

С448
М-215

13/X-69

~~С448~~

P12 - 4590

Н.С.Мальцева

**ПОЛУЧЕНИЕ
КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ЦЕЗИЯ
МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИОННОЙ И ОСАДОЧНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

P12 - 4590

Н.С.Мальцева

ПОЛУЧЕНИЕ
КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ЦЕЗИЯ
МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИОННОЙ И ОСАДОЧНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ

8005/2 чр

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

Введение

В последние годы вопросам получения и выделения изотопов цезия посвящен ряд работ.

Очевидно, это связано главным образом с проблемой извлечения цезия из продуктов деления, поскольку до 90% активности в них принадлежит изотопам цезия/1,2/.

Известно, что эти задачи решаются рядом методов, из которых следует отметить ионный обмен, осаждение труднорастворимых соединений, соосаждение с неизотопными носителями, а также экстракцию цезия из водных растворов/3-16/. Однако, нам кажется, что экстракционному процессу все же уделяется недостаточно большое внимание, хотя по сравнению с другими методами он обладает более высокой избирательной способностью и экспрессностью. В ранее опубликованной работе была показана принципиальная возможность получения концентрированных растворов цезия без носителя с использованием экстракционной и осадочной хроматографии/15/. Настоящая работа проводилась нами с целью детальной разработки методов, которые позволили получить концентрированные растворы цезия без носителя и с носителем при выделении его из ряда облученных мишеней: металлического палладия, сульфидов олова и кадмия, бромида цезия и закиси окиси урана.

Экспериментальная часть

Облучение вышеуказанных материалов осуществлялось на внутреннем пучке 300-сантиметрового ускорителя многозарядных ионов Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ ионами неона, аргона, углерода.

Извлечение макро- и микроколичеств цезия из облученных мишеней производилось с помощью наиболее специфических методов, таких, как изоморфное соосаждение с кремневольфрамовой дигетерополикислотой и последующей его экстракцией тетрафенилборатом в нитробензол. В процессе ядерных реакций в результате взаимодействия налетающей частицы с материалом мишени образуются близкие по химическим свойствам элементы, такие, как рубидий, радий, которые необходимо отделить. С этой целью проводились предварительные опыты по определению степени очистки цезия с радиоактивными изотопами ^{86}Rb , ^{134}Cs , ^{224}Ra , которые показали, что на стадии соосаждения цезия с кремневольфрамовой кислотой степень очистки ^{134}Cs от ^{86}Rb составляет величину $\approx 10^2$. Этот результат хорошо согласуется с данными Хайда/17/. Радия при этой операции соосаждается не более 3%. Кроме того, нами было установлено, что в динамических условиях хорошо экстрагируются рубидий и радий ($\approx 100\%$). Следовательно, метод распределительной хроматографии можно использовать также для концентрации рубидия и радия. В проводимых опытах экстракция радия подавлялась введением 1%-ного раствора соли этилендиаминтетрауксусной кислоты. Рубидий отделялся хроматографическим методом или с помощью переосаждения цезия с кремневольфрамовой кислотой/4-8/. Степень очистки цезия от других продуктов ядерных реакций составляла 10^4 .

При выделении макроколичеств цезия и определении его абсолютного выхода необходимо было найти "критический" объем и оптимальные параметры рабочей колонки для данного конкретного случая.

Поведение вещества в распределительной хроматографии описывается уравнением/18/

$$m = f(c),$$

где m - вес экстрагированного цезия в расчёте на 1 г SiO_2 ; c - концентрация цезия в растворе (моль/мл).

В опытах использовался раствор цезия с концентрацией 0,015 М и 0,008М, который пропусклся через колонку диаметром 8 мм, высотой 50 мм, содержащую 0,5 г силиконированного силикагеля марки КСК-2 с зернением 60μ .

Система насыщалась цезием при пропускании через колонку 0,008М раствора цезия в объеме 7,0 мл и при пропускании 3,5 мл с концентрацией 0,015М.

"Критическая" величина $f(c)/c$ определялась с помощью радиоактивного изотопа ^{134}Cs . На рис. 1 приведены выходные кривые цезия при экстракции его весовых количеств.

Таким образом, экспериментально было установлено, что на 0,5 г силикагеля удерживается 0,250 г нитробензола, в который экстрагируется 0,0084 г цезия, что вполне удовлетворяло требованиям данного опыта, где вес цезия в мишени Cs Br не превышал 0,009 г. Отсюда можно определить емкость силикагеля, которая будет равна 0,14 мг-экв ^{133}Cs на грамм SiO_2 .

Методика

Обработка облученных мишеней проводилась следующим образом: слой вещества механически снимался с подложки. Вещество растворялось в 3 мл концентрированной соляной кислоты с добавлением небольших количеств азотной кислоты. В случае обработки сульфида олова после растворения проводился сброс гидроокиси олова. Затем раствор упаривался досуха. При получении радиоактивных изотопов цезия из бромида цезия операция упаривания не проводилась. Осадок растворяли 10 мл концентрированной соляной кислоты, насыщенной хлористым водородом, и производилось соосаждение изотопов цезия с кремневольфрамовой кислотой, которая вносилась за несколько приемов. Полученный осадок отделялся центрифугированием, промывался концентрированной соляной кислотой (конц. НСl при $t = 5^\circ\text{C}$) для удаления следов материала мишени.

С поверхности кремневольфрамовой кислоты тщательно удалялась соляная кислота, и осадок растворялся в дистиллированной воде. Раствор подщелачивался насыщенным раствором бората натрия или NaOH до $\text{pH} \approx 9$, после чего пропусклся через экстракционную колонку со скоростью 0,2 мл/мин. Цезий количественно экстрагировался ($\approx 100\%$) в нитробензол, а кремневольфрамовая кислота проходила через колонку, не влияя на экстракцию.

Для полного удаления кремневольфрамовой кислоты колонку дополнительно промывали двумя свободными объемами воды, насыщенной нитробензолом в соотношении (1:2) соответственно. На рис. 2 приведены кривые элюирования цезия, полученные при выделении его из облученного урана и бромида цезия.

В финале цезий осаждался в виде тетрафенилбората цезия. Химический выход его составлял $\approx 80\%$.

Время выделения радиоактивных изотопов цезия может быть различным: при получении его без носителя затрачивалось ≈ 40 минут, а при определении абсолютного выхода цезия — около 2 часов. В некоторых случаях выделение изотопов цезия из осколков деления урана, облученного тяжелыми ионами, осуществлялось методом осадочной хроматографии на несиликонированном силикагеле.

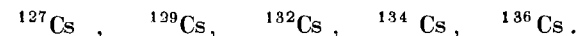
После растворения окиси урана и добавления некоторых носителей предварительно производилось выделение фторидов редкоземельных и актинидных элементов, выделение сульфата бария (Ra), металлического теллура (Se). Фильтрат же подщелачивался аммиаком, и проводилось осаждение гидроокиси урана, которая отбрасывалась. Раствор, содержащий цезий, переочищался сбросом на гидроокиси железа других продуктов деления. Эта операция повторялась несколько раз, после чего щелочной раствор в объеме 5 мл пропусклся через колонку с силикагелем марки КСК-260 μ . Скорость прохождения раствора составляла 0,2 мл/мин. Колонка дополнительно промывалась двумя свободными объемами дистиллированной воды. Десорбция цезия осуществлялась 2MnCl . Время выделения радиоактивного цезия составляло около часа. Химический выход цезия $\approx 50\%$.

Методика подготовки экстракционно-хроматографической и осадочной колонок подробно описана в работе/15/.

Метод измерения и идентификация изотопов цезия

Идентификация изотопов цезия производилась по периоду полураспада и энергии γ -квантов на Ge(Li) γ -спектрометре (с разрешением 5 кэВ/18/, а также на Si(Li) β -спектрометре.

На рис. 3 приведен спектр γ -лучей изотопов цезия, полученных в результате деления урана, облученного ускоренными ионами неона $^{238}\text{U}(^{22}\text{Ne}, f)$. Сопоставление определяемых величин, периодов полураспада и энергии γ -лучей изотопов цезия, с табличными значениями/20/ дает нам право приписать их следующим изотопам:



Отсутствие в спектре других γ -лучей свидетельствует о радиохимической чистоте синтезируемых препаратов.

Изотопы цезия, полученные методом осадочной хроматографии, идентифицировались по периоду полураспада путем измерения радиоактивного препарата на счётчике МСТ-17. При разложении суммарной кривой цезия были определены следующие изотопы:

$$\begin{aligned} ^{127}\text{Cs} (T_{1/2} &= 7,2 \text{ часа}), \\ ^{129}\text{Cs} (T_{1/2} &= 32 \text{ часа}), \\ ^{132}\text{Cs} (T_{1/2} &= 6 \text{ дней}). \end{aligned}$$

В заключение автор приносит благодарность за помощь при проведении эксперимента Б.А.Гвоздеву, Ю.Э.Пенионжквичу, Р.Брода, В.Валюсь, а также за ценные советы и критические замечания К.А.Гавриловичу, И.Зваре.

Выводы

1. Показана возможность получать концентрированные растворы цезия в небольших объемах с носителем и без носителя.
2. Предложенная методика пригодна для приготовления γ -источников цезия с высокой удельной активностью.

Л и т е р а т у р а

1. Цезий. Сборник, ИЛ, Москва, 1963.
2. C.V. Amphlett *Inorg. Ion Exchangers*. Elsevier Publ. Co., Amsterdam.- N.Y., 1964.
3. L. Wish *Analyt. Chem.*, 33, 1002 (1961).
4. О.М. Лилова, Б.К. Преображенский. *Радиохимия*, 6, 728 (1960).
5. K.A. Kraus, H.O. Phillips. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 694 (1956).
6. Н.С. Мальцева, З. Шегловски. Препринт ОИЯИ Р12-4104, Дубна, 1968.
7. В. Коуржим, А.К. Лаврухина, С.С. Родин. *ДАН СССР*, 140, 832 (1961).
8. I.N. Handley, G.L. Borros. *Analyt. Chem.*, 31, 332 (1959).
9. J. Rais, M. Kyrs, M. Pivonkova. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 611 (1968).
10. C. Testa, C. Cesarano. *J. Chromatogr.* 19, 589 (1965).
11. В.М. Вдовенко, Л.С. Буляница. *Радиохимия*, 7, 104 (1965).
12. С.М. Карпачева, Н.М. Адамский, В.В. Борисов. *Радиохимия*, 3, 272 (1961).
13. P. Crowther, L. Moore. *Analyt. Chem.*, 35, 2081 (1963).
14. M. Kyrs, J. Pelcik, P. Polansky. *Collect. Czechosl. Chem. Comm.*, 25, 2642 (1960).
15. Н.С. Мальцева, М.Р. Шалаевский. *Химия трансурановых и осколочных элементов. Сб. статей, изд. "Наука", Ленинград, стр. 174, 1967.*
16. L.M. Slater. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 851 (1969).
17. E.K. Hyde. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4181 (1952).
18. А. Барнард. *Теоретические основы неорганич. химии. Изд. "Мир", 349 (1968).*
19. Б.А. Гвоздев, С.А. Карамян, Н.С. Мальцева, Ю.Ц. Оганесян, Ю.Э. Пеннонжевич, А.М. Сухов, Б.В. Фефилов, З. Шегловски. Препринт ОИЯИ, 13-3771, Дубна, 1968.
20. C.M. Lederer, J.M. Hollander and J. Perlman. *Table of Isotopes (Sixth Ed.) (Wiley & Sons, Inc., N.Y., 1967).*

Рукопись поступила в издательский отдел

7 июля 1969 года.

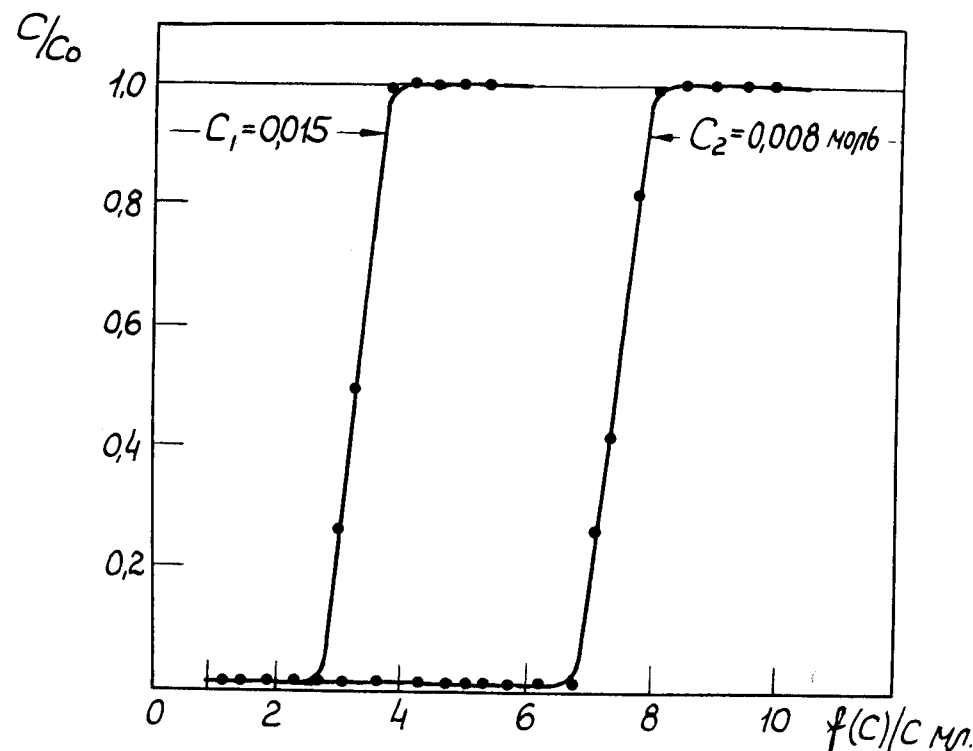


Рис. 1. Выходные кривые при экстракции весовых количеств цезия в динамических условиях. $f(c)/c$ - объем рабочего раствора цезия, пропущенного через колонку (мл), c/c_0 - % экстракция цезия в относительных единицах, c_0, c - концентрация цезия соответственно в поступающем и вытекающем растворах.

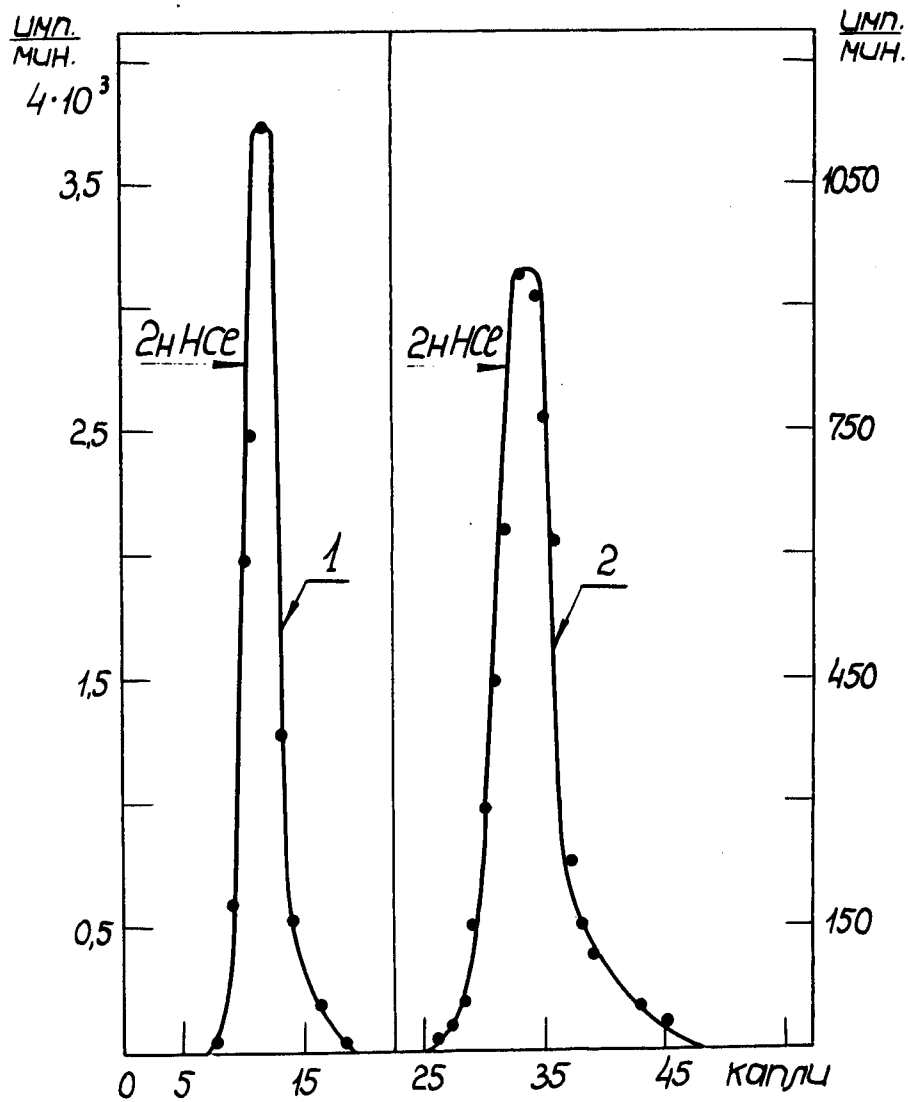


Рис. 2. Элюционные кривые цезия. 1 - без носителя, 2 - с носителем.

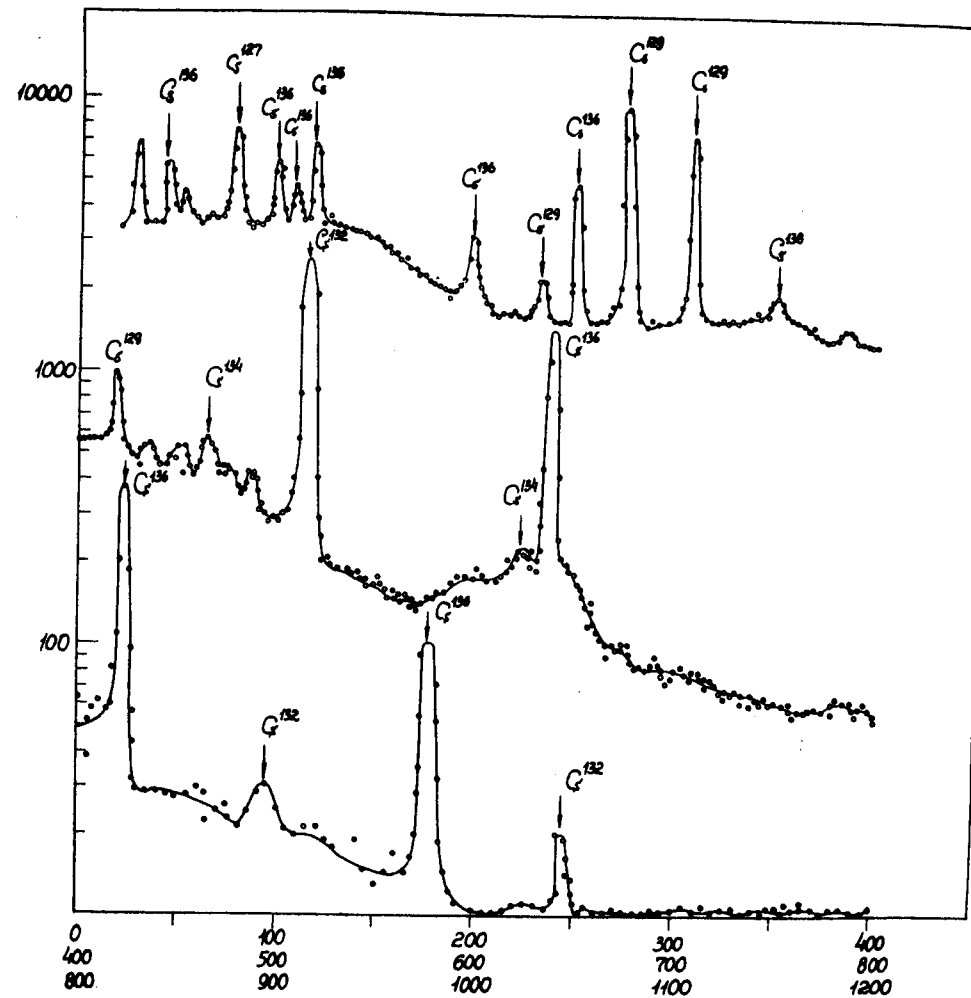


Рис. 3. γ - спектр изотопов цезия.