily و همکارانش [۲۵] برای استخراج مولیبدن (VI) و Singh و همکارانش [۳۶] برای استخراج نیکل (II) به وسیله سیانکس ۳۰۱ عرضه کرده‌اند. طرفیت پرشدگی سیانکس ۳۰۱ که توسط سیلی و همکارانش در محیط اسید هیدروکلریدریکی عرضه شده است ده مرتبه از نتیجه کار ما بزرگ‌تر است. در این آزمایش، فازهای مائی و آلی بعضی نمونه‌ها رنگی شد که نشان‌دهنده تشکیل کمپلکس‌های رنگی مولیبدن است و نتایج حاصل در جدول ۳ و طیف UV-Vis فاز آلی در شکل ۶ نشان داده شده‌اند.

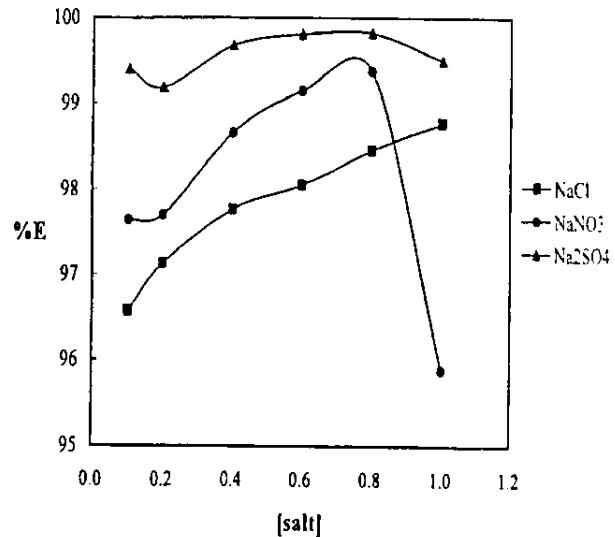


شکل ۴- اثر دما بر استخراج مولیبدن (VI) با سیانکس ۳۰۱

$$\text{فاز اسید: } [\text{Mo(IV)}] = 0.1 \times 10^{-4} \text{ M}, [\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.1 \text{ M}$$

$$\text{فاز آلی: } [\text{Cyanex-301}] = 0.1 \text{ M}$$

جدول ۳- رنگ فازهای مائی و آلی فرآیندهای استخراج مولیبدن (VI)			
شماره نمونه	غلظت اولیه (Mo)	رنگ فاز مائی	رنگ فاز آلی
۱	$5 \times 10^{-4}$	بنفش کمرنگ تراز نمونه ۲	بنزنگ
۲	$10^{-3}$	بنزنگ	بنفش کمرنگ تراز نمونه ۳
۳	$5 \times 10^{-3}$	آبی مات (کمرنگ)	بنفس



شکل ۵- اثر غلظت نمک (M) بر استخراج مولیبدن (VI) به وسیله سیانکس ۳۰۱

$$\text{فاز مائی: } [\text{Mo(IV)}] = 0.1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{فاز آلی: } [\text{Cyanex-301}] = 0.1 \text{ M}$$

و در دو غلظت مختلف اسید سولفوریک (۴M و ۰.۰۱M) بررسی شده است. شکل ۴ نشان می‌دهد که  $\text{Log}(D)$  با کاهش دما کاهش می‌یابد. مقادیر ضربی زاویه برای غلظت‌های اسید‌سولفوریک ۱M/۰.۰۱M = ۴۲ و ۰.۰۱M/۰.۰۵M = ۴۸ هستند. بنابراین آنالیز در شرایط استاندارد واکنش استخراج  $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  ۴۲ است و استخراج مولیبدن از محیط اسید‌سولفوریکی با سیانکس ۳۰۱ یک واکنش گرم‌گیر بوده و بهتر است واکنش در دمای‌های بالاتر انجام شود. به عنوان مقایسه، واکنش مولیبدن (VI) با TBP [۲۲] و D2EHPA [۹] و استخراج (III) Eu [۲۳] و Am [۳۰۱] با سیانکس ۳۰۱ همه واکنش‌های گرم‌ماز هستند.

۳-۷- بررسی نمودار همدمای استخراج اثر غلظت‌های یون فلزی ( $10^{-6}$ - $10^{-1}$  M) بر استخراج مولیبدن (VI) از محیط  $10^{-3}$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  به وسیله سیانکس ۳۰۱ در کروزن بررسی گردید. نتایج پوشیدن استخراج کننده با تغییر غلظت اولیه مولیبدن (VI)  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  M در شکل ۵ نشان داده شده است. در



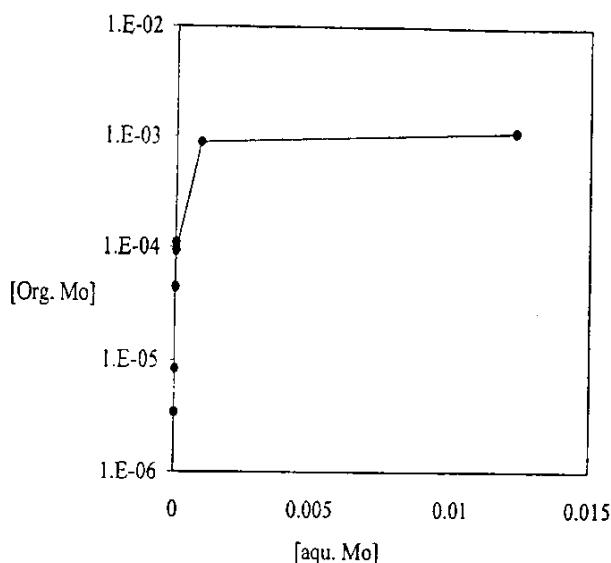
#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این کار پژوهشی نشان می‌دهند که زمان تکان دادن برای رسیدن به تعادل در مورد مولیبدن کوتاه است؛ بنابراین می‌توان آن را به طور سیستمیک از عناصری که زمان تعادل طولانی دارند جدا کرد. سیانکس ۳۰۱ به علت داشتن بازده استخراج بالا، در دامنه وسیعی از مولاریته اسید، استخراج کننده‌ای عالی برای مولیبدن (VI) است.

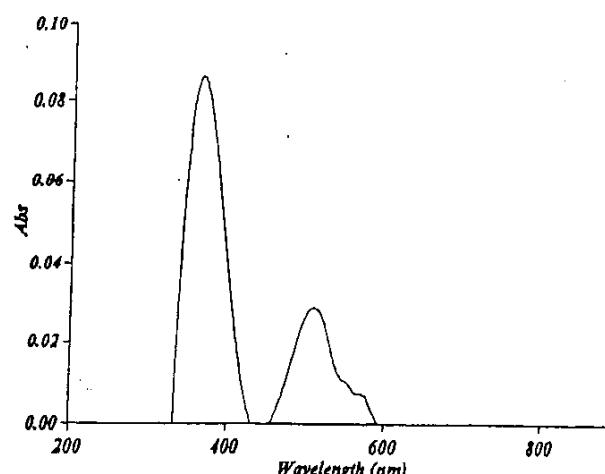
علاوه‌بر این استخراج مولیبدن به وسیله سیانکس ۳۰۱ نیازی به نظارت دقیق بر اسیدیته فاز مائی ندارد و تغییرات غلظت استخراج کننده نشان می‌دهد که واکنش استخراج در محیط  $2 \times 10^{-4} M H_2SO_4$  از سازوکار زیر پیروی می‌کند:



در غلظت کمتر از  $1 M$  سیانکس ( $\log D=0$ ) استخراج معکوس و در غلظت بیشتر از آن، استخراج صورت می‌گیرد. در غلظت  $1 M$  سیانکس بازده استخراج تقریباً  $99\%$  است. بهتر این است که استخراج در دماهای بالاتر انجام شود. زیرا واکنش گرماگیر است مقایسه نتایج ما با نتایج سیلی و همکارانش نشان می‌دهد که ظرفیت پرشدگی سیانکس ۳۰۱ برای مولیبدن (VI) در محیط  $HCl$  ده مرتبه بزرگتر از محیط  $H_2SO_4$  است. با این حال بررسی‌های بیشتری روی این سیستم در حال انجام است.



شکل ۵- ایروترم استخراج مولیبدن (VI) از محلول اسید سولفوریک  $1 M$  با سیانکس ۳۰۱



شکل ۶- طیف مربنی UV فاز آبی در استخراج مولیبدن (VI)  
 $1 M - 5 \times 10^{-4} M$  با سیانکس ۳۰۱



## References

1. J.C. Bailar, Jr.H.J. Emeleus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dichenson, "Comprehensive Inorganic Chemistry," Vol. 3, Pergamon Pres Ltd. U.S.A., (1973).
2. Anonymous, Fission molybdenum for medical use." Proceedings of a technical committee meeting, organized by the international atomic energy agency and held in Karlsruhe, IAEA-TECDOC-515, 13-16 October (1987).
3. W.R. Chapple, K.K. Peterson, "Molybdenum in environment," Marcel Dekker, New York, (1976).
4. P. Zhang, K. Inoue, H. Yoshizuka, H. Tsuyama, "Extraction and selective stripping of molybdenum (VI) and vanadium (VI) from sulfuric acid solution containing aluminum (III), cobalt (II), nickel (II) and iron (III) by LIX-63 in Exxol-D80, Hydrometallurgy," 1(41), 45-53 (1996).
5. R. Shanker, K.S. Venkateswarlu, "Solvent extraction of molybdenum and technetium with Alamine-336 from acid solutions," Sep.Sci. 6(11), 591-596 (1976).
6. E. Oezensoy, A.R. Burkin, "Separation of tungsten and molybdenum by solvent extraction," U.S. Patent 4,275,039 (1981).
7. T. Sato, H. Watanabe, H. Suzuki, "Liquid-liquid extraction of molybdenum from aqueous acid solution by high-molecular weight amines," Solvent Extr. Ion Exch., 5(4), 987-998 (1986).
8. C. Brassier lecarme, P. Baron, J.I. Chevalier, C. Madic, "Acidic organophosphorus solvent extraction process for purification of molybdenum in tailings from uranium ore treatment," Hydrometallurgy, 47, 57-67 (1997).
9. C.C. Chen, W.L. Cheng, G. Ting, "Solvent extraction study on the separation of Molybdenum-99 and uranium in sulfuric acid medium by D2EHPA in kerosene," Nucl. Sci. J., 23(4), 215-223 (1986).
- 10.P. Behera, S. Mishra, J. Mohanty, V. Chakravortty, "Liquid-liquid extraction of Mo (VI) and U (VI) by Alamine-310 and its binary mixtures with TBP, DPSO and Cyanex-301 from  $H_2SO_4$  Acid medium," Radiochim. Acta, 4(65), 233-237 (1994).
- 11.I. Komasawa, H. Hosoba, N. Kurokawa, T. Otake, "Extraction of molybdenum and vanadium from hydrochloric acid by Tri (n-butyl) phosphate (TBP) in various diluent solutions," J. Chem. Eng.Jpn., 2(20), 176-182 (1987).
- 12.I. Komasawa, H. Hosoba, T. Otake, "Solvent extraction process for separation and purification of molybdenum and vanadium by tri (n-butyl) phosphate in xylene," Chem. Eng.Jpn., 2(20), 183-185 (1987).
- 13.P. Behera, R. Mishra, V. Chakravortty, "Extraction of Mo (VI) and U (VI) by Alamine-301 and its mixture from HCl solution." Radiochim. Acta, 3(62), 153-157 (1993).

- 14.T. Sato, H. Watanabe, H. Suzuki, "Liquid-liquid extraction of molybdenum (VI) from aqueous acid solutions by TBP and TOPO," *Hydrometallurgy*, 2-3(23), 297-308 (1990).
- 15.W.L. Cheng, C.S. Lee, C.C. Chen, G. Ting, "Process study on the separation of Mo-99 from irradiated natural uranium dioxide," *Radiochimica Acta*, 47,69-76 (1989).
- 16.F.R. Valezuela, J.P. Andrade, J. Sapag, C. Tapia, C. Basualto, "The solvent extraction separation of molybdenum and copper from acid leach residual solution of Chilean molybdenite concentrate," *Miner. Eng.*, 8(8), 893-904 (1995).
- 17.K. Natio, T. Matsui, Y. Tanaka, "Recovery of noble metals from insoluble residue of spent fuel," *J. Nucl. Sci. Technol. (Japan)*, 6(23), 540-549 (1986).
- 18.P. Navarro, F.J. Alguacil, "Extraction of Mo (VI) solutions in nitric media by Alamine-336 or Aliquat-336," *Rev. Metal. (Madrid)*, 6(31), 379-385 (1995).
- 19.B.S. Mohite, J.M. Patil, "Separation of molybdenum (VI) from other elements by solvent extraction with Dibenzo-18-Crown-6 from hydrochloric acid media," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 150(1), 207-216 (1991).
- 20.W.J. Maeck, M.E. Kussy, J.E. Rein, "Radiochemical determination of molybdenum by solvent extraction, Anal," *Chem.*, 33(2), 237-238 (1961).
- 21.A.G.C. Nair, S.K. Das, S.M. Deshmukh, S. Prakash, "Carrier free separation of  $^{99}\text{Mo}$  from  $^{233}\text{U}$  fission products," *Radiochimica Acta*, 57, 29-31 (1992).
- 22.E. Keshavarz Alamdar, S.K. Sadrnezhaad, "Thermodynamics of extraction of  $\text{MoO}_4$  from aqueous sulfuric acid media with TBP dissolved in kerosene," *Hydrometallurgy*, 55, 327-341 (2000).
- 23.K.C. Sole, J.B. Hiskey, T.L. Ferguson, "An assessment of the long-term stabilities of Cyanex-302 and Cyanex-301 in sulfuric and nitric acids," *Solvent Extr. Ion Exch.*, 11(5), 783-796 (1993).
- 24.J. Chen, R. Hiao, Y. Zhu, "A study on the radiolytic stability of commercial and purified Cyanex-301," *Solvent Extr. Ion Exch.*, 14(4), 555-565 (1996).
- 25.A. Saily, U. Khurana, S.K. Yadav, S.N. Tandon, "Thiophosphinic acids as selective extractants for molybdenum recovery from a low-grade ore and spent catalysts," *Hydrometallurgy*, 41, 99-105 (1996).
- 26.P. Behera, Ms. S. Mishra, Ms. I. Mohanty, V. Chakravortty, "Organophosphinic, phosphonic acids and their binary mixtures as extractants for molybdenum (VI) and uranium (VI) from aqueous HCl media," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 178(1), 179-192 (1994).
- 27.P. Behera, V. Chakravortty, "Extraction of molybdenum (VI) by Alamine 310, Cyanex 301 and their mixtures from  $\text{HClO}_4$  acid solution," *Indian J. Chem.*, 32A, 825-826 (1993).
- 28.T. Kahoi, M. Goto, F. Nakashio, "Solvent extraction of palladium with Bis (2,4,4-trimethylpentyl)



- dithiophosphinic acid and Bis (2,4,4-trimethylpentyl) monothiophosphinic acid," Solvent Extr. Ion Exch., 12(3), 541-555 (1994).
- 29.K.C. Sole, J.B. Hiskey, "Solvent extraction of copper by Cyanex 272, Cyanex 302 and Cyanex 301," Hydromerallurgy, 37, 129-147 (1995).
- 30.S. Sakurai, S. Tachimori, D. Pareau, G. Durand, "Extraction of copper ions by Cyanex 301 from hydrochloric acid media," Proc. Symp. Solvent Extr. (Japan), 49-50 (1993).
- 31.B.K. Tait, "The extraction of some base metal ions by Cyanex 301, Cyanex 302 and their binary extractant mixtures with Aliquat 336," Solvent Extr. Ion Exch., 10(5), 799-809 (1992).
- 32.M. Avila Rodriguez, G. Cote, D. Bauer, "Recovery of indium (III) from mixed hydrochloric acid-sulfuric acid media by solvent extraction with Cyanex 301," Solvent Extr.Ion Exch., 10(5), 811-827 (1992).
- 33.Y. Zhu, J. Chen, R. Jiao, "Extraction of Am (III) and Eu (III) from nitrate solution with purified Cyanex-301," Solvent Extr.Ion Exch. 14(1), 61-68 (1996).
- 34.R. Singh, A.R. Khwaja, B.Gupta, S.N. Yandon, "Extraction and separation of nickel (II) using bis (2,4,4-Trimethylpentyl) dithiophosphinic acid (Cyanex 301) and its recovery from spent catalyst and electroplating bath residue," Solvent Extr.Ion Exch., 17(2), 367-390 (1999).

