

C4136

B-17

22/xi-65

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

2288



Ван Тун-сен, К.А. Гаврилов, Я. Микульски

РАЗДЕЛЕНИЕ ТЕХНЕЦИЯ (Tc^{99})
И МОЛИБДЕНА (Mo^{99}) МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ
В СИСТЕМЕ ТБГФ-ТБПФ-НСІ

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

1965

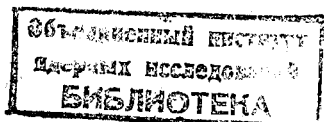
2288

3723/3 48-

Ван Тун-сен, К.А. Гаврилов, Я. Миккульски

РАЗДЕЛЕНИЕ ТЕХНЕЦИЯ (Tc^{99})
И МОЛИБДЕНА (Mo^{99}) МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ
В СИСТЕМЕ ТБГФ-ТБФ-НС

Направлено в "Радиохимию"



В в е д е н и е

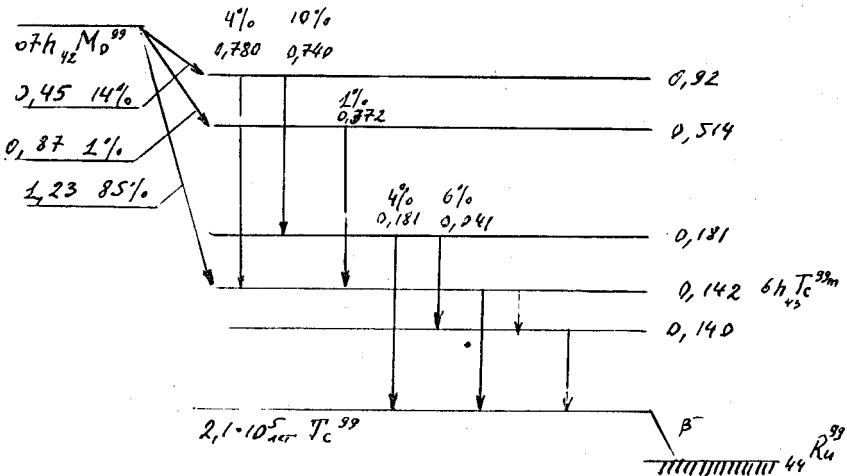
В связи с тем, что содержание технеция в минералах чрезвычайно низкое ($10^{-8} - 10^{-11}$ г/кг), то для получения технеция можно использовать β^- -распад Mo^{99} , из которого возникает изотоп $Tc-99m$. Одним из распространенных методов получения технеция является облучение естественного молибдена медленными нейтронами с последующим выделением дочернего технеция методом осаждения.

К настоящему времени появились и другие методы по выделению Tc , например, методы хроматографии, дистилляции и метод экстракции.

Наряду с этим в последнее время в литературе появился ряд работ ^{1,2/} по изучению экстракции разных элементов при помощи фосфо-органических реагентов, содержащих в своей молекуле группу $>P=O-P<$ или $>P-P<$. Представилось интересным изучить новый экстрагент - смесь тетрабутилгипофосфата и тетрабутилпирофосфата (1:1) для отделения технеция от молибдена.

Теоретическая часть

Схема распада ^{13/} Mo^{99} и Tc^{99} следующая:



Из схемы видно, что 90% распадающихся ядер Mo^{99} ($T_{1/2} = 67 \text{ ч}$) сначала превращается в Tc^{99m} , уровень которого составляет 0,142 Мэв, потом около 99% ядер Tc^{99} ($T_{1/2} = 6 \text{ ч}$) переходит на уровень с энергией 0,14 Мэв. В то же время еще 6% распадающихся ядер Mo^{99} прямо переходит до уровня 0,140 Мэв. Исходя из этой схемы можно отметить, что когда образец Mo^{99} измеряется на спектрометре, линия 0,140 Мэв (вместе с линией 0,142 Мэв) отвечает дочернему продукту $Tc - 99 \text{ м}$. Измеряя γ -активность этой линии в водной и органической фазе во время t_1 и t_2 можно вычислить коэффициенты распределения и молибдена и технеция. По схеме распада Mo^{99} можно составить следующее уравнение:

$$\lambda_{Tc} (N_{Tc})_0 e^{-\lambda_{Tc} t_1} + 0,9 (N_{Mo})_0 \frac{\lambda_{Tc} \lambda_{Mo}}{\lambda_{Tc} - \lambda_{Mo}} (e^{-\lambda_{Mo} t_1} e^{-\lambda_{Tc} t_1} + 0,06 (N_{Mo})_0 e^{-\lambda_{Mo} t_1} \lambda_{Mo} = \alpha S_1 \quad (1)$$

$$\lambda_{Tc} (N_{Tc})_0 e^{-\lambda_{Tc} t_2} + 0,9 (N_{Mo})_0 \frac{\lambda_{Tc} \lambda_{Mo}}{\lambda_{Tc} - \lambda_{Mo}} (e^{-\lambda_{Mo} t_2} - e^{-\lambda_{Tc} t_2}) + 0,06 (N_{Mo})_0 e^{-\lambda_{Mo} t_2} \lambda_{Mo} = \alpha S_2 \quad (2)$$

где t_0 - время конца экстракции,
 t_1 - время конца экстракции (t_0) до времени 1-го измерения,
 t_2 - время конца экстракции (t_0) до времени 2-го измерения,
 $(N_{Mo})_0$ - количество Mo^{99} сразу после конца экстракции (во время t_0),
 $(N_{Tc})_0$ - количество Tc^{99m} сразу после конца экстракции (во время t_0),
 λ_{Mo}^{99} ; λ_{Tc}^{99m} - постоянная распада Mo^{99} и Tc^{99m} ,
 α - пропорциональная константа, S_1 - площадь γ -линии 140 кэв, измеренная во время t_1 ,
 S_2 - площадь линии 140 кэв, измеренная во время t_2 .

Решая уравнение, получим:

$$(N_{Mo})_0 = k' \frac{S_1 n_2 - S_2 n_1}{m_1 n_2 - m_2 n_1}$$

$$(N_{Tc})_0 = k'' \frac{S_2 (A m_1 - B n_1) - S_1 (A m_2 - B n_2)}{m_1 n_2 - m_2 n_1},$$

где

$$m_1 = e^{-\lambda_{Mo} t_1} \quad n_1 = e^{-\lambda_{Tc} t_1}$$

$$m_2 = e^{-\lambda_{Mo} t_2} \quad n_2 = e^{-\lambda_{Tc} t_2}$$

$$A = 0,9 \frac{\lambda_{Tc} \lambda_{Mo}}{\lambda_{Tc} - \lambda_{Mo}} + 0,06 \lambda_{Mo} \quad K' = \frac{\alpha}{A}$$

$$B = 0,9 \frac{\lambda_{Tc} \lambda_{Mo}}{\lambda_{Tc} - \lambda_{Mo}} \quad K'' = \frac{\alpha}{A \lambda_{Tc}}$$

Тогда коэффициенты распределения (D) для Mo и Tc выразятся:

$$1) \quad D_{Mo} = \frac{(N_{Mo}^{\text{орг}})_0}{(N_{Mo}^{\text{неорг}})_0},$$

$$2) \quad D_{Tc} = \frac{(N_{Tc}^{\text{орг}})_0}{(N_{Tc}^{\text{неорг}})_0}.$$

Экспериментальная часть

1. Получение радиоактивных изотопов Mo^{99} и Tc^{99m} . Mo^{99} получен двумя методами: а) при облучении U_3O_8 ионами неона - $22^{4/}$ и при облучении естественного молибдена медленными нейтронами.

Метод 1. На циклотроне У-300 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ облучалась закись-окись урана ионами неона-22. После растворения закиси-окиси урана (U_3O_8) в HNO_3 к раствору прибавлялись 20 мг молибдена (в виде $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$) в качестве носителя Mo^{99} . Затем проводился лантан-фторидный цикл для осаждения редких земель и трансурановых элементов с LaF_3 и из остаточного раствора аммиаком осаждали уран. После центрифугирования раствор подкислялся и к нему добавлялось 10 мг KI в качестве антиносителя, 1 мл $0,05 \text{ М КМнО}_4$ и 10 мг $Fe(III)$. Раствор нагревался до кипения, после чего аммиаком осаждали Fe и Mn . После отделения осадка $Fe(OH)_3$ и MnO_2 раствор подкислялся до концентрации 6 М по HCl и Mo^{VI} экстрагировался эфиром. После отгонки эфира, упаривания раствора получали радиохимический Mo^{99} .

Метод II. На реакторе ИБР Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ облучалась окись молибдена (MoO_3) в зоне тепловых нейтронов, в течение примерно 90 часов. Радиохимическая чистота облученной окиси молибдена предварительно проверялась по рентгеновскому излучению на пропорциональном счетчике. Результаты проверки показали, что в окиси молибдена имеются следы вольфрама и редких земель. Поэтому было необходимо очистить Mo^{99} по методике, приведенной в литературе^{/5/}. Облученная окись молибдена растворялась в аммиаке. Нерастворимые осадки отделялись центрифугированием. Раствор подкислялся соляной кислотой до 8 М и пропусклся через ионообменную колонку, наполненную анионитом Дауэкс-1 х 8 (размер зерна 12 мк, диаметр колонки 2 мм, высота колонки 9 см). Разделение проводилось при комнатной температуре. В первую очередь вымывались радиоактивные примеси различных элементов

8 N HCl, а затем проводилось вымывание вольфрама из колонки 4 N HCl. Mo⁹⁹ вместе с Tc^{99m} вымывался 4 N HNO₃. При повторении этого цикла получаются чистые изотопы Mo⁹⁹ и Tc^{99m}. Кривая элюирования показана на рисунке 1.

Чтобы проверить радиохимическую чистоту полученного Mo⁹⁹ первым и вторым методом был измерен период полураспада Mo⁹⁹ по β⁻-активности (рис. 2). Из полученного периода полураспада следует, что выделенный изотоп Mo⁹⁹ является радиохимически чистым. Следовательно, и его дочерний продукт Tc^{99m} должен быть тоже радиохимически чистым.

В качестве экстрагента в опытах использовалась смесь 0,1 M тетрабутилгипофосфат - ТБГФ и тетрабутилпирофосфат - ТБПФ (1 : 1) (t° кипения смеси 115-121° при давлении 0,03 мм рт. ст., показатель преломления 1,4340) в HCl.

Все опыты по экстракции проводились в статических условиях.

В стеклянные пробирки с притертой пробкой вносилась смесь 1,00 мл 0,1 M ТБГФ - ТБПФ в CCl₄ и 1,00 мл соляной кислоты определенной концентрации, содержащей Mo⁹⁹ с накопленным Tc - 99m. Во всех опытах концентрация Mo в исходной кислоте составляла 3.10⁻³ M. В предварительных опытах по методу /8/ calorиметрического анализа было определено, что при встряхивании в течение 5 минут экстракционное равновесие в данной системе (ТБГФ-ТБПФ- HCl) полностью достигается. Во всех опытах время встряхивания составляло 10 минут, температура комнатная (19° - 20°C).

Радиометрические измерения

После разделения фаз отбирались по 0,10 мл органической и кислотной фазы для измерения β⁻-активности Mo⁹⁹ и из этих данных рассчитывались коэффициенты распределения Mo⁹⁹ при разных концентрациях HCl кислоты. Радиоактивность измерялась на торцовом счетчике МСТ-17. Чтобы исключить влияние конверсионных электронов, испускаемых Tc^{99m}, препараты Mo⁹⁹ закрывались Al - фольгой (50 мк).

Для измерения γ-линии в 0,140 Мэв на скитилляционном γ-спектрометре отбирались пробы по 0,70 мл из каждой фазы в полиэтиленовые пробирки. Каждая фаза два раза измерялась по γ и по выведенной формуле (1,2) рассчитывались коэффициенты распределения Mo⁹⁹ и Tc^{99m}.

γ-спектрометр с кристаллом NaI (40 мм x 40 мм) был сопряжен со 100-канальным анализатором импульсов типа АИ-100.

Результаты и обсуждения

В таблице представлены коэффициенты распределения Mo⁹⁹ и Tc^{99m} при различных концентрациях HCl.

Т а б л и ц а 1

Зависимость коэффициентов распределения Mo и Tc от концентраций соляной кислоты в системе ТБГФ - ТБПФ - HCl

HCl		К о н ц е н т р а ц и я				
		0,08M	0,50M	0,89M	3,0M	4,87M
Эле- метод де- мент текция						
Mo ⁹⁹	β ⁻	18,8±0,6	8,37±0,7	6,8±0,4	4,38±0,24	1,17±0,05
	γ	18,9±1,7	8,28±0,4	7,0±0,4	4,55±0,14	1,27±0,03
Tc ^{99m}	γ	0,0297±0,004	0,0477±0,0046	0,0630±0,006	0,0798±0,004	0,085±0,007

VI

Из таблицы 1 видно, что коэффициенты распределения Mo⁹⁹, полученные двумя методами (измерение по β⁻ и по γ), совпадают в пределах статистической ошибки.

D_{Tc} с увеличением концентрации соляной кислоты почти не изменяется, но D_{Mo} заметно уменьшается. Это объясняется тем, что <7> в растворе при концентрации [Mo] > 3.10⁻⁴ M с увеличением концентрации кислоты образуются различные анионы аквополикислот. Или, по мнению Lindqvist /8/, возможно образование большого комплекса молибдена. Представляется, что это связано с увеличением комплексного иона Mo^{VI}, который труднее экстрагируется.

Из таблицы 1 видно, что при экстракции разбавленной соляной кислотой можно хорошо отделить молибден от технеция, например, из 0,1M HCl фактор сепарации равен 630, из 0,5M HCl равен 170 и т.д.

В заключение авторы считают своим долгом поблагодарить члена-корреспондента АН СССР профессора Г.Н. Флерова за предоставленную возможность выполнить эту работу, доктора Иржи Стары и товарища Лу Си-Тиня за помощь при обсуждении результатов, а также товарищей В. Тихомирова, Чжоу Мао-луня, У Бай-ши, Ма Чжунь-пиня,

Вэй-вэнь и Ши Шуан за помощь при проведении экспериментов. Авторы также благодарны научному сотруднику М. Шалаевскому за помощь в работе.

Л и т е р а т у р а

1. T.H.Siddall. J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 883 (1963).
2. T.V.Healy, J.Kennedy. J.Inorg. Nucl. Chem., 10, 128 (1959).

3. Nuclear Data Sheets, 1961.
4. К.А. Гаврилов, В. Кноблох, Я. Миккульский. Препринт ОИЯИ 1989, Дубна (1984).
5. J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 21 PP 1-9.
6. Scott's Standard Methods of Chemical Analysis. Furman N.H. v. I, Fifth Edition.
7. Карткая химическая энциклопедия. III р. 380
8. I.Lindqvist. Acta Chem. Scandia, 5, 568 (1951).

Рукопись поступила в издательский отдел
20 июля 1985 г.

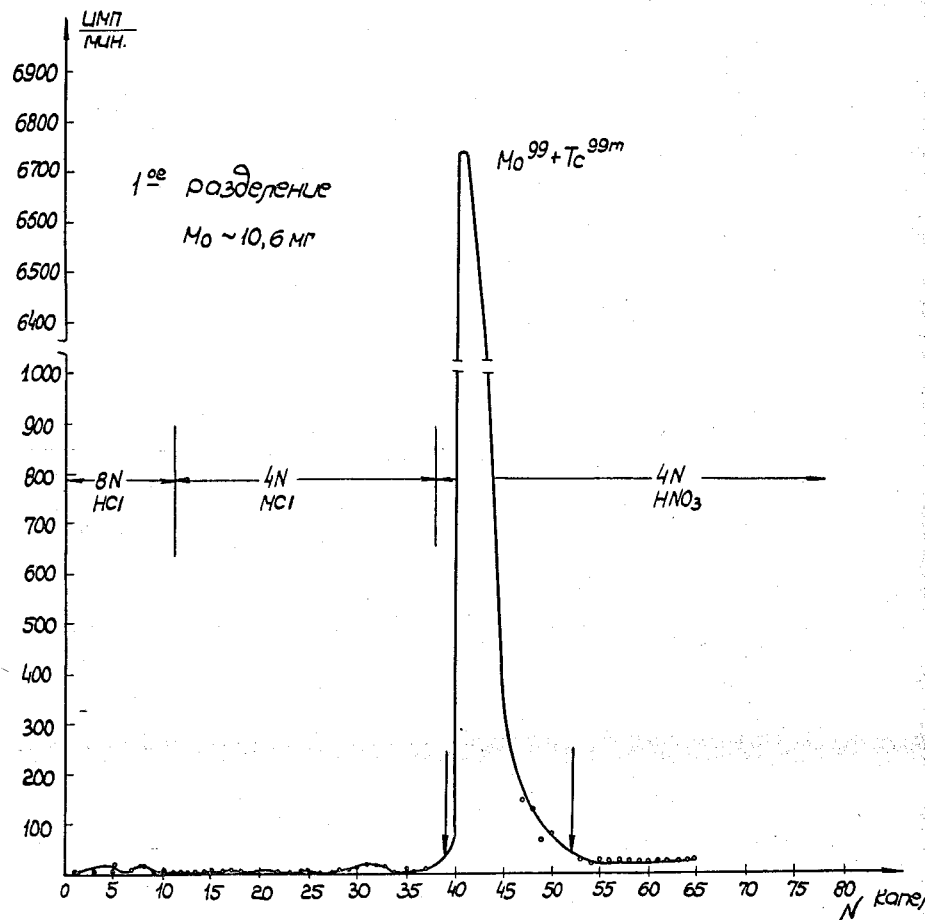


Рис. 1