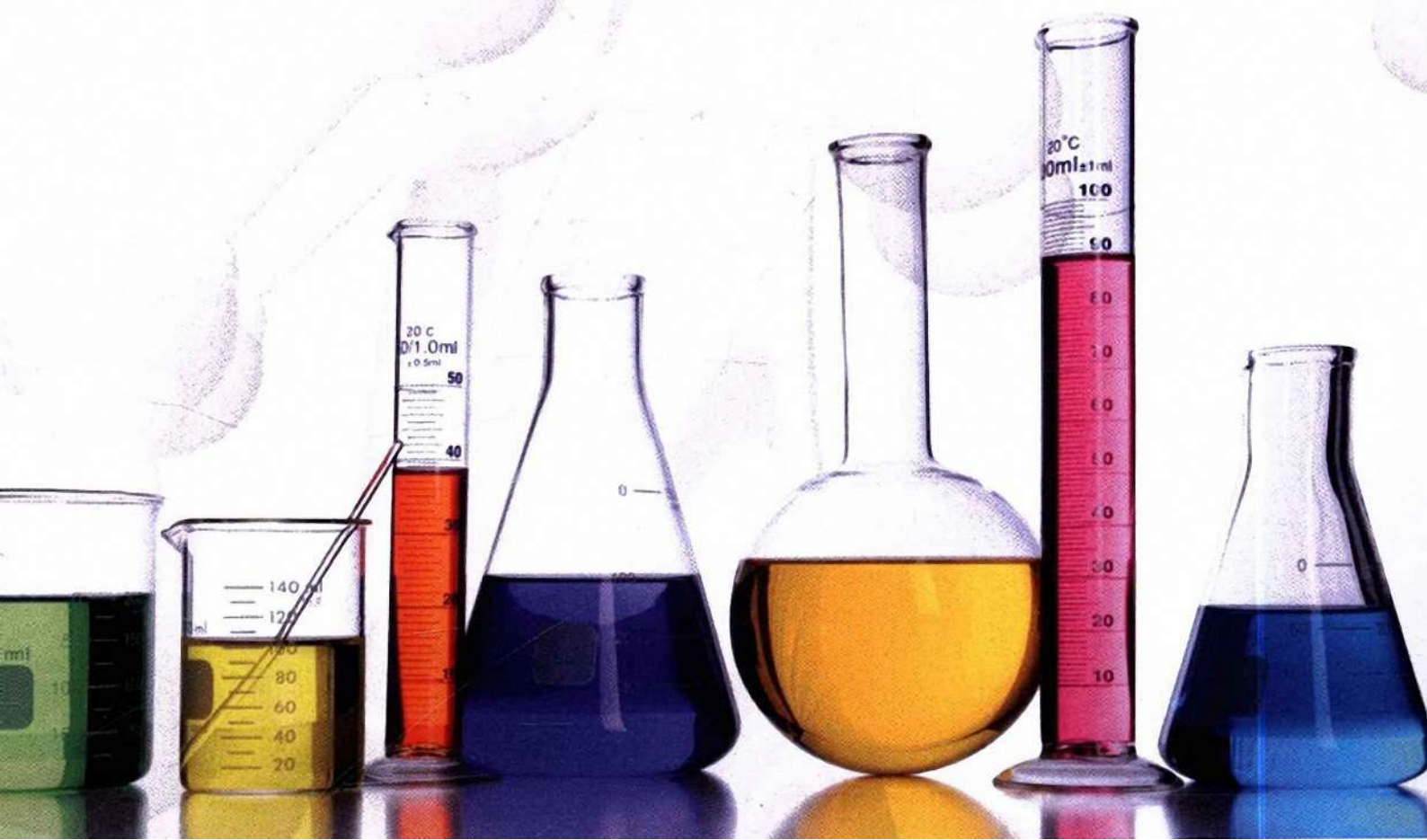


В.А. Карелин

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО РАДИОХИМИИ



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

В.А. Карелин

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО РАДИОХИМИИ

*Рекомендовано в качестве учебно-методического пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2019



УДК 544.58(076.5)

ББК 24.13я73

К22

Карелин В.А.

К22 Лабораторный практикум по радиохимии : учебно-методическое пособие / В.А. Карелин ; Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2019. – 127 с.

ISBN 978-5-4387-0854-4

Пособие посвящено одной из актуальных проблем радиохимии – отделению урана и редкоземельных элементов от находящегося с ними в радиоактивном равновесии в ультрамалых (радиохимических) количествах тория. Для этого рассмотрены три основных метода: соосаждение, ионный обмен и экстракция. Показано, что при проведении процесса разделения экстракционным методом можно использовать как нейтральные экстрагенты (трибутилфосфат), так и экстрагенты, работающие по анионообменному механизму (амины и четвертичные аммониевые основания). Особое значение уделено изучению роли высаливателя для достижения полноты выделения экстрагируемых элементов в органическую фазу.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 18.05.02 «Химическая технология материалов современной энергетики».

УДК 544.58(076.5)

ББК 24.13я73

Рецензенты

Доктор технических наук,
профессор СТИ НИЯУ МИФИ
В.Л. Софронов

Кандидат технических наук
генеральный директор НТЦ «Новые технологии»
А.В. Дубровин

ISBN 978-5-4387-0854-4

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2019

© Карелин В.А., 2019

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2019



СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|-----------|
| Введение | 6 |
| 1. Лабораторная работа «Определение ^{232}Th по времени его полураспада» | 7 |
| 1.1. Физико-химические особенности процесса отделения U от Th..... | 7 |
| 1.1.1. Семейства радиоактивных изотопов ^{238}U , ^{232}Th и ^{235}U | 8 |
| 1.1.2. Образование дочерних изотопов в процессе распада радиоактивных элементов | 12 |
| 1.1.3. Вычисление периода времени, при котором происходит образование максимального количества радиоактивного продукта деления | 15 |
| 1.1.4. Условия равновесия в системе, когда период полураспада продукта значительно меньше периода полураспада исходного вещества | 16 |
| 1.1.5. Условия равновесия в системе, когда период полураспада продукта сопоставим с периодом полураспада исходного вещества | 17 |
| 1.1.6. Условия равновесия в системе, когда период полураспада продукта больше или равен периоду полураспада исходного вещества | 18 |
| 1.1.7. Особенности радиоактивного распада в ряду, состоящем из n разлагающихся взаимосвязанных радионуклидов | 20 |
| 1.2. Выделение из солей урана изотопа ^{234}Th , находящегося в радиоактивном равновесии с ^{238}U | 21 |
| 1.3. Методика проведения исследований | 23 |
| Контрольные вопросы и задания | 26 |
| 2. Лабораторная работа «Ионообменное разделение $^{238}\text{U}_{92}$ и $^{234}\text{Th}_{90}$» | 27 |
| 2.1. Основы процесса ионного обмена | 27 |
| 2.1.1. Общие сведения об ионитах и ионном обмене | 27 |
| 2.1.2. Характеристика анионита | 30 |
| 2.1.3. Разделение $^{238}\text{U}_{92}$ и $^{234}\text{Th}_{90}$ на анионите АВ-17×8 | 31 |
| 2.2. Методика проведения исследований | 31 |
| Контрольные вопросы и задания | 33 |



| | |
|---|-----------|
| 3. Лабораторная работа «Экстракционное разделение $^{238}\text{U}_{92}$ и продуктов его деления» | 34 |
| 3.1. Методы разделения радиоактивных элементов | 34 |
| 3.1.1. Экстракция и экстракционное равновесие | 34 |
| 3.1.2. Экстракционное разделение $^{238}\text{U}_{92}$ и $^{234}\text{Th}_{90}$ | 38 |
| 3.2. Методика проведения исследований | 39 |
| Контрольные вопросы и задания | 40 |
| 4. Лабораторная работа «Экстракция трибутилфосфатом» | 42 |
| 4.1. Теоретические основы процесса | 42 |
| 4.1.1. Общая характеристика экстракции | 42 |
| 4.1.2. Классификация экстрагентов и механизмов экстракции соединений урана | 42 |
| 4.1.3. Экстракция нейтральными экстрагентами | 44 |
| 4.2. Методика проведения исследований | 47 |
| Контрольные вопросы и задания | 52 |
| 5. Лабораторная работа «Определение периода полураспада тория» | 53 |
| 5.1. Теоретические основы радиометрических методов | 53 |
| 5.1.1. Виды радиоактивного распада | 53 |
| 5.1.2. Скорость распада | 54 |
| 5.1.3. Графическое определение периода полураспада индивидуального радионуклида | 55 |
| 5.2. Методика проведения исследований | 56 |
| Контрольные вопросы и задания | 57 |
| 6. Лабораторная работа «Экстракционное отделение Th и сопутствующих элементов от суммы редкоземельных элементов» | 58 |
| 6.1. Основы экстракционной переработки РЗЭ | 59 |
| 6.2. Методика проведения исследований | 65 |
| Контрольные вопросы и задания | 70 |
| 7. Лабораторная работа «Экстракция уранил-сульфата триоктиламином» | 71 |
| 7.1. Строение аминов и причины их основности | 72 |
| 7.2. Экстракция Pu^{4+} три-н-октиламином (ТОА) | 76 |
| 7.3. Применение экстракции аминами | 77 |
| 7.4. Извлечение урана из сернокислых растворов алкиламином | 78 |
| 7.5. Методика проведения исследований | 80 |
| Контрольные вопросы и задания | 84 |



| | |
|--|------------|
| 8. Лабораторная работа «Экстракция смесью двух экстрагентов» | 85 |
| 8.1. Синергетный эффект при использовании двух экстрагентов | 85 |
| 8.2. Методика проведения исследований | 88 |
| Контрольные вопросы и задания | 93 |
| 9. Лабораторная работа «Идентификация радионуклидов методом гамма-спектрометрии» | 94 |
| 9.1. Испускание и поглощение гамма-квантов | 94 |
| 9.1.1. Экспоненциальный закон ослабления и проникающая способность γ -излучения | 96 |
| 9.1.2. Ионизация среды | 97 |
| 9.2. Процессы преобразования энергии гамма-квантов в детекторах | 97 |
| 9.3. Аппаратурный спектр | 99 |
| 9.4. Эффективность регистрации гамма-квантов по пику полного поглощения и определение абсолютной активности радионуклида | 104 |
| 9.4.1. Калибровка спектрометра по эффективности | 105 |
| 9.4.2. Учет фона | 107 |
| 9.5. Идентификация радионуклидов | 107 |
| 9.6. Определение абсолютных активностей радионуклидов в препаратах диоксида обедненного урана | 109 |
| 9.7. Методика проведения исследований | 112 |
| Контрольные вопросы и задания | 113 |
| Заключение | 114 |
| Список литературы | 115 |
| Приложение | 121 |



ВВЕДЕНИЕ

Создание промышленных предприятий по переработке облученного ядерного топлива в России приводит к необходимости интенсификации исследований процессов, связанных с переработкой многокомпонентных систем. Для решения таких задач необходимо более детальное изучение процессов выделения очень малых (так называемых «радиохимических») количеств радиоактивных веществ в присутствии макрокомпонентов, имеющих на несколько порядков меньший радиоактивный фон и находящихся в непропорционально больших количествах по сравнению с целевым (выделяемым) элементом. Поэтому проведение в учебных заведениях цикла лабораторных работ по исследованию вышеуказанных процессов становится актуальной задачей.

Лабораторные работы, представленные в предлагаемом читателю учебном пособии, позволяют получить представление об основных положениях методов разделения и изучения свойств урана, тория и других радиоактивных элементов при проведении исследований.

Для освоения методов радиохимии в химических исследованиях могут быть использованы и другие практические работы, уже опубликованные в учебных пособиях и монографиях.

Однако автор считает, основываясь на многолетнем опыте, что химику предлагаемые работы более удобны в освоении современной аппаратуры, предназначенной для изучения свойств радиоактивных элементов и ознакомления с наиболее часто встречающимися практическими приемами работы с радиоактивными веществами.

Все работы посвящены методам выделения, разделения и исследования свойств радиоактивных элементов, и в первую очередь методам разделения урана и тория – двух целевых компонентов, наиболее часто встречающихся в радиоактивных природных рудах, а также концентратах.

Для получения студентом целостного представления о методах радиохимии в практикум включены лабораторные работы по осадительному, сорбционному (ионообменному) и экстракционному методам разделения элементов. Поскольку в современной практике экстракционный метод вытеснил все остальные, этому методу посвящено несколько лабораторных работ с применением как нейтрального (трибутилфосфат, ТБФ), так анионообменного (триоктиламин) экстрагентов.

Для получения более полного представления о свойствах не только тяжелых радиоактивных элементов, но и их изотопов в лабораторный практикум включена работа по исследованию свойств изотопов методом γ -спектрометрии, где в качестве источника излучения выбран изотоп ^{60}Co .

1. Лабораторная работа

«ОПРЕДЕЛЕНИЕ ^{232}Th ПО ВРЕМЕНИ ЕГО ПОЛУРАСПАДА»

1.1. Физико-химические особенности процесса отделения U от Th

Радиоактивные свойства минералов, а также элементов, входящих в их состав, космическое излучение и активность, исходящая от техногенных объектов, определяют уровень содержания радиоактивных компонентов в земной коре. В состав этих элементов входят изотопы тория и урана, которые в периодической системе элементов Д.И. Менделеева находятся в группе актинидов. Уран и торий за счет процесса радиоактивного распада образуют несколько радиоактивных семейств. В результате их деления получают элементы, имеющие среднюю массу и очень большие периоды полураспада.

Радиоактивные элементы, обладающие большим периодом полураспада: ^{238}U ($T_{1/2} = 4,51 \cdot 10^9$ лет), ^{235}U ($T_{1/2} = 7,13 \cdot 10^8$ лет), и ^{232}Th ($T_{1/2} = 1,39 \cdot 10^{10}$ лет), являются родоначальниками трех радиоактивных семейств, которые находятся в земной коре, а также «строительным материалом» спутников Земли и планет солнечной системы.

Наиболее часто встречающиеся радионуклиды, которые не находятся в вышеописанных радиоактивных семействах, но обладают значительными величинами периода полураспада, приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Наиболее часто встречающиеся радионуклиды, которые не находятся в радиоактивных семействах урана, тория, актиноурана

| Наименование изотопа | Характеристика распада | $T_{1/2}$, лет | Содержание изотопа в природе, % |
|----------------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|
| Калий-40 | β , Э.З.*, Э.З. | $1,27 \cdot 10^9$ | 0,012 |
| Ванадий-50 | β , Э.З. | $6 \cdot 10^{15}$ | 0,24 |
| Рубидий-87 | β | $5,7 \cdot 10^{10}$ | 27,8 |
| Индий-115n | β | $5 \cdot 10^{14}$ | 95,7 |
| Теллур-123 | Э.З. | $1,2 \cdot 10^{13}$ | 0,87 |
| Лантан-138 | Э.З., β | $1,1 \cdot 10^{11}$ | 0,089 |
| Церий-142 | α | $\sim 5 \cdot 10^{15}$ | 11,07 |
| Неодим-144 | α | $2,4 \cdot 10^{15}$ | 23,85 |
| Самарий-147 | α | $1,1 \cdot 10^{11}$ | 14,97 |
| Гадолиний-152 | α | $1,1 \cdot 10^{14}$ | 0,20 |
| Лютеций-176 | β | $3 \cdot 10^{10}$ | 2,59 |
| Гафний-174 | α | $2 \cdot 10^{15}$ | 0,18 |
| Рений-187 | β | $6 \cdot 10^{10}$ | 62,9 |
| Платина-190 | α | $7 \cdot 10^{11}$ | 0,013 |

* Э.З. – взаимодействие (захват) электрона, находящегося на орбитали, с ядром атома – электронный захват.



Среди радиоактивных семейств наиболее часто встречающиеся – семейства урана и тория, в которых образуются такие продукты деления (ПД), как Ra, Ra, Po, а также изотоп калия ^{40}K .

1.1.1. Семейства радиоактивных изотопов ^{238}U , ^{232}Th и ^{235}U

Радиоактивностью обладают элементы, заряд ядра (атомный номер) которых больше 83 ($^{234}\text{Bi}_{83}$). Изотопы этих элементов образуют радиоактивные семейства и являются «строительным материалом» для получения более легких элементов. Таким образом, изотопы радиоактивных элементов, входящие в общую цепь радиоактивных превращений, составляют **радиоактивное семейство**, или **радиоактивный ряд**.

Семейство ^{238}U ($4n + 2$) является наиболее широко распространенным. В нем исходный изотоп ^{238}U за счет восьми α -распадов и шести β -распадов превращается в стабильный изотоп ^{206}Pb (радий-G). Данное радиоактивное семейство за счет наличия в нем целого ряда радиоактивных изотопов **называется семейством (рядом) урана**. Поскольку этот ряд включает изотоп Ra и продукты его деления, то этот ряд называют **семейством радия**.

Если масса изотопа уменьшается на четыре атомных единицы массы (а.е.м), то происходит α -распад. Если масса изотопа не изменяется, а возрастает заряд ядра, мы имеем дело с β -распадом.

По этой причине массу изотопов **семейства урана** находят, используя выражение $4n + 2$, где n – целое число. **Семейство урана** в литературе получило широко распространенное название **($4n + 2$)-семейство**. На рис. 1.1 показаны элементы, образующиеся при протекании радиоактивных превращений в **семействе урана**.

Еще одно широко распространенное радиоактивное семейство – семейство тория, или **($4n$)-семейство**. В нем исходный изотоп ^{232}Th в результате радиоактивных превращений переходит в стабильный изотоп ^{208}Pb . На рис. 1.2 представлено радиоактивное семейство ^{232}Th .

В природном уране имеется еще один изотоп – ^{235}U (актино-уран, AcU), образующий ($4n + 3$)-семейство, схема распада которого приведена на рис. 1.3. Конечным продуктом распада в этом семействе является стабильный изотоп – ^{207}Pb .

В вышеописанных радиоактивных семействах имеются разветвления, т. е. один и тот же продукт распада можно синтезировать двумя различными способами. Число разветвлений возрастает при увеличении количества методов определения излучений низкой интенсивности.



| | | | | | | | |
|------------------------|--|---|--|---|---|---|--|
| $^{238}\text{U}_{92}$ | $^{238}\text{U}, \text{U}_I$ (уран – I) $4,51 \cdot 10^9$ лет | | $^{234}\text{U}, \text{U}_{II}$ (уран – II) $2,48 \cdot 10^5$ лет | | | | |
| $^{231}\text{Pa}_{91}$ | α β | $^{234}\text{Pa}, \text{UX}_2$ 1,18 мин $^{234}\text{Pa}, \text{UZ}$ 6,7 час | β (99,85 %) и.п. (0,15 %) α | | | | |
| $^{232}\text{Th}_{90}$ | $^{234}\text{Th}, \text{UX}_I$ (уран – X _I) 24,1 дня | | $^{230}\text{Th}, \text{Io}$ (ионий) $7,52 \cdot 10^4$ лет | | | | |
| $^{227}\text{Ac}_{89}$ | | | α | | | | |
| $^{226}\text{Ra}_{88}$ | | | $^{226}\text{Ra}, \text{Ra}$ (радий) 1622 года | | | | |
| $^{223}\text{Fr}_{87}$ | | | α | | | | |
| $^{222}\text{Rn}_{86}$ | | | $^{222}\text{Rn}, \text{Rn}$ (радон) 3,825 дня | | | | |
| $^{219}\text{At}_{85}$ | | | α β | ^{219}At 1,3 с | | | |
| $^{218}\text{Po}_{84}$ | | | $^{218}\text{Po}, \text{RaA}$ (радий–А) 3,05 мин | $^{214}\text{Po}, \text{RaC}'$ (радий–С') $1,6 \cdot 10^{-4}$ с | | $^{210}\text{Po}, \text{RaF}$ (полоний) 138,8 дня | |
| $^{214}\text{Bi}_{83}$ | | | α 99,98 % β | $^{214}\text{Bi}, \text{RaC}$ (радий–С) 19,7 мин | β | $^{210}\text{Bi}, \text{RaE}$ (радий–Е) 5,01 дня | α |
| $^{214}\text{Pb}_{82}$ | | | $^{214}\text{Pb}, \text{RaB}$ (радий–В) 26,8 мин | α (0,04 %) | $^{210}\text{Pb}, \text{RaD}$ (радий–D) 22 года | β (5 · 10 ⁻⁵ %) α | $^{206}\text{Pb}, \text{RaG}$ (радий–G) стабильный изотоп свинца |
| $^{210}\text{Tl}_{81}$ | | | | $^{210}\text{Tl}, \text{RaC}''$ (радий–С'') 1,32 мин | β α (1,8 · 10 ⁻⁴ %) | $^{206}\text{Tl}, \text{RaE}''$ (радий–Е'') 4,3 мин | |
| $^{206}\text{Hg}_{80}$ | | | | | β | | |

Рис. 1.1. Семейство ^{238}U ($4n + 2$)



| | | | | | |
|------------------------|---|--|--|---|---|
| $^{232}\text{Th}_{90}$ | ^{232}Th , Th (торий) $1,39 \cdot 10^{10}$ лет | | ^{228}Th , RdTh (радиоторий) 1,90 лет | | |
| $^{228}\text{Ac}_{89}$ | α | ^{228}Ac , MsTh ₂ (мезаторий-2) 6,13 час | α | | |
| $^{228}\text{Ra}_{88}$ | ^{228}Ra , MsTh ₁ (мезаторий-1) 6,7 лет | β | ^{224}Ra , ThX (торий-X) 3,64 дня | | |
| $^{223}\text{Fr}_{87}$ | | | α | | |
| $^{220}\text{Rn}_{86}$ | | | ^{220}Rn , Tn (торон) 54,5 с | | |
| $^{210}\text{At}_{85}$ | | | α | | |
| $^{209}\text{Po}_{84}$ | | | ^{216}Po , ThA (торий-A) 0,158 с | | ^{212}Po , ThC/ (торий-C') $3,0 \cdot 10^{-7}$ с |
| $^{209}\text{Bi}_{83}$ | | | α (~100 %) | ^{212}Bi , ThC (торий-C) 60,6 мин | α (66,3 %) |
| $^{207}\text{Pb}_{82}$ | | | ^{212}Pb , ThB (торий-B) 10,6 час | β | ^{208}Pb , ThD (стабильный изотоп свинца) |
| $^{204}\text{Tl}_{81}$ | | | | α (33,7 %) | β |
| | | | | ^{208}Tl , ThC// (торий-C//) 3,1 мин | |

Рис. 1.2. Семейство ^{232}Th (4n)

Количество разветвлений будет возрастать по мере создания более совершенной и чувствительной аппаратуры, с помощью которой можно измерять излучения, обладающие низкой интенсивностью. Так, изотоп ^{219}At (астат), синтезирующийся в радиоактивном семействе ^{235}U в количестве $5 \cdot 10^{-3} \%$, найден гораздо позднее других изотопов, образующих-



ся в этом радиоактивном семействе. Поэтому в процессе модернизации измерительных устройств при более подробном исследовании радиоактивного семейства возможно обнаружение новых изотопов в данном ряду.

| | | | | | |
|------------------------|---|--|---------------------------------|--|---|
| $^{235}\text{U}_{92}$ | ^{235}U , AcU (актиноуран) $7,13 \cdot 10^8$ лет | | | | |
| $^{231}\text{Pa}_{91}$ | $\downarrow \alpha$ | ^{231}Pa , Pa (протактиний) $3,48 \cdot 10^4$ лет | | | |
| $^{232}\text{Th}_{90}$ | ^{232}Th , UY (уран-Y) 25,6 час | $\nearrow \beta$ | $\downarrow \alpha$ | ^{227}Th , RdAc (радиоактиний) 18,17 дня | |
| $^{227}\text{Ac}_{89}$ | | ^{227}Ac , Ac (актиний) 22,0 лет | $\nearrow \beta$ | $\downarrow \alpha$ (98,8 %) | |
| $^{226}\text{Ra}_{88}$ | | $\downarrow \alpha$ (1,2 %) | | ^{223}Ra , AcX (актиний-X) 11,7 дня | |
| $^{223}\text{Fr}_{87}$ | | ^{223}Fr , AcK (актиний-K) 22 мин | $\downarrow \alpha$ | | |
| $^{222}\text{Rn}_{86}$ | | $\downarrow \alpha$ ($4 \cdot 10^{-3}$ %) | | ^{219}Rn , An (актинон) 3,92 с | |
| $^{210}\text{At}_{86}$ | | ^{219}At 0,9 мин | $\nearrow \beta$ | $\downarrow \alpha$ (3 %) | ^{215}At 10^{-4} с |
| $^{209}\text{Po}_{84}$ | | $\downarrow \alpha$ (97 %) | $\nearrow \beta$ | ^{215}Po , AcA (актиний-A) $1,83 \cdot 10^{-3}$ с | $\downarrow \alpha$ ($5 \cdot 10^{-4}$ %) |
| $^{209}\text{Bi}_{83}$ | | ^{215}Bi 8 мин | $\downarrow \alpha$ (~100 %) | ^{211}Bi , AcC (актиний-C) 2,15 мин | $\nearrow \beta$ |
| $^{207}\text{Pb}_{82}$ | | | $\downarrow \alpha$ | ^{211}Pb , AcB (актиний-B) 36,1 мин | $\downarrow \alpha$ (0,32 %) |
| $^{204}\text{Tl}_{81}$ | | | | ^{207}Pb , AcD (стабильный изотоп свинца) | $\nearrow \beta$ |
| | | | | ^{207}Tl , AcC'' (актиний-C'') 4,79 мин | |

Рис. 1.3. Семейство ^{235}U ($4n + 3$)



В 1910 г. в процессе изучения радиоактивных веществ английский радиохимик Ф. Содди выявил, что разные радиоактивные элементы, имеющие различные массы атомов, могут обладать одинаковыми химическими свойствами. Были открыты **изотопы, представляющие собой различные виды одного элемента, но различающиеся массами**. При этом сам термин изотоп уже использовался, например для обозначения изотопов ^{235}U , ^{238}U и др.

Каждое из трех рассмотренных радиоактивных семейств содержит элемент, имеющий заряд ядра, равный 86, который получил название радон Rn, или эманация. Из-за того, что Rn при нормальных условиях является газом, продукты его распада (дочерние вещества) в рассмотренных радиоактивных семействах отделить от более тяжелых элементов, находящихся в головной части ряда, не представляет сложности. Продукты радиоактивного распада обычно называют радиоактивными осадками. Такие осадки легко собрать на поверхности твердого вещества, а наиболее просто их осадить на электроде, имеющем отрицательный заряд.

1.1.2. Образование дочерних изотопов в процессе распада радиоактивных элементов

Процессы деления радиоактивных изотопов, составляющих радиоактивные семейства, приводят к возрастанию и уменьшению количества получающихся дочерних элементов. Так, в процессе деления Ra получается He и продукт деления, обладающий радиоактивным излучением, – Ra (эманация), или Rn.

При проведении исследований показано, что He сначала выделяется с высокой интенсивностью, но через месяц скорость его выделения падает и становится полностью зависимой от времени процесса. Масса выделяющегося Rn в начале проведения процесса быстро возрастает и доходит до предельного уровня. В связи с тем, что основной источник синтеза **Rn–Ra**, то эти элементы **будут находиться в радиоактивном равновесии**. Однако данное равновесие не является термодинамическим, поэтому устанавливается равновесие, обладающее специфическими свойствами. Установление равновесия говорит о том, что скорость образования атомов Rn равна скорости его распада и скорости образования нового продукта деления – ^{218}Po .

Выведена зависимость, с помощью которой можно определить массу продукта деления, получающегося из исходного элемента в любой момент времени, наступивший после начала распада исходного элемента.

Пусть в начальный момент происходит процесс деления атомов только одного изотопа. Обозначим N_1 количество атомов этого изотопа; N_2 – количество атомов образующегося элемента в период времени t ; λ_1



и λ_2 – постоянные радиоактивного распада исходного и конечного элементов.

Скорость распада исходного изотопа можно определить по уравнению

$$\frac{dN_1}{dt} = -\lambda_1 \cdot N_1. \quad (1.1)$$

После преобразований получим

$$N_1 = -N_{1,0} \cdot e^{-\lambda_1 t}, \quad (1.2)$$

где $N_{1,0}$ – количество атомов исходного изотопа в начальный момент времени.

Аналогично вычислим количество атомов образующегося элемента

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 \cdot N_1 - \lambda_2 \cdot N_2, \quad (1.3)$$

где $\lambda_1 \cdot N_1$ – скорость образования атомов образующегося элемента из исходного; $\lambda_2 \cdot N_2$ – скорость распада образующегося элемента.

Следовательно,

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 \cdot N_{1,0} \cdot e^{-\lambda_1 t} - \lambda_2 \cdot N_2. \quad (1.4)$$

Полученная зависимость (1.4) носит название уравнения Лейбница. После преобразований этого уравнения получим

$$\frac{dN_2}{dt} + \lambda_2 \cdot N_2 = \lambda_1 \cdot N_{1,0} \cdot e^{-\lambda_1 t}. \quad (1.5)$$

Временно приравняем его левую часть нулю:

$$\frac{dN_2}{dt} + \lambda_2 \cdot N_2 = 0. \quad (1.6)$$

Разделим переменные:

$$\frac{dN_2}{N_2} = -\lambda_2 dt. \quad (1.7)$$

Затем, решив дифференциальное уравнение (1.7), получим

$$\ln N_2 = -\lambda_2 t + \ln E \quad \text{или} \quad N_2 = E \cdot e^{-\lambda_2 t}, \quad (1.8)$$

где E – постоянная, полученная в результате решения уравнения (1.7). Поскольку правая часть решаемого уравнения не равна нулю, а зависит от t , то постоянная E будет также зависеть от t .

После дифференцирования выражения (1.8) по t зависимость примет вид

$$\frac{dN_2}{dt} = -\lambda_2 \cdot E \cdot e^{-\lambda_2 t} + e^{-\lambda_2 t} \cdot \frac{dE}{dt}. \quad (1.9)$$



После внесения величин, полученных при решении уравнений (1.8) и (1.9) в зависимость (1.4), будем иметь:

$$-\lambda_2 \cdot E \cdot e^{-\lambda_2 t} \cdot \frac{dE}{dt} + \lambda_2 \cdot E \cdot e^{-\lambda_2 t} = \lambda_1 \cdot N_{1,0} \cdot e^{-\lambda_1 t}. \quad (1.10)$$

Сократив соответствующие величины в левой и правой частях этого уравнения, получим:

$$e^{-\lambda_2 t} \cdot \frac{dE}{dt} = \lambda_1 \cdot N_{1,0} \cdot e^{-\lambda_1 t}, \quad (1.11)$$

или

$$\frac{dE}{dt} = \lambda_1 \cdot N_{1,0} \cdot e^{(\lambda_2 - \lambda_1)t}, \quad (1.12)$$

тогда

$$dE = \lambda_1 \cdot N_{1,0} \cdot e^{(\lambda_2 - \lambda_1)t} dt. \quad (1.13)$$

После интегрирования зависимость (1.13) примет вид

$$E = \frac{\lambda_1 \cdot N_{1,0} \cdot e^{(\lambda_2 - \lambda_1)t}}{\lambda_2 - \lambda_1} + \text{const}. \quad (1.14)$$

По вычисленному значению E , являющемуся функцией от времени, определим количество продукта деления:

$$N_2 = \frac{\lambda_1 \cdot N_{1,0} \cdot e^{(\lambda_2 - \lambda_1)t}}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot e^{-\lambda_2 t} + \text{const} \cdot e^{-\lambda_2 t}, \quad (1.15)$$

или

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot N_{1,0} \cdot e^{-\lambda_1 t} + \text{const} \cdot e^{-\lambda_2 t}. \quad (1.16)$$

В начальный момент при $t = 0$ и $N_2 = 0$ вычислим постоянную интегрирования. Следовательно,

$$\text{const} = -\frac{\lambda_1 \cdot N_{1,0}}{\lambda_2 - \lambda_1}, \quad (1.17)$$

в результате

$$N_2 = \frac{\lambda_1 \cdot N_{1,0}}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}), \quad (1.18)$$

где N_2 – количество атомов образующегося элемента, полученное к моменту времени t .

Пусть в начальный момент времени количество образующегося вещества составляло $N_{2,0}$, тогда зависимость (1.18) можно записать в бо-



$$N_2 = N_{2,0} \cdot e^{-\lambda_2 t}.$$

Учитывая, что продукт деления образуется из исходного вещества, то суммарное количество продукта деления будет определяться уравнением:

$$N_2 = N_{2,0} \cdot e^{-\lambda_2 t} + \frac{\lambda_1 \cdot N_{1,0}}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}). \quad (1.19)$$

Правая часть уравнения (1.19) состоит из двух слагаемых. Первое слагаемое определяет процесс распада образующегося продукта деления за время t , если его количество в начале эксперимента не было равным нулю. С помощью второго слагаемого определяют количество продукта деления, полученного в процессе с одновременным распадом продукта деления к моменту времени t за счет распада исходного радиоактивного элемента.

1.1.3. Вычисление периода времени, при котором происходит образование максимального количества радиоактивного продукта деления

Период времени, при котором максимальное количество продукта деления образуется из делящегося нуклида, определяют используя зависимость роста количества продукта деления от времени:

$$N_2 = \frac{\lambda_1 \cdot N_{1,0}}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}).$$

Чтобы определить время, при котором величина N_2 будет максимальной, вычислим производную dN_2/dt , предварительно приравняв ее значение к нулю:

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{\lambda_1 \cdot N_{1,0}}{\lambda_2 - \lambda_1} (-\lambda_1 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_2 e^{-\lambda_2 t}) = 0. \quad (1.20)$$

Из уравнения (1.20) получим

$$\lambda_1 e^{-\lambda_1 t} = \lambda_2 e^{-\lambda_2 t}. \quad (1.21)$$

Прологарифмировав выражение (1.21), будем иметь:

$$\ln \lambda_1 - \lambda_1 t = \ln \lambda_2 - \lambda_2 t, \quad (1.22)$$

тогда

$$t_{\max} = \frac{\ln \lambda_2 - \ln \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} = \frac{\ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1}}{\lambda_2 - \lambda_1}. \quad (1.23)$$



**1.1.4. Условия равновесия в системе,
когда период полураспада продукта значительно меньше
периода полураспада исходного вещества**

В этих условиях $T_1 \gg T_2$, поэтому, $\lambda_2 \gg \lambda_1$. Такие требования выполняются в системе:



Тогда зависимость роста количества продукта деления от времени при $N_{2,0} = 0$ составит:

$$N_2 = \frac{\lambda_1 \cdot N_{1,0}}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t});$$

при больших значениях t принимает вид

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} N_1 \quad \text{или} \quad N_1 \cdot \lambda_1 = N_2 \cdot \lambda_2. \quad (1.24)$$

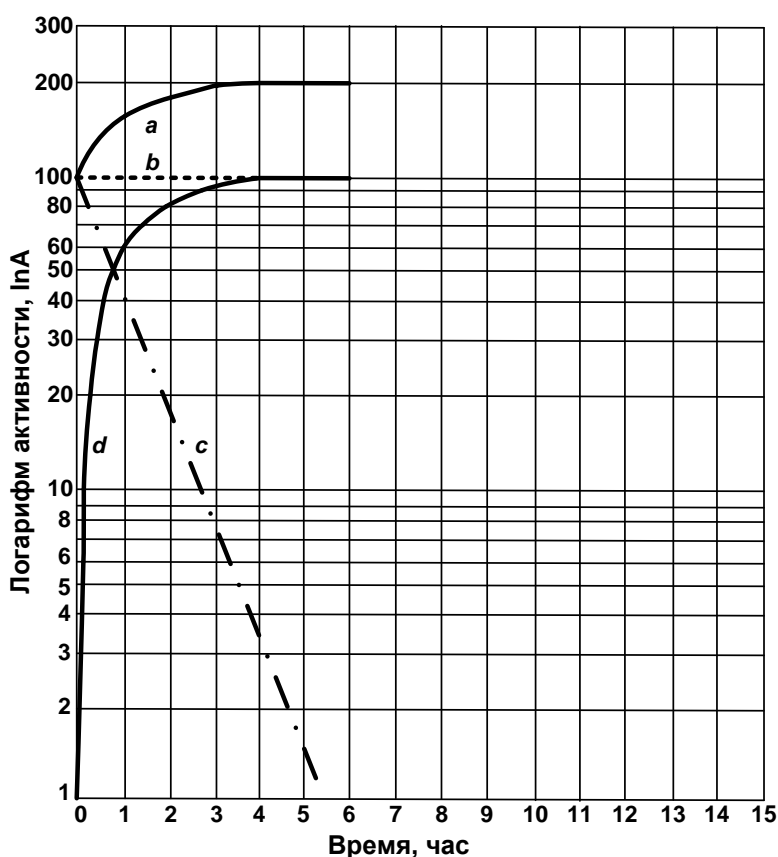


Рис. 1.4. Состояние векового равновесия:

- a – общая активность образца; b – активность исходного вещества ($T_{1/2} \sim \infty$);
- c – распад полученной изолированной дочерней фракции ($T_{1/2} = 0,80 \text{ ч}$);
- d – увеличение активности полученного продукта деления в исходной фракции после очистки



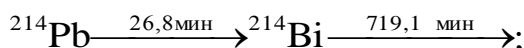
В нашем случае и исходное вещество, и продукт распада будут находиться вместе, пока исходное вещество не распадется полностью. Соотношение количеств этих веществ будет постоянным и будет обратно пропорционально отношению их радиоактивных постоянных:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \text{const},$$

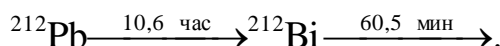
а активности (скорости распада) будут определяться соотношением (1.24). При выполнении этих условий возникает состояние **векового радиоактивного равновесия** (рис. 1.4). На практике это состояние образуется через 8–10 периодов полураспада вещества, имеющего короткий период полураспада.

1.1.5. Условия равновесия в системе, когда период полураспада продукта сопоставим с периодом полураспада исходного вещества

В этом случае $T_1 > T_2$, следовательно $\lambda_2 > \lambda_1$. Эти требования выполняются в системе



и



В соотношении, связывающем массу продукта деления с массой исходного вещества:

$$N_2 = \frac{\lambda_1 \cdot N_{1,0}}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}),$$

по истечении продолжительного периода времени при $e^{-\lambda_1 t} \gg e^{-\lambda_2 t}$ получим

$$N_2 = \frac{\lambda_1 \cdot N_{1,0}}{\lambda_2 - \lambda_1} e^{-\lambda_1 t}. \quad (1.25)$$

Анализ уравнения (1.25) показывает, что количество образующегося продукта деления полностью зависит от постоянной радиоактивного распада исходного вещества.

Поскольку

$$N_1 = N_{1,0} e^{-\lambda_1 t},$$

то

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} = \text{const} \quad \text{и} \quad N_2 = N_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}. \quad (1.26)$$



Таким образом, между продуктом деления и исходным веществом установится радиоактивное равновесие, при котором соотношение этих веществ будет оставаться постоянным, но их количества с течением времени будут уменьшаться в соответствии с законом распада исходного вещества. Это состояние подвижного равновесия (рис. 1.5).

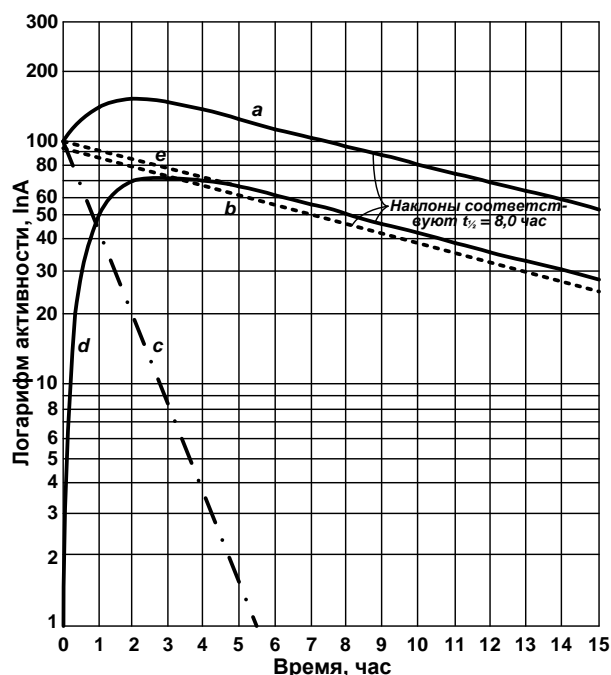
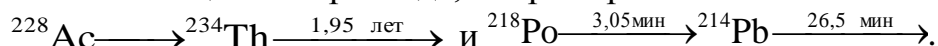


Рис. 1.5. Состояние подвижного равновесия:

a – общая активность образца; *b* – активность исходного радионуклида ($T_{1/2} = 8,0$ ч); *c* – распад полученной изолированной дочерней фракции ($T_{1/2} = 0,8$ ч); *d* – увеличение активности полученного продукта деления в исходной фракции после очистки; *e* – общая активность продукта деления вместе с исходным веществом и продуктом деления

1.1.6. Условия равновесия в системе, когда период полураспада продукта больше или равен периоду полураспада исходного вещества

Это случай, когда равновесие отсутствует. При этом $T_1 < T_2$ (следовательно $\lambda_1 > \lambda_2$), или $T_1 \leq T_2$ (тогда $\lambda_1 \geq \lambda_2$). Такая зависимость наблюдается, если имеется цепочка распада, например:



Тогда, используя зависимость

$$N_2 = \frac{\lambda_1 \cdot N_{1,0}}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_2 t} - e^{-\lambda_1 t}),$$

можно сказать, что количество продукта деления возрастает по мере течения процесса распада исходного вещества. На рис. 1.6 показано, что такая зависимость достигает максимума, а затем медленно убывает. По истечении сравнительно большого периода времени исследований получим:

$$e^{-\lambda_1 t} \ll e^{-\lambda_2 t}.$$

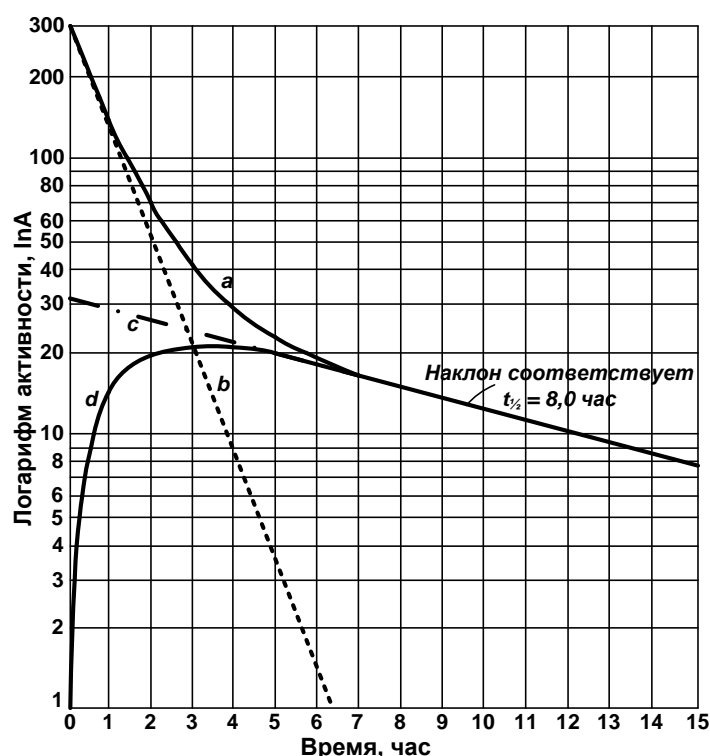


Рис. 1.6. Состояние отсутствия равновесия:

- a* – общая активность образца; *b* – активность исходного вещества ($T_{1/2} = 0,8$ ч);
c – завершающая часть графика распада (экстраполяция при $t = 0$);
d – увеличение активности продукта деления в исходно веществе, не содержащем продуктов деления

Поэтому при $\lambda_1 < \lambda_2$

$$N_2 = \frac{\lambda_1 \cdot N_{1,0}}{\lambda_2 - \lambda_1} e^{-\lambda_2 t}, \quad (1.27)$$

а при $\lambda_1 \ll \lambda_2$

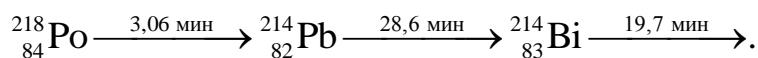
$$N_2 = \frac{\lambda_1 \cdot N_{1,0}}{\lambda_2} e^{-\lambda_2 t}. \quad (1.28)$$

Анализ уравнений (1.27) и (1.28) показывает, что количество образующегося продукта деления полностью зависит от $\lambda_2 (e^{-\lambda_2 t})$.



1.1.7. Особенности радиоактивного распада в ряду, состоящем из n разлагающихся взаимосвязанных радионуклидов

Пусть процесс протекает в ряду из трех веществ, т. е.



Скорость распада изотопа ${}^{218}\text{Po}$ можно определить по дифференциальному уравнению:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\lambda_1 N_1.$$

Зависимость изменения массы ${}^{218}\text{Po}$ описывается соотношением

$$N_1 = N_{1,0} \cdot e^{-\lambda_1 t}.$$

Для следующего изотопа в радиоактивном семействе – ${}^{214}\text{Pb}$, учитывая процессы его распада и накопления, можно записать:

$$\begin{aligned} \frac{dN_2}{dt} &= -\lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2, \\ N_2 &= \frac{\lambda_1 \cdot N_{1,0}}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}), \\ N_2 &= \lambda_1 \cdot N_{1,0} \left(\frac{e^{-\lambda_1 t}}{\lambda_2 - \lambda_1} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_1 - \lambda_2} \right). \end{aligned}$$

Для третьего изотопа, ${}^{214}\text{Bi}$, можно записать следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{dN_3}{dt} = \lambda_2 N_2 - \lambda_3 N_3.$$

Полученная зависимость представляет собой выражение, относящееся к уравнениям Лейбница. В результате решения этого уравнения получим:

$$\begin{aligned} \frac{dN_3}{dt} &= \lambda_1 \lambda_2 N_{1,0} \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{\lambda_3 - \lambda_2} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_1 - \lambda_2} \right] - \lambda_3 N_3, \\ N_3 &= \lambda_1 \lambda_2 N_{1,0} \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_2 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_1 - \lambda_3)} \right]. \end{aligned}$$

Эти зависимости можно использовать для расчетов **в радиоактивном семействе, состоящем из n радионуклидов:**



$$\frac{dN_n}{dt} = \lambda_{n-1}N_{n-1} - \lambda_n N_n,$$

$$N_n = \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_{n-1} N_{1,0} \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} + \dots + \frac{e^{-\lambda_n t}}{(\lambda_1 - \lambda_n)(\lambda_2 - \lambda_n) \dots (\lambda_{n-1} - \lambda_n)} \right].$$

Если $\lambda_1 < \lambda_2, \lambda_1 < \lambda_3 \dots \lambda_1 < \lambda_n$, а поэтому $T_1 > T_2, T_1 > T_3, \dots T_1 > T_n$, то при значительном промежутке времени t величина N_n будет определяться в основном только первым слагаемым, поэтому остальными членами последнего уравнения можно пренебречь. Количество образующегося продукта деления подчиняется закону радиоактивного распада, протекающего при распаде веществ, имеющих большой $T_{1/2}$. В результате такая зависимость будет выглядеть следующим образом:

$$N_n = \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_{n-1} N_{1,0} \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1) \dots (\lambda_n - \lambda_1)} \right].$$

Поэтому соотношение масс исходного вещества и продукта деления не изменяется:

$$\frac{N_n}{N_1} = \frac{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_{n-1}}{(\lambda_2 - \lambda_1) \dots (\lambda_n - \lambda_1)} = \text{const.}$$

Если $\lambda_1 \ll \lambda_2 \dots \lambda_n$ и значение постоянной величины радиоактивного распада исходного вещества равно λ_1 , и этой величиной можно пренебречь, то

$$\frac{N_n}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_n},$$

$$N_1 \lambda_1 = N_2 \lambda_2 = N_3 \lambda_3 = \dots = N_n \lambda_n.$$

Таким образом получаем **кинетическое уравнение векового равновесия для определения количества исходных веществ и продуктов распада в радиоактивных семействах радионуклидов.**

1.2. Выделение из солей урана изотопа ^{234}Th , находящегося в радиоактивном равновесии с ^{238}U

При проведении исследований необходимо отделить изотоп тория – $^{234}\text{Th}_{90}$ (UX1) от соли урана и определить его период полураспада.

Период полураспада выделяемого изотопа ^{234}Th (UX1) составляет 24,1 сут. Этот изотоп является продуктом распада ^{238}U и находится с ним в состоянии радиоактивного равновесия. Изотоп $^{234}\text{Th}_{90}$ обладает β -активностью, $E_{\beta, \text{max}} = 0,19$ (65 %), 0,10 (35 %) МэВ. Поскольку $^{234}\text{Th}_{90}$



входит в радиоактивное семейство урана, он вместе с остальными дочерними изотопами и исходным ураном создает естественный радиоактивный фон. В связи с тем, что уран в земной коре находится как в составе минералов, имеющих промышленное значение, так и во множестве месторождений полезных ископаемых в виде микропримеси, то значение радиоактивного семейства урана трудно переоценить.

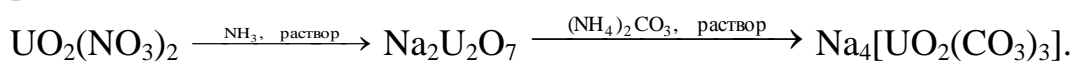
Отделение и определение количества изотопа $^{234}\text{Th}_{90}$, находящегося в радиоактивном ряду $^{238}\text{U}_{92}$ – **цель** предлагаемой к выполнению **работы**.

Для определения активности радионуклидов, в состав которых входит ^{234}Th (UX_1), измеряют активность образующегося из него компонента – ^{234}Pa (UX_2), который находится сразу за UX_1 в радиоактивном семействе ^{238}U . Радионуклид ^{234}Pa (UX_2) обладает β -активностью ($T_{1/2} = 1,18$ мин), максимальная энергия его β -частиц составляет: $E_{\beta, \max} = 2,31(96 \%)$ МэВ. Эта величина энергии больше, чем у ^{234}Th (UX_1).

Процесс отделения UX_1 от урановых солей, которые перед этим должны храниться не менее 1 года, основывается на резком отличии химических свойств U и Th. Разделить их можно несколькими способами. Необходимо обратить внимание на то, что концентрация тория ничтожно мала по сравнению с концентрацией урана, т. е. торий является микропримесью. Количество тория можно вычислить, используя вышеприведенные уравнения.

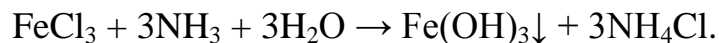
Процесс отделения ^{234}Th от $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в выполняемой работе проводят, используя различия в их свойствах.

Для этого раствор карбоната натрия, находящийся в избытке, приливают к раствору $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. В результате происходит образование осадка диураната натрия, который в процессе взаимодействия с избытком Na_2CO_3 , образует растворимый комплекс уранилтрикарбонат натрия (НУТК):



Изотоп ^{234}Th (UX_1) при этом переходит в гидроксид $\text{Th}(\text{OH})_4$, который из-за низкой растворимости должен выпадать в осадок. В связи с тем, что его концентрация очень мала, он не выделяется в осадок. Для извлечения тория в осадок необходимо добавить в раствор вещество (его концентрация должна быть гораздо больше концентрации $\text{Th}(\text{OH})_4$, которое должно находиться в виде нерастворимого соединения, например гидроксида железа). Чтобы образовалось это соединение, в исходный раствор добавляют соединение железа, имеющее хорошую растворимость. При взаимодействии с карбонатом натрия происходит образование труднорастворимого гидроксида железа:





На полученном осадке $\text{Fe}(\text{OH})_3$ происходит процесс сорбции изотопа тория ^{234}Th .

В результате в процессе взаимодействия с избытком карбоната натрия происходит образование комплексного соединения $\text{UO}_2(\text{CO}_3) \cdot 2\text{Na}_2\text{CO}_3$, имеющего хорошую растворимость. Торий в этих условиях адсорбируется на образующемся осадке гидроксида железа и вместе с ним выпадает в осадок.

1.3. Методика проведения исследований

Приборы и материалы

- прибор со счетчиком для измерения β -излучения;
- устройство для измерения времени;
- бюретка с краном;
- нагреватель для сушки образцов;
- баня с водой для проведения процесса упаривания;
- фильтровальная бумага и калька для приготовления мишеней;
- фильтрующий материал.

Стеклоянное оборудование

- колбы с делениями объемом 25 мл – 2 шт.;
- цилиндры с делениями объемом 10 мл;
- конические колбы со шлифом объемом 100 мл – 2 шт.;
- воронка для переливания растворов;
- устройство для промывки осадка с подкисленной водой;
- емкость для сбора радиоактивных отходов;
- пакет для сбора твердых радиоактивных отходов.

Химические препараты

Растворы:

- натрия карбонат, 1,0 М раствор;
- аммония хлорид, 1 N раствор;
- железа (3+) хлорид, 0,5 N раствор;
- натрия гидроксид, 25%-й раствор;
- вода дистиллированная с добавлением соляной кислоты.

Радиоактивные препараты

Растворенные соли: растворы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 100 г/л и 10 г/л (по U), срок хранения которых не менее 1 года.



На рабочем месте должен находиться уранилнитрат в количестве, не превышающем 0,06 г, активность препарата не должна превышать 750 Бк.

При выполнении работы получают 3 образца:

- 1) очищенный от урана ^{234}Th (UX_1);
- 2) не содержащий на начальном этапе исследований UX_1 ;
- 3) исходный U, находящийся в радиоактивном равновесии с UX_1 .

Образцы получают упариванием полученных растворов на мишенях из алюминиевой фольги. Объем растворов – 0,5 мл.

Последовательность выполнения исследований

Раствор уранилнитрата с концентрацией 100 г/л, объемом 2,5 мл, который отбирают с помощью микробюретки, переносят в колбу объемом 25 мл, приливают 8...10 мл (в избытке) раствора карбоната натрия с концентрацией 1 М и растворяют первоначально образовавшийся осадок диураната натрия. В полученный раствор добавляют 2,5 мл хлорида железа (3+) с концентрацией 0,5 N, 2,5 мл раствора хлорида натрия с концентрацией 1,0 N, 1 мл раствора аммиака концентрированного. Полученный в колбе раствор нагревают используя водяную баню для того, чтобы провести процесс коагуляции осадка гидроксида железа (3+), в котором будет находиться изотоп ^{234}Th (UX_1).

Раствор с колбой охлаждают и разбавляют дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и закрывают пробкой. Содержимое колбы вместе с осадком фильтруют, используя воронку с фильтром. Из полученного фильтрата приготавливают образец № 2.

Полученный на фильтре осадок промывают раствором гидроксида и хлорида аммония в объеме 25...30 мл. Для определения полноты отмывки осадка от урана к полученному фильтрату приливают раствор желтой кровяной соли $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, проводя качественную реакцию. Для этого 1 мл исследуемого раствора наливают в стаканчик объемом 50 мл, приливают 1 мл раствора HCl с концентрацией 0,01 N и проводят взаимодействие с 1 мл желтой кровяной соли. В присутствии урана промывной раствор окрашивается в бурый цвет. Промывку продолжают до тех пор, пока проба промывной воды не перестанет окрашиваться в бурый цвет.

К полученному после промывки осадку добавляют 7...10 мл HCl с концентрацией 10 %, фильтр ополаскивают дистиллированной водой, а образовавшийся раствор собирают в мерной колбе объемом 25 мл. К раствору в колбе приливают дистиллированную воду до метки. Приготовленный раствор многократно перемешивают, закрывают пробкой и приготавливают из него образец № 1.



Растворы, оставшиеся после приготовления образцов № 1 и 2, удаляют в емкость для использованных радиоактивных растворов. Посуду после проведения исследований промывают подкисленной водой и хранят в специальном поддоне.

Для приготовления образца № 3 используют раствор с концентрацией уранилнитрата, равной 10 г/л. 0,5 мл этого раствора помещают на алюминиевую фольгу и упаривают на плитке.

Полученные образцы № 1, 2 и 3 заворачивают в кальку и измеряют их активность, используя счетчик Гейгера–Мюллера, через несколько равных промежутков времени. Хранят образцы между измерениями в специальных свинцовых контейнерах.

Продолжительность измерений составляет 1 месяц с периодичностью 4–5 дней. Перед проведением измерений в течение 5 мин определяют фон, затем измеряют активность образцов № 1 и 3 (точность измерений 3 %). Образец № 2 измеряют также в течение 5 мин.

В табл. 1.2 записывают результаты измерений.

Таблица 1.2

Результаты измерений количества импульсов образцов

| № | Время измерения | Значение фона, имп/мин | Активность образца (средняя величина), с учетом фона, имп/мин | | |
|---|-----------------|------------------------|---|---|---|
| | | | 1 | 2 | 3 |
| | | | | | |

Строят Графические зависимости, используя определенные активности образцов № 1, 2 и 3 во времени.

Для образца № 1 получают полулогарифмическую зависимость $\ln A_{\text{изп}} - f(t)$, а для образцов № 2 и 3 строят зависимости в координатах активность–время $A_{\text{изп}} - f(t)$. Используя полученные зависимости, графически определяют период полураспада UX_1 .

Значение периода полураспада, полученное при проведении измерений, сравнивают с табличным значением. Изучая форму построенных зависимостей, делают вывод о степени разделения тория и урана.



Контрольные вопросы и задания

1. Напишите математическое выражение закона радиоактивного распада. Дайте определение радиоактивной постоянной и периода полураспада. В чем состоит статистический характер закона радиоактивных превращений? Изобразите графическую зависимость закона радиоактивного распада.
2. Что такое активность и в каких единицах она измеряется?
3. Как определить массу радионуклида, используя результаты измерения активности, и, наоборот, как определить активность радионуклида по его массе?
4. В чем состоит процесс накопления образующегося радионуклида из исходного радиоактивного изотопа? Напишите уравнение, описывающее этот процесс.
5. Что такое радиоактивное равновесие? Назовите основные его виды. Выведите зависимости для каждого вида радиоактивного равновесия и изобразите их графически. Дайте определение времени максимального накопления.
6. Рассчитайте количество образующегося (или исходного) нуклида по заданной активности исходного (или образующегося) изотопа.
7. Радиоактивные ряды каких изотопов получили наибольшее распространение? В чем состоит равновесие в рядах? Какие вещества образуют эманации в радиоактивных рядах?
8. В чем состоит цель выполнения работы?
9. Напишите химические реакции, протекающие при выполнении работы.
10. Зачем в исходный раствор добавляют хлорид железа?
11. Перечислите радиоактивные нуклиды, присутствующие в исходном растворе.
12. В чем состоит методика расчета концентраций UX_1 и UX_2 в полученных растворах?
13. Из каких компонентов состоят образцы 1, 2, 3 в момент их измерения?
14. На какой установке измеряют активность образцов?
15. Какой метод используют для расчета периода полураспада в настоящей работе?



2. Лабораторная работа «ИОНООБМЕННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ $^{238}\text{U}_{92}$ И $^{234}\text{Th}_{90}$ »

2.1. Основы процесса ионного обмена

2.1.1. Общие сведения об ионитах и ионном обмене

Иониты относятся к классу химически активных полимеров (ХАП). Они способны участвовать в гетерогенных реакциях обмена ионов (иониты), в окислительно-восстановительных (редокситы) или в реакциях комплексообразования (комплекситы). Все эти реакции происходят между фазой водного раствора и фазой ХАП.

В лабораторной работе используется ионит – химически активный полимер, способный к обмену ионов с фазой внешнего водного раствора.

По природе, свойствам и методам получения различают органические (синтетические) и неорганические иониты. Неорганические иониты бывают природные (естественные) и искусственные. Органические иониты (ионообменные смолы) в подавляющем большинстве случаев получают искусственно, синтезируя эти химически активные полимеры (высокомолекулярные вещества) из низкомолекулярных органических веществ (мономеров) с помощью реакций полимеризации или поликонденсации.

В настоящей работе используется органический ионит АВ-17. Поэтому в дальнейшем речь будет идти только об органических ионитах, которые для краткости будут называться просто ионитами.

Органический ионит – синтетическое высокомолекулярное вещество, представляющее собой полиэлектролит, практически нерастворимый в воде и других растворителях, но набухающий в них и обладающий способностью к обмену ионами с фазой водного раствора. Ионный обмен (ионообменная сорбция) – процесс извлечения ионов из водного раствора ионитом, сопровождающийся выделением из ионита в водный раствор эквивалентного количества ионов того же знака заряда.

Если между фазой ионита и водным раствором происходит обмен катионами, то такой процесс называют катионным обменом (катионообменной сорбцией), а сам ионит – катионитом. Если обмениваются анионы, процесс называют анионным обменом (анионообменной сорбцией), а способный к обмену анионов ионит – анионитом.

Все основные свойства ионитов (нерастворимость в воде и других растворителях, способность к набуханию в воде и других растворителях, способность к обмену ионами с водным раствором, скорость, с которой протекает обмен ионов и др.) определяется их структурой и со-

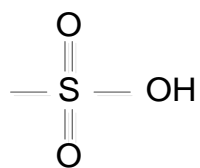


ставом. Органические иониты состоят из высокополимерной пространственной (трехмерной) сетки углеводородных цепей, называемой каркасом, или матрицей, и закрепленных на этом углеводородном каркасе активных (ионогенных) групп. Если активные группы имеют кислотный характер, то ионит, способный к обмену катионов, называется катионитом. Если активные группы ионита имеют основной характер, то ионит, способный к обмену анионами, является анионитом. Катиониты представляют собой полимерные высокомолекулярные кислоты (поликислоты), а аниониты – полимерные высокомолекулярные основания (полиоснования).

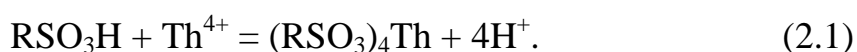
Кроме катионитов и анионитов существуют также амфолиты – амфотерные полиэлектролиты, содержащие в своем составе как кислотные, так и основные активные группы. Амфолиты способны проявлять одновременно и свойства катионов, и свойства анионов, т. е. обменивать одновременно и катионы, и анионы. Амфолиты характеризуются большей избирательностью (селективностью) по отношению к некоторым катионам и анионам по сравнению с катионитами и анионитами.

Активные (ионогенные) группы состоят из фиксированных ионов и протонов. Фиксированные ионы жестко прикреплены к каркасу (матрице) ионита ковалентной связью и неспособны поэтому покинуть ионит (пересечь границу ионит-раствор). Противоионы (обмениваемые ионы) – подвижные ионы, имеющие заряд фиксированного иона и электрически уравнивающие (нейтрализующие) его. Противоионы могут двигаться внутри ионита и выходить за его пределы во внешний водный раствор, обмениваясь на другие ионы, переходящие в ионит из водного раствора.

Рассмотрим в качестве примера сульфокатионит КУ-2. Активной группой у сульфокатионита является группа $-\text{SO}_3\text{H}$, структурная формула которой имеет вид

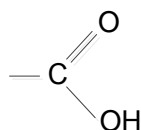


Обозначив каркас ионита символом R, формулу сульфокатионита можно записать в виде RSO_3H . Противоионом у такого ионита является кислотный водород H^+ , который способен обмениваться на катионы металлов, находящихся в водном растворе, например на ионы Th^{4+} , по реакции

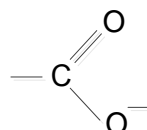


Как видно из уравнения реакции ионного обмена (2.1), такой **обмен осуществляется в эквивалентном соотношении: один четырехзарядный катион тория замещает в ионите четыре иона водорода, которые переходят в водный раствор.** При замещении иона водорода на ион металла поликислота превращается в соответствующую соль (солевую форму катионита). В реакции (2.1) **водородная (кислотная) форма катионита превращается в его ториевую (солевую) форму.** Фиксированным ионом у сульфо-катионита является ион SO_4^{2-} , связанный жесткой ковалентной связью с матрицей ионита R.

У карбоксильных катионитов (например, СГ-1) активная (ионогенная) карбоксильная группа имеет вид

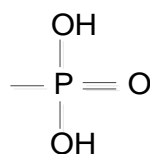


фиксированный ион



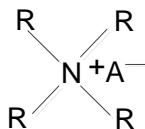
а обмениваемый ион или противоион – H^+ .

У фосфорнокислого катионита КФ-7 активной группой является фосфоновая группа

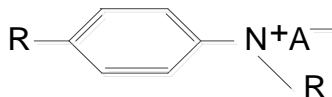


с фиксированным ионом $-\text{PO}_3^{2-}$, а противоионы представляют собой два иона водорода H^+ в каждой активной группе катионита.

У анионитов активными группами могут являться соли четвертичного аммониевого или пиридинового основания:



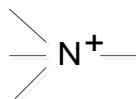
или



где R – углеводородные радикалы, или каркас, а A^- – анион соли.

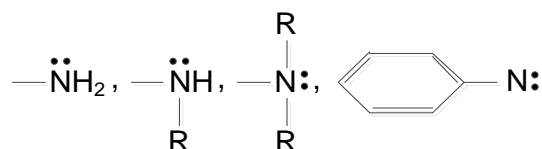
Анион соли – это противоион в активной группе, а ион



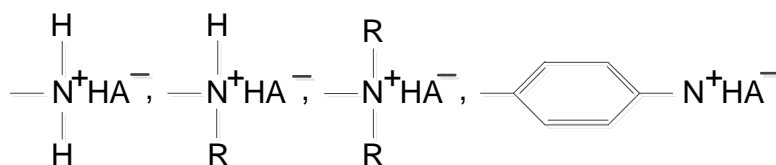


является фиксированным ионом. Аниониты с четвертичным азотом – это **высокоосновные аниониты**.

Кроме того, активная группа в анионите может образоваться на основе первичной, вторичной или третичной аминогруппы, а также на основе третичной пиридиновой группы:



В процессе присоединения в кислой среде к этим группам молекулы кислоты также образуют **соли алкиламмония**

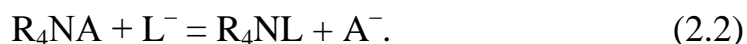


В них аналогичным образом анион A^- – **противоион**, а остающаяся часть – **фиксированный ион**.

Кроме азотсодержащих анионитов существуют фосфор- и мышьяк-содержащие аниониты. Они имеют аналогичные вышеописанным структуры, но вместо атомов азота в них находятся атомы Р или As.

2.1.2. Характеристика анионита

В данной работе используется анионит АВ-17×8. В его названии буквы АВ обозначают анионит высокоосновный, 17 – порядковый номер в серии анионитов, а цифра 8 отражает содержание (в массовых процентах) мономера – дивинилбензола (ДВБ) в исходной смеси для синтеза анионита. Чем выше процентное содержание ДВБ, тем более плотную упаковку имеет (тем сильнее «сшит») каркас ионита. Ионит АВ-17×8 с 8 % ДВБ относится к числу анионитов со средней степенью сшитости. Поскольку этот анионит высокоосновный, в активной группе у него находится катион четвертичного аммониевого основания R_4N^+ , и формулу соли анионита с анионом А можно схематично записать в виде $\text{R}_4\text{N}^+\text{A}^-$ или просто R_4NA . Реакцию анионного обмена, в которой анион A^- в ионите обменивается на анион L^- из водного раствора, можно записать в виде



Аниониты способны обменивать свои анионы не только на обычные анионы из водного раствора, но и на анионные комплексы металлов MA_{n+m}^{m-} :



Анионит может сорбировать не только анионные, но и нейтральные комплексы металлов MA_n^0 по реакции:



Механизм, описываемый уравнениями (2.3) и (2.4), называют **механизмом ионообменного извлечения анионных комплексов металла**.

2.1.3. Разделение $^{238}U_{92}$ и $^{234}Th_{90}$ на анионите АВ-17×8

Разделение $^{238}U_{92}$ и $^{234}Th_{90}$ основано на различии в их комплексообразовании. **Шестивалентный уран** в растворах соляной кислоты с концентрацией выше 6 М образует прочный анионный комплекс $UO_2Cl_4^{2-}$, а **торий** комплексов не образует и остается в растворе в виде катиона Th^{4+} .

Цель настоящей работы – отделение $^{238}U_{92}$ от $^{234}Th_{90}$ методом ионного обмена.

Для ионообменного разделения используют анионит АВ-17×8 в Cl^- -форме.

При пропускании через этот анионит раствора, содержащего **уран** и **торий** в 7 М растворе HCl, **анионный комплекс U^{6+} сорбируется анионитом, а Th^{4+} остается в фильтрате.**

Процесс анионообменной сорбции U^{6+} из солянокислых сред в соответствии с реакцией (2.3) можно записать в виде



а процесс комплексообразования в фазе ионита представить следующим уравнением:



Уран десорбируется с анионита при промывке водой, так как в этих условиях анионный комплекс $UO_2Cl_4^{2-}$ и нейтральный комплекс $UO_2Cl_2^0$ диссоциируют на свободные ионы. Это приводит к полному сдвигу равновесий реакций (2.5) и (2.6) в левую сторону.

2.2. Методика проведения исследований

Реактивы и приборы

- уранилнитрат, навески, содержащие по ~100 мг урана;
- соляная кислота, концентрированная;



- соляная кислота, 7 М раствор;
- азотная кислота, 1 М раствор;
- анионит АВ-17×8 в Cl⁻-форме;
- бюретка объемом 25 мл;
- стакан термостойкий объемом 50 мл;
- электроплитка;
- алюминиевая фольга для приготовления мишеней;
- пересчетный прибор для измерения β-излучения.

Последовательность выполнения исследований

1. Перед началом работы анионит АВ-17×8 в Cl⁻-форме промывают в ионообменной колонке 7 М раствором HCl со скоростью 2 капли в секунду.

Объем 7 М раствора кислоты, необходимый для промывки колонки, равен трем колоночным объемам. Необходимо следить за тем, чтобы над поверхностью смолы всегда был слой раствора.

2. Навеску UO₂(NO₃)₂, содержащую ~100 мг урана, помещают в термостойкий стакан объемом 50 мл и 2 раза выпаривают досуха с концентрированной HCl (~ 5...7 мл). Сухой остаток растворяют в 10 мл 7 М раствора HCl.

3. Подготовленный раствор пропускают через ионообменную колонку в течение 30 мин.

4. Затем колонку промывают 30 мл 7 М раствора HCl со скоростью 2 капли в секунду.

Собранный раствор упаривают в термостойком стакане досуха.

5. Остаток, содержащий ²³⁴Th₉₀, растворяют в 5 мл 1 М раствора HNO₃. Отбирают на мишень 0,5 мл раствора и с помощью пересчетного прибора для измерения β-излучения определяют β-активность образца (A_{Th}).

6. Уран из колонки элюируют 30 мл дистиллированной воды со скоростью 1 капля в секунду.

Раствор, содержащий уран, упаривают досуха. Остаток растворяют в 5 мл 1 М раствора HNO₃, отбирают на мишень 0,5 мл раствора и определяют его β-активность (A_U).

7. По β-активности проб, содержащих уран и торий, делают вывод о чистоте их ионообменного разделения.

Степень отделения s Th от U определяют по уравнению

$$s_{Th/U} = \frac{A_{Th}}{A_U}, \text{ раз.}$$

По результатам выполненных исследований составляют отчет.



Контрольные вопросы и задания

1. В чем состоит процесс ионного обмена?
2. Дайте определение понятию «химически активные полимеры» и опишите их свойства.
3. Чем катиониты отличаются от анионитов? Опишите их свойства.
4. Приведите структуру и свойства катионита КУ-2. Напишите ионообменную реакцию для Th.
5. Напишите структурные формулы ионогенных групп карбоксильного и фосфорнокислого катионитов.
6. Изобразите структуру активных групп анионитов, солей алкил-аммония.
7. Охарактеризуйте анионит АВ-17×8.
8. Опишите процесс разделения U и Th на анионите АВ-17×8.
9. Перечислите условия сорбции и десорбции U на анионите АВ-17×8.
10. В чем состоят особенности процесса ионообменного разделения U и Th?
11. Какие комплексы образует U с анионитом АВ-17×8?



3. Лабораторная работа «ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ $^{238}\text{U}_{92}$ И ПРОДУКТОВ ЕГО ДЕЛЕНИЯ»

3.1. Методы разделения радиоактивных элементов

Разделение элементов, в том числе и радиоактивных, проводят в двухфазных гетерогенных системах, в которых разделяемые элементы распределяются между фазами в различной степени. Основными методами выделения и очистки радионуклидов являются: экстракция, соосаждение, адсорбция, хроматография, электрохимическое и электролитическое выделение, отгонка.

3.1.1. Экстракция и экстракционное равновесие

Экстракция – это извлечение вещества из одной жидкой фазы (обычно водного раствора) в другую (обычно органическую). Представляет собой современный высокоэффективный процесс извлечения, разделения, концентрирования и очистки веществ, нашедший широкое применение в технологии, аналитической и препаративной химии. Большое значение имеет экстракция в радиохимии и в радиохимической технологии, где попользуется для выделения, разделения и очистки радиоактивных элементов и отдельных радионуклидов.

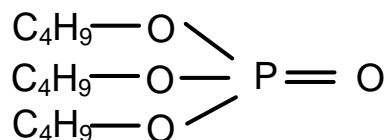
Органическая фаза при экстракции может состоять из одного вещества, которое называют экстрагентом или экстракционным реагентом. Экстрагент образует с веществом, извлекающимся из водной фазы в органическую, комплексную соль или другое соединение. Это соединение называют экстрагирующим или экстракционным соединением. Как и экстрагент, экстракционное соединение малорастворимо в водной и хорошо растворимо в органической фазе, что приводит к переходу извлекаемого вещества из водной фазы в органическую. На практике органическая фаза чаще всего представляет собой многокомпонентный раствор, в котором кроме экстрагента (Э) и экстракционного соединения (ЭС) присутствует разбавитель, а иногда и другие компоненты.

Органическую фазу, содержащую извлеченное из водной фазы вещество в виде ЭС, называют экстрактом.

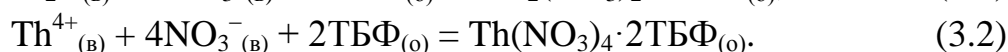
Разбавитель – инертный органический растворитель, используемый для растворения твердых экстрагентов, повышения растворимости экстракционного соединения в органической фазе, а также для улучшения гидродинамических свойств (уменьшения вязкости, уменьшения или увеличения плотности) органической фазы. Иногда применение

разбавителя улучшает и экстракционные свойства органической фазы, например селективности (избирательности) экстракции. Сам по себе **разбавитель не способен экстрагировать из водного раствора вещество.**

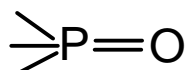
В качестве примера экстрагента рассмотрим трибутиловый эфир фосфорной кислоты (сложный эфир) – трибутилфосфат (ТБФ):



ТБФ способен экстрагировать четырех- и шестивалентные актиноиды из азотнокислых водных растворов. Например, экстракция шестивалентного урана и четырехвалентного тория протекает по уравнениям (нижние индексы (В) и (О) обозначают фазу, в которой находится данное вещество или ион):



Образующиеся по реакциям (3.1) и (3.2) экстракционные соединения $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$ и $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}$ представляют собой координационные (комплексные) соединения, в которых электронодонорный атом кислорода фосфорильной группы



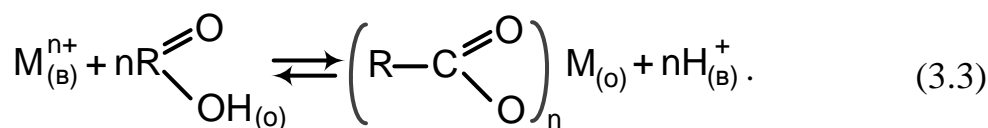
образует донорно-акцепторную связь с экстрагируемым металлом. Образование такого экстракционного соединения (ЭС) рассматривают как процесс сольватации экстрагируемой соли металла экстрагентом. **Число молекул экстрагента, входящих в ЭС,** называют **сольватным числом** и обычно обозначают буквой **q**. В реакциях (3.1) и (3.2) **q = 2**, т. е. образуются **дисольваты**. В реакции (3.1) образуется дисольват уранил-нитрата, а в реакции (3.2) – дисольват нитрата тория с ТБФ.

Рассмотренный механизм экстракции с образованием в органической фазе сольватов, т. е. экстракционных соединений, в которых донорный атом активной группы экстрагента образует координационную связь с ионом металла, получил название **сольватного или координационного механизма экстракции**. Экстрагенты, экстрагирующие по сольватному механизму, представляют собой нейтральные соединения, например кетоны, простые и сложные эфиры.

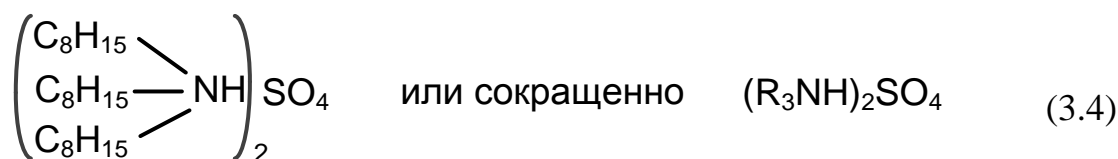
Возможна экстракция и по другим механизмам, например **экстракция по катионообменному механизму**. В этом случае экстрагируемый металл в форме катиона переходит в органическую фазу, заме-



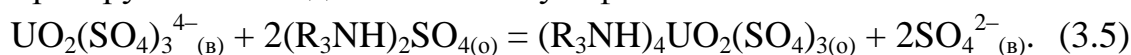
щая водород органической кислоты, являющийся экстрагентом. Например, реакция экстракции металла М в виде катиона M^{n+} карбоновой кислотой записывается в следующем виде:



Еще одним важным классом экстракционных процессов является экстракция нейтральных или анионных комплексов металлов солями органических оснований (например, аминов или четвертичных аммониевых оснований). Ее часто называют **экстракцией по анионообменному механизму**. По такому механизму сульфат триоктиламмония



экстрагирует U^{6+} в виде анионных сульфатных комплексов:



В качестве разбавителей экстрагента чаще всего используют предельные алифатические или ароматические углеводороды в виде керосиновых фракций перегонки нефти. Иногда применяют так называемые тяжелые разбавители, например тетрахлорид углерода CCl_4 , гексахлорбутадиен (ГХБД) C_4Cl_6 и т. п. При их использовании органическая фаза имеет бóльшую плотность, чем водная, и в гетерогенной экстракционной системе образует нижний, более плотный слой.

С количественной стороны экстракция данного металла характеризуется его **коэффициентом распределения α** , представляющим собой **отношение общих (аналитических) концентраций металла в органической и водной фазах, находящихся в равновесии между собой**:

$$\alpha = \frac{c_{M(о)}}{c_{M(в)}} \quad (3.6)$$

Коэффициент распределения – важная практическая характеристика экстракционного процесса. На основе значений α в зависимости от $c_{M(в)}$ или значений $c_{M(о)}$ по отношению к от $c_{M(в)}$ проводят **расчет экстракционной аппаратуры**.

С термодинамической точки зрения экстракция характеризуется **термодинамической константой экстракции K_a** . Это термодинамическая константа равновесия гетерогенной реакции экстракции. Например, для реакции (3.1)



$$K_a = \frac{a_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}_{(o)}}}{a_{\text{UO}_2^{2+}(\text{в})} \cdot a_{\text{NO}_3^-(\text{в})}^2 \cdot a_{\text{ТБФ}}^2}. \quad (3.7)$$

Выразим зависимость между практической (α) и термодинамической (K_a) характеристикой процесса экстракции на примере экстракции уранилнитрата трибутилфосфатом по реакции (3.1). Для этого прежде всего представим K_a , выраженное уравнением (3.6), как произведение концентрационной константы экстракции K_c и соответствующей ей функции коэффициентов активности:

$$K_a = K_c = K_\gamma. \quad (3.8)$$

$$K_c = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}]_o}{[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{в}} \cdot [\text{NO}_3^-]_{\text{в}}^2 \cdot [\text{ТБФ}]_o^2}, \quad (3.9)$$

$$K_\gamma = \frac{\gamma_{\text{эс}}}{\gamma_{\pm}^3 \cdot \gamma_{\text{э}}^2}, \quad (3.10)$$

$$K_c = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}]_o}{[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{в}} \cdot [\text{NO}_3^-]_{\text{в}}^2 \cdot [\text{ТБФ}]_o^2} \cdot \frac{\gamma_{\text{эс}}}{\gamma_{\pm}^3 \cdot \gamma_{\text{э}}^2}, \quad (3.11)$$

где квадратные скобки обозначают равновесные концентрации; $\gamma_{\text{эс}}$ и $\gamma_{\text{э}}$ – коэффициенты активности экстракционного соединения $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$ и экстрагента ТБФ соответственно; γ_{\pm} – среднеионный коэффициент активности $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

В органической фазе весь уран находится в виде одного соединения – ЭС, представляющего собой дисольват уранилнитрата:

$$c_{\text{U(o)}} = [\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}]_o. \quad (3.12)$$

Общую концентрацию урана в водной фазе можно определить из выражения для функции закомплексованности:

$$\Phi_{\text{М}} = \frac{c_{\text{М}}}{[\text{M}^{n+}]} = 1 + \sum \beta_{c,1} [L^-], \quad (3.13)$$

где $c_{\text{М}}$ – общая (аналитическая) концентрация металла в водном растворе; $[\text{M}^{n+}]$ – равновесная концентрация свободных (не связанных в комплексы) ионов металла M^{n+} ; $\beta_{c,1}$ – общая концентрационная константа комплексообразования металла с лигандом – комплексообразователем L^- по первым ступеням; $[\text{L}^-]$ – равновесная концентрация свободного (не связанного в комплексы) лиганда L^- .

Для нашего случая на основании уравнения (3.11) получим



$$c_{U(o)} = [UO_2^{+}] \cdot \Phi_U. \quad (3.13)$$

Из уравнений (3.5), (3.11) и (3.13) выразим коэффициент распределения урана α_U при экстракции уранилнитрата по уравнению (3.1):

$$\alpha = \frac{c_{U(o)}}{c_{U(b)}} = \frac{([UO_2(NO_3)_2 \cdot 2ТБФ])_o}{[UO_2^{2+}]_b \cdot \Phi_U}. \quad (3.14)$$

Из уравнений (3.10) и (3.14) получим:

$$K_a = \frac{\alpha \cdot \Phi_U}{[NO_3^-]_b^2 \cdot [ТБФ]_o^2} \cdot \frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm}^3 \cdot \gamma_{\pm}} \quad (3.15)$$

или

$$\alpha = K_a \cdot [NO_3^-] \cdot [ТБФ]_o^2 \cdot \frac{1}{\Phi_U} \cdot \frac{\gamma_{\pm}^3 \cdot \gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm}}. \quad (3.16)$$

Выражение (3.16) позволяет провести анализ факторов, влияющих на значение коэффициента распределения. Анализ этих факторов проведен в лекционном курсе.

В случае, когда возможна экстракция двух или нескольких элементов, кроме понятия коэффициент распределения для каждого из них используют также понятие коэффициент разделения. Например, коэффициент разделения урана и тория при экстракции по уравнениям (3.1) и (3.2):

$$\beta = \frac{\alpha_U}{\alpha_{Th}}.$$

3.1.2. Экстракционное разделение $^{238}U_{92}$ и $^{234}Th_{90}$

Целью работы является разделение $^{238}U_{92}$ и $^{234}Th_{90}$ экстракционным методом с использованием в качестве экстрагента сложного эфира фосфорной кислоты – трибутилфосфата.

Известно, что природные радиоактивные элементы образуют три ряда генетически связанных между собой нуклидов, начинающихся с ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th . На рис. 3.1 показан радиоактивный ряд $^{238}U_{92}$.

Максимальное разделение урана и тория при экстракции трибутилфосфатом происходит в том случае, если органическая фаза близка к насыщению по урану.

В результате α -распада ^{238}U превращается в β -активный ^{234}Th (UX_1) с периодом полураспада 24,1 дня.

Установлено, что U^{6+} в отсутствие высаливателей экстрагируется ТБФ значительно лучше, чем торий.

В табл. 3.1 представлены коэффициенты распределения и коэффициенты разделения при экстракции урана и тория из азотнокислого раствора.



| | | | | | | | | |
|----|---|---|--|--|---|---------------------------------|--|----|
| U | ^{238}U 4,51·10 ⁹ лет | | ^{234}U 2,48·10 ⁵ лет | | | | | 92 |
| Pa | α | β | α | | | | | 91 |
| Th | $^{234}\text{U}_1$ 24,1 дня | $^{234}\text{U}_2$ 1,18 мин $^{234}\text{U}_3$ 6,7 час | ^{230}Th 7,52·10 ⁴ лет | | | | | 90 |
| Ac | | | α | | | | | 89 |
| Ra | | | ^{226}Ra 1622 лет | | | | | 88 |
| Fr | | | α | | | | | 87 |
| Rn | | | ^{222}Rn 3,825 дня | | | | | 86 |
| At | | | α | ^{218}At 1,3 с | | | | 85 |
| Po | | | ^{218}PoA 3,05 мин | α (0,02 %) $^{214}\text{PoC'}$ 1,6·10 ⁻⁴ с | | ^{210}PoF 138,8 дня | | 84 |
| Bi | | | α | ^{214}PoC 19,7 мин | α (99,6 %) ^{210}PoE 5,01 дня | | | 83 |
| Pb | | | ^{214}PoB 26,8 мин | α (0,04 %) ^{210}PoD 22 года | α (5·10 ⁻⁵ %) ^{206}PoG стабильный изотоп свинца | | | 82 |
| Tl | | | $^{210}\text{PoC''}$ 1,32 мин | α (1,8·10 ⁻⁴ %) $^{206}\text{PoE''}$ 4,3 мин | | | | 81 |
| Hg | | | | ^{206}Po 8,5 мин | | | | 80 |

Рис. 3.1. Радиоактивный ряд $^{238}\text{U}_{92}$

Таблица 3.1

Коэффициенты распределения и разделения урана и тория
(водная фаза 4М HNO_3)

| Концентрация ТБФ в керосине, % | D_{Th} | $D_{\text{U(6+)}}$ | $\beta = \frac{\alpha_{\text{U}}}{\alpha_{\text{Th}}}$ |
|-----------------------------------|-----------------|--------------------|--|
| 5 | 0,04 | 6 | 150 |
| 40 | 0,5 | 20 | 40 |

Коэффициенты разделения β всегда больше 1, поэтому при экстракции урана и тория при любых их концентрациях в водной фазе торий всегда накапливается в воднохвостовом растворе, а уран – в экстракте.

3.2. Методика проведения исследований

Реактивы, приборы, посуда

- уранилнитрат, 20%-й раствор;
- ТБФ в синтине (или бензине калоша), 30%-й раствор;
- азотная кислота, 2 М раствор;
- пересчетный прибор для регистрации β -излучения;
- пробирка на 10 мл с притертой пробкой – 1 шт.;
- микропипетка на 1 мл – 1 шт.;
- пробирка (для органической фазы) на 10 мл – 4 шт.;



- колба коническая на 100 мл для 2 М HNO_3 ;
- алюминиевая фольга (для мишеней).

Последовательность выполнения исследований

1. Приготавливают 10 мл 30%-го раствора ТБФ в синтине или бензине калоша. Для этого микропипеткой отбирают 0,5 мл ТБФ, переносят в мерную пробирку на 10 мл и доводят объем пробирки до 10 мл синтинем или бензином калоша. Содержимое пробирки тщательно перемешивают. Важна точность отмеривания объема ТБФ для получения 30%-го раствора ТБФ в синтине или бензине калоша.

2. В пробирку с притертой пробкой вносят 3 мл 20%-го раствора уранилнитрата и 3 мл 30%-го раствора ТБФ в синтине (или бензине калоша). Пробирку закрывают пробкой и встряхивают в течение 3 минут.

3. После расслаивания фаз верхний органический слой осторожно собирают с помощью микропипетки и переносят в мерную пробирку.

4. В пробирку с раствором уранилнитрата добавляют 3 мл экстрагента, повторяют экстрагирование и разделение фаз. Экстракт удаляют в ту же мерную пробирку.

5. В пробирку с раствором уранилнитрата добавляют 1 каплю 2 М раствора HNO_3 , 3 мл экстрагента и проводят третье экстрагирование и разделение фаз.

6. Все 3 экстракта собирают в одну мерную пробирку. Записывают общий объем органической фазы V .

7. Замечают и записывают объем водной фазы после экстракции V_c .

8. Определяют удельную β -активность водной и органической фаз, отбирая на мишени из алюминиевой фольги по 0,2 мл каждой фазы.

9. Рассчитывают процент извлечения Th в органическую фазу по формуле

$$P = - \frac{A_1 \cdot V_1 \cdot 100}{A_2 \cdot V_2 + A_1 \cdot V_1}, \%,$$

где A_1 и A_2 – удельная активность органической и водной фаз, имп/100 с·мл; V_1 и V_2 – объем органической и водной фаз, мл.

Контрольные вопросы и задания

1. Дайте определение понятию «процесс экстракции».
2. Охарактеризуйте экстрагенты и разбавители.
3. Отрадите структуру ТБФ. Обоснуйте необходимость создания системы ТБФ–разбавитель. Каковы концентрации ТБФ и разбавителя в их смеси?



4. В чем состоит сущность процесса экстракционного разделения U и Th? Напишите уравнения экстракции U и Th.
5. Почему процессы экстракции U и Th являются равновесными?
6. Дайте определение понятию «функция закомплексованности Φ ».
7. Напишите уравнение для определения коэффициента распределения α и выразите его через константу равновесия.
8. Нарисуйте схему радиоактивного ряда $^{238}\text{U}_{92}$.
9. Какова последовательность проведения операций экстракционного разделения U и Th.
10. Рассчитайте количество извлекаемого Th.



4. Лабораторная работа «ЭКСТРАКЦИЯ ТРИБУТИЛФОСФАТОМ»

4.1. Теоретические основы процесса

4.1.1. Общая характеристика экстракции

Экстракция – это извлечение какого-либо вещества из одной фазы в другую (от лат. *extrago* – вытягиваю, извлекаю). В более узком смысле можно говорить о жидкостной экстракции. **Жидкостная экстракция** – это процесс извлечения вещества из одной жидкой фазы (обычно водного раствора) в другую (обычно органическую). В настоящее время жидкостную экстракцию широко применяют в аналитической и препаративной химии, в физико-химических исследованиях, в технологии для извлечения и очистки цветных и редких металлов, в радиохимии и радиохимической технологии для разделения и очистки радиоактивных элементов и отдельных радионуклидов. Органическая фаза при экстракции может состоять из одного вещества, которое называют **экстрагентом** или может содержать разбавитель, а также другие добавки. Экстрагент образует с веществом, извлекаемым из водной фазы в органическую, **экстракционное соединение**. Как и экстрагент, экстракционное соединение мало растворимо в водной и хорошо растворимо в органической фазе. При этом извлекаемое вещество переходит из водной фазы в органическую. На практике органическая фаза чаще всего представляет собой многокомпонентный раствор, в котором кроме экстрагента (Э) и экстракционного соединения (ЭС) присутствует разбавитель, а иногда и другие компоненты. **Разбавитель** – инертный органический растворитель, используемый для растворения твердых экстрагентов, повышения растворимости экстракционного соединения в органической фазе, а также для улучшения гидродинамических свойств органической фазы (уменьшения вязкости, изменения или увеличения плотности).

4.1.2. Классификация экстрагентов и механизмов экстракции соединений урана

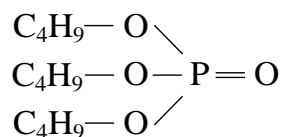
Рассмотрим экстрагенты и наиболее характерные для них механизмы по классификации, принятой в технологии.

Первая группа – нейтральные экстрагенты.

К этой группе экстрагентов относятся кислородсодержащие растворители: спирты, простые и сложные эфиры, альдегиды, кетоны и нейтральные фосфорорганические соединения. Например, нейтральным



экстрагентом является **трибутиловый эфир фосфорной кислоты – трибутилфосфат (ТБФ)**:

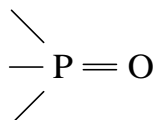


ТБФ способен экстрагировать четырех- и шестивалентные актиноиды из азотнокислых водных растворов. Например, экстракция четырехвалентного тория протекает по уравнению



Нижние индексы (в) и (о) обозначают водную и органическую фазы.

Образующееся по реакции (4.1) экстракционное соединение $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}$ представляет собой координационное (комплексное) соединение, в котором электронодонорный атом кислорода фосфорильной группы



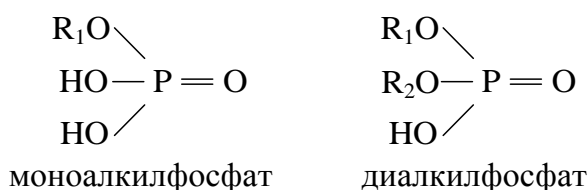
образует донорно-акцепторную связь с экстрагируемым металлом.

Образование такого экстракционного соединения рассматривают как процесс сольватации экстрагируемой соли металла экстрагентом.

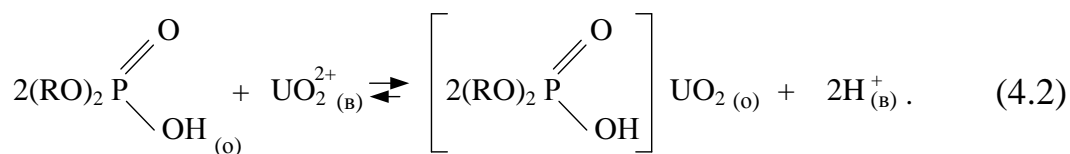
В реакции (4.1) образуется **дисольват нитрата тория с ТБФ**.

Рассмотренный **механизм экстракции** с образованием в органической фазе сольватов называется **сольватным или координационным**.

Вторая группа – органические кислоты, например ацетилацетон, теноилтрифторацетон, кислые алкилфосаты:



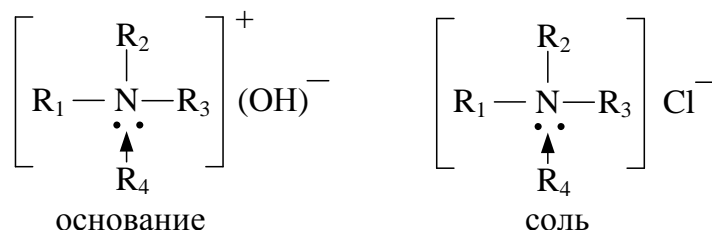
Экстракция урана экстрагентами второй группы протекает по **катионообменному механизму**. В этом случае экстрагируемый металл в форме катиона переходит в органическую фазу, замещая водород органической кислоты, являющейся экстрагентом:



Третья группа экстрагентов – органические амины. Амины – это продукты замещения водорода в аммиаке на органические радикалы:

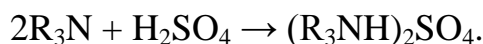


К аминам относятся **четвертичные аммониевые основания (ЧАО) и их соли:**

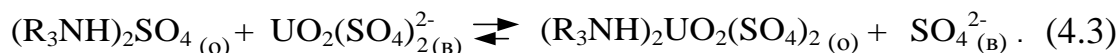


В аминах, как и в аммиаке, азот имеет **неподеленную пару электронов**, что обуславливает их **способность к образованию координационных соединений**.

Подобно аммиаку, амины взаимодействуют с кислотами с образованием **соли амина (алкиламмония)**:



Соли аминов являются экстрагентами. Например, сульфат триалкиламмония взаимодействует с дисульфатом уранила по реакции

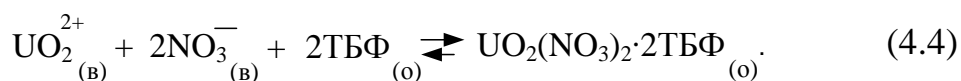


Этот **механизм экстрагирования является**, по существу, **анионообменным**, и амины ведут себя подобно анионообменной смоле (только жидкой).

4.1.3. Экстракция нейтральными экстрагентами

Из нейтральных экстрагентов в химической технологии урана наибольшее распространение получил **трибутилфосфат**. ТБФ является эффективным экстрагентом для четырех- и шестивалентных актиноидов из азотнокислых водных растворов. ТБФ удовлетворительно экстрагирует тяжелые трехвалентные элементы при создании соответствующих условий и плохо или совсем не экстрагирует одно- и двухвалентные элементы.

Экстракция азотнокислой соли уранила трибутилфосфатом протекает по уравнению



Из уравнения видно, что ТБФ экстрагирует уранилнитрат в виде безводного сольвата с молекулярным соотношением нитрата к ТБФ, равным 1:2, т. е. в виде дисольвата нитрата уранила.

Реакцию экстрагирования урана можно охарактеризовать **концентрационной константой равновесия**, которая для реакции (4.4) имеет вид

$$K_U = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]_{(o)}}{[\text{UO}_2^{2+}]_{(в)} \cdot [\text{NO}_3^-]_{(в)}^2 \cdot [\text{ТБФ}]_{(o)}^2} \cdot \frac{\gamma_{\text{эс}}}{\gamma_{\pm}^3 \cdot \gamma_{\text{э}}^2}, \quad (4.5)$$

где квадратные скобки обозначают равновесные концентрации соответствующих веществ; $\gamma_{\text{эс}}$, $\gamma_{\text{э}}$, γ_{\pm} – коэффициенты активности сольвата, экстрагента и средний коэффициент активности электролита.

С количественной стороны экстракция данного металла характеризуется коэффициентом распределения α , представляющим собой отношение общих (аналитических) концентраций металла в органической и водной фазах, находящихся в равновесии:

$$\alpha = \frac{c_{\text{U}(o)}}{c_{\text{U}(в)}} = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}]_{(o)}}{[\text{UO}_2^{2+}]_{(в)}}. \quad (4.6)$$

Подставляя (4.6) в (4.5), получаем **уравнение изотермы экстракции** уранилнитрата трибутилфосфатом (4.2):

$$\alpha_U = K_U \cdot [\text{NO}_3^-]_{(в)}^2 \cdot \frac{\gamma_{\pm}^3 \cdot \gamma_{\text{э}}^2}{\gamma_{\text{эс}}}. \quad (4.7)$$

Природа экстрагируемого соединения, экстрагента и температура оказывают влияние на коэффициент распределения через константу K . Из уравнения изотермы экстракции видно, что коэффициент распределения представляет собой сложную функцию концентраций анионов и экстрагента, а также коэффициентов активности реагирующих веществ, поэтому в общем случае является переменной величиной.

На рис. 4.1 приведена полученная экспериментально зависимость коэффициента распределения α от концентрации $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

Изотермы экстракции отражают влияние неэкстрагирующейся соли или кислоты с одноименным анионом на равновесную концентрацию соли. Такие соединения, при введении их в экстракционную систему, увеличивают коэффициенты распределения экстрагирующихся соединений и называются высаливателями.

При экстракции ТБФ нитратов актиноидов, лантаноидов в качестве высаливателей применяют азотную кислоту и неэкстрагируемые нитраты одно-, двух- и трехвалентных металлов (щелочных, щелочноземельных, Al, Fe и т. д.).



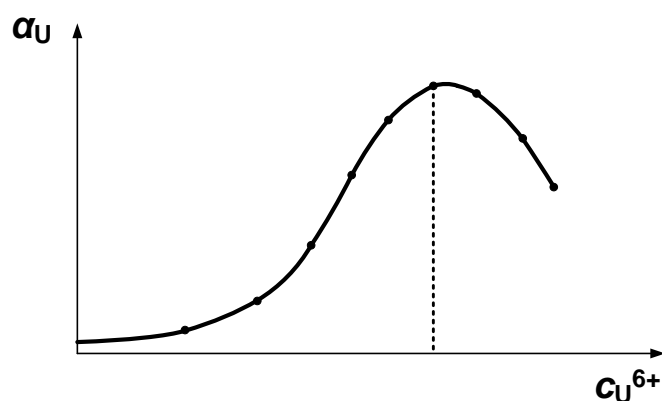


Рис. 4.1. Зависимость коэффициента распределения α урана от его концентрации в водной фазе при экстракции ТБФ

Как видно из уравнения (4.7), **увеличение концентрации анионов NO_3^- , относящихся к высаливателю, приводит к увеличению коэффициента распределения α .** Этот эффект вытекает из закона действующих масс и не зависит от индивидуальности высаливателя. Однако, экспериментально установлено, что **α зависит от природы и концентрации катиона высаливателя, объясняющееся его гидратацией. Чем больше гидратирован катион высаливателя, тем сильнее он увеличивает коэффициент распределения.** Этот эффект обусловлен тем, что катион высаливателя в водном растворе **понижает концентрацию свободной воды за счет собственной гидратации.**

Сильными высаливателями для $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ являются LiNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Коэффициент распределения α имеет важное значение в технологии экстракционных процессов. Существует ряд зависимостей α от условий проведения экстракционного процесса.

1. **Чем выше коэффициент распределения α , тем большее количество вещества можно извлечь за одну операцию (контакт) экстрагирования.** Поэтому желательно использовать экстрагенты с высокими коэффициентами распределения. При коэффициенте распределения равном 10, уже при одном контакте извлечение составляет 90 %. Однако и при сравнительно невысоком значении α можно добиться хорошего извлечения повторением операций экстрагирования. Даже для такого низкого коэффициента распределения, равного 1, за пять контактов можно получить 97%-е извлечение ($0,50 + 0,25 + 0,125 + 0,063 + 0,032 = 0,97$, или 97 %).

2. **Различия коэффициентов распределения ценного компонента и примесей позволяют эффективно их разделить в процессе экстракции.**



3. Даже при небольшом различии в коэффициентах распределения двух химически близких веществ существует возможность их разделения и выделения экстракционным методом. Например, экстракция дает возможность разделить близкие по свойствам U и Pu, Nb и Ta и т. п.

4.2. Методика проведения исследований

Цель работы – проведение процесса экстракционного извлечения U^{6+} из нитратного раствора трибутилфосфатом в синтине или бензине калоша с высаливателем и без высаливателя и определение коэффициента распределения урана α_U , а также изучение влияния высаливателя на величину коэффициента распределения.

Реактивы и посуда

- трибутилфосфат (ТБФ) – 20 мл;
- синтин или бензин калоша – 25 мл;
- натрия карбонат Na_2CO_3 , 10%-й раствор – 50 мл;
- азотная кислота HNO_3 , 10%-й раствор – 25 мл;
- уранилнитрат $UO_2(NO_3)_2$, 0,2 М раствор – 50 мл;
- алюминий азотнокислый, 40%-й раствор – 10 мл, приготавливается из кристаллогидрата $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$;
- колбы конические на 100 мл – 4 шт.;
- пробирки пластиковые на 10 мл. – 4 шт.;
- пробирки мерные на 10 мл. – 4 шт.;
- микропипетка – 1 шт.;
- делительные воронки на 100 мл – 3 шт.;
- цилиндры мерные объемом 10 и 50 мл – по 3 шт.;
- конические колбы объемом 100 мл – 2 шт.;
- конические колбы на 250 мл – 4 шт.;
- бюретка на 25 мл – 1 шт.;
- пипетки на 1 и 5 мл – по 5 шт.;
- штатив для бюретки – 1 шт.;
- плитка электрическая;
- ортофосфорная кислота H_3PO_4 , концентрированная ($d = 1,6$ г/мл) – 15 мл;
- соль Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, 10%-й раствор в 0,5 н. H_2SO_4 – 5 мл;
- азотная кислота, концентрированная – 1 мл;
- мочевины $(NH_2)_2CO$, 10%-й раствор – 20 мл;
- дифениламиносульфонат натрия, 0,5%-й раствор в 2 н. H_2SO_4 – 1 мл;
- ванадат аммония NH_4VO_3 , 0,042 н. раствор – 30 мл.



Последовательность выполнения исследований

1. При проведении экстракции ТБФ применяют легкий разбавитель – синтин или бензин калоша. Для этого приготавливают органическую фазу (ОФ) – 30%-й об. раствор ТБФ в синтине или бензине калоша. Объем ОФ – 25 мл: 7,5 мл ТБФ и 17,5 мл синтина или бензина калоша.

2. Приготовленный 30%-й об. раствор ТБФ в синтине или бензине калоша промывают 10%-м раствором Na_2CO_3 . Для этого приготовленный органический раствор энергично встряхивают в делительной воронке с 10%-м раствором Na_2CO_3 , соотношение объемов 1:1. Разделяют водную и органическую фазы. Водную фазу сливают в отходы.

3. Раствор ТБФ в синтине или бензине калоша, обработанный содой, контактируют с 10%-м раствором HNO_3 , соотношение объемов 1:1. Разделяют водную и органическую фазы. Водную фазу сливают в отходы.

4. Раствор ТБФ в синтине или бензине калоша промывают водой, соотношение объемов органической и водной фаз 1:1. Операцию промывки водой проводят дважды.

Подготовленную таким образом органическую фазу используют для экстракционного извлечения урана без высаливателя и с высаливателем.

5. Экстракция без высаливателя.

5.1. Проводят экстракционное извлечение урана ТБФ из водного азотнокислого раствора уранилнитрата без высаливателя при соотношении объемов О:В = 1:2.

Для этого в пластиковую пробирку с притертой пробкой вносят 5 мл 20%-го раствора уранилнитрата и 2,5 мл 30%-го раствора ТБФ в синтине или бензине калоша. Пробирку закрывают пробкой и встряхивают в течение 3 минут.

5.2. После расслаивания фаз верхний органический слой осторожно собирают с помощью микропипетки и перемещают в мерную пластиковую пробирку.

5.3. Органическую фазу сливают в специальную колбу для отходов, содержащих органические жидкости. Из водной фазы пипеткой в мерную пробирку отбирают 1 мл раствора на анализ.

6. Экстракция с высаливателем.

6.1. Проводят экстракционное извлечение урана ТБФ из водного азотнокислого раствора уранилнитрата с высаливателем при соотношении объемов О:В = 1:2.

Для этого в пластиковую пробирку с притертой пробкой вносят 5 мл 20%-го раствора уранилнитрата $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, 2,5 мл 30%-го раствора ТБФ в синтине или бензине калоша и 3 мл 40%-го нитрата алюминия



$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Пробирку закрывают пробкой и встряхивают в течение 3 минут.

6.2. После расслаивания фаз верхний органический слой осторожно удаляют с помощью микропипетки в мерную пластиковую пробирку.

6.3. Органическую фазу сливают в специальную колбу для отходов, содержащих органические жидкости. Из водной фазы пипеткой в мерную пробирку отбирают 1 мл раствора на анализ.

7. Определяют концентрацию урана в пробах, отобранных из водных фаз с высаливателем и без высаливателя экспрессным **ферро-фосфатно-ванадатным методом**.

Ферро-фосфатно-ванадатный метод определения концентрации урана

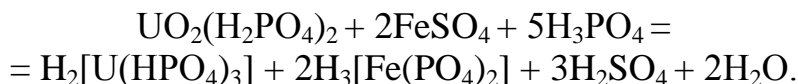
Этот метод основан на титровании U^{6+} ванадатом аммония NH_4VO_3 в присутствии индикатора – дифениламиносульфоната натрия.

Пробу анализируемого раствора $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ сначала обрабатывают избытком ортофосфорной кислоты при кипячении для удаления азотной кислоты и перевода всего U^{6+} в кислый фосфат по реакции

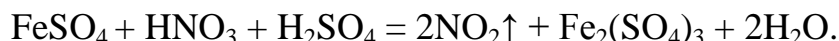


Если в полученном растворе будут находиться остатки азотной кислоты, то в дальнейшем на операции восстановления урана это приведет к уничтожению (окислению) восстановителя.

После этого U^{6+} восстанавливают до U^{4+} железом (2+) в избытке горячего фосфорнокислого раствора по реакции:



Избыток Fe^{2+} и восстановленные примеси (Mo, As и др.) окисляют на холоду азотной кислотой до высших степеней окисления по реакции



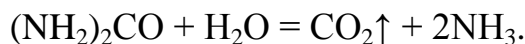
Процесс окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} более эффективно проводить при использовании в качестве окислителя NaNO_2 по реакции



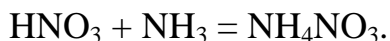
U^{4+} в это время находится в растворе в виде прочного фосфатного комплекса и при температуре 15...20 °C не окисляется.

Далее избыточную азотную кислоту связывают мочевиной. Этот процесс протекает в две стадии.

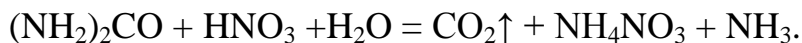
Вначале мочевина подвергается гидролизу в кислой и щелочной средах по реакции



Затем выделившийся аммиак взаимодействует с азотной кислотой по реакции

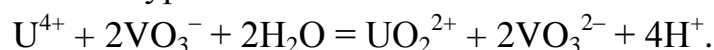


Таким образом, процесс описывается суммарной реакцией



При неполном удалении азотной кислоты из раствора определение концентрации урана в анализируемом растворе будет заниженным. Признаком полного удаления HNO_3 является отсутствие пузырьков выделяющегося газа.

Далее раствор U^{4+} титруют раствором ванадата аммония. Суммарная реакция окисления урана (4+) ионами ванадия (5+) в сильноокислых растворах выражается уравнением:



Последовательность операций при проведении анализа ферро-фосфатно-ванадатным методом

1. Пробу анализируемого раствора, содержащего от 25 до 100 мг U^{6+} , объемом 1 мл помещают в коническую колбу на 250 мл и добавляют 15 мл концентрированной ортофосфорной кислоты.

2. Раствор нагревают и кипятят 4...6 минут (не более!!!), так как длительное кипячение приведет к пригоранию ортофосфорной кислоты на дне колбы.

3. Затем раствор охлаждают до 80...90 °С, разбавляют водой до 25 мл и тщательно перемешивают.

После этого к раствору добавляют 5 мл 10%-го раствора соли Мора в 0,5 N серной кислоте и снова тщательно перемешивают.

4. Полученный раствор нагревают до кипения на плитке и затем охлаждают до 15...20 °С.

5. Затем к раствору добавляют 5 мл 10%-го раствора NaNO_2 .

6. Далее к раствору при энергичном перемешивании добавляют порциями по 0,2...0,3 мл концентрированной азотной кислоты до тех пор, пока не исчезнет появляющаяся вначале коричневая окраска. Исчезновение коричневой окраски указывает на окончание окисления Fe^{2+} .

Цвет раствора становится таким, каким он был до приливания азотной кислоты.

7. После этого к раствору сразу же добавляют при тщательном перемешивании 15...20 мл 10%-го раствора мочевины, 2...3 капли 0,5%-го раствора дифениламиносульфоната натрия и титруют 0,042 N раствором ванадата аммония до появления устойчивой фиолетовой окраски.



8. При расчете количества U^{6+} в пробе принимают, что 1 мл раствора ванадата аммония соответствует 4,99 мг урана.

Концентрацию урана в исследуемом урансодержащем растворе рассчитывают по формуле

$$C = \frac{4,99V_2 \cdot 1000}{V_1 \cdot 1000} = \frac{4,99V_2}{V_1}, \text{ г/л,}$$

где V_1 – объем исходного урансодержащего раствора, мл; V_2 – объем 0,042 N раствора ванадата аммония, пошедшего на титрование, мл.

9. Вычисляют равновесные концентрации урана в органических фазах, используя при расчетах исходную концентрацию урана, равновесную концентрацию в водных фазах, а также равновесные объемы водной и органической фаз при экстракции с высаливателем и без него.

По закону эквивалентов для $UO_2(NO_3)_2$

$$V_{(в)} \cdot N_{(в)} = V_{(о)} \cdot N_{(о)}, \quad (4.8)$$

где $V_{(в)}$ и $V_{(о)}$ – объемы водной и органической фаз уранилнитрата, мл; $N_{(в)}$ и $N_{(о)}$ – концентрации уранилнитрата в водной и органической фазах, мг-экв/мл.

Из уравнения (4.8) выразим $N_{(о)}$:

$$N_{(о)} = \frac{V_{(в)} \cdot N_{(в)}}{V_{(о)}}. \quad (4.9)$$

Величины $V_{(в)}$, $V_{(о)}$ и $N_{(в)}$ из условий эксперимента известны.

В результате получают две величины концентрации $UO_2(NO_3)_2$ – при проведении экстракции с высаливателем и без него $N_{(о)}'$ и $N_{(о)}''$.

10. Вычисляют коэффициенты распределения α' и α'' делением равновесной концентрации урана в органической фазе $N_{(о)}'$ и $N_{(о)}''$ на равновесную концентрацию урана в водной фазе при экстракции с высаливателем и без него:

$$\alpha' = \frac{N_{(о)}'}{N_{(в)}}, \quad (4.10)$$

$$\alpha'' = \frac{N_{(о)}''}{N_{(в)}}. \quad (4.11)$$

11. Для того чтобы установить влияние высаливателя на экстракционное извлечение урана ТБФ, необходимо сравнить коэффициенты распределения α' и α'' с высаливателем и без него.



Контрольные вопросы и задания

1. Охарактеризуйте основные понятия процесса экстракции.
2. Проведите классификацию экстрагентов и механизмов экстракции соединений урана.
3. Расскажите об основных принципах процесса экстракции нейтральными экстрагентами.
4. Напишите уравнение экстракции уранилнитрата ТБФ и уравнение для определения константы равновесия.
5. Напишите формулу, характеризующую коэффициент распределения процесса экстракции уранилнитрата ТБФ. Как зависит его величина от условий проведения процесса?
6. Напишите уравнение изотермы экстракции.
7. Изобразите зависимость коэффициента распределения от концентрации уранилнитрата в процессе его взаимодействия с ТБФ.
8. Какой высаливатель применяют в экстракционном процессе? Какова его роль в процессе экстракции уранилнитрата ТБФ?
9. Каковы особенности проведения процесса экстракции урана с высаливателем и без него?
10. Опишите основы ферро-фосфатно-ванадатного метода определения концентрации урана.
11. Какие основные реакции протекают при определении концентрации урана ферро-фосфатно-ванадатным методом?
12. Какова последовательность операций при проведении анализа ферро-фосфатно-ванадатным методом?
13. Рассчитайте коэффициент распределения урана с высаливателем и без него.



5. Лабораторная работа «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРИОДА ПОЛУРАСПАДА ТОРИЯ»

Цель работы – определение периода полураспада радионуклида аналитическим и графическим методами.

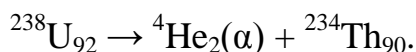
5.1. Теоретические основы радиометрических методов

5.1.1. Виды радиоактивного распада

Радиоактивный распад, т. е. самопроизвольное превращение одних атомных ядер в другие, происходит путем испускания α , β^- , β^+ -частиц, γ -лучей или путем захвата ядром электрона К, а иногда L- и M-оболочек атома.

Гамма-лучи являются результатом перехода ядра атома данного элемента с одного возбужденного уровня энергии на другой или в невозбужденное состояние. При этом происходит испускание ядром γ -квантов.

При α -распаде (испускании α -частиц, т. е. ядер атомов гелия) ядро атома нуклида материнского элемента переходит в ядро атома нуклида дочернего элемента, стоящего в периодической системе на две клетки влево от материнского элемента:



Если переход совершается на возбужденный уровень энергии ядра нуклида дочернего элемента, то за излучением α -частицы следует испускание одного или нескольких фотонов с энергией, в сумме равной разности уровней энергии возбужденного и невозбужденного ядер.

β -распад (испускание β^- -частиц, т. е. электронов β^+ -частиц, т. е. позитронов) ядра атома нуклида материнского элемента приводит к образованию ядра атома дочернего элемента, стоящего в периодической системе на одну клетку вправо (β^-) или влево (β^+) от материнского элемента.

Например, $^{234}\text{Th}_{90}$ распадается с испусканием β -частицы и образованием $^{234}\text{Pa}_{91}$. β -распад часто сопровождается образованием ядра атома дочернего нуклида в возбужденном состоянии и, следовательно, γ -излучением.

Ядро состоит из нейтронов и протонов, поэтому появление β -частиц (электронов или позитронов) связано с переходом в ядре нейтрона (n) в протон (p) или протона в нейтрон:



где ν – нейтрино; ν' – антинейтрино.



Энергия радиоактивного распада распределяется статистически между β -частицей и нейтрино.

При электронном захвате ядро атома нуклида материнского элемента переходит в ядро атома нуклида дочернего элемента в одном из его энергетических состояний. Полученный элемент в периодической системе находится на одну клетку влево от материнского элемента. Электронный захват сопровождается характеристическим рентгеновским излучением дочернего элемента, а в ряде случаев – γ -излучением.

5.1.2. Скорость распада

Скорость распада индивидуального радионуклида подчиняется закону, по которому число радиоактивных ядер, распадающихся за бесконечно малый промежуток времени, пропорционально числу имеющихся радиоактивных ядер:

$$-\frac{dN_t}{dt} = \lambda \cdot N_t = A_t, \quad (5.1)$$

где N_t – число радиоактивных ядер, имеющихся в текущий момент времени t ; λ – радиоактивная постоянная (константа распада) данного вида ядер, с^{-1} ; A_t – число актов распада ядер радиоактивного вещества в единицу времени (скорость распада) – **радиоактивность**.

Интегрирование выражения (5.1) приводит к экспоненциальной зависимости изменения числа радиоактивных ядер во времени:

$$N_t = N_0 \cdot e^{-\lambda t}, \quad (5.2)$$

где N_0 – начальное число радиоактивных ядер.

Скорость радиоактивного распада характеризуется также **периодом полураспада** ($T_{1/2}$), который представляет собой **промежуток времени, в течение которого распадается половина взятого числа атомов**, т. е.

$$\frac{N_t}{N_0} = \frac{1}{2}.$$

Следовательно, используя уравнение (5.2), получим:

$$e^{-\lambda \cdot T_{1/2}} = \frac{1}{2},$$

$$\lambda \cdot T_{1/2} = \ln 2 = 0,693.$$

Таким образом,

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda}. \quad (5.3)$$

Убыль активности во времени также подчиняется основному закону радиоактивного распада.



Если уравнение (5.2) умножить на λ и принять во внимание уравнение (5.1), по которому скорость распада равна $\lambda \cdot N_t$, получим

$$A_t = A_0 \cdot e^{-\lambda t}, \quad (5.4)$$

где A_0 и A_t – начальная радиоактивность и, соответственно, через промежуток времени t .

При регистрации радиоактивного излучения в большинстве случаев определяют величину, пропорциональную радиоактивности, – регистрируемую радиоактивность J :

$$J = \varphi \cdot A, \quad (5.5)$$

где φ – коэффициент, учитывающий все возможные потери излучения при регистрации.

При измерениях на счетчике Гейгера–Мюллера **регистрируемая радиоактивность** выражается в импульсах в 1 секунду (имп/с), поэтому ее часто называют **скоростью счета**.

Удельная радиоактивность в этом случае выражается в имп/с·мл или имп/с·г.

Следовательно, регистрируемая радиоактивность изменяется во времени по уравнению

$$J_t = J_0 \cdot e^{-\lambda t}, \quad (5.6)$$

где J_0 и J_t – радиоактивность, регистрируемая в начальный момент времени и через промежуток времени t .

Изменение по времени числа радиоактивных атомов, радиоактивности и регистрируемой радиоактивности описывается уравнениями прямых:

$$\begin{aligned} \lg N_t &= \lg N_0 - 0,4343 \cdot \lambda \cdot t, \\ \lg A_t &= \lg A_0 - 0,4343 \cdot \lambda \cdot t, \\ \lg J_t &= \lg J_0 - 0,4343 \cdot \lambda \cdot t. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Графически выражения можно представить в полулогарифмических координатах в виде прямой (рис. 5.1).

5.1.3. Графическое определение периода полураспада индивидуального радионуклида

Если на ординате графика наметить две точки, различающиеся по активности вдвое, т. е. на $\lg 2 \sim 0,3$, то, проведя линии, параллельные оси абсцисс, до пересечения с прямой и опустив из полученных точек перпендикуляры на ось абсцисс, получим отрезок, равный периоду полураспада данного радионуклида ($T_{1/2}$).

Период полураспада можно также найти аналитически по уравнению (5.7).



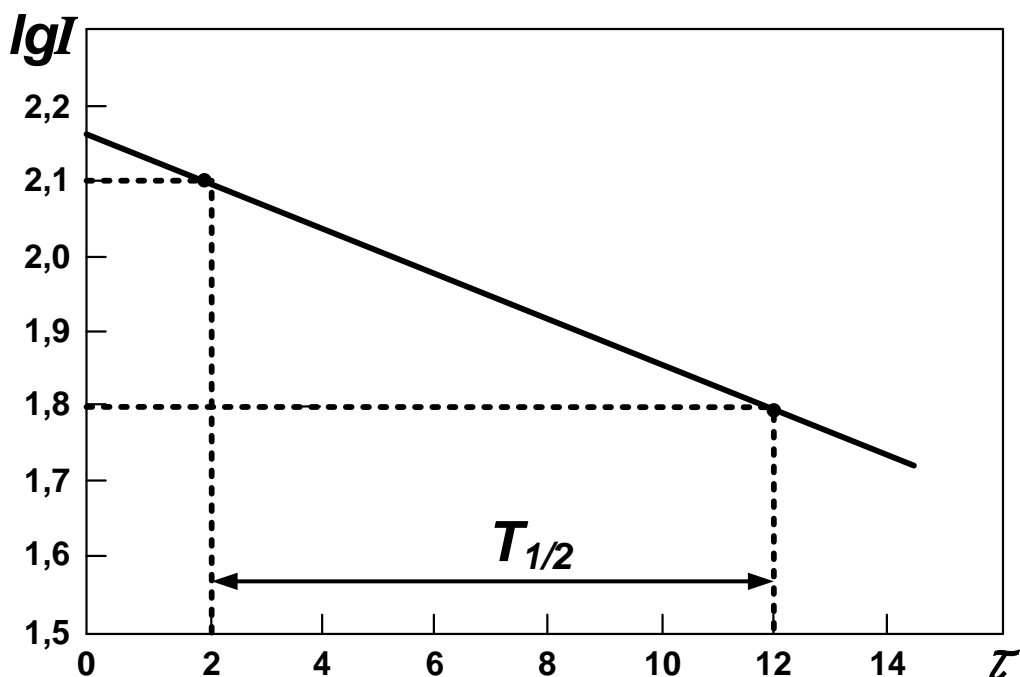


Рис. 5.1. Зависимость логарифма интенсивности излучения от времени

5.2. Методика проведения исследований

Измеряют β -активность образцов $^{234}\text{Th}_{90}$, выделенных на адсорбционном носителе из раствора уранилнитрата.

Такие замеры проводят через несколько суток в течение двух месяцев.

Величину активности выражают в имп/100 с мл.

Полученные результаты заносят в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Результаты измерения активности образцов

| Время измерения, с | Фон, имп/100 с | Активность, имп/100 с мл | Время от начала измерения, сутки | $T_{1/2}$, сутки |
|--------------------|----------------|--------------------------|----------------------------------|-------------------|
| | | | | |
| | | | | |

По полученным данным строят график в координатах $\lg J-t$ и определяют графически период полураспада $^{234}\text{Th}_{90}$.

Результат сравнивают с литературными данными. Если наблюдаются существенные расхождения, то им дают объяснение.



Контрольные вопросы и задания

1. Охарактеризуйте основные виды радиоактивного распада.
2. Дайте определение понятию «скорость распада». Как ее определяют?
3. Дайте определения терминам «радиоактивность» и «период полураспада».
4. Дайте определения понятиям «скорость счета», «радиоактивная постоянная (константа распада)». Напишите уравнение зависимости изменения радиоактивности от времени.
5. Охарактеризуйте зависимость логарифма интенсивности излучения от времени.
6. В чем состоит сущность графического метода определения периода полураспада индивидуального радионуклида?



6. Лабораторная работа «ЭКСТРАКЦИОННОЕ ОТДЕЛЕНИЕ Th И СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ОТ СУММЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ»

Обычно редкоземельные минералы содержат некоторое количество тория, иногда урана. Например, в основном источнике редкоземельных элементов (РЗЭ) – монаците $((Ce, La, \dots)PO_4)$ – содержится до 35 % ThO_2 и 0,1...0,3 % U, содержание тория в лопарите составляет примерно 0,5...0,6 %.

В технологии переработки минерального сырья глубоко проработаны методы его разложения и перевода РЗЭ в водный раствор. Значительные трудности представляет извлечение РЗЭ из растворов, отделение их от примесей сопутствующих элементов и таких радиоактивных металлов, как уран и торий. Широко используемые методы ступенчатой нейтрализации, осаждения двойных сульфатов и другие по своей сущности не могут обеспечить четкого и эффективного отделения РЗЭ и характеризуются «размазыванием» по фракциям или РЗЭ, или тория и урана. Однако в требованиях, предъявляемых к качеству РЗЭ, присутствие в них радиоактивных тория и урана строго ограничено. Поэтому в процессе переработки редкоземельных минералов проблема отделения РЗЭ от тория и урана становится одной из наиболее важных задач.

Цель лабораторной работы состоит в определении условий отделения одного из наиболее высокорadioактивных элементов – тория – от РЗЭ экстракционным методом.

Наиболее перспективный способ решения этой задачи – применение экстракционных процессов, однако практическая ее реализация также сопряжена с рядом трудностей. Например, для экстракционного извлечения и разделения РЗЭ с помощью ТБФ необходимы нитратные растворы. В реальных растворах, получаемых при выщелачивании реакционной массы, содержатся ионы SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , а во многих случаях и F^- -ионы, затрудняющие экстракцию за счет образования в водной фазе прочных комплексов с РЗЭ, ураном и торием, константы устойчивости которых приведены табл. 5.1.

Для удаления ионов SO_4^{2-} и PO_4^{3-} обычно используют конверсию их соединений в гидроксиды, оксалаты или карбонаты.

Наиболее прочные комплексы РЗЭ, торий и уран образуют с F^- -ионом; полностью удалить его не удастся даже при конверсии фторидных комплексных соединений этих элементов, например, в гидроксиды. Мешающее действие F^- -ионов можно устранить добавлением к раствору



нитрата алюминия, образующего с F^- -ионом более прочные комплексы. Для комплекса алюминия с общей формулой AlF_n^{3-n} при изменении n от 1 до 6 константы устойчивости увеличиваются от $1 \cdot 10^6$ до $7 \cdot 10^{19}$.

Таблица 5.1

Константы комплексообразования

| Реакция комплексообразования | Константа устойчивости |
|---|------------------------|
| $Th^{4+} + [H_2PO_4]^- = [ThH_2PO_4]^{3+}$ | $2 \cdot 10^4$ |
| $[ThH_2PO_4]^{3+} + [H_2PO_4]^- = [Th(H_2PO_4)_2]^{2+}$ | $1,4 \cdot 10^8$ |
| $Th^{4+} + F^- = ThF^{3+}$ | $4 \cdot 10^7$ |
| $ThF^{3+} + F^- = ThF_2^{2+}$ | $3 \cdot 10^{13}$ |
| $ThF_2^{2+} + F^- = ThF_3^+$ | $1 \cdot 10^{16}$ |
| $UO_2^{2+} + F^- = UO_2F^+$ | $4 \cdot 10^4$ |
| $UO_2F^+ + 2F^- = UO_2F_3^-$ | $3 \cdot 10^{10}$ |
| $La^{3+} + F^- = LaF^{2+}$ | $1,6 \cdot 10^3$ |
| $Ce^{3+} + F^- = CeF^{2+}$ | $0,6 \cdot 10^3$ |
| $Al^{3+} + F^- = AlF^{2+}$ | $1 \cdot 10^6$ |
| $Al^{3+} + 6F^- = AlF_6^{3-}$ | $7 \cdot 10^{19}$ |

Использование алюминия представляется целесообразным, поскольку кроме связывания ионов фтора ионы алюминия совместно с ионами щелочных металлов, магния, железа, кальция экстрагируются плохо, но они являются высаливателями по отношению к РЗЭ, торию и урану.

Таким образом, задача процесса экстракции состоит в извлечении РЗЭ из растворов, отделении их от обычных примесей и радиоактивных U и Th.

6.1. Основы экстракционной переработки РЗЭ

Экстракцию применяют для извлечения РЗЭ и отделения примесей других элементов, но особое значение она имеет как наиболее **эффективный промышленный способ разделения и получения индивидуальных РЗЭ**, в том числе и высокой степени чистоты. Для экстракции РЗЭ используют экстрагенты, обычно применяющиеся в системах жидкостной экстракции других элементов.

Наиболее широко для этого применяют **нейтральные фосфорорганические соединения (НФОС)**, среди которых первостепенное значение имеет **трибутилфосфат (ТБФ)**. Его используют при проведении процесса экстракции из нитратных растворов с различной концентрацией азотной кислоты. Экстракция РЗЭ трибутилфосфатом из хлоридных растворов малоэффективна, но все же возможна при высокой концентрации соляной кислоты (> 8 М).



Вторым типом экстрагентов являются **фосфорорганические кислоты**, среди которых наибольшей популярностью пользуется ди-2-этилгексил фосфорная кислота (Д2ЭГФК), обеспечивающая высокие коэффициенты распределения РЗЭ. Она выпускается в промышленных масштабах. Алкилфосфорные кислоты можно использовать в нитратной, хлоридной, сульфатной и других средах.

Реже и в меньших объемах используются такие экстрагенты, как **органические основания** (преимущественно **соли четвертичных аммониевых оснований**), **монокарбоновые кислоты**, **сульфоксиды**, **смеси НФОС с алкилфосфорными кислотами**, **смеси различных экстрагентов с комплексонами**, использование которых позволяет повысить селективность экстракции.

Экстракция – это извлечение вещества из одной жидкой фазы (обычно водного раствора) в другую (обычно органическую). Экстракция представляет собой современный высокоэффективный процесс извлечения, разделения, концентрирования и очистки веществ, нашедший широкое применение в технологии, аналитической и препаративной химии.

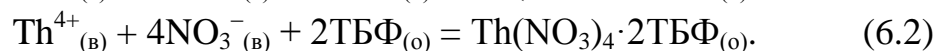
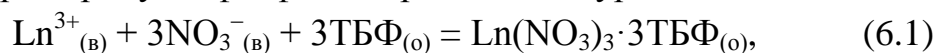
Органическая фаза при экстракции может состоять из одного вещества, которое называют **экстрагентом** (Э) или экстракционным реагентом. Экстрагент образует с веществом, извлекающимся из водной фазы в органическую, комплексную соль или другое соединение. Это соединение называют экстрагирующимся или **экстракционным соединением** (ЭС). Как и экстрагент, экстракционное соединение малорастворимо в водной и хорошо растворимо в органической фазе, что приводит к переходу извлекаемого вещества из водной фазы в органическую. На практике органическая фаза чаще всего представляет собой многокомпонентный раствор, в котором кроме экстрагента и экстракционного соединения присутствует разбавитель, а иногда и другие компоненты.

Органическую фазу, содержащую извлеченное из водной фазы вещество в виде ЭС, называют **экстрактом**.

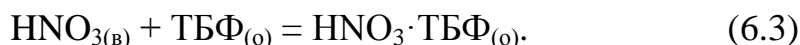
Разбавитель – инертный органический растворитель, используемый для растворения твердых экстрагентов, повышения растворимости экстракционного соединения в органической фазе, а также для улучшения гидродинамических свойств (уменьшения вязкости, уменьшения или увеличения плотности) органической фазы. Иногда применение разбавителя улучшает и экстракционные свойства органической фазы, например селективность (избирательность) экстракции. Сам по себе разбавитель не способен экстрагировать извлекаемое из водного раствора вещество.



Процесс экстракционного извлечения РЗЭ (Ln) и тория из азотно-кислых растворов трибутилфосфатом протекает по уравнениям:



При определенных условиях в органическую фазу экстрагируется и азотная кислота по уравнению



Экстракция характеризуется термодинамической константой экстракции K_a .

Например, для реакции (6.1)

$$K_a = \frac{a_{\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}_{(о)}}}{a_{\text{Ln}^{3+}_{(в)}} \cdot a_{\text{NO}_3^{-}}^3 \cdot a_{\text{ТБФ}_{(о)}}^3}. \quad (6.4)$$

Рассмотрим связь между практической α и термодинамической K_a характеристиками процесса экстракции нитратов лантаноидов трибутилфосфатом по реакции (6.1). Для этого, прежде всего, представим K_a , выраженное уравнением (6.4), как произведение концентрационной константы экстракции K_c и соответствующей ей функции коэффициентов активности K_γ :

$$K_a = K_c \cdot K_\gamma, \quad (6.5)$$

где

$$K_c = \frac{[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}]_{(о)}}{[\text{Ln}^{3+}]_{(в)} \cdot [\text{NO}_3^{-}]_{(в)}^3 \cdot [\text{ТБФ}]_{(о)}^3}, \quad (6.6)$$

$$K_\gamma = \frac{\gamma_{\text{эс}}}{\gamma_{\pm}^4 \cdot \gamma_{\text{э}}^3}. \quad (6.7)$$

Тогда

$$K_a = \frac{[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}]_{(о)}}{[\text{Ln}^{3+}]_{(в)} \cdot [\text{NO}_3^{-}]_{(в)}^3 \cdot [\text{ТБФ}]_{(о)}^3} \cdot \frac{\gamma_{\text{эс}}}{\gamma_{\pm}^4 \cdot \gamma_{\text{э}}^3}, \quad (6.8)$$

где квадратные скобки, как обычно, обозначают равновесные концентрации; $\gamma_{\text{эс}}$ и $\gamma_{\text{э}}$ – коэффициенты активности экстракционного соединения $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}$ и экстрагента ТБФ соответственно; γ_{\pm} – средний коэффициент активности $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$.



Коэффициент распределения α лантаноидов при экстракции по реакции (6.1) можно выразить следующим образом:

$$\alpha = \frac{c_{\text{Ln(o)}}}{c_{\text{Ln(в)}}} = \frac{[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}]_{(\text{o})}}{[\text{Ln}^{3+}]_{(\text{в})}}. \quad (6.9)$$

Подставляя (6.9) в (6.8), получим уравнение

$$\alpha = K_a [\text{NO}_3]_{(\text{в})}^3 \cdot [\text{ТБФ}]_{(\text{o})}^3 \cdot \frac{\gamma_{\pm}^4 \cdot \gamma_{\text{э}}^3}{\gamma_{\text{эс}}}. \quad (6.10)$$

Кроме понятия **коэффициента распределения** используют понятие **коэффициента разделения**. Например, коэффициент разделения РЗЭ и тория при экстракции по уравнениям (6.1) и (6.2) имеет вид

$$\beta = \frac{\alpha_{\text{РЗЭ}}}{\alpha_{\text{Th}}}.$$

Используя уравнение (6.10), проанализируем факторы, влияющие на значение коэффициента распределения α .

Из уравнения следует, что величина α РЗЭ сильно зависит от концентрации NO_3^- -ионов в растворе, поставщиками которых могут быть: азотная кислота, высаливатели и сами нитраты РЗЭ.

На рис. 6.1 представлены зависимости коэффициентов распределения α индивидуальных РЗЭ при различных концентрациях азотной кислоты для ряда La–Eu.

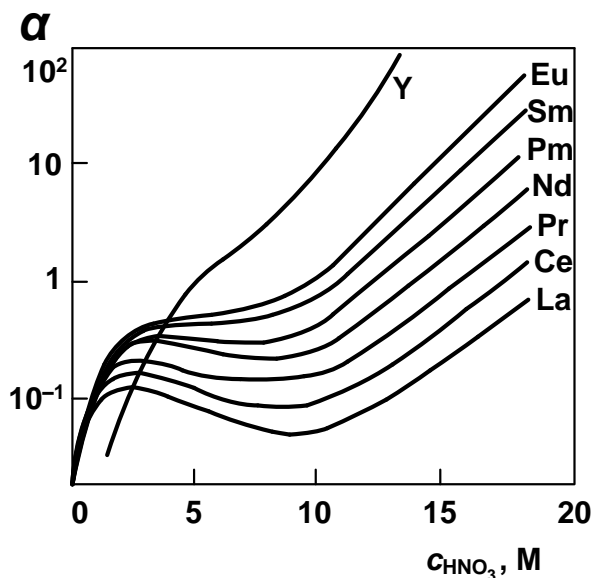


Рис. 6.1. Зависимость коэффициентов распределения микроконцентраций легких РЗЭ (цериевая группа) и иттрия от концентрации HNO_3 при экстракции ТБФ

Из рис. 6.1 видно, что влияние HNO_3 на коэффициент распределения РЗЭ неоднозначно. В области концентрации HNO_3 от 0 до 1–2 М коэффициенты распределения α возрастают с увеличением концентрации HNO_3 . Это происходит за счет высаливающего действия HNO_3 .

При увеличении концентрации HNO_3 в диапазоне 3–9 М коэффициенты распределения α легких РЗЭ уменьшаются, причем это уменьшение более существенно у элементов с меньшим номером. Уменьшение коэффициентов распределения α можно объяснить конкуренцией HNO_3 за ТБФ, а рост – высокой концентрацией HNO_3 (свыше 9 М), при которой возможно образование анионных комплексов $\text{H}_x\text{Ln}(\text{NO}_3)_{3+x} \cdot 3\text{ТБФ}$. Для тяжелых РЗЭ ход аналогичных зависимостей несколько иной; их экстракция с повышением концентрации азотной кислоты увеличивается непрерывно, что связано с возрастанием константы устойчивости комплексов $\text{Ln}(\text{NO}_3) \cdot 3\text{ТБФ}$ с увеличением порядкового номера элемента в ряду La–Lu.

Кроме того, высаливающее действие оказывают и сами нитраты РЗЭ. Как видно из рис. 6.2, с ростом концентрации РЗЭ в водной фазе (x) увеличивается концентрация РЗЭ в органической фазе (y) и при концентрации РЗЭ в водной фазе 500 г/л достигается полное насыщение экстрагента – около 162 М (170...210 г/л в зависимости от экстрагируемого элемента).

Такая концентрация соответствует полному насыщению экстрагента и может быть достигнута при очень больших концентрациях РЗЭ в водной фазе (до 500 г/л) (рис. 6.2).

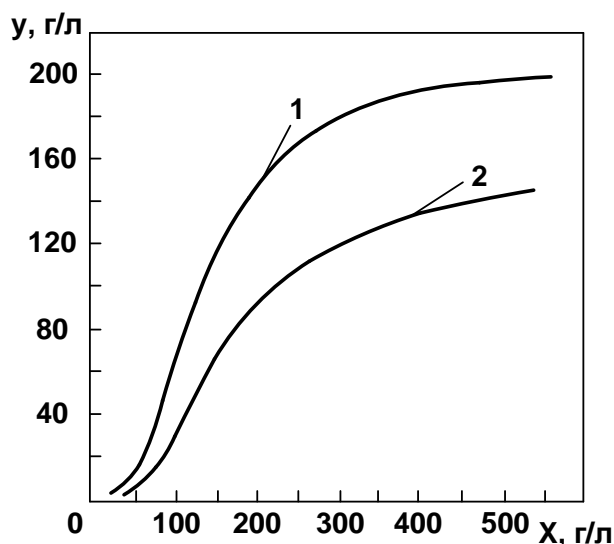


Рис. 6.2. Изотермы распределения суммы РЗЭ (исходный концентрат, %: 20 La, 40 Ce, 8,75 Pr, 30 Nd):
1 – при экстракции 100%-м ТБФ; 2 – при экстракции 70%-м ТБФ

Исходя из молярной концентрации чистого ТБФ – 3,66 М и перехода в органическую фазу трисольватом, максимальная концентрация РЗЭ в ней составляет примерно 1,2 М (170...210 г/л в зависимости от того, какой элемент экстрагируется).

Максимальное значение $\alpha = 0,7$ достигается при концентрации РЗЭ в водной фазе примерно 150 г/л; при дальнейшем ее увеличении, вследствие уменьшения концентрации свободного ТБФ, коэффициент распределения α уменьшается, но возрастает коэффициент разделения β .

В присутствии высаливателей насыщение органической фазы наступает при меньших концентрациях РЗЭ в водной фазе. Например, при экстракции в присутствии в качестве высаливателя нитрата алюминия равновесная водная фаза будет иметь следующий состав: 2 М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 150 г/л РЗЭ и 0,2 М HNO_3 . Раствор такого состава добавляется в экстракционную систему для предотвращения гидролиза.

Влияние концентрации экстрагента. При разбавлении ТБФ инертным растворителем содержание РЗЭ в органической фазе и, соответственно, коэффициент распределения уменьшаются (рис. 6.2).

Сравнение коэффициентов распределения α урана, тория и РЗЭ показывает, что торий и уран значительно лучше экстрагируются, чем РЗЭ. **Поэтому сначала в органическую фазу извлекают уран, торий и РЗЭ, оставляя в рафинате все сопутствующие примеси металлов.** При этом для эффективного извлечения слабо экстрагируемых РЗЭ экстракцию проводят 100%-м ТБФ из слабокислых растворов 0,5...1,0 М HNO_3 . В этих условиях в каскаде противоточных экстракторов (12–15 ступеней) происходит практически полное извлечение РЗЭ, тория и урана. При этом концентрация обычных примесей уменьшается в 20–100 раз.

Для того, чтобы $\Sigma\text{РЗЭ}$ отделить от тория и урана, необходимо вновь провести процесс экстракции. Разделение основано на том, что торий и уран экстрагируются 30%-м ТБФ, а $\Sigma\text{РЗЭ}$ – нет. На практике экстракционное отделение $\Sigma\text{РЗЭ}$ от тория и урана проводят с помощью 30%-го ТБФ, используя растворы с более высокой концентрацией азотной кислоты.

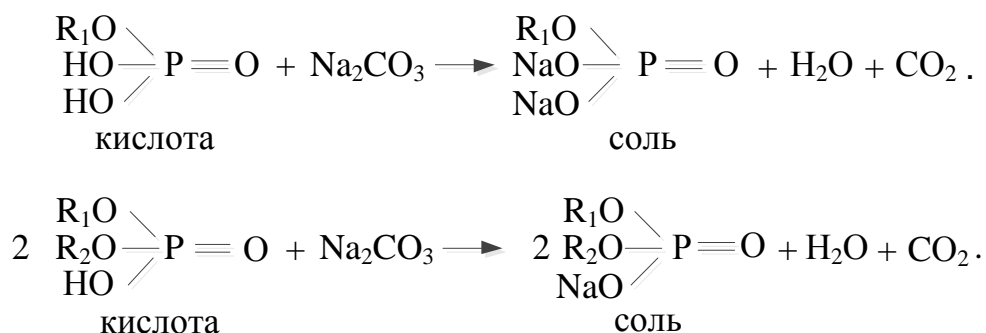
При сравнении величин коэффициентов распределения α урана, тория и РЗЭ установлено, что при концентрации HNO_3 в водной фазе 2–4 М коэффициенты распределения α соответственно равны $n \cdot 10$ и $n \cdot 10^{-2}$ при экстракции ТБФ, где $n = 1–9$. **Оптимальные условия для разделения РЗЭ и тория – концентрация HNO_3 4,0...4,5 М.** При такой концентрации азотной кислоты коэффициент разделения $\beta_{\text{Th/РЗЭ}}$ в зависимости от общей концентрации РЗЭ и тория в растворе изменяется от 60 до 200. Это позволяет в 12-ступенчатом каскаде полностью извлечь торий. Относительное содержание РЗЭ после промывки органической



фазы 4 М HNO_3 не превышает $2 \cdot 10^{-4}$ % каждого элемента. Уран экстрагируется вместе с торием, и разделение их можно провести промывкой экстракта азотной кислотой разной концентрации.

Удаление продуктов деструкции ТБФ. Продуктами деструкции ТБФ являются монобутил- (МБФ) и дибутилфосфаты (ДБФ). Они также являются экстрагентами, но их комплексы с металлами очень хорошо растворяются в водных растворах и вследствие этого удерживают значительное количество ценных компонентов. Поэтому перед работой из ТБФ необходимо удалить МБФ и ДБФ путем обработки раствором карбоната натрия, в котором эти продукты деструкции хорошо растворимы.

Удаление МБФ и ДБФ протекает по реакциям:



Образовавшиеся соли хорошо растворимы в водной фазе и поэтому легко удаляются из органической.

После удаления моно- и дибутилфосфатов экстрагент промывают и приводят в равновесие азотной кислотой такой концентрации, которая соответствует рабочим азотнокислым растворам.

6.2. Методика проведения исследований

Реактивы и посуда

1. Для проведения работы (расходы приведены для однократного проведения):

- посуда лабораторная: стаканы, делительные воронки, пипетки, колбы;
- азотная кислота, 0,1 N – 50 мл;
- азотная кислота, концентрированная – 40 мл;
- трибутилфосфат, 100 % – 15 мл;
- трибутилфосфат, 30 % в бензине калоша (или синтине) – 50 мл;
- карбонат натрия, раствор 50 г/л – 150 мл.

2. Для фотометрического определения тория:

- нитрат тория, стандартный раствор (1 мл соответствует 5 мкг тория);



- арсенazo III (индикатор), 0,05%-й раствор – 14 мл;
- кислота соляная 7 М – 60 мл;
- кислота щавелевая 3 М – 10 мл;
- колбы мерные емкостью 25 мл – 6 шт.;
- пипетка градуированная емкостью 5 мл – 2 шт.;
- пипетка градуированная емкостью 10 мл – 1 шт.;
- капельница с дистиллированной водой – 1 шт.;
- кюветы, $l = 2$ см – 2 шт.;
- спектрофотометр.

Последовательность выполнения исследований

1. Используя схему, представленную на рис. 6.3, проводят экстракционное отделение суммы РЗЭ от тория и сопутствующих примесей.

2. В делительную воронку помещают 15 мл исходного раствора, содержащего нитраты РЗМ, Th и примесей, добавляют 15 мл экстрагента – 100%-го раствора ТБФ. Воронку закрывают пробкой и встряхивают в течение 3 минут.

3. Воронку отстаивают до полного расслаивания фаз. После расслаивания фаз нижний водный слой (рафинат) осторожно сливают в стакан.

4. В делительную воронку добавляют новую порцию (15 мл) исходного раствора. Операцию экстракции повторяют.

5. К органической фазе, содержащей торий и РЗЭ, добавляют 15 мл 0,1 N HNO_3 (О:В = 1:1) и проводят первую ступень реэкстракции.

6. После расслаивания фаз водную фазу (реэкстракт) осторожно сливают в стакан.

7. К органической фазе добавляют снова 15 мл 0,1 N HNO_3 (О:В = 1:1) и проводят вторую ступень реэкстракции. После расслаивания фаз водную фазу (реэкстракт) осторожно сливают в стакан с реэкстрактом первой ступени.

8. Производят корректировку раствора реэкстракта по концентрации NO_3^- -ионов. Для этого к 30 мл объединенного реэкстракта, находящегося в стакане, добавляют 15 мл концентрированной азотной кислоты. Таким образом, концентрация HNO_3 составит 4 М.

9. Из объединенного и скорректированного по концентрации нитрат-иона реэкстракта объемом 45 мл отбирают пробу и проводят фотометрическое определение суммы РЗМ и тория согласно п. 6.2.3.

10. К реэкстракту, содержащему РЗМ и торий, добавляют 45 мл экстрагента – 30%-го раствора ТБФ (О:В = 1:1), воронку закрывают пробкой и встряхивают в течение 3 минут (первая ступень экстракции тория).





2. Из колбы 1 отбирают пробу 5 мл и переносят в мерную колбу 2 объемом 50 мл и далее выполняют анализ на содержание суммы РЗМ согласно методике фотометрического определения Σ РЗМ.

3. Определяют содержание тория в рафинатах: в колбу 3 объемом 50 мл отбирают 5 мл рафината из мерной колбы 1 и туда же добавляют растворы согласно методике фотометрического определения тория.

Методика фотометрического определения тория

Цель проведения анализа – количественное фотометрическое определение тория с использованием метода градуировочного графика.

1. Комплексные соединения тория с арсеназо III

Арсеназо III образует с ионами тория Th^{4+} внутрикомплексное соединение, обладающее высокой степенью устойчивости. Это позволяет определять торий в сильноокислых растворах без предварительного отделения сульфат-, фосфат-, оксалат- и других анионов. Оптимальными для определения тория являются следующие условия: концентрация азотной или соляной кислот 3,5–6 М, молярное соотношение арсеназо III к торию 7,5:1. В азотнокислые растворы для предотвращения окисления реагента вводят по 1 г карбамида (мочевины) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ на 1 моль кислоты. В указанных условиях образуется комплекс с молярным соотношением 1:3, максимумом поглощения **при 665 нм** и молярным коэффициентом поглощения $1,27 \cdot 10^5$.

2. Построение градуировочного графика

В 5 мерных колб емкостью 25 мл вводят 1, 2, 3, 4, 5 мл стандартного раствора нитрата тория, по 2 мл раствора арсеназо III и по 8 мл соляной кислоты. Растворы разбавляют дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают. Готовят раствор сравнения (не содержащий тория). Для этого в мерную колбу емкостью 25 мл вводят 2 мл раствора арсеназо III, 8 мл соляной кислоты и доводят раствор до метки дистиллированной водой. Раствор тщательно перемешивают. Дважды измеряют оптическую плотность каждого из стандартных растворов относительно раствора сравнения на спектрофотометре с использованием светофильтра с максимумом пропускания $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ нм}$ и толщиной поглощающего слоя $l = 0,02 \text{ м}$. Рассчитывают среднее значение оптической плотности каждого из стандартных растворов и **строят градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации тория**.



3. Выполнение определения

В анализируемый раствор вводят последовательно те же реагенты, которые вводились при построении градуировочного графика (строго соблюдать ту же последовательность!). Раствор доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора относительно раствора сравнения. По величине оптической плотности находят содержание тория по градуировочному графику. Результат сверяют и рассчитывают ошибку определения.

Примечание. Если в анализируемом растворе присутствует титан (не более 100 мкг) или цирконий (не более 1 мг), то в растворы перед разбавлением вводят по 1 мл раствора щавелевой кислоты.

4. Обработка результатов

1. При помощи калибровочного графика по среднему значению оптической плотности в каждой пробе находят содержание РЗМ и тория.

2. По формуле определяют равновесную концентрацию РЗМ (Th) в органической фазе (при условии равенства объемов фаз):

$$C_{\text{орг.ф}}^{\text{равн}} = C_{\text{вод.ф}}^{\text{исх}} - C_{\text{вод.ф}}^{\text{равн}},$$

где $C_{\text{орг.ф}}^{\text{равн}}$ – исходная концентрация РЗМ (Th) в водной фазе, г/л.

3. Рассчитывают коэффициент распределения суммы РЗМ и тория.

4. Рассчитывают коэффициент разделения РЗМ и тория.

5. Заполняют таблицу результатов (табл. 6.2).

6. По результатам анализа делают вывод о полноте отделения суммы РЗМ от тория.

Таблица 6.2

Результаты разделения РЗМ и тория

| Наименование операции | Условия процесса | Номер ступени | Концентрация $[\Sigma \text{РЗМ}]$, г/л | | Концентрация $[\text{Th}]$, г/л | | Коэффициент распределения | | $\beta_{\text{Th/РЗМ}}$ |
|-----------------------|------------------|---------------|--|---------|----------------------------------|---------|---------------------------|----|-------------------------|
| | | | орг. ф | водн. ф | орг. ф | водн. ф | ($\Sigma \text{РЗМ}$) | Th | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |



Оформление работы

Проделанную работу оформляют в виде отчета, который должен содержать: теоретические основы экстракционного разделения тория и суммы РЗМ, краткое описание работы, схему этапов выделения РЗМ, результаты проделанной работы, выводы.

Контрольные вопросы и задания

1. Охарактеризуйте сущность экстракционного отделения суммы РЗМ от тория и примесей.
2. Напишите уравнения экстракции и механизма экстракции.
3. Какие типы экстрагентов применяют для разделения РЗМ и тория? Опишите требования, предъявляемые к экстрагентам и к выбору экстрагентов.
4. Дайте определение понятиям «коэффициент распределения» и «коэффициент разделения». Как связан коэффициент распределения с константой равновесия?
5. Какие факторы влияют на коэффициент распределения?



7. Лабораторная работа «ЭКСТРАКЦИЯ УРАНИЛ-СУЛЬФАТА ТРИОКТИЛАМИНОМ»

В гидрометаллургических технологиях и в аналитической практике большинства редких, рассеянных и радиоактивных элементов (в том числе урана, плутония и других актиноидов) широко применяются процессы экстракции органическими основаниями, главным образом аминами и их солями. Для этой цели используют алифатические **первичные, вторичные, третичные амины и четвертичные аммониевые основания (ЧАО)**. Хорошая экстрагируемость алифатических и ароматических аминов с высокой молекулярной массой позволяет во многих случаях применять их без высаливателей. Другое их преимущество – высокая устойчивость к радиационному воздействию, что позволяет использовать этот класс экстрагентов для переработки облученных материалов и ядерного топлива.

Металлы экстрагируются аминами, как правило, **в форме анионных комплексов**, в которых металл служит центральным атомом комплексного аниона, а амин в аммонийной форме выполняет роль катиона. Поскольку все металлы, за исключением металлов I и II главных подгрупп, образуют анионные комплексы, то значение этого класса экстрагентов для выделения и разделения многих редких и рассеянных металлов очевидно.

В настоящее время наиболее изучена **экстракция металлов из серноокислых, соляноокислых и азотноокислых сред**. Подробно изучена экстракция аминами и их солями анионных комплексов тория, урана, плутония, платиновых металлов и минеральных кислот. Следует отметить, что исторически впервые высокомолекулярные амины применялись для экстракции минеральных и органических кислот. Было установлено, что сильные кислоты экстрагируются лучше, чем слабые, и могут быть выделены из смесей со слабыми кислотами. Определено, что третичные амины более эффективны, чем вторичные и первичные.

Экстракция аминами и четвертичными аммониевыми основаниями относится к процессам обмена на жидких анионитах. Поскольку из водной фазы в органическую элемент может переходить лишь в том случае, когда он находится в анионной форме (в виде простого или комплексного аниона), то распределение в таких системах проводят, как правило, в присутствии кислот, с анионами которых металлы образуют анионные комплексные соединения. По этим причинам аминная экстракция успешно конкурирует с анионным обменом.

Для повышения эффективности экстракции аминами и их солями применяют разбавители (бензол, хлороформ, CCl_4 и др.).

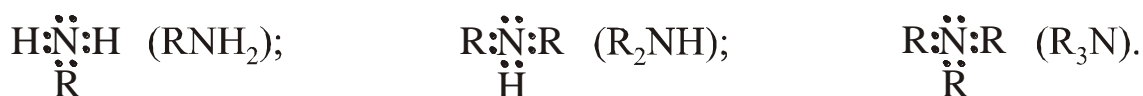
7.1. Строение аминов и причины их основности

Прежде чем изучать характеристики самих аминов и закономерности экстракционных процессов с их участием, необходимо рассмотреть их строение и причины основности аминов.

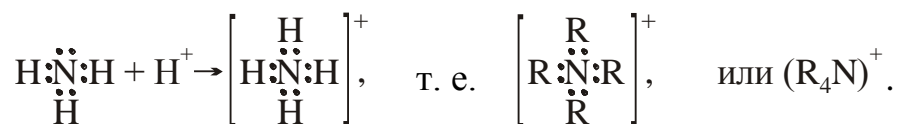
Причиной основности аминов и их экстракционной способности является наличие неподеленной пары электронов во внешней оболочке атома азота, имеющей электронное строение: $\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$. Атом азота может участвовать в образовании трех валентных связей (неспаренные электроны) и одной координационной (донорно-акцепторной) связи с участием неподеленной пары электронов. Простейшим его соединением является молекула аммиака, образуемая по схеме:



Замещение одного, двух или трех атомов водорода на один, два или три алкильных радикала приводит к образованию соответственно первичных, вторичных и третичных аминов:



По аналогии с аммоний-ионом происходит образование катиона четвертичного аммониевого основания (ЧАО):



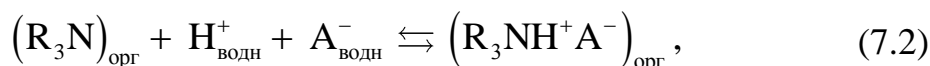
При этом атом азота становится положительно заряженным. Здесь неподеленная пара электронов атома азота (донора) занимает вакансию в незаполненной орбитали органического радикала.

Согласно теории кислот и оснований Льюиса основаниями являются вещества, способные отдавать неподеленную пару электронов, т. е. являющиеся донорами электронов. Чем легче отдается пара электронов, тем более сильным является основание. По более ранней теории Бренстеда–Лоури основания – это вещества, способные принимать протон: чем больше эта способность, тем сильнее основание. По основности все амины можно расположить в ряд: $\text{R}_4\text{N}^+ \gg \text{R}_3\text{N} > \text{R}_2\text{NH} > \text{RNH}_2$.

Поскольку экстрагирующей способностью по отношению к металлам обладают практически лишь соли аминов, то для рассмотрения ме-



ханизма экстракции необходимо знать взаимодействие аминов с кислотами, т. е. (амин = основание) + кислота = соль амина. При контакте аминов (являющихся основаниями) с водными растворами кислот происходит нейтрализация амина. Образующиеся при этом соли алкиламмония переходят в органическую фазу. Для третичного амина эта реакция описывается уравнением:



где R_3N – третичный амин.

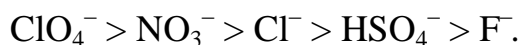
Константа комплексообразования солей алкиламмония с одноосновными кислотами составит:

$$K = \frac{[R_3NHA]_{\text{орг}}}{[R_3N]_{\text{орг}} \cdot [H^+]_{\text{водн}} \cdot [A^-]_{\text{водн}}}. \quad (7.3)$$

Константы комплексообразования солей с одинаковыми анионами зависят от используемого амина и вида разбавителя. Образовавшаяся алкил-аммониевая соль, находящаяся в органической фазе, при экстракции может обмениваться анионами с водной фазой:



Порядок обмена анионами аналогичен порядку обмена на анионообменных смолах. Ряд вытеснительной способности анионов выглядит следующим образом:



В случае двухосновных кислот H_2A образуются средние соли $(R_3NH)_2A$ и кислые соли $(R_3NH)HA$.

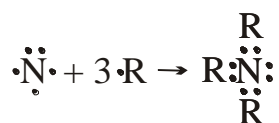
Как указывалось выше, взаимодействие аминов с кислотами, приводящее к образованию солей алкиламинов, связано с наличием у атома азота неподеленной пары электронов. При взаимодействии сильных кислот и сильных оснований происходит полный переход протона от кислоты к основанию и образуются соли полярного строения: Амин: $H^+ \dots A^-$.

Если амин является слабым основанием, т. е. имеет слабую способность присоединять протоны (отдавать электроны), или если кислота относительно слабая, т. е. с трудом отдает кислотный ион водорода, то взаимодействие между ними может приводить к образованию продуктов присоединения за счет водородной связи между кислотой и атомом азота амина. В этом случае протон кислоты не переходит к основанию и строение такого продукта присоединения схематически описывается формулой: Амин... HA .

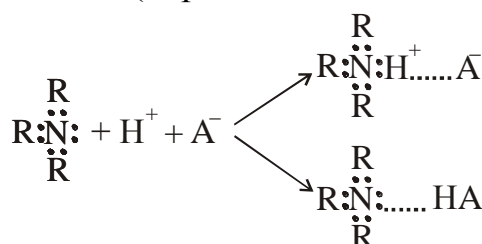


Таким образом, вышеописанные процессы можно изобразить схемами:

- образование амина:



- нейтрализация амина (образование соли амина):



где \cdots – водородная связь.

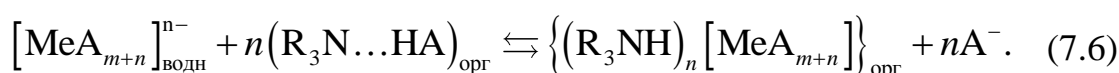
В схеме процесса нейтрализации первая реакция протекает между сильным основанием и кислотой, вторая – между слабым основанием и кислотой. В соответствии с этими рассуждениями извлечение неорганических солей первичными, вторичными и третичными аминами заключается во взаимодействии солей металлов с солями аминов с образованием переходящих в органическую фазу соединений по следующим механизмам.

1. Взаимодействие соли металла с солью амина по анионообменному механизму происходит по схеме:

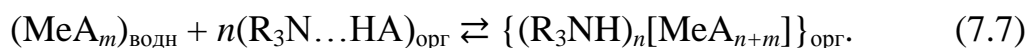
- образование анионного комплекса в водном растворе:



- образование экстрагирующегося соединения соли металла с солью амина по ионообменному механизму:



2. Взаимодействие соли металла и соли амина по механизму присоединения:



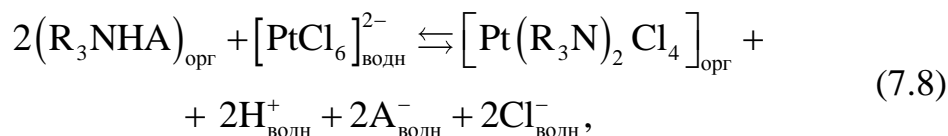
3. Взаимодействие по механизму одновременного протекания реакций присоединения и анионного обмена.

Механизм присоединения можно предполагать во всех случаях, когда в водном растворе не обнаруживаются анионные комплексные соединения извлекаемого элемента. Когда же в водном растворе преобладают анионные комплексы, например, уранила, экстракция происходит в основном по механизму анионного обмена. Типичным примером экстракции металлов по механизму анионного обмена является экстракция



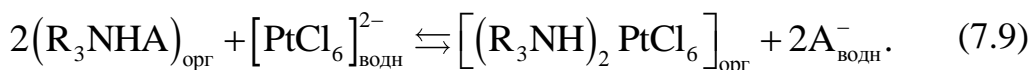
таких анионов, как ReO_4^- , TcO_4^- , CrO_4^{2-} . Их экстракция обычно протекает при низкой кислотности водного раствора, причем другие анионы ухудшают экстракцию только тогда, когда они могут конкурировать за амин.

Кроме изменения состава экстрагируемого комплекса, изменение условий в водной фазе может приводить и к более кардинальным эффектам. В некоторых случаях может измениться даже химизм процесса экстракции. При исследовании экстракции платиновых элементов было обнаружено, что при низких кислотностях водного раствора эти элементы переходят в органическую фазу в результате реакций их внедрения во внутреннюю координационную сферу:

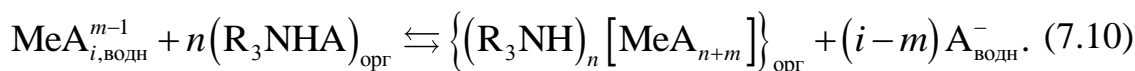


т. е. экстрагентом является сам амин, а не его соль.

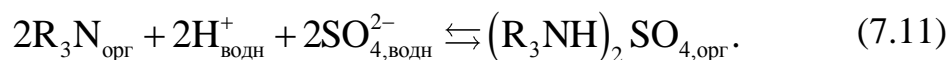
При других условиях экстракция осуществляется по обычной реакции анионного обмена:



Протекание экстракции по этим двум реакциям является нежелательным для проведения процесса разделения, так как образуются очень устойчивые комплексы, содержащие амин во внутренней координационной сфере. Эти комплексы обычно очень плохо реэкстрагируются из органической фазы, не могут принимать участия в процессах ионного обмена, а следовательно, и разделения металлов. Реакции образования таких комплексов по существу являются реакциями гидролиза солей аминов с последующим внедрением образующегося свободного амина во внутреннюю сферу платинового металла. Для урана и трансурановых элементов такие реакции внедрения не описаны и протекают по схеме



Особенно подробно изучены условия распределения между водой и аминами и их солями комплексных соединений урана, плутония, тория, платиновых металлов и минеральных кислот, так как они имеют важное значение или легко образуют различные типы комплексов анионного и нейтрального характера. Поскольку амины являются основаниями, то вначале происходит экстракция кислот по типу реакций нейтрализации, например, серной кислотой:

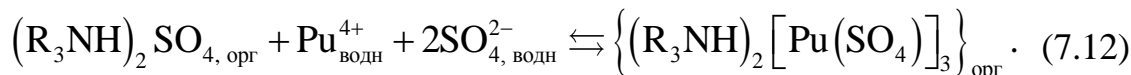


Экстракция ионов металлов осуществляется уже солями аминов.

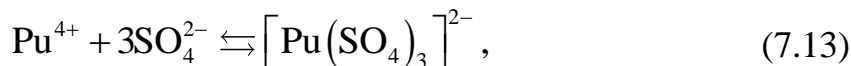


7.2. Экстракция Pu^{4+} три-н-октиламином (ТОА)

Рассмотрим подробнее условия равновесного распределения Pu^{4+} при экстракции его три-н-октиламином (ТОА) из сернокислых растворов. Образующаяся сернокислая соль амина экстрагирует Pu^{4+} из сернокислой среды по механизму присоединения, если амин – слабое основание:



Эту же реакцию можно представить как реакцию анионного обмена, если амин – сильное основание:

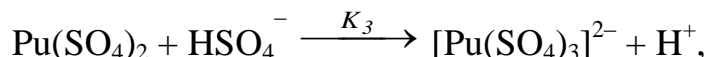
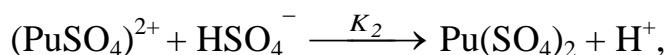
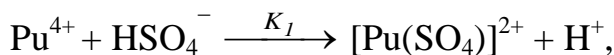


Константу равновесия реакции экстракции плутония по механизму присоединения можно выразить следующим образом:

$$K_{\text{Pu}} = \frac{[(\text{R}_3\text{NH})_2 \text{Pu}(\text{SO}_4)_3]}{[(\text{R}_3\text{NH})_2 \text{SO}_4] \cdot [\text{Pu}]^{4+} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^2}.$$

$$\text{Отсюда} \quad \alpha = K_{\text{Pu}} \cdot [(\text{R}_3\text{NH})_2 \text{SO}_4] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^2. \quad (7.15)$$

Если учесть равновесие в водных растворах:



то изотерма экстракции будет иметь вид

$$\alpha_{\text{Pu}} = K_{\text{Pu}} \frac{[(\text{R}_3\text{NH})_2 \text{SO}_4] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{1 + \sum_1^3 K_i \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}^+]}}, \quad (7.16)$$

при постоянной концентрации $[\text{SO}_4^{2-}]$ и $[\text{HSO}_4^-]$ в растворе

$$\lg \alpha_{\text{Pu}} = \lg K^1 + \lg [(\text{R}_3\text{NH})_2 \text{SO}_4], \quad (7.17)$$

где

$$K^1 = \frac{K_{\text{Pu}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{1 + \sum_1^3 K_i \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}^+]}}, \quad (7.18)$$

7.3. Применение экстракции аминами

Экстракционное выделение и разделение с применением аминов весьма перспективно для **переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ)**.

Интересным примером подбора соответствующих условий для экстракции является разработка процесса выделения и очистки Am, Cm и других трансплутониевых элементов, получаемых при облучении Pu или U большим интегральным потоком нейтронов в ядерных реакторах. Он основан на экстракции трансплутониевых элементов с помощью аминов из 11 N растворов LiCl с добавкой небольшого количества HCl.

В качестве экстрагента используют смесь тридецил- и триоктиламинов (0,6 М) в диэтилбензоле. При экстракции достигается очистка от продуктов деления, включая РЗЭ. Реэкстракцию проводят с помощью 5 N HCl. Коэффициент очистки на одной ступени экстракции равен 100. За 6 ступеней экстракции в органическую фазу переходит 99,9 % Am, коэффициент очистки от РЗЭ составляет 10^4 . Порядок экстрагируемости трансплутониевых элементов изменяется в ряду:

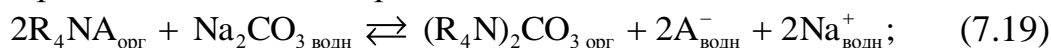


Экстракция аминами нашла применение в ряде технологических процессов **первичных гидрометаллургических производств**. Высокая избирательность некоторых аминов по отношению к уранил-сульфату позволила разработать метод получения высококачественного концентрата из разбавленных, сильно загрязненных сульфатных растворов, образующихся в процессе кислотного выщелачивания урана из рудных концентратов или при подземном выщелачивании из руд серной кислотой. Аналогичные схемы разработаны для извлечения тория и редкоземельных элементов.

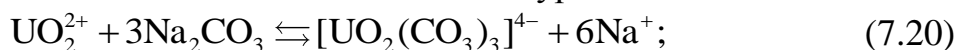
Для экстракции урана из карбонатных растворов, особенно при переработке рудных концентратов карбонатным выщелачиванием, применяются главным образом четвертичные аммониевые основания.

Основные стадии процесса:

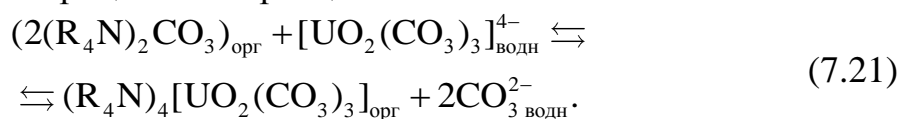
- образование соли четвертичного аммониевого основания:



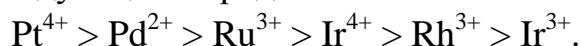
- образование комплексного соединения уранила:



- проведение процесса экстракции анионного комплекса:



Экстракция четвертичными аммониевыми основаниями подробно изучена на примере распределения платиновых металлов из водных солянокислых растворов. Эти основания по экстрагирующей способности выше, чем первичные, вторичные и третичные амины вследствие того, что последние являются более слабыми основаниями. Поэтому четвертичные аммониевые основания могут применяться для экстракции из нейтральных и щелочных растворов. По своей экстрагируемости платиновые металлы при экстракции из разбавленных водных растворов HCl располагаются в следующем порядке:



Все описанные методы разделения основаны на экстракции неорганических анионных комплексов и поэтому сводятся к выбору оптимальных условий для образования таких комплексов. Известно, что **органические лиганды** образуют прочные комплексы с очень многими металлами. В частности, трехвалентные актиноидные и лантаноидные элементы образуют обычно слабые комплексы с неорганическими лигандами, а с такими лигандами, как анионы лимонной, винной, щавелевой, этилендиаминтетрауксусной и других органических кислот, дают значительно более прочные комплексные соединения. Поэтому использование для экстракции такого рода комплексных анионов представляется весьма перспективным.

Следует отметить, что экстракция из растворов органических кислот пригодна не только для выделения лантаноидных и актиноидных элементов, но и для большинства других металлов, образующих комплексы с органическими кислотами.

7.4. Извлечение урана из сернокислых растворов алкиламинами

Цель настоящей **работы** – проведение процесса экстракционного выделения уранил-сульфата с использованием в качестве экстрагента триоктиламина (ТОА).

Аликиламины проявляют высокую избирательность к урану, причем избирательность увеличивается при переходе от первичных к третичным аминам. Поэтому для извлечения урана наиболее часто используют третичные амины, реже вторичные и совсем не применяются первичные амины. В промышленности используются:

- три-н-октиламин (C_8H_{17})₃N (ТОА);
- три-изо-октиламин;
- дилауриламмин ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}$)₂NN (ДЛА) и другие.

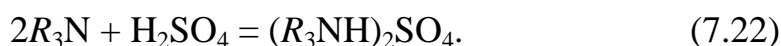


В качестве разбавителей в процессе экстракции алкиламинами применяют высококипящую фракцию ароматических углеводородов (например, Амско-95, бензол или толуол), концентрация которых в образующейся смеси должна составлять не менее 0,1 М.

Коэффициент распределения урана α_U при экстракции 0,1 М раствором третичных и вторичных аминов изменяется в пределах 100...140. В то же время такие примеси, как двухвалентные ионы цинка, марганца, никеля, кобальта, меди, экстрагируются с трудом (коэффициенты распределения их для третичных аминов колеблются в пределах 0,0001...0,001). При использовании вторичных аминов коэффициент распределения этих примесей на порядок выше. Торий хорошо экстрагируется первичными аминами, хуже – вторичными и плохо – третичными.

Таким образом, в процессе экстракции урана триоктиламином большинство примесей отделяются от урана. В ощутимых количествах в органическую фазу могут переходить лишь фосфат-ион, ион трехвалентного железа и четырехвалентный ванадий. Ванадат-ион экстрагируется количественно. Хорошо экстрагируется шестивалентный молибден. Амины довольно хорошо экстрагируют и четырехвалентный уран.

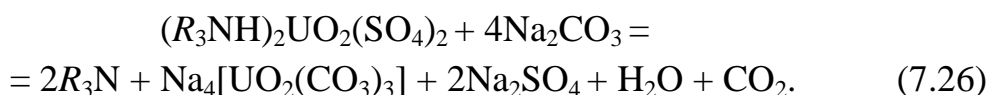
Механизм экстракции урана аминами имеет некоторую аналогию с процессом ионообменного извлечения урана анионитами. Сначала амин реагирует с серной кислотой с образованием сульфата амина:



Затем происходит поглощение молекулы уранилсульфата или обмен сульфат-иона на двухзарядный сульфатный анионный комплекс:



Оптимальное значение pH при экстракции составляет 1–2, при более высокой кислотности α_U уменьшается вследствие конкуренции бисульфат-иона. Лучшими реэкстрагентами урана являются азотнокислые растворы нитрата аммония (1 М NH_4NO_3 + 0,1 М HNO_3) и карбонатные растворы:



Молибден и ванадий почти не реэкстрагируются азотнокислыми растворами, но хорошо удаляются растворами соды или щелочи. Поэтому при проведении содовой или щелочной реэкстракции появляется возможность отделить уран от ванадия и молибдена.

При экстракции аминами экстракционное равновесие устанавливается очень быстро (~30 с).



Технологическая схема экстракционного извлечения урана алкиламинами приведена на рис. 7.1.

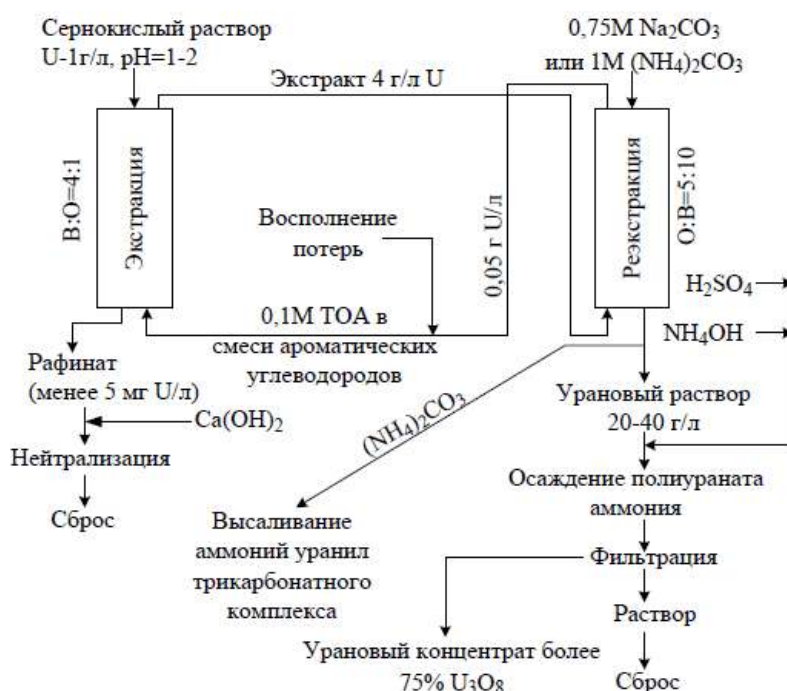


Рис. 7.1. Технологическая схема экстракции урана алкиламинами

Урановый раствор (20...40 г/л U) после реэкстракции, разрушения карбонатного комплекса серной кислотой (при pH = 3–5) и отдувки углекислоты направляют на аммиачное осаждение, в результате которого образуется урановый концентрат, в котором содержание U_3O_8 (на сухую массу) превышает 75 %.

При реэкстракции раствором карбоната аммония этот карбонатный раствор поступает на высаливание аммоний уранилтрикарбоната $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$ (АУТК). Для того, чтобы растворимость образующегося АУТК была минимальной, концентрацию карбоната аммония увеличивают до 200...300 г/л. Полученные кристаллы АУТК отфильтровывают, а маточный раствор после фильтрации возвращают на реэкстракцию.

7.5. Методика проведения исследований

Посуда и оборудование

1. Фарфоровая чашка – 1 шт.
2. Воронка делительная на 100 мл – 1 шт.
3. Стакан термостойкий на 50 мл – 5 шт.
4. Цилиндр мерный на 10 мл – 3 шт.
4. Цилиндр мерный на 50 мл – 3 шт.



5. Колба мерная на 250 мл – 2 шт. (для приготовления растворов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и Na_2CO_3).

5. Плитка электрическая.

7. Щипцы.

Реактивы

1. 20%-й раствор $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ – 30 мл.

3. H_2SO_4 концентрированная – 100 мл.

4. Экстрагент – триоктиламин (ТОА) – 30 мл.

5. Разбавитель – смесь ароматических углеводородов (Амско-95) или толуол (бензол).

6. Карбонат натрия Na_2CO_3 – 250 мл.

Последовательность выполнения исследований

Перевод $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в UO_2SO_4

1. С помощью мерного цилиндра отмеривают 10 мл 20%-го раствора $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и переливают в фарфоровую чашку. В чашку наливают 20 мл концентрированной H_2SO_4 и упаривают на плитке не досуха. При этом происходит разложение $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с выделением газообразных оксидов азота и образуется UO_2SO_4 .

Полученный раствор охлаждают, переливают в мерный цилиндр, и объем раствора доводят до 10 мл.

2. Приготавливают 30 мл органической фазы (ОФ): 30%-го раствора ТОА в разбавителе – смеси ароматических углеводородов (Амско-95) или толуола (бензола). Для этого берут 9 мл ТОА и 21 мл разбавителя.

3. Берут 10 мл раствора ТОА в разбавителе и 10 мл 20%-го раствора UO_2SO_4 и контактируют (энергично встряхивают) в делительной воронке. Отстаивают и разделяют водную и органическую фазы.

Водную фазу переливают в стакан. Полученный водный раствор используют для повторного проведения процесса экстракции.

Органическую фазу собирают в отдельный стакан.

4. Процесс экстракции проводят еще 2 раза. Для этого используют водную фазу, полученную в п. 3. Органическую фазу для каждой экстракции берут свежую.

Органическую фазу (ОФ) после всех экстракций собирают в общий стакан.

5. Проводят реэкстракцию урана из полученной органической фазы (~30 мл) водой в соотношении 1:1. Для этого ОФ и воду контактируют (энергично встряхивают) в делительной воронке в течение двух минут. Затем водную и органическую фазы отстаивают и разделяют. При этом уран в виде UO_2SO_4 переходит в водный раствор.



Реэкстракцию проводят еще 2 раза, каждый раз используя новую порцию воды объемом 30 мл. Весь реэкстракт (объемом 90 мл) собирают в отдельный стакан.

6. Водную фазу после трех экстракций (рафинат) (см. п. 4) и реэкстракт (см. п. 5) анализируют по отдельности на содержание UO_2SO_4 **ферро-фосфатно-ванадатным методом.**

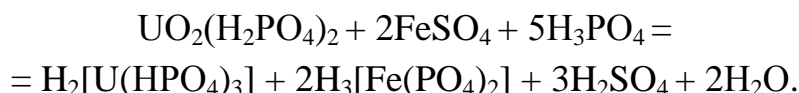
Этот метод основан на титровании U^{6+} ванадатом аммония NH_4VO_3 в присутствии индикатора – дифениламиносульфоната натрия.

Пробу анализируемого раствора $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ сначала обрабатывают при кипячении избытком ортофосфорной кислоты для удаления азотной кислоты и перевода всего U^{6+} в кислый фосфат по реакции

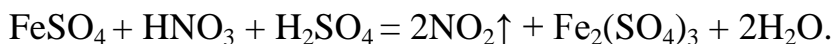


Присутствие в растворе азотной кислоты в дальнейшем, на операции восстановления урана, приведет к уничтожению (окислению) восстановителя.

После этого U^{6+} восстанавливают до U^{4+} железом (2+) в избытке горячего фосфорнокислого раствора по реакции



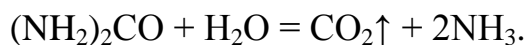
Избыток Fe^{2+} и восстановленные примеси (Mo, As и др.) окисляют на холоде азотной кислотой до высших степеней окисления по реакции



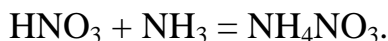
U^{4+} в это время находится в растворе в виде прочного фосфатного комплекса и при температуре 15...20 °C не окисляется.

Затем избыточную азотную кислоту связывают мочевиной. Этот процесс протекает в две стадии.

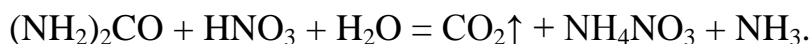
Сначала мочевина подвергается гидролизу в кислой и щелочной средах по реакции



Затем выделившийся аммиак взаимодействует с азотной кислотой по реакции



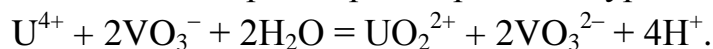
Таким образом, процесс описывается суммарной реакцией:



Неполное удаление азотной кислоты из раствора приводит к тому, что концентрация урана в анализируемом растворе будет заниженной. Признаком полного удаления HNO_3 является отсутствие пузырьков выделяющегося газа.



После нейтрализации HNO_3 раствор U^{4+} титруют раствором ванадата аммония NH_4VO_3 . Суммарная реакция окисления урана (4+) ионами ванадия (5+) в сильноокислых растворах выражается уравнением



Последовательность операций при проведении анализа

1. Несколько миллилитров анализируемого раствора, содержащего от 25 до 100 мг U^{6+} (обычно 1 мл), помещают в коническую колбу на 250 мл и добавляют 15 мл концентрированной ортофосфорной кислоты.

2. Раствор нагревают до кипения и кипятят 4...6 минут (не более!!!), так как длительное кипячение приведет к пригоранию ортофосфорной кислоты на дне колбы.

3. Раствор охлаждают до 80...90 °С, разбавляют водой до 25 мл и тщательно перемешивают. Затем добавляют 5 мл 10%-го раствора соли Мора в 0,5 N серной кислоте и снова тщательно перемешивают.

4. Полученный раствор нагревают до кипения на плитке и затем охлаждают до 15...20 °С.

5. В вытяжном шкафу к раствору из мерного цилиндра приливают 5 мл 5%-го раствора нитрита натрия – NaNO_2 . Раствор тщательно перемешивают до полного исчезновения коричневой окраски и продолжают взбалтывать еще 5...10 с.

Цвет раствора становится таким, каким он был до приливания азотной кислоты.

6. После этого к раствору сразу же добавляют при тщательном перемешивании, 15...20 мл 10%-го раствора мочевины, 2-3 капли 0,5%-го раствора дифениламиносульфоната натрия и титруют 0,042 N раствором ванадата аммония до появления устойчивой фиолетовой окраски.

7. При расчете количества U^{6+} в пробе принимают, что 1 мл раствора ванадата аммония соответствует 4,99 мг урана.

Концентрацию урана в исследуемом урансодержащем растворе рассчитывают по формуле

$$C = \frac{4,99V_2 \cdot 1000}{V_1 \cdot 1000} = \frac{4,99V_2}{V_1}, \text{ г/л,}$$

где V_1 – объем исходного урансодержащего раствора, мл; V_2 – объем 0,042 N раствора ванадата аммония, пошедшего на титрование, мл.

8. Вычисляют равновесные концентрации урана в органических фазах, используя при расчетах исходную концентрацию урана, равновесную концентрацию в водных фазах, а также равновесные объемы водной и органической фаз при экстракции с высаливателем и без него.

По закону эквивалентов для UO_2SO_4 :



$$V_{(в)} \cdot N_{(в)} = V_{(о)} \cdot N_{(о)}, \quad (7.27)$$

где $V_{(в)}$ и $V_{(о)}$ – объемы водной и органической фаз уранилсульфата, мл; $N_{(в)}$ и $N_{(о)}$ – концентрации уранилсульфата в водной и органической фазах, мг-экв/мл.

Из уравнения (7.27) выразим $N_{(о)}$:

$$N_{(о)} = \frac{V_{(в)} \cdot N_{(в)}}{V_{(о)}}. \quad (7.28)$$

Величины $V_{(в)}$, $V_{(о)}$ и $N_{(в)}$ из условий эксперимента известны.

В результате получают значение концентрации UO_2SO_4 .

9. Вычисляют коэффициент распределения α' делением равновесной концентрации урана в органической фазе $N_{(о)}'$ на равновесную концентрацию урана в водной фазе при экстракции TOA:

$$\alpha' = \frac{N_{(о)}'}{N_{(в)}}. \quad (7.29)$$

Контрольные вопросы и задания

1. Охарактеризуйте основные понятия процесса экстракции аминами.
2. Опишите строение аминов и причины их основности.
3. В чем состоят особенности экстракции U^{4+} три-н-октиламином (TOA)?
4. В каких процессах применяют экстракцию аминами?
5. Опишите процесс извлечения урана из сернокислых растворов алкиламинами.
6. Изобразите схему экстракционного извлечения урана алкиламинами.
7. Напишите реакцию получения UO_2SO_4 из $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.
8. Опишите основные этапы проведения работы.
9. В чем состоят основы ферро-фосфатно-ванадатного метода определения концентрации U?
10. Напишите основные реакции, протекающие при проведении ферро-фосфатно-ванадатного метода определения концентрации U.
11. Опишите последовательность операций при проведении анализа.
12. С помощью какой методики рассчитывают коэффициент распределения при экстракционном извлечении урана TOA?



8. Лабораторная работа «ЭКСТРАКЦИЯ СМЕСЬЮ ДВУХ ЭКСТРАГЕНТОВ»

8.1. Синергетный эффект при использовании двух экстрагентов

Синергетный эффект – это резкое увеличение коэффициента распределения одного из экстрагирующихся ионов, при этом для других ионов он не увеличивается или даже уменьшается.

При использовании смеси двух экстрагентов в ряде случаев наблюдаются отклонения от аддитивности экстракции. Эти отклонения могут быть положительными (синергетный эффект) и отрицательными (антисинергетный эффект). Явление синергизма, открытое в 1957 г., нашло применение в экстракционной технологии. Синергизм наблюдается во многих экстракционных системах и обусловлен химическими взаимодействиями в органической фазе.

Эффект смешивания экстрагентов (ЭС) равен:

$$\text{ЭС} = \alpha_{\text{эксп}} / \alpha_{\text{расч}}, \quad (8.1)$$

где $\alpha_{\text{эксп}}$, $\alpha_{\text{расч}}$ – найденный экспериментально и вычисленный (из предположения аддитивности) коэффициенты распределения.

Если $\text{ЭС} = 1$, синергетный (или антисинергетный) эффект отсутствует; при $\text{ЭС} > 1$ имеет место синергетный эффект, при $\text{ЭС} < 1$ – антисинергетный эффект.

Для системы из смеси экстрагентов Э_1 и Э_2 расчет $\alpha_{\text{расч}} = \alpha_{\text{Э}_1 + \text{Э}_2}$ проводят по уравнению:

$$\alpha_{\text{Э}_1 + \text{Э}_2} = \alpha_{\text{Э}_1} (1 - x_2)^{q_1} + \alpha_{\text{Э}_2} x_2^{q_2}, \quad (8.2)$$

где x_2 – мольная доля второго экстрагента; q_1 и q_2 – сольватные числа для экстрагентов Э_1 и Э_2 .

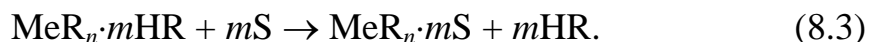
Синергетные эффекты наблюдаются при следующих сочетаниях экстрагентов:

- 1) солеобразующий (органические кислоты, амины) и нейтральный (ТБФ, кетоны) экстрагенты;
- 2) смесь двух нейтральных экстрагентов;
- 3) смесь катионообменного и анионообменного экстрагентов;
- 4) смесь хелатного и нейтрального экстрагентов.

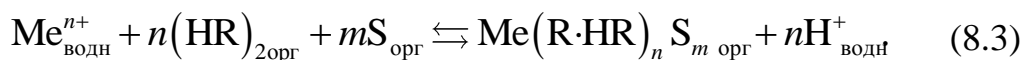
Химическая природа явления синергизма еще не вполне ясна и, в частности, неясна роль воды и вида разбавителя. Например, не всегда понятно, координируется нейтральный реагент непосредственно с атомом металла или же присоединяется за счет образования водородной связи с кислым реагентом.



Рассмотрим в качестве примера лишь некоторые случаи синергизма. В системах катионообменный экстрагент (кислота HR) – нейтральный экстрагент (S) синергизм может быть обусловлен замещением сольватно связанных молекул HR молекулами S:



Выделение молекул свободного кислого экстрагента HR, который обычно экстрагирует лучше, чем нейтральный, вызывает дополнительную экстракцию металла, что приводит к возрастанию коэффициента распределения α . Кроме того, синергизм в системе органическая кислота – нейтральный экстрагент объясняется возможностью дополнительного присоединения нейтрального экстрагента по реакции



В этом случае из-за повышения координационного числа и образования более крупной молекулы возрастает коэффициент распределения.

В других случаях синергизм в рассматриваемой системе объясняется вытеснением сольватно связанной воды молекулами нейтрального экстрагента:



что приводит к образованию лучше экстрагируемого комплекса.

Менее выражен синергизм при экстракции смесями анионообменного (соли четвертичных аммониевых оснований, аминов) и нейтрального (ТБФ или др.) **экстрагентов**. Синергизм в такой системе вызван частичным замещением сольватной воды в соли амина молекулами нейтрального экстрагента в соответствии с уравнением (8.5).

Установлено, что **синергетный эффект при экстракции U^{6+}** из солянокислых растворов смесью три-н-октиламина (ТОА) и ТБФ объясняется включением молекулы ТБФ в анионный комплекс молибдена. Экстракция протекает по уравнению



Синергизм экстракции смесью анионообменного и катионообменного экстрагентов можно объяснить замещением в комплексе неорганического аниона органическим, что приводит к образованию лучше экстрагируемого соединения:



где HR – органическая кислота; HY – минеральная кислота; $[\text{AmH}^+]$ – органический катион (алкиламмоний).

В табл. 8.1 приведены примеры нескольких синергетных комбинаций нейтрального и некоторых кислых экстрагентов.



Таблица 8.1

Синергетный эффект экстракции урана U^{6+} *

| Нейтральный реагент | Концентрация кислого экстрагента, М | α | |
|---|--|--|---|
| | | При экстракции нейтральным реагентом | Синергетная комбинация с 0,1 М Д2ЭГФК |
| Три-н-бутилфосфат $\begin{array}{c} \text{RO} \backslash \text{P} = \text{O} \\ \text{RO} / \quad \text{OR} \end{array}$ | 0,1 | 0,0002 | 470 |
| Ди-н-бутил-н-бутилфосфонат $\begin{array}{c} \text{R} \backslash \text{P} = \text{O} \\ \text{RO} / \quad \text{OR} \end{array}$ | 0,1 | 0,0002 | 1700 |
| н-Бутил-ди-н-бутилфосфинат $\begin{array}{c} \text{R} \backslash \text{P} = \text{O} \\ \text{R} / \quad \text{OR} \end{array}$ | 0,1 | 0,0002 | 3500 |
| Три-н-бутилфосфиноксид $\begin{array}{c} \text{R} \backslash \text{P} = \text{O} \\ \text{R} / \quad \text{R} \end{array}$ | 0,15 | 0,0025 | 7000 |

* Водная фаза: 0,004 М U^{6+} ; 0,5 М SO_4^{2-} , pH = 1. Органическая фаза: растворы в кетосине; отношение объемов фаз 1:1; температура 25 °С.

Из таблицы видно, что порядок синергетного увеличения экстракции урана совпадает с порядком роста экстракционной способности в ряду нейтральных экстрагентов. С ростом их концентрации коэффициенты распределения U^{6+} растут до максимального значения, а затем уменьшаются. Это уменьшение α и обусловлено взаимодействием между кислым и нейтральным экстрагентами за счет образования водородных связей. Величина коэффициентов распределения зависит от концентрации нейтрального экстрагента и не зависит от pH водного раствора.

Комбинация ТБФ или других нейтральных фосфорорганических соединений с кислым экстрагентом Д2ЭГФК, резко увеличивая коэффициент распределения U^{6+} , не оказывает большого влияния на экстрагируемость Al, V, Mo и, напротив, уменьшает экстракцию Fe, Ti, Th (антисинергетный эффект).

Таким образом, применение синергетных комбинаций значительно увеличивает селективность экстракции урана и может существенно изменять коэффициенты разделения различных пар элементов. Наиболее сильный эффект наблюдается для U^{6+} при экстракции смесями ТБФ с диалкилфосфорными кислотами.

Очень сильный синергетный эффект наблюдается для комбинаций фосфорорганических экстрагентов с рассмотренным выше кислым экс-



трагентом теноилтрифторацетоном (НТТА). Величина константы экстракции U^{6+} парой ТТА-ТБФ в 10^4 раз больше, чем для пары Д2ЭГФК-ТБФ в одном и том же разбавителе.

Этот эффект обусловлен координационной ненасыщенностью урана в его комплексе с НТТА, две молекулы которого бидентатно связаны с атомом урана, что позволяет дополнить координационную сферу молекулами ТБФ. Кроме того, НТТА и нейтральный экстрагент меньше взаимодействуют друг с другом, чем нейтральный экстрагент с фосфорорганическими кислотами. В системах с НТТА синергетный эффект наблюдается и при экстракции щелочноземельных элементов, трехвалентных лантаноидов и трех- и четырехвалентных актиноидов.

Цель работы – проведение экстракции U^{6+} из UO_2SO_4 смесью двух экстрагентов ТБФ в бензине калоша и ТОА в бензоле (толуоле) и изучение синергетного эффекта, возникающего в процессе экстракции.

8.2. Методика проведения исследований

Посуда и оборудование

1. Воронка делительная на 100 мл – 1 шт.
 2. Стакан на 800 мл – 1 шт. (для хранения воронки делительной).
 3. Стакан термостойкий на 100 мл – 4 шт. (для ТБФ, бензина калоша (БГ), ТОА и бензола или толуола).
 4. Стакан термостойкий на 200 мл – 1 шт. (для смеси экстрагентов).
 5. Цилиндр мерный на 10 мл – 2 шт. (для ТБФ и ТОА).
 6. Цилиндр мерный на 50 мл – 2 шт. (для БГ и бензола или толуола).
 7. Цилиндр мерный на 50 мл – 1 шт. (для органической фазы).
 8. Цилиндр мерный на 50 мл – 1 шт. (для 20%-го раствора UO_2SO_4).
 9. Стакан мерный на 100 мл – 1 шт. (для слива водной фазы после экстракции).
 10. Стакан мерный на 100 мл – 1 шт. (для слива органической фазы после экстракции).
 11. Стакан мерный с делениями на 100 мл – 1 шт. (для 10%-го раствора Na_2CO_3).
 12. Стакан мерный на 250 мл – 1 шт. (для сбора водной фазы после реэкстракции).
 13. Стакан мерный на 250 мл – 1 шт. (для сбора органической фазы после реэкстракции).
- Для проведения анализа ферро-фосфатно-ванадатным методом:*
14. Колба коническая на 250 мл – 2 шт. (для приготовления исходных проб).



15. Цилиндр на 25 мл – 1 шт. (для отмеривания ортофосфорной кислоты).
16. Плитка электрическая.
17. Щипцы.
18. Цилиндр на 25 мл – 1 шт. (для отмеривания воды).
19. Цилиндр на 10 мл – 1 шт. (для отмеривания раствора соли Мора).
20. Цилиндр на 10 мл – 1 шт. (для отмеривания 5%-го раствора нитрита натрия – NaNO_2).
21. Цилиндр на 50 мл – 1 шт. (для отмеривания 10%-го раствора мочевины).
22. стакан мерный с делениями на 100 мл – 1 шт. (для отмеривания раствора ванадата аммония).

Реактивы

1. 20%-й раствор $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ – 20 мл.
 3. H_2SO_4 концентрированная – 100 мл.
 4. Экстрагент – триоктиламин (ТОА) – 30 мл.
 5. Разбавитель – смесь ароматических углеводородов (Амско-95) или толуол (бензол).
 6. Карбонат натрия Na_2CO_3 – 200 мл.
- Для проведения анализа ферро-фосфатно ванадатным методом:*
7. Кислота ортофосфорная концентрированная – 30 мл.
 8. 10%-й раствор соли Мора в 0,5 н. серной кислоте – 10 мл.
 9. 5%-й раствор нитрита натрия (NaNO_2) – 10 мл.
 10. 10%-й раствор мочевины – 100 мл.
 11. 0,5%-й раствор индикатора – дифениламиносульфоната натрия.
 12. 0,042 н. раствор ванадата аммония – 200 мл.

Последовательность выполнения исследований

1. Приготавливают 30 мл органической фазы (ОФ), состоящей из двух компонентов:

- 30%-го раствора ТБФ в разбавителе – бензине калоша (БГ), для этого берут 9 мл ТБФ и 21 мл разбавителя;
- 30%-го раствора ТОА в разбавителе – смеси ароматических углеводородов (Амско-95) или толуола (бензола), для этого берут 9 мл ТОА и 21 мл разбавителя.

Полученные компоненты переливают в стакан и перемешивают.

2. Берут 20 мл ОФ, полученной в п. 1, и 20 мл 20%-го раствора $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и энергично встряхивают в делительной воронке в течение 2...3 мин. Отстаивают, поставив делительную воронку в стакан на 800 мл, и разделяют водную и органическую фазы.



Водную фазу переливают в стакан. Полученный водный раствор используют для повторного проведения процесса экстракции.

Органическую фазу собирают в отдельный стакан.

3. Процесс экстракции проводят еще 2 раза. Для этого используют водную фазу, полученную в п. 2. Органическую фазу для каждой экстракции берут свежую.

Органическую фазу после всех экстракций собирают в общий стакан.

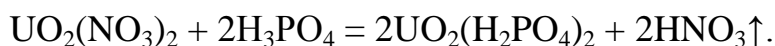
4. Проводят реэкстракцию урана из полученной органической фазы (~60 мл) 10%-м раствором Na_2CO_3 . Для этого ОФ и воду контактируют (энергично встряхивают) в делительной воронке в течение 2 минут. Затем водную и органическую фазы отстаивают и разделяют. При этом уран в виде UO_2SO_4 переходит в водный раствор.

Реэкстракцию проводят 2 раза, каждый раз используя новую порцию 10%-го раствора Na_2CO_3 (~60 мл). Весь реэкстракт (~180 мл) собирают в отдельный стакан.

5. Водную фазу после 3 экстракций (рафинат) (см. п. 3) и реэкстракт (см. п. 4) анализируют по отдельности на содержание UO_2SO_4 **ферро-фосфатно-ванадатным методом.**

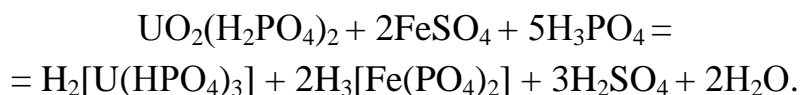
Этот метод основан на титровании U^{6+} ванадатом аммония NH_4VO_3 в присутствии индикатора – дифениламиносульфоната натрия.

Пробу анализируемого раствора $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ сначала обрабатывают избытком ортофосфорной кислоты при кипячении для удаления азотной кислоты и перевода всего U^{6+} в кислый фосфат по реакции

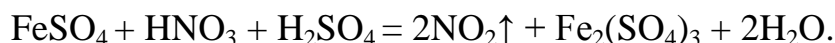


Присутствие в растворе азотной кислоты приведет в дальнейшем, на стадии восстановления урана, к уничтожению (окислению) восстановителя.

После этого U^{6+} восстанавливают до U^{4+} железом (2+) в избытке горячего фосфорнокислого раствора по реакции



Избыток Fe^{2+} и восстановленные примеси (Mo, As и др.) окисляют на холоде азотной кислотой до высших степеней окисления по реакции

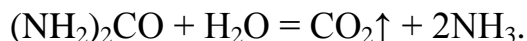


U^{4+} в это время находится в растворе в виде прочного фосфатного комплекса и при температуре 15...20 °С не окисляется.

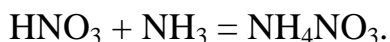
Далее избыточную азотную кислоту связывают мочевиной. Этот процесс протекает в две стадии.



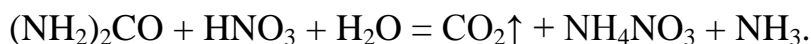
Вначале мочевина подвергается гидролизу в кислой и щелочной средах по реакции



Затем выделившийся аммиак взаимодействует с азотной кислотой по реакции

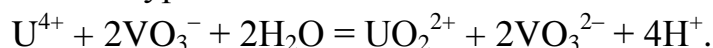


Таким образом, процесс описывается суммарной реакцией:



При неполном удалении азотной кислоты из раствора определение концентрации урана в анализируемом растворе будет заниженным. Признаком полного удаления HNO_3 является отсутствие пузырьков выделяющегося газа.

Далее раствор U^{4+} титруют раствором ванадата аммония. Суммарная реакция окисления урана (4+) ионами ванадия (5+) в сильноокислых растворах выражается уравнением



Последовательность операций при проведении анализа

1. На содержание урана анализируют 2 раствора:

- водную фазу после 3 экстракций (рафинат);
- реэкстракт после 3 реэкстракций.

Для этого по 1 мл каждого из анализируемых растворов, содержащих от 25 до 100 мг U^{6+} , помещают в конические колбы на 250 мл, в каждую из которых добавляют по **15 мл концентрированной ортофосфорной кислоты**.

2. Раствор нагревают до кипения и кипятят 4...6 мин (не более!!!), так как длительное кипячение приведет к пригоранию ортофосфорной кислоты на дне колбы.

3. Далее раствор охлаждают до 80...90 °С, разбавляют водой до 25 мл и тщательно перемешивают.

Затем добавляют 5 мл **10%-го раствора соли Мора в 0,5 N серной кислоте** и снова тщательно перемешивают.

4. Полученный раствор нагревают до кипения на плитке и затем охлаждают до 15...20 °С.

5. В вытяжном шкафу к раствору приливают из мерного цилиндра 5 мл **5 %-го раствора нитрита натрия – NaNO_2** . Раствор тщательно перемешивают до полного исчезновения коричневой окраски и взбалтывают еще 5...10 с.



Цвет раствора становится таким, каким он был до приливания азотной кислоты.

6. После этого к раствору сразу же добавляют, при тщательном перемешивании, 15...20 мл **10%-го раствора мочевины**, 2-3 капли **0,5%-го раствора дифениламиносульфоната натрия** и титруют **0,042 N раствором ванадата аммония** до появления устойчивой фиолетовой окраски.

7. При расчете количества U^{6+} в пробе принимают, что 1 мл раствора ванадата аммония соответствует 4,99 мг урана.

Концентрацию урана в исследуемом урансодержащем растворе рассчитывают по формуле

$$C = \frac{4,99V_2 \cdot 1000}{V_1 \cdot 1000} = \frac{4,99V_2}{V_1}, \text{ г/л,}$$

где V_1 – объем исходного урансодержащего раствора, мл; V_2 – объем 0,042 N раствора ванадата аммония, пошедшего на титрование, мл.

8. Вычисляют равновесные концентрации урана в органических фазах, используя при расчетах исходную концентрацию урана, равновесную концентрацию в водных фазах, а также равновесные объемы водной и органической фаз при экстракции с высаливателем и без него.

По закону эквивалентов для UO_2SO_4

$$V_{(в)} \cdot N_{(в)} = V_{(о)} \cdot N_{(о)}, \quad (8.7)$$

где $V_{(в)}$ и $V_{(о)}$ – объемы водной и органической фаз уранилсульфата, мл; $N_{(в)}$ и $N_{(о)}$ – концентрации уранилсульфата в водной и органической фазах, мг-экв/мл.

Из уравнения (8.7) выразим $N_{(о)}$:

$$N_{(о)} = \frac{V_{(в)} \cdot N_{(в)}}{V_{(о)}}. \quad (8.8)$$

Величины $V_{(в)}$, $V_{(о)}$ и $N_{(в)}$ из условий эксперимента известны.

В результате получают значение концентрации UO_2SO_4 при проведении экстракции смесью двух экстрагентов – трибутилфосфата и триоктиламина.

9. Вычисляют коэффициент распределения α' делением равновесной концентрации урана в органической фазе $N_{(о)}'$ на равновесную концентрацию урана в водной фазе при экстракции смесью ТБФ-ТОА:

$$\alpha' = \frac{N_{(о)}'}{N_{(в)}}. \quad (8.9)$$



Контрольные вопросы и задания

1. В чем состоит сущность понятия «синергетный эффект»?
2. В каких условиях возникает синергетный и антисинергетный эффекты?
3. Смеси каких экстрагентов используют для возникновения синергетного эффекта?
4. Напишите реакцию замещения сольватно связанных молекул катионообменного экстрагента молекулами растворителя и охарактеризуйте условия ее проведения.
5. Напишите реакцию присоединения нейтрального экстрагента в системе «органическая кислота – нейтральный экстрагент» и охарактеризуйте условия ее проведения.
6. Запишите реакцию, при которой возникает синергетный эффект в процессе экстракции урана (6+) из солянокислых растворов смесью три-н-октиламина (ТОА) и ТБФ. Охарактеризуйте условия ее равновесия.
7. Какая реакция протекает в процессе экстракции смесью анионообменного и катионообменного экстрагентов? Опишите условия процесса замещения в комплексе неорганического аниона органическим.
8. Приведите примеры нескольких синергетных комбинаций нейтрального и кислого экстрагентов.
9. Охарактеризуйте основные этапы проведения процесса экстракции смесью ТБФ с ТОА.
10. Опишите основные стадии определения концентрации урана в анализируемой пробе ферро-фосфатно-ванадатным методом.
11. Напишите основные реакции, протекающие при определении концентрации урана ферро-фосфатно-ванадатным методом.
12. С помощью какой методики рассчитывают концентрацию урана в полученной пробе?



9. Лабораторная работа «ИДЕНТИФИКАЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ МЕТОДОМ ГАММА-СПЕКТРОМЕТРИИ»

Гамма-излучение сопровождает ядерные превращения подавляющего большинства радионуклидов. Ядро, образующееся при радиоактивном распаде, чаще всего оказывается в возбужденном состоянии (E_{ex}), при переходе из которого на уровень с меньшей энергией или в основное состояние (E_g) испускается γ -квант. Энергия квантов ($E_\gamma = E_{\text{ex}} - E_g$) определяется структурой энергетических уровней конкретного ядра и, следовательно, γ -спектр является своеобразным «паспортом» радионуклида. Поэтому **гамма-спектрометрия – определение энергетического спектра γ -квантов, испускаемых исследуемым веществом**, – наиболее универсальный метод идентификации радионуклидов в пробах различного состава, а также является важной составной частью многих инструментальных методов химического анализа. Например, γ -спектры нуклидов, образующихся при нейтронном облучении сложного по составу образца, позволяют установить содержание различных химических элементов в исследуемом веществе.

9.1. Испускание и поглощение гамма-квантов

Энергетические состояния (уровни) ядра дискретны и имеют ширину Γ_0 , связанную со временем их жизни τ_{ex} **соотношением Гейзенберга**:

$$\Gamma_0 \cdot \tau_{\text{ex}} = h/2\pi,$$

где $h = 6,626\,070\,040 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка.

В соответствии с принципом неопределенности, γ -кванты, испускаемые возбужденными ядрами при одном и том же переходе, не могут иметь абсолютно одинаковую энергию. Спектральная линия, отвечающая такому переходу, не является бесконечно тонкой, а обладает естественной шириной Γ_0 , которая равна, как правило, $10^{-10} \dots 10^{-6}$ эВ. Кроме того, при испускании фотонов часть энергии перехода может быть передана ядру (энергия отдачи E_R), а ширина линии испускания увеличивается до значения Γ_T из-за модуляции энергии при тепловом движении ядер (**эффект Доплера**). Значения E_R и Γ_T пренебрежимо малы по сравнению с E_γ . Например, для ^{137}Cs ($E_\gamma = 662$ кэВ) отношения E_R/E_γ и Γ_T/E_γ равны, соответственно, $2,6 \cdot 10^{-6}$ и $6,3 \cdot 10^{-7}$. Поэтому спектр испускаемых γ -квантов считают, применительно к гамма-спектроскопии, дискретным.



Энергию γ -квантов, преобразованную в электрические сигналы детектора, определяют по положению линий аппаратурного γ -спектра, формирование которого обусловлено в основном первичными процессами потери энергии γ -излучения в кристалле детектора: фотопоглощением, комптоновским рассеянием и образованием электронно-позитронных пар.

Фотопоглощение (фотоэффект) – процесс передачи всей энергии γ -кванта электрону, находящемуся, как правило, на К- или L-оболочках атома облучаемого вещества. Кинетическая энергия выбитого электрона (фотоэлектрона) E_{ϕ} равна разности между энергией фотона и энергией связи электрона, находящегося на К-уровне:

$$E_{\phi} = E_{\gamma} - E_K.$$

Вакансия, образовавшаяся на К-оболочке, заполняется электроном с одного из находящихся выше уровней, например L_I. Выделяющаяся при этом энергия ($E_K - E_{L_I}$) может быть либо рассеяна в виде рентгеновского кванта ($E_X = E_K - E_{L_I}$), либо передана другому электрону, например, L_{II}-оболочки. Этот электрон покинет атом, т. к. $E_K - E_{L_I} > E_{L_{II}}$. В этом заключается **эффект Оже**. Каскадное размножение «дырок» после первого оже-перехода происходит до тех пор, пока они не переместятся во внешние оболочки. Таким образом, **фотоэффект сопровождается либо рентгеновской флуоресценцией, либо каскадом Оже**.

Количественной характеристикой вероятности взаимодействия γ -квантов с атомами поглотителя является «**сечение взаимодействия**». Сечение численно равно вероятности взаимодействия кванта на единице пути с атомами вещества, содержащего один атом в единице объема и имеющего размерность площади (как правило, см²). Сечение фотопоглощения (τ) резко возрастает при уменьшении E_{γ} и увеличении атомного номера Z вещества-поглотителя: для квантов относительно небольшой энергии ($E_{\gamma} < 511$ кэВ) τ пропорционально отношению $Z^5/E_{\gamma}^{3,5}$. Следует отметить, что значение τ скачкообразно увеличивается в случае равенства E_{γ} энергии связи электронов на К-, L- или М-оболочках.

Фотоэффект является преобладающим процессом передачи энергии при прохождении квантов низкой энергии через поглотитель, имеющий относительно большой атомный номер. В частности, характеристическое излучение, имеющее, как правило, небольшую энергию ($E_X < E_K$), поглощается по механизму фотоэффекта.

Комптоновское рассеяние – передача части энергии γ -квантов электронам внешних оболочек. Энергия связи этих электронов пренебрежимо мала по сравнению с E_{γ} , и рассеяние трактуется как упругое столкновение фотона с отдельным свободным электроном. В результате электрон поки-



дает атом, а γ -квант с энергией E_γ' отклоняется от направления движения первичного кванта. Кинетическая энергия комптоновских электронов ($E_{\text{компт}} = E_\gamma - E_\gamma'$), выбитых моноэнергетическими квантами (E_γ , кэВ), изменяется в широких пределах: $0 < E_{\text{компт}} \leq E_\gamma \cdot [1 + (511/2E_\gamma)]^{-1}$. Число фотонов, проходящих через поглотитель при регистрации γ -излучения, велико, и энергетическое распределение комптон-электронов в указанных границах является фактически непрерывным.

Вероятность комптоновского рассеяния (σ) растет при уменьшении E_γ и при увеличении Z облучаемого вещества, но зависимости более плавные, чем в случае фотоэффекта: в первом приближении $\sigma \propto Z/E_\gamma$. В большинстве поглотителей комптоновское рассеяние является основным первичным процессом взаимодействия для фотонов средних и высоких энергий, а при небольших Z – и для мягких γ -квантов.

Образование пар электрон-позитрон – взаимодействие высокоэнергетических γ -квантов с полем ядер, приводящее к исчезновению квантов и образованию заряженных частиц. Пороговая энергия процесса равна удвоенной энергии массы покоя электрона (1022 кэВ), а кинетическая энергия частиц $E_{e^-} = E_{e^+} = (E_\gamma - 1022)/2$. Последующая аннигиляция позитрона приводит к появлению двух квантов с энергией по 511 кэВ каждый, которые, в свою очередь, могут поглотиться веществом по механизму фотоэффекта или рассеяться на электронах. Вероятность образования пар (χ) пропорциональна Z^2 и растет с увеличением E_γ . Значение χ сравнительно велико лишь для фотонов с энергией более 4000 кэВ, а в диапазоне $1022 < E_\gamma < 2000$ кэВ во много раз меньше сечения комптоновского рассеяния.

9.1.1. Экспоненциальный закон ослабления и проникающая способность γ -излучения

Описанные выше процессы приводят к ослаблению потока γ -излучения. Процесс поглощения γ -квантов из параллельного пучка, падающего перпендикулярно поверхности поглотителя, подчиняется **экспоненциальному закону**:

$$N_1 = N_0 \cdot \exp(-\mu' \cdot l), \quad (9.1)$$

где N_0 и N_1 – числа γ -квантов, падающих на поглотитель и прошедших сквозь него соответственно; l – толщина поглотителя в см; μ' – коэффициент ослабления в см^{-1} .

Коэффициент ослабления μ' зависит от химического состава поглотителя и энергии γ -квантов (табл. П.2). Он характеризует полную вероятность взаимодействия фотонного излучения с веществом и равен сумме коэффициентов ослабления за счет фотопоглощения (τ'), комптоновского рассеяния (σ') и образования пар (χ'):



$$\mu' = (\tau + \sigma + \chi) \cdot 10^{-24} \cdot n_a = \tau' + \sigma' + \chi', \quad (9.2)$$

где τ , σ , χ – сечения основных процессов потерь энергии, см^2 ; n_a – число атомов в 1 см^3 облучаемого материала.

Если толщина поглотителя, имеющего плотность ρ (г/см^3), выражена в г/см^2 , то для оценки ослабления потока используют массовый коэффициент $\mu = \mu'/\rho$ ($\text{см}^2/\text{г}$).

Фотоны не имеют определенного пробега в веществе, и экспоненциальный закон ослабления потока (9.1) выполняется при любом значении l . Для характеристики проникающей способности γ -излучения используют значение $1/\mu'$ (средняя глубина проникновения фотонов в данный материал) или толщину поглотителя, ослабляющего поток в 2 раза ($l_{1/2} = \ln 2 / \mu'$). Необходимо отметить, что значение $l_{1/2}$ для потока квантов с энергией E_γ в сотни раз больше слоя половинного ослабления потока электронов, имеющих кинетическую энергию $E_{\text{кин}} = E_\gamma$.

9.1.2. Ионизация среды

Число заряженных частиц, образующихся непосредственно в первичных процессах передачи энергии, относительно невелико. Ионизирующее действие γ -излучения определяется в основном неупругими взаимодействиями фото-, комптоновских и электронов (позитронов) пар с атомами облучаемого материала: практически вся кинетическая энергия этих частиц расходуется на ионизацию и/или возбуждение атомов поглотителя. Вместе с тем движение электронов через вещество всегда сопровождается электромагнитным тормозным излучением. Доля потерь на тормозное излучение увеличивается с ростом кинетической энергии частиц ($E_{\text{кин}}$) и атомного номера поглотителя Z . В кристаллах сцинтилляционных ($Z_{\text{эфф}} = 32$ для NaI) и полупроводниковых ($Z = 32$ для Ge) детекторов эти потери составляют лишь 2...3 % для высокоэнергетических электронов ($E_{\text{кин}} = 2000 \dots 3000 \text{ кэВ}$) и пренебрежимо малы в случае $E_{\text{кин}} < 1000 \text{ кэВ}$. В гамма-спектрометрии потери на тормозное излучение обычно не учитываются.

9.2. Процессы преобразования энергии гамма-квантов в детекторах

В настоящее время для спектрометрии γ -излучения используют детекторы двух типов: сцинтилляционные и полупроводниковые.

Сцинтилляционные детекторы представляют собой кристалл-сцинтиллятор, оптически связанный с **фотоэлектронным умножителем (ФЭУ)**. Чаще всего в качестве сцинтиллятора используют монокристалл иодида натрия, активированный таллием NaI (Tl); применяют также кристаллы CsI (Tl) и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.



Электроны (позитроны), появляющиеся при прохождении потока γ -квантов через кристалл, ионизируют и/или возбуждают большое число атомов. Максимальный пробег этих частиц, как правило, гораздо меньше размеров кристалла и практически вся кинетическая энергия передается сцинтиллятору (без учета потерь на тормозное излучение). Основная часть энергии возбуждения трансформируется в тепловую, часть – высвечивается: число световых фотонов составляет в среднем 10–100 на 1 кэВ поглощенной энергии γ -излучения. При этом доля энергии возбуждения, преобразуемой в световые импульсы, – величина постоянная для данного кристалла. Поэтому число фотонов, составляющих отдельную сцинтилляцию, пропорционально кинетической энергии заряженных частиц, т. е. доле энергии γ -кванта, переданной кристаллу.

Вспышки света, попадая на фотокатод ФЭУ, вызывают эмиссию электронов, которые в электрическом поле ускоряются и попадают на первый диод. Поток электронов, проходя систему диодов, увеличивается лавинообразно примерно в $10^5 \dots 10^7$ раз, и электрический импульс с анода ФЭУ поступает в регистрирующую аппаратуру. Заряд, приносимый лавиной на анод, пропорционален числу электронов, выбитых с фотокатода, которое определяется интенсивностью световых вспышек. Таким образом, амплитуды сигналов на выходе ФЭУ пропорциональны энергии, передаваемой γ -квантами атомам сцинтиллятора в первичных процессах.

Развитие электронной лавины и формирование сигнала на аноде ФЭУ протекает в течение $10^{-9} \dots 10^{-8}$ с. Этот период меньше времени высвечивания фотонов неорганическими кристаллами (в случае NaI (Tl) $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ с), которое определяет разрешающее время сцинтилляционных детекторов.

Принцип действия полупроводниковых детекторов основан на ионизации рабочего вещества детектора (монокристалл Si или сверхчистого Ge) заряженными частицами, появляющимися при его γ -облучении. Средняя энергия, затрачиваемая на образование одной пары «электрон–вакансия», составляет 2,9 и 3,8 эВ для Ge и Si соответственно. Электроны (позитроны) при торможении внутри рабочего объема детектора создают большое число свободных носителей заряда (пар «электрон–вакансия»), которые под действием приложенного напряжения движутся к электродам. В результате во внешней цепи детектора возникает электрический импульс, пропорциональный поглощенной энергии γ -кванта. Этот сигнал затем усиливается и регистрируется.

Большая подвижность носителей заряда в Ge и Si позволяет собрать заряд за время $\sim 10^{-8} \dots 10^{-7}$ с, что обеспечивает высокое временное разрешение полупроводниковых детекторов. Эти детекторы (как и



сцинтилляционные) позволяют регистрировать высокие скорости счета без поправки на разрешающее время τ .

9.3. Аппаратурный спектр

Амплитуда сигнала детектора определяется поглощенной кристаллом кинетической энергией заряженных частиц, появляющихся в результате первичных процессов взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. В этих процессах γ -кванты могут передать кристаллу либо всю энергию, либо только ее часть, и, следовательно, даже при регистрации моноэнергетического излучения на выходе детектора формируются импульсы различной амплитуды.

При фотоэффекте вся энергия γ -кванта расходуется на удаление из атома, как правило, К-электрона. Возбужденный атом переходит в основное состояние, испуская кванты характеристического рентгеновского излучения E_X или оже-электроны. Процессы перестройки электронной оболочки завершаются примерно через 10^{-14} с после поглощения первичного фотона. К этому моменту энергия исходного γ -кванта (сумма кинетической энергии фотоэлектрона и энергии возбуждения электронной системы атома) поглощается в локальной области кристалла, размер которой определяется или максимальным пробегом (R_{\max}) выбитых электронов, или (при фотопоглощении низкоэнергетических γ -квантов) проникающей способностью характеристического излучения. Например, значения R_{\max} для высокоэнергетических электронов ($500 \text{ кэВ} < E_{\phi} < 3000 \text{ кэВ}$) в кристаллах NaI и Ge составляют от $\sim 0,8$ до ~ 7 мм, а для электронов с $E_{\phi} = 100 \text{ кэВ}$ – $0,06$ мм. Пробег оже-электронов во много раз меньше. В то же время для поглощения 99 % потока рентгеновских квантов ($E_X \leq 28 \text{ кэВ}$) необходим слой вещества толщиной $\sim 0,5$ мм.

Таким образом, **при фотопоглощении γ -кванта амплитуда импульса пропорциональна энергии E_{γ} и в аппаратурном спектре появляется максимум – пик полного поглощения энергии (ППЭ).** Вылет рентгеновских квантов за пределы кристалла может привести к асимметрии пика ППЭ или к появлению дополнительного максимума. Например, для йода $E_X \approx 28 \text{ кэВ}$ и в аппаратурном спектре детектора с тонким кристаллом NaI (Tl) может наблюдаться «**пик вылета**», **отвечающий энергии $E_{\text{пв}} \approx E_{\gamma} - 28 \text{ кэВ}$.**

При комптоновском взаимодействии доля энергии, которая остается у рассеянного кванта E'_{γ} , в каждом случае различна и относительно велика. Если рассеянные кванты вылетают за пределы кристалла, то при каждом взаимодействии детектору передается различная доля энергии



первичного кванта ($E_{\text{компт}} = E_\gamma - E_\gamma'$). Такие события **формируют непрерывную часть спектра** (комптоновский континуум), **лежащую левее пика полного поглощения энергии**. Граница этого распределения соответствует максимальной энергии комптон-электронов: $E_\gamma \cdot [1 + (511/2E_\gamma)]^{-1}$, кэВ.

В спектре радионуклидов, испускающих высокоэнергетические кванты, могут наблюдаться, в дополнение к пику ППЭ и комптоновскому континууму, **максимумы, соответствующие вылету за пределы кристалла одного или двух аннигиляционных квантов** ($E_\gamma - 511$ кэВ или $E_\gamma - 1022$ кэВ).

Необходимо отметить, что не только непосредственно фотоэффект, но и совокупность первичных процессов может привести к полному поглощению энергии кванта E_γ в кристалле. Например, рассеянный комптоновский квант E_γ' может поглотиться по механизму фотоэффекта. Так как перемещение комптон-электрона и фотопоглощение этого вторичного кванта в кристалле происходит практически одновременно, **на выходе детектора формируется один результирующий импульс, который пропорционален энергии E_γ и вносит вклад в пик полного поглощения энергии**. Этот пик часто называют **фотопиком**, подчеркивая тем самым, что его появление определяется фотопоглощением как **первичных, так и части вторичных квантов**. Чем больше кристалл, тем выше вероятность поглощения вторичных квантов и, следовательно, больше относительная интенсивность фотопика в аппаратном спектре.

Представленные выше механизмы взаимодействия γ -квантов с веществом являются общими для всех типов электромагнитного излучения сверхвысокой частоты, в том числе характеристического рентгеновского, аннигиляционного и тормозного. Поэтому регистрация и определение энергии, например, рентгеновских квантов основаны на тех же принципах, что и гамма-спектрометрия. Необходимо отметить, что радиоактивный распад может инициировать не только γ -излучение, но и характеристическое рентгеновское. Во многих случаях энергия возбуждения ядра передается непосредственно электрону, например, К-оболочки, который покидает атом (процесс внутренней конверсии). При последующей перестройке электронной системы испускаются рентгеновские кванты и оже-электроны. Подобный «**внутренний фотоэффект**» вызывает также распад ядра путем электронного захвата. В спектрах радионуклидов часто наблюдаются пики полного поглощения энергии «конверсионного» рентгеновского излучения (см. табл. П.3).

Гамма-спектрометр состоит из детектора, линейного усилителя и амплитудно-цифрового преобразователя (АЦП), связанного с персональ-



ным компьютером. Исследуемый диапазон амплитуд разбивается на n (например, 1024 или 4096) равных участков (каналов), каждому из которых присваивается порядковый номер. Амплитуда сигналов, поступающих на вход АЦП, измеряется, и в каждый канал попадают соответствующие ему импульсы с амплитудой $v_1 \pm \Delta v_1, v_2 \pm \Delta v_2 \dots v_n \pm \Delta v_n$, которая зависит от поглощенной кристаллом энергии $E_1 \pm \Delta E_1, E_2 \pm \Delta E_2, \dots, E_n \pm \Delta E_n$. Число импульсов, аккумулированных в каждом канале за время измерения t , подсчитывают и в результате получают **аппаратурный спектр**. Он представляет собой **дискретное распределение, по оси абсцисс которого отложены номера каналов** (амплитуды сигналов, энергия E_γ), **а по оси ординат – число накопленных в каналах импульсов** (рис. 9.1). В дальнейшем эту гистограмму аппроксимируют плавной кривой с использованием той или иной математической модели, например функции Гаусса.

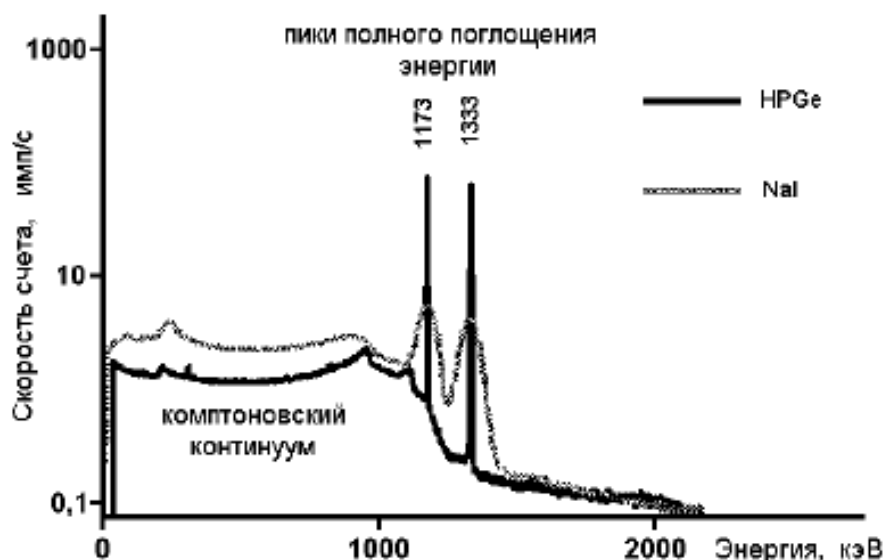


Рис. 9.1. Спектры ^{60}Co , полученные с помощью полупроводникового (HPGe) и сцинтилляционного (NaI) детекторов

Для того чтобы соотнести номера каналов со значениями энергии γ -квантов, проводят **калибровку спектрометра по энергии**. Для этого набирают спектры нескольких стандартных источников и в каждом спектре определяют номера каналов, отвечающие центрам пиков полного поглощения. Этим каналам присваивают соответствующие табличные значения E_γ (или E_x) и проводят линейную аппроксимацию зависимости энергии от номера канала спектрометра n :

$$E_\gamma = a + b \cdot n. \quad (9.3)$$

Важной характеристикой детекторов, применяемых для спектрометрии излучений, является их **относительное энергетическое (ам-**



амплитудное разрешение – отношение ширины фотопика на его полувысоте (W) к энергии кванта E_γ , соответствующей этому пику. Чем меньше значение W/E_γ , тем лучше разрешены линии аппаратного спектра (см. рис. 9.1).

Ширина пика W отражает флуктуацию амплитуд сигналов на выходе детектора, обусловленную, главным образом, статистическим разбросом числа носителей заряда (n_e). Чем больше образуется носителей заряда, тем меньше (по закону Пуассона) относительное среднеквадратичное отклонение $\delta = 1/(n_e)^{1/2}$ и лучше амплитудное разрешение. Статистические колебания амплитуд выходного импульса сцинтилляционного детектора обусловлены флуктуациями весьма небольшого числа электронов, выбитых с фотокатода и приходящих на первый динод ФЭУ, а полупроводниковый – большого числа пар «электрон–вакансия». Например, при поглощении в кристалле NaI энергии $E_\gamma = 600$ кэВ на первый динод попадает менее 200 электронов, что дает $\sim 7\%$ -й разброс в величине выходного импульса. При поглощении γ -кванта такой же энергии в кристалле германия образуется ~ 20000 носителей заряда, что в конечном счете предопределяет значительно лучшее относительное энергетическое разрешение полупроводниковых детекторов ($W/E_\gamma = 0,003 \dots 0,009$ в диапазоне $1000 \dots 100$ кэВ) по сравнению со сцинтилляционными ($0,06 \dots 0,1$).

Площадь пика полного поглощения энергии гамма-кванта

В спектре исследуемого источника определяют положение (энергию $E_{\gamma,i}$) фотопиков и их площадь (интенсивность) – общее число импульсов, обусловленных процессом полного поглощения энергии γ -кванта $E_{\gamma,i}$ и накопленных в единицу времени в каналах спектрометра, соответствующих этим пикам. Спектры нуклидов содержат, как правило, несколько пиков ППЭ и соответствующие этим пикам комптоновские континуумы, а также фоновую составляющую. Поэтому фотопик находится на «пьедестале», сформированном импульсами в основном комптоновских электронов, а также фона (см. рис. 9.1 и 9.2). Для определения истинной площади пика ППЭ необходимо вычесть из общего числа импульсов, накопленных на рассматриваемом участке спектра (I_{f+b}), ту их часть, которая образует «пьедестал» (I_b). Современные спектрометры имеют программное обеспечение, позволяющее найти границы пиков ППЭ и рассчитать их интенсивность. Однако во многих случаях может быть полезна предварительная визуальная оценка истинной площади пика ППЭ (рис. 9.2) [84]. Пусть I_p – скорость счета в одном из m каналов непосредственно под пиком I_{bi} и I_{bj} – скорости счета в одном из k каналов слева и справа от пика соответственно. Предположим, что распределение импульсов «пьедестала» не содержит каких-либо макси-



мумов, замаскированных фотопиком. Тогда истинная площадь пика (I_f) будет равна:

$$I_f = \sum_{p=1}^m I_p - \frac{m}{2k} \left(\sum_{i=1}^k I_{b,i} + \sum_{j=1}^k I_{b,j} \right). \quad (9.4)$$

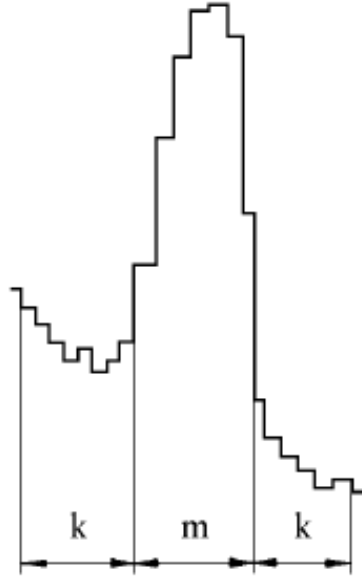


Рис. 9.2. Определение площади пика ППЭ [84]

Длительность набора спектров определяется требуемой величиной дисперсии измеряемой площади пика ППЭ:

$$\left(\sigma_{I_f}^2 = I_f + I_b \left[\frac{m}{2k} \right] + 1 \right).$$

Время отдельного измерения можно рассчитать по уравнениям:

$$t_{c, \min} = u_{\gamma}^2 \frac{I_c + \sqrt{I_c \cdot I_{\phi}}}{\delta_{\gamma(I_{np})}^2 \cdot (I_c - I_{\phi})^2}; \quad t_{\phi, \min} = u_{\gamma}^2 \frac{I_{\phi} + \sqrt{I_c \cdot I_{\phi}}}{\delta_{\gamma(I_{np})}^2 \cdot (I_c - I_{\phi})^2},$$

где $t_{c, \min}$ и $t_{\phi, \min}$ – время измерения препарата с фоном и фона; I_c , I_{ϕ} – скорость счета препарата с фоном и фона; $\delta_{\gamma(I_{np})}$ – относительная погрешность счета I_{np} ; $I_{np} = I_c - I_{\phi}$.

Для определения времени отдельного измерения необходимо заменить, соответственно, скорость счета препарата (I_c) и фона (I_{ϕ}) на общую площадь пика ($I_{f+b} = I_f + I_b$) и площадь «пьедестала» под пиком (I_b).



9.4. Эффективность регистрации гамма-квантов по пику полного поглощения и определение абсолютной активности радионуклида

Истинная скорость счета I , регистрируемая детектором любого типа, и абсолютная активность A нуклида со сложной схемой распада связаны соотношением:

$$I = A \cdot \eta \cdot \sum_i p_i \cdot \varepsilon_i \cdot k_i \cdot S_i \cdot q_i, \quad (9.5)$$

где η_i , p_i , ε_i , k_i , S_i и q_i – поправочные коэффициенты для i -го компонента.

Для практической γ -спектрометрии наибольший интерес представляет число зарегистрированных импульсов, обусловленных полным поглощением энергии $E_{\gamma,i}$, или истинная площадь $I_{f,i}$ пика полного поглощения энергии этого кванта:

$$I_{f,i} = \phi_i \cdot \omega_i \cdot A = p_i \cdot \varepsilon_{f,i} \cdot A, \quad (9.6)$$

где ϕ_i – коэффициент регистрации квантов $E_{\gamma,i}$; ω_i – доля квантов $E_{\gamma,i}$, энергия которых полностью поглощена в кристалле детектора; p_i – выход квантов $E_{\gamma,i}$ на распад (поправка на схему распада); $\varepsilon_{f,i}$ – эффективность регистрации (по пику полного поглощения) квантов $E_{\gamma,i}$ в условиях данного измерения; $I_{f,i}$ – площадь пика ППЭ в имп/с; A – активность источника в Бк.

Таким образом, **эффективность регистрации γ -квантов (по пику полного поглощения) $\varepsilon_{f,i}$ – отношение числа зарегистрированных детектором квантов, энергия которых $E_{\gamma,i}$ полностью поглощена в кристалле, к общему числу квантов данной энергии, испускаемых источником в единицу времени.** Используя уравнения (9.6) и (9.5), можно записать:

$$\varepsilon_{f,i} = (I_{f,i}/p_i \cdot A) = (\phi_i \cdot \omega_i/p_i) = \eta \cdot [\varepsilon_i \cdot k_i \cdot S_i \cdot q_i] \cdot \omega_i, \quad (9.7)$$

где η – геометрический коэффициент^{**}; ε_i – эффективность детектора; k_i – коэффициент ослабления; S_i – коэффициент самоослабления; q_i – коэффициент обратного рассеяния^{***}.

^{**} В частности, эффективность детектора ε определяется значением коэффициента ослабления μ' . Например, для γ -излучения ^{137}Cs ($E_\gamma = 662$ кэВ) в NaI коэффициент $\mu' = 0,277 \text{ см}^{-1}$ и с атомами кристалла толщиной $l = 3$ см взаимодействует ~56 % попавших в детектор квантов:

$$\varepsilon = (N_0 - N_1)/N_0 = (1 - e^{-\mu' \cdot l}) = (1 - e^{-0,277 \cdot 3}) = 0,564.$$

При регистрации мягких квантов ($E_\gamma < 100$ кэВ) эффективность такого детектора приближается к 100 %.

^{***} В данном случае коэффициент $q_i = 1$, т. к. вероятность упругого (без изменения энергии) рассеяния γ -квантов пренебрежимо мала.

Эффективность $\epsilon_{f,i}$ зависит от энергии γ -квантов, взаимного расположения источника и детектора, состава и размеров кристалла детектора, толщины измеряемого препарата и некоторых других факторов. Очевидно, что рассчитать значение $\epsilon_{f,i}$ сложно. Поэтому для определения абсолютной активности A_x исследуемого препарата обычно используют «метод относительных измерений». Например, если исследуемый источник и стандартный образец (эталон), содержащий тот же нуклид известной активности $A_{\text{эт}}$, измеряют в строго тождественных условиях, то искомая активность, определяемая по уравнению

$$A_x = \frac{I_x}{I_{\text{эт}}} \cdot A_{\text{эт}} \quad (9.8)$$

и (9.6), будет равна:

$$A_x = (I_{f,x} / I_{f,\text{эт}}) \cdot A_{\text{эт}}. \quad (9.9)$$

9.4.1. Калибровка спектрометра по эффективности

Если нет подходящих эталонов удельной активности, то эффективность регистрации γ -квантов изучаемого образца ($\epsilon_{f,x}$) определяют по калибровочной зависимости ϵ_f от энергии E_γ для заданных условий измерения (рис. 9.3).

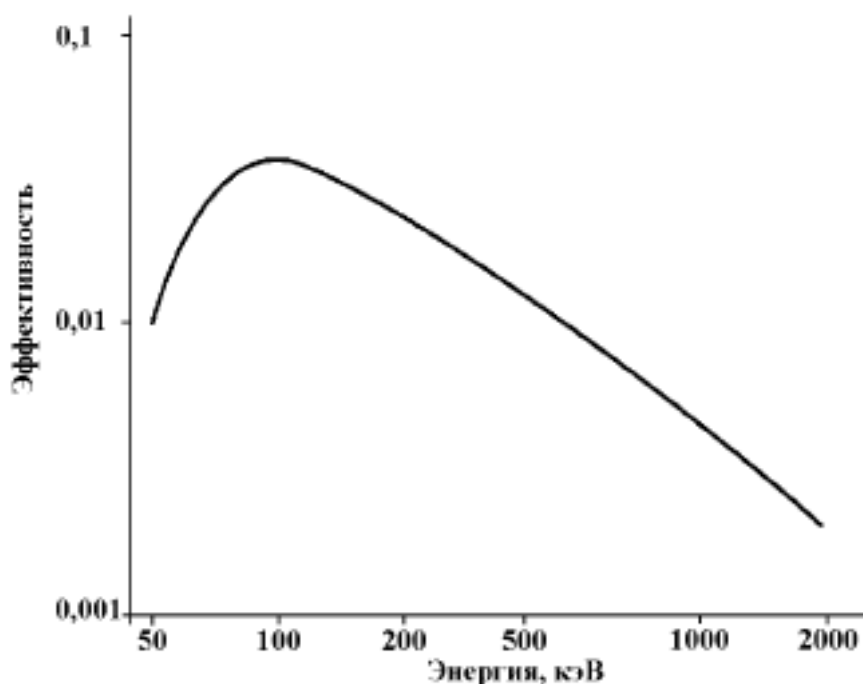


Рис. 9.3. Зависимость эффективности пиков (см. табл. 9.1), активности регистрации γ -квантов (по пику полного поглощения энергии (ППЭ)) от их энергии



Таблица 9.1

Линии гамма-спектра элементов ряда урана и тория

| Изотоп | E_γ , МэВ | Квантовый выход | Изотоп | E_γ , МэВ | Квантовый выход |
|---------------------------|------------------|---------------------|---------------------------|------------------|-----------------|
| Ряд урана | | | Ряд тория | | |
| U ₁ | 0,048 | $2 \cdot 10^{-4}$ | MsTh2 | 0,336 | 0,090 |
| UX ₁ | 0,093 | <u>0,16</u> | ²²⁸ Ac | 0,410 | 0,040 |
| Ra | 0,188 | 0,012 | | 0,458 | 0,30 |
| | | | | 0,907 | 0,250 |
| | | | | 0,964 | 0,200 |
| RaB | 0,241 | <u>0,106</u> | (²¹⁴ Pb) | 0,078 | 0,305 |
| (²¹⁴ Pb) | 0,294 | <u>0,240</u> | | 0,238 | 0,470 |
| | 0,350 | <u>0,435</u> | | 0,300 | 0,040 |
| RaC | 0,609 | <u>0,430 (0,68)</u> | ThC | 0,72 | 0,084 |
| (²¹⁴ Bi) | 0,766 | 0,056 | (²¹⁴ Bi) | 0,81 | 0,127 |
| | 0,935 | 0,068 | | 1,03 | 0,040 |
| | 1,238 | 0,085 | | 1,34 | 0,033 |
| | 1,379 | 0,047 | | 1,61 | 0,047 |
| | 1,764 | <u>0,215</u> | | 1,81 | 0,047 |
| | 2,204 | 0,054 | | 2,20 | 0,017 |
| | 2,450 | 0,020 | | | |
| | | | ThC ^{II} | 0,277 | 0,035 |
| | | | (²⁰⁸ Tl) | 0,510 | 0,083 |
| | | | | 0,580 | 0,270 |
| | | | | 0,859 | 0,050 |
| | | | | 2,62 | 0,337 |
| Суммарный квантовый выход | | <u>3,1</u> | Суммарный квантовый выход | | <u>3,16</u> |

Для калибровки спектрометра набирают спектры нескольких эталонных источников известной активности, излучающих γ -кванты в широком энергетическом диапазоне, вычисляют истинную площадь соответствующих им пиков ППЭ и, используя (9.7), определяют значения ϵ_f для каждой энергии.

Построенная зависимость позволяет определить $\epsilon_{f,x}$ и, следовательно, искомую активность:

$$A_x = I_{f,x} \cdot [p_x \cdot \epsilon_{f,x}]^{-1}. \quad (9.10)$$

Измерения исследуемых и эталонных образцов проводят в одинаковых условиях, соблюдая постоянство геометрического коэффициента η и используя близкие по форме, составу и плотности препараты. Например, калибровку по эффективности для точечных источников можно провести по спектрам образцовых стандартных гамма-спектрометрических источников (ОСГИ). Для калибровки используют также препараты, содержащие известное количество природного тория в равновесии с продуктами распада. Их спектры содержат целый ряд



интенсивных пиков (см. табл. 9.1), активность дочерних нуклидов в таких препаратах равна известной активности материнских.

9.4.2. Учет фона

Гамма-спектр измеряемого препарата всегда содержит фоновую составляющую, обусловленную излучением продуктов распада радона, которые присутствуют в атмосфере, а также радионуклидов, входящих в конструкционные и строительные материалы, космическим излучением, ложными импульсами. Если доля фоновых импульсов в спектре препарата невелика, то истинную площадь пиков ППЭ обычно определяют в предположении достаточно равномерного распределения импульсов «пьедестала», который к тому же лишь частично сформирован фоном. Фоновая компонента в спектрах препаратов низкой активности требует более тщательного учета, так как она всегда содержит «свои» максимумы, в частности пики ППЭ излучения радионуклидов естественных радиоактивных семейств урана-радия и тория, а также пики ^{40}K , аннигиляционных квантов и другие. Эти фоновые максимумы и некоторые пики ППЭ в спектрах объектов исследования могут частично или полностью перекрываться. В этом случае в расчеты активности необходимо внести дополнительную поправку на площадь фонового фотопика:

$$A = \frac{I_f - I_{ff}}{P \cdot \varepsilon_f}, \quad (9.11)$$

где A – активность радионуклида; I_f – площадь (за вычетом «пьедестала») пика полного поглощения энергии E_γ в спектре препарата; I_{ff} – площадь пика ППЭ на участке спектра фона, соответствующего энергии E_γ .

Спектр фона набирают, как правило, непосредственно перед проведением измерений препарата и обязательно в тех же условиях, что и спектр препарата. В частности, для того чтобы учесть поглощение фонового излучения в изучаемом образце, следует разместить на детекторе муляж – образец такой же массы и геометрии, но не содержащий измеряемых радионуклидов (холостой опыт).

Программное обеспечение современных спектрометров позволяет учесть полученный спектр фона при расчете положения и интенсивности пиков спектра исследуемого препарата.

9.5. Идентификация радионуклидов

Идентификация нуклидов включает в себя следующие этапы:

- 1) калибровка спектрометра по энергии;



- 2) набор спектра объекта исследования, идентификация пиков ППЭ и определение их площади;
- 3) калибровка спектрометра по эффективности;
- 4) набор спектра фона;
- 5) расчет активности радионуклидов.

Порядок выполнения операций 2–4 определяется условиями проведения конкретного эксперимента.

В спектре исследуемого препарата выделяют максимумы и, используя калибровочную зависимость (рис. 9.3), определяют энергию квантов, соответствующую положению центров этих пиков. Сравнивают полученные результаты со справочными данными и отмечают максимумы, которые могут быть отнесены к пикам полного поглощения энергии γ -квантов предполагаемых нуклидов.

Большинство нуклидов с вероятностью p_i испускают кванты различной энергии $E_{\gamma,i}$ (см., например, табл. 9.1, 9.2 и П.3) и их спектры содержат несколько пиков полного поглощения энергии. Для надежной идентификации нуклида желательно сопоставить с табличными данными не только энергию, но и отношения значений p_i для рассматриваемых квантов. С этой целью определяют площади выделенных пиков ($I_{f,i} = A \cdot p_i \cdot \epsilon_{f,i}$) и, после калибровки спектрометра по эффективности (для заданных условий измерения), находят отношение вероятностей испускания p_i соответствующих γ -квантов. В сложном спектре источника, содержащего несколько нуклидов, удается надежно определить положение и площадь, как правило, только достаточно интенсивных пиков. **Для идентификации неизвестного радионуклида необходимо, чтобы с литературными данными совпали параметры (p_i , $E_{\gamma,i}$) основных линий аппаратного γ -спектра (обычно линий, соответствующих $p_i \geq 5 \dots 10$ %). По площади этих наиболее интенсивных пиков рассчитывают абсолютную активность нуклида.**

Таблица 9.2

Линии гамма-спектра других элементов

| Изотоп | E_{γ} , МэВ | Квантовый выход |
|-------------------|--------------------|-----------------|
| ^{40}K | 1,459 | 0,12 |
| ^{91}Sr | 1,025 | 0,33 |
| ^{103}Rn | 0,499 | 0,9 |
| ^{105}Rn | 0,726 | 1,0 |
| ^{131}I | 0,364 | 0,8 |
| ^{137}Cs | 0,661 | 0,92 |

В ряде случаев для идентификации используют также период полураспада, рассчитанный по изменению площади соответствующей



щего пика от времени. Если препарат содержит нуклиды, имеющие различные периоды полураспада, то со временем должно наблюдаться прогнозируемое изменение формы амплитудного распределения, а именно заметное уменьшение интенсивности пиков, относящихся к короткоживущим нуклидам.

9.6. Определение абсолютных активностей радионуклидов в препаратах диоксида обедненного урана

Для качественного и количественного анализа необходимо использовать фотопики с характерными энергиями.

Устройство и описание многоканального спектрометра

Основные элементы многоканального спектрометра МКС-РМ 1402 М показаны на рис. 9.4.

Конструктивно спектрометр МКС-РМ 1402 М состоит из двух частей: **портативного блока обработки** в защищенном герметичном корпусе и **выносного блока детектирования** (в качестве блоков детектирования может быть подключен один из пяти блоков БД-01 – БД-05).

Блоки детектирования крепятся с помощью кронштейнов на удлинителе длиной от 0,2 до 1 м. Между собой блок обработки и блок детектирования соединены кабелем.

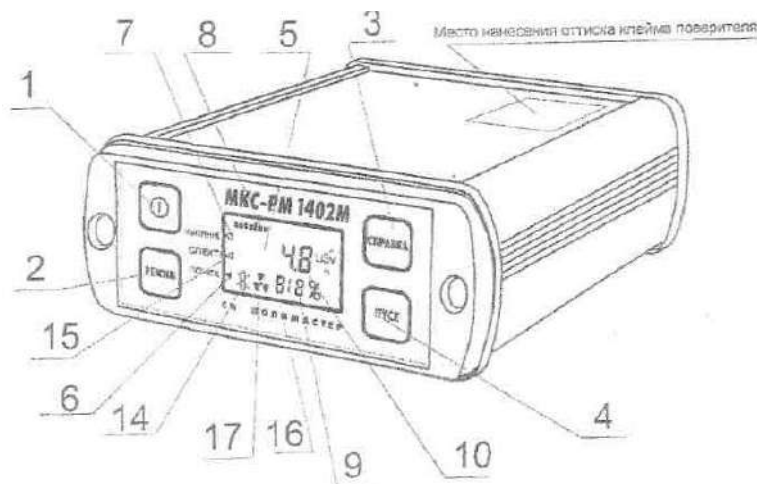


Рис. 9.4. Портативный блок накопления и обработки спектров:

- 1 – КНОПКА включения/выключения питания;
- 2 – РЕЖИМ – кнопка выбора режима работы;
- 3 – СПРАВКА – кнопка для просмотра установленных параметров;
- 4 – ПУСК – кнопка для перекалибровки по уровню фона;
- 5 – жидкокристаллический индикатор 5 (ЖКИ)



На лицевой панели блока обработки расположены жидкокристаллический индикатор 5 (ЖКИ) и **кнопки управления**. Кнопки управления имеют следующее назначение:

1 – КНОПКА включения/выключения питания, а также кнопка включения подсветки ЖКИ (при длительном нажатии (более 2-х секунд) на кнопку – включение/выключение питания, при кратковременном нажатии – включение подсветки ЖКИ);

2 – РЕЖИМ – кнопка выбора режима работы («измерение», «спектр, поиск»), также используется в *режиме установки* для уменьшения устанавливаемого значения на единицу при каждом нажатии;

3 – СПРАВКА – кнопка для просмотра установленных параметров; в *режиме поиск* индицируется установленное значение коэффициента n , а также вычисленная величина порога срабатывания; в *режиме измерения* – при измерении мощности эквивалентной дозы МЭД – установленный порог срабатывания по МЭД (мкЗв/ч), при измерении плотности потока – установленный порог срабатывания по плотности потока; в *режиме накопления спектров* индицируется номер накапливаемого спектра; длительное нажатие на эту кнопку вызывает переход в *режим установок*;

4 – ПУСК – кнопка для перекалибровки по уровню фона в *режиме поиск* или перезапуск измерения в *режиме измерения*; в *режиме накопления спектров* инициирует накопление спектра, повторное нажатие в этом режиме приводит к сохранению накопленного спектра по выбранному номеру в энергонезависимом оперативном запоминающем устройстве (ОЗУ). Кроме того, эта кнопка используется в *режиме установок* для увеличения устанавливаемого значения на единицу при каждом нажатии.

Элементы индикации на жидкокристаллическом индикаторе 5 (ЖКИ) имеют следующее назначение:

6 – указатель *режима поиска*, соответствует надписи «поиск»;

7 – указатель *режима измерения*, соответствует надписи «измерение»;

8 – аналоговая шкала, состоящая из 19 сегментов, служит:

- для указания времени до окончания внутренних тестов процессора при уменьшающемся числе сегментов, вплоть до полного ее заполнения;

- указания времени до окончания калибровки по уровню фона при увеличивающемся числе сегментов, вплоть до ее полного заполнения;

- указания величины превышения порога (в относительных единицах) в *режиме поиск*;



- индикации измеренного значения относительно установленного порога либо по МЭД, либо по плотности потока в *режиме измерения*; заполнение всей линейной аналоговой шкалы соответствует достижению установленного порога по МЭД;

9 – двухразрядный семи сегментный индикатор предназначен для индикации в *режиме поиск* коэффициента n в диапазоне от 1 до 7. В *режиме измерения* служит для индикации коэффициента вариации (%), в *режиме накопления спектров* – для индикации коэффициента вариации (%) с доверительной вероятностью 0,95 в канале с максимальным счетом;

10 – 4,5-разрядный семисегментный индикатор, служит для **индикации:**

- в выключенном состоянии – «OFF»;
- в режиме тестирования – для указания режима тестирования «test»;
- в режиме измерения – измеренного значения МЭД или плотности потока либо установленного порога при измерении МЭД или плотности потока;
- в режиме поиска – скорости счета (в **импульсах** в секунду) либо установления порога по скорости счета, а также для **индикации** сообщения «Hi» (превышение скорости счета);
- в режиме накопления спектров – при входе в режим «Спектр» – номер канала с максимальным счетом; при сохранении спектра-номера сохраняемого спектра;

- в режиме калибровки – для указания режима калибровки «CAL»;

14 – значок, указывающий на то, что напряжение аккумуляторной батареи ниже заданного уровня (необходима зарядка батареи);

15 – указатель *режима накопления сцинтилляционных спектров*, соответствует надписи «Спектр»;

16 – одноразрядный семисегментный индикатор, предназначен для индикации символа «А» при измерении α -излучения, символа «В» при измерении бета-излучения, либо символа « n » – при измерении нейтронного излучения;

17 – значок «радиационная опасность», индицируется, когда скорость счета импульсов превышает 20 000 имп/с либо МЭД гамма-излучения превышает 20 000 мкЗв/ч, либо плотность потока альфа- или бета-излучений превышает 20 000 см/мин.



9.7. Методика проведения исследований

Цель работы – получение навыков работы с многоканальным радиометром-дозиметром МКС-РМ 1402 М, выполнение калибровки его каналов по эталонам и проведение качественного определения вида радиоактивного элемента по γ -излучению.

Выполнение работы состоит из двух этапов:

1. Градуировка каналов по энергиям, с использованием стандартного изотопного γ -эталоны – ^{22}Na , испускающего γ -излучение с энергией 1,277 МэВ.
2. Определение неизвестного радионуклида.

Последовательность операций при проведении исследований

1. Градуировка каналов анализатора по энергии

Частицы с различной энергией в процессорном блоке спектрометра преобразуются в электрические импульсы различной мощности, которые записываются на соответствующие каналы. Каждый канал соответствует определенной энергии частицы. Задачей градуировки спектрометра является нахождение зависимости номера канала от энергии частицы. Для градуировки используется стандартный эталон Na или любой источник из списка образцов стандартов государственных измерений (ОСГИ): ^{22}Na ; ^{44}Ti ; ^{54}Mn ; ^{55}Fe ; ^{57}Co ; ^{60}Co ; ^{65}Zn ; ^{88}Y ; ^{109}Cd ; ^{113}Sn ; ^{133}Ba ; ^{134}Cs ; ^{137}Cs ; ^{139}Ce ; ^{152}Eu ; ^{153}Gd ; ^{207}Bi ; ^{228}Th ; ^{241}Am ; ^{243}Am .

В ходе работы снимают три спектра – эталона и двух неизвестных препаратов. Все три спектра заносят в память процессорного блока для последующей обработки. В отчете к лабораторной работе необходимо записывать номер файла, соответствующий снятому спектру, например: файл № 10 – спектр эталона, файл № 11 – спектр руды черного цвета, файл № 12 – спектр руды коричневого цвета.

При снятии спектра необходимо убедиться, что в районе детектора спектрометра нет других источников излучения кроме анализируемого.

Снятие спектра проводить до величины 4 % или меньше на экране спектрометра. Это требуется для более детального снятия спектра. Обычно занимает 15...20 минут на спектр.

После снятия спектров спектрометр подключают к ЭВМ для просмотра спектров через соответствующее приложение.

По спектру эталона требуется вычислить разрешение многоканального спектрометра (кэВ/канал). Для этого строят градуировочный график – зависимость энергии [МэВ] от номера канала спектрометра.



2. Определение неизвестного радионуклида

На полученный график наносят номера каналов пиков неизвестных радионуклидов и определяют их энергию.

По табл. 9.1 радиоактивных изотопов определяют, какому радиоэлементу отвечают эти пики. По совокупности радиоизотопов определяют принадлежность исследуемого препарата к урановой или ториевой руде.

Для написания отчета необходимо построить следующую таблицу и заполнить соответствующие столбцы экспериментальными данными:

| Образец | Изотоп | $E_{\gamma(\text{теор})}$, МэВ | $E_{\gamma(\text{эксп})}$, МэВ | $ E_{\gamma(\text{теор})} - E_{\gamma(\text{эксп})} $, кэВ | Общее число идентифицированных изотопов |
|---------|--------|------------------------------------|------------------------------------|--|---|
| 1 | | | | | |
| | | | | | |
| 2 | | | | | |
| | | | | | |

- $E_{\gamma(\text{теор})}$ – характерная энергия известного изотопа (табличные данные);
- $E_{\gamma(\text{эксп})}$ – найденные экспериментальные значения энергии;
- $|E_{\gamma(\text{теор})} - E_{\gamma(\text{эксп})}|$ – разность (по модулю) между теоретическим и практическим значением энергий.

В последнем столбце указывают число изотопов, которые идентифицировали в ходе анализа экспериментальных данных и которые имеют $|E_{\gamma(\text{теор})} - E_{\gamma(\text{эксп})}|$ менее 10 кэВ.

Контрольные вопросы и задания

1. Перечислите виды взаимодействия γ -излучения с веществом.
2. Охарактеризуйте каждый вид взаимодействия.
3. Для чего требуется проведение калибровки спектрометра?
4. Сформулируйте цели и задачи гамма-спектрометрии.
5. Что такое квантовый выход и как его определить?
6. Как с помощью спектроскопии провести качественный анализ?
7. Как с помощью спектроскопии провести количественный анализ?



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Последние десятилетия характеризуются бурным развитием радиохимии, вызванным, с одной стороны, запросами промышленности (ядерная энергетика, изотопная промышленность), с другой – появлением новых методов исследования (метод радиоактивных индикаторов, активационный анализ и др.).

К настоящему времени достигнуты значительные успехи в развитии различных разделов радиохимии, и теоретические основы все чаще находят практическое применение. Вместе с тем перед радиохимией встают все новые и новые задачи.

Другой проблемой радиохимии является разработка основ радиохимического синтеза и исследования свойств радиоактивных веществ и методов их разделения.

Кроме того, развитие радиохимии неразрывно связано с решением волнующей все человечество проблемы предотвращения загрязнения биосферы радиоактивными отходами. Развитие атомной промышленности ставит перед радиохимией задачи получения и регенерации ядерного топлива, переработки и использования радиохимических отходов атомной промышленности и дезактивации оборудования, а также создания новых совершенных методов радиохимического контроля ядерных производств.

В последние годы проводятся интенсивные исследования по созданию изотопных источников различного назначения (изотопные источники тока, стимуляторы деятельности сердечной мышцы, источники тепловой энергии для космических аппаратов и подводных лодок и др.), основу которых составляют различные радиоактивные нуклиды.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

К работе № 1

1. Жерин И.И. Основы радиохимии, методы выделения и разделения радиоактивных элементов : учебное пособие / И.И. Жерин, Г.Н. Амелина. – Томск : Изд-во ТПУ, 2009. – 196 с.
2. Практические работы по курсу «Основы радиохимии и радиэкологии» / под ред. М.И. Афанасова. – Москва : МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006. – 80 с.
3. Радиоактивные индикаторы в химии. Основы метода / под ред. В.Б. Лукьянова. – Москва : Высшая школа, 1985. – 287 с.
4. Мухин К.Н. Введение в ядерную физику / К.Н. Мухин. – Москва : Атомиздат, 1965. – 720 с.
5. Краткий курс радиохимии / под ред. А.В. Николаева. – Москва : Высшая школа, 1969.
6. Лабораторные работы по радиохимии / под ред. И.А. Коршунова. – Москва : Высшая школа, 1970. – 264 с.
7. Баранов В.И. Лабораторные работы и задачи по радиометрии / В.И. Баранов, А.С. Сердюкова, Л.В. Горбушина. – Москва : Атомиздат, 1964. – 308 с.

К работе № 2

8. Тураев Н.С. Химия и технология урана / Н.С. Тураев, И.И. Жерин. – Москва : Издательский дом «Руда и металлы», 2006. – 396 с.
9. Торий в ядерном топливном цикле / В.И. Бойко, В.А. Власов, И.И. Жерин и др. – Москва : Издательский дом «Руда и металлы», 2006. – 360 с.
10. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана : учебник для вузов / Б.В. Громов. – Москва : Атомиздат, 1978. – 336 с.
11. Ядерная технология / В.П. Шведов, В.М. Седов, И.Л. Рыбальченко и др. / под общ. ред. И.Д. Морохова. – Москва : Атомиздат, 1979. – 336 с.
12. Кузнецов Ю.В. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений / Ю.В. Кузнецов, В.Н. Щебетковский, А.Г. Трусов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Атомиздат, 1974. – 360 с.
13. Галкин Н.П. Технология урана / Н.П. Галкин, Б.Н. Судариков, Ю.Д. Шишков ; под общ. ред. Н.П. Галкина, Б.Н. Сударикова. – Москва : Атомиздат, 1964. – 310 с.
14. Алексеев С.В. Торий в ядерной энергетике / С.В. Алексеев, В.А. Зайцев. – Москва : Техносфера, 2014. – 288 с.



К работе № 3

15. Копырин А.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива : учебное пособие для вузов / А.А. Копырин, А.И. Карелин, В.А. Карелин. – Москва : Издательство «Атом-энергоиздат», 2006. – 576 с.

16. Скачек М.А. Обращение с отработавшим топливом и радиоактивными отходами АЭС : учебное пособие для вузов / М.А. Скачек. – Москва : Издательский дом МЭИ, 2007. – 448 с.

17. Ягодин Г.А. Технология редких металлов в атомной технике / Г.А. Ягодин, О.А. Синегрибова, А.М. Чекмарев. – Москва : Атомиздат, 1974. – 344 с.

18. Громов Б.В. Химическая технология облученного ядерного топлива : учебник для вузов / Б.В. Громов, В.И. Савельева, В.Б. Шевченко. – Москва : Энергоатомиздат, 1983. – 352 с.

19. Химическая технология облученного ядерного горючего / Б.В. Громов, Б.Н. Судариков, В.И. Савельева и др. – Москва : Атомиздат, 1974. – 448 с.

20. Краткий курс радиохимии / под ред. А.В. Николаева. – Москва : Высшая школа, 1969. – 335 с.

21. Несмеянов А.Н. Радиохимия / А.Н. Несмеянов. – Москва : Химия, 1978. – 560 с.

К работе № 4

22. Бекман И.Н. Радиоактивность, радиация и радионуклиды / И.Н. Бекман. – Saarbrücken : Palmarium. Academic publishing, 2013. – 497 с.

23. The chemistry of actinide and transactinide elements / Ed. L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger. – Springer, The Netherlands, 2010. – V. 1–6. – 4200 p.

24. Краткий курс радиохимии / А.В. Николаев, Ю.А. Афанасьев и др. – Москва : Высшая школа, 1969. – 335 с.

25. Фомин В.В. Кинетика экстракции / В.В. Фомин. – Москва : Атомиздат, 1978. – 120 с.

26. Фомин В.В. Химия экстракционных процессов / В.В. Фомин. – Москва : Атомиздат, 1960. – 166 с.

27. Судариков Б.Н. Процессы и аппараты урановых производств / Б.Н. Судариков, Э.Г. Раков. – Москва : Машиностроение, 1968. – 381 с.

28. Николотова З.Н. Экстракция нейтральными органическими соединениями : справочник / З.Н. Николотова. – Москва : Энергоатомиздат, 1987. – 280 с.



29. Альдерс Л. Жидкостная экстракция / Л. Альдерс. – Москва : Изд-во иностранной литературы, 1962. – 258 с.

30. Уран, методы его определения / В.К. Марков, А.В. Виноградов и др. – Москва : Атомиздат, 1960. – 265 с.

31. МВИ 36-2014. Растворы технологические ураносодержащие. Определение массовой концентрации урана ферро-фосфатно-ванадатным методом / Рег. № KZ.07.00.02056-2014. – Режим доступа: <https://kazinmetr.kz/bd/reestr/mvi/7145/> (дата обращения: 11.01.2019).

32. Росстандарт. ОИ 001.446-98. Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. Уран. Методика ферро-фосфатно-ванадатного определения в технологических продуктах. – Режим доступа: <https://studopedya.ru/1-62597.html> (дата обращения: 11.01.2019).

К работе № 5

33. Бекман И.Н. Радиохимия : учебное пособие. В 2 томах. Том 1. Фундаментальная радиохимия. Учебник и практикум / И.Н. Бекман. – Москва : Юрайт, 2014. – 473 с.

34. Бекман И.Н. Радиохимия : курс лекций / И.Н. Бекман. – Москва : Изд-во МГУ, 2006. – 568 с.

35. Бекман И.Н. Радиоактивность и радиация : курс лекций / И.Н. Бекман. – Москва : Изд-во МГУ, 2006. – 581 с.

36. Давыдов Ю.П. Основы радиохимии / Ю.П. Давыдов. – Минск : Вышэйшая школа, 2014. – 317 с.

37. Крешков А.И. Основы аналитической химии. В 3 томах. Том 3. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / А.И. Крешков. – Москва : Химия, 1970. – 472 с.

38. Краткий курс радиохимии / под ред. А.В. Николаева. – Москва : Высшая школа, 1969. – 334 с.

39. Несмеянов А.Н. Радиохимия / А.Н. Несмеянов. – Москва : Химия, 1978. – 560 с.

К работе № 6

40. Сапожников Ю.А. Радиоактивность окружающей среды. Теория и практика / Ю.А. Сапожников, Р.А. Алиев, С.Н. Калмыков. – 2-е изд. – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 289 с.

41. Ядерная энциклопедия / под ред. А.А. Ярошинской. – Москва : Благотворительный фонд Ярошинской, 1996. – 656 с.

42. Редкие и рассеянные элементы. В 3 книгах. Книга 1. Химия и технология : учебник для вузов / С.С. Коровин, Г.В. Зими́на, Л.М. Резник и др. ; под ред. С.С. Коровина. – Москва : МИСИС, 1996. – 376 с.



43. Гринвуд Н. Химия элементов. В 2 томах. Том 2 : пер. с англ. / Н. Гринвуд, А. Эрншо. – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 666 с.

44. Литвинова Т.Е. Металлургия иттрия и лантаноидов / Т.Е. Литвинова. – Санкт-Петербург : Изд-во Санкт-Петербургского государственного горного университета, 2012. – 272 с.

45. Вольдман Г.М. Теория гидрометаллургических процессов / Г.М. Вольдман, А.Н. Зеликман. – Москва : Интермет Инжиниринг, 2003. – 464 с.

46. Захаров В.И. Солянокислотная технология комплексной переработки эвдиалита / В.И. Захаров // Сборник трудов первой всероссийской научно-практической конференции «Перспективы добычи, производства и применения РЗМ». – Москва : ВНИИХТ, 2001. – С. 56–60.

47. Пяртман А.К. Взаимное влияние ионов редкоземельных металлов (III) при экстракции из многокомпонентных растворов нафтенатами триалкилбензиламмония в толуоле / А.К. Пяртман, А.А. Копырин, Д.А. Жихарев // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, вып. 2. – С. 220–224.

48. Бусев А.И. Руководство по аналитической химии редких элементов / А.И. Бусев, В.Г. Типцова, В.М. Иванов. – Москва : Химия, 1978. – 432 с.

49. Рябчиков Д.И. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия / Д.И. Рябчиков, В.А. Рябухин. – Москва : Наука, 1966. – 380 с.

50. Михайличенко А.И. Редкоземельные металлы / А.И. Михайличенко, Е.Б. Михлин, Ю.Б. Патрикеев. – Москва : Metallurgy, 1987. – 232 с.

51. Марш Дж. Редкоземельные металлы / Дж. Марш. – Москва : Иностранная литература, 1957. – 235 с.

К работе № 7

52. Межов Э.А. Экстракция аминами и четвертичными аммониевыми основаниями : справочник / Э.А. Межов. – Москва : Энергоатомиздат, 1999. – 372 с.

53. Сборник задач по радиохимии / Р.В. Аменицкая, В.М. Глазов, И.А. Коршунов и др. – Москва : Высшая школа, 1969. – 152 с.

54. Нефедов В.Д. Радиохимия : учебное пособие / В.Д. Нефедов, Е.Н. Текстер, М.А. Торопова. – Москва : Высшая школа, 1987. – 272 с.

55. Афанасов М.И. Основы радиохимии и радиоэкологии : сборник задач / М.И. Афанасов, А.А. Абрамов, С.С. Бердоносков. – Москва : МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 116 с.



56. Афанасов М.И. Основы радиохимии и радиоэкологии : практикум / М.И. Афанасов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 97 с.
57. Абрамов А.А. Методическое руководство к курсу Основы радиохимии и радиоэкологии / А.А. Абрамов, Г.А. Бадун. – Баку : Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова, 2011. – 140 с.
58. Кабакчи С.А. Радиационная химия в ядерном топливном цикле : лекции / С.А. Кабакчи, Г.П. Булгакова. – Москва : РХТУ, 1997. – 96 с.
59. Бекман И.Н. Ядерная физика : лекции / И.Н. Бекман. – Москва : МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. – 511 с.
60. Прояев В.В. Приготовление и измерение радиоактивных препаратов : методические указания к лабораторной работе / В.В. Прояев. – Санкт-Петербург : СПбГТИ (ТУ), 2012. – 37 с.
61. Прояев В.В. Отделение стронция-90 от дочернего иттрия-90 осаждением сульфата стронция : методические указания к лабораторной работе / В.В. Прояев, А.А. Акатов. – Санкт-Петербург : СПбГТИ (ТУ), 2013. – 31 с.
62. Алиев Р.А. Радиоактивность : учебное пособие / Р.А. Алиев, С.Н. Калмыков. – Москва : Лань, 2013. – 305 с.
63. Сапожников Ю.А. Радиоактивность окружающей среды. Теория и практика / Ю.А. Сапожников, Р.А. Алиев, С.Н. Калмыков. – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 286 с.
64. Золотов Ю.А. Экстракция галогенидных комплексов металлов / Ю.А. Золотов, Б.З. Иофа, Л.К. Чучалин. – Москва : Наука, 1973. – 380 с.
65. Сборник методик по радиохимическому анализу и радиометрическим измерениям. – Москва : Военное издательство, 1985. – 181 с.
66. Бреслер С.Е. Радиоактивные элементы / С.Е. Бреслер. – Москва : Гостехиздат, 1957. – 550 с.
67. Гайсинский М.И. Ядерная химия и ее приложения / М.И. Гайсинский. – Москва : Изд-во иностранной литературы, 1961. – 747 с.
68. Радиоактивные индикаторы в химии. Проведение эксперимента и обработка результатов / К.Б. Заборенко и др. – Москва : Высшая школа, 1977. – 280 с.
69. Использование радиоактивности при химических исследованиях : сб. статей / под ред. А. Валь, Н. Боннер. – Москва : Изд-во иностранной литературы, 1954. – 562 с.
70. Радиохимия и химия ядерных процессов / под ред. А.Н. Мурина. – Москва ; Ленинград : Госхимиздат, 1960. – 784 с.
71. Старик И.Е. Основы радиохимии / И.Е. Старик. – Москва ; Ленинград : Изд-во АН СССР, 1959. – 459 с.



К работе № 8

72. Бекман И.Н. Радиохимия. В 7 томах. Том 1. Радиоактивность и радиация / И.Н. Бекман. – Москва : Онтопринт, 2011. – 398 с.

73. Бекман И.Н. Радиохимия. В 7 томах. Том 4. Ядерная индустрия и промышленная радиохимия / И.Н. Бекман. – Москва : Онтопринт, 2013. – 400 с.

74. Титаева Н.А. Ядерная геохимия / Н.А. Титаева. – Москва : Изд-во МГУ, 2000. – 336 с.

75. Технология урана / А.А. Маслов, Г.В. Каляцкая, Г.Н. Амелина и др. – Томск : Изд-во ТПУ, 2007. – 97 с.

76. Жерин И.И. Химия тория, урана и плутония / И.И. Жерин, Г.Н. Амелина. – Томск : Изд-во ТПУ, 2010. – 147 с.

77. Peters M. The future of nuclear industry / M. Peters. – FAS Public interest report, Spring, 2011.

К работе № 9

78. Практикум. Основы радиохимии и радиоэкологии / А.А. Абрамов и др. ; под ред. М.И. Афанасова. – Москва : Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2008. – 90 с.

79. Сапожников Ю.А. Радиоактивность окружающей среды: теория и практика / Ю.А. Сапожников, Р.А. Алиев, С.Н. Калмыков. – 2-е изд. – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 289 с.

80. Сапожников Ю.А. Радиоактивность окружающей среды. Теория и практика / Ю.А. Сапожников, Р.А. Алиев, С.Н. Калмыков. – Москва : БИНОМ, 2006. – 286 с.

81. Сапожников Ю.А. Методическое руководство к курсу «Основы радиохимии и радиоэкологии». Жидкостно-сцинтилляционная спектроскопия / Ю.А. Сапожников, С.Н. Калмыков, Р.А. Алиев. – Москва : Изд-во МГУ, 2003. – 278 с.

82. Радиоактивные индикаторы в химии. Проведение эксперимента и обработка результатов / В.Б. Лукьянов, С.С. Бердоносов, И.О. Богатырев и др. – Москва : Высшая школа, 1977. – 280 с.

83. Оцененные значения ядерно-физических характеристик радиоактивных нуклидов : справочник / Ю.В. Хольнов и др. – Москва : Энергоиздат, 1982. – 311 с.

84. Zvara I. Determination of very low levels of radioactivity / I. Zvara, P. Povinec, I. Sykora // Pure & Appl. Chem. – 1994. – V. 6, № 12. – P. 2537.



ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П.1

Характеристики радионуклидов

| Нуклид | Получение и сечение ядерной реакции, Б (барн)* | Период полураспада, T _{1/2} | Тип распада | Энергия E и выход на распад p | | | |
|----------------------------------|---|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|------|----------|------|
| | | | | частицы | | γ-кванты | |
| | | | | E, кэВ | p, % | E, кэВ | p, % |
| 1* | 2 | 3** | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| ³ H ₁ ,(T) | ⁶ Li(n,α)T; 70 | 12,26 года | β ⁻ | 18,6 | 100 | нет | |
| ¹⁴ C ₆ | ¹⁴ N(n,p) ¹⁴ C; 1,81 | 5700 лет | β ⁻ | 156 | 100 | нет | |
| ²² Na ₁₁ | ²⁴ Mg(d,α) ²² Na; | 2,60 года | β ⁺ (90 %) ЭЗ (10 %) | 546 | 90 | 511*** | 180 |
| | | | | | | 1274 | 100 |
| ²⁴ Na ₁₁ | ²³ Na(n,γ) ²² Na; 0,53 | 15,0 ч | β ⁻ | 1390 | 100 | 1368 | 100 |
| | | | | | | 2754 | 100 |
| ³² P ₁₅ | ³¹ P(n,γ) ³² P; 0,172 | 14,4 сут | β ⁻ | 1710 | 100 | нет | |
| | ³² S(n,p) ³² P; 0,154 | | | | | | |
| ³⁵ S ₁₆ | ³⁵ Cl(n,p) ³⁵ S; 0,19 | 87 сут | β ⁻ | 167 | 100 | нет | |
| ³⁵ Cl ₁₇ | ³⁵ Cl(n,γ); 30 | 3,1·10 ⁵ лет | β ⁻ , ЭЗ | 710 | 98 | нет | |
| ⁴⁰ K ₁₉ | в природной смеси изотопов 0,0118 % | 1,3·10 ⁹ лет | β ⁻ (89 %) ЭЗ.(11 %) | 1312 | 89 | 1460 | 11 |
| ⁴² K ₁₉ | ⁴¹ K(n,γ) ⁴² K; 1,2 | 12,4 ч | β ⁻ | 1997 | 19 | 1524 | 19 |
| | | | | 3521 | 81 | | |
| ⁴⁵ Ca ₂₀ | ⁴⁴ Ca(n,γ) ⁴⁵ Ca; 0,72 | 163 сут | β ⁻ | 257 | 100 | нет | |
| ⁵¹ Cr ₂₄ | ⁵⁰ Cr(n,γ) ⁵¹ Cr; 16 | 28,7 сут | ЭЗ | нет | | 320 | 10 |
| ⁵² Mn ₂₅ | ⁵² Cr(p,n) ⁵² Mn | 5,6 сут | β ⁺ (28 %) ЭЗ (72 %) | 574 | 28 | 511*** | 56 |
| | | | | | | 744 | 87 |
| | | | | | | 935 | 94 |
| | | | | | | 1434 | 100 |
| | | | | | | +другие | |
| ⁵⁹ Fe ₂₆ | ⁵⁸ Fe(n,γ) ⁵⁹ Fe; 0,98 ⁵⁹ Co(n,p) ⁵⁹ Fe; 0,006 | 45 сут | β ⁻ | 273 | 45 | 1099 | 56 |
| | | | | 465 | 53 | 1292 | 43 |
| | | | | +слабые | | +другие | |
| ⁵⁸ Co ₂₇ | ⁵⁸ Ni(n,p) ⁵⁸ Co; 0,23 | 71 сут | β ⁺ (15 %) ЭЗ (85 %) | 475 | 15 | 511*** | 30 |
| | | | | | | 811 | 99 |
| | | | | | | +слабые | |
| ⁶⁰ Co ₂₇ | ⁵⁹ Co(n,γ) ⁶⁰ Co; 37 | 5,27 года | β ⁻ | 318 | 100 | 1173 | 100 |
| | | | | | | 1333 | 100 |
| ⁶⁴ Cu ₂₉ | ⁶⁴ Cu(n,γ) ⁶⁴ Cu; 4,3 | 12,7 ч | (β ⁻ (37 %) | 578 | 37 | 511*** | 36 |
| | | | (β ⁺ (18 %) | 653 | 18 | | |
| | | | ЭЗ (45 %) | | | | |



| Нуклид | Получение и сечение ядерной реакции, Б (барн)* | Период полураспада, $T_{1/2}$ | Тип распада | Энергия Е и выход на распад p | | | |
|---|--|-------------------------------|-------------------|---------------------------------|---------|------------------|---------|
| | | | | частицы | | γ -кванты | |
| | | | | E , кэВ | p , % | E , кэВ | p , % |
| 1* | 2 | 3** | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| $^{65}\text{Zn}_{30}$ | $^{64}\text{Zn}(n,\gamma)\text{Zn}$; 0,77 | 244 сут | $\Xi\Xi$ (98,5 %) | 330 | 1,5 | 511*** | 3,0 |
| | | | β^+ (1,5 %) | | | 1116 | 51 |
| $^{74}\text{As}_{33}$ | $^{75}\text{As}(n,2n)^{72}\text{As}$ | 17,8 сут | β^- (34 %) | 716 | 15 | 511*** | 56 |
| | | | β^+ (28 %) | 939 | 25 | 596 | 59 |
| | | | $\Xi\Xi$ (38 %) | 1351 | 19 | 634 | 15 |
| | | | | 1535 | 3 | +другие | |
| $^{76}\text{As}_{33}$ | $^{75}\text{As}(n,\gamma)^{76}\text{As}$; 4,3 | 26,3 ч | β^- | 1216 | 8 | 560 | 45 |
| | | | | 2404 | 35 | 657 | 6 |
| | | | | 2963 | 51 | 1216 | 4 |
| | | | | +другие | | +другие | |
| $^{82}\text{Br}_{35}$ | $^{81}\text{Br}(n,\gamma)^{82}\text{Br}$; 3,1 | 36,3 ч | β^- | 264 | 2 | 554 | 71 |
| | | | | 444 | 98 | 619 | 43 |
| | | | | | | 698 | 28 |
| | | | | | | 776 | 84 |
| | | | | | | 828 | 24 |
| | | | | | | 1044 | 27 |
| | | | | | | 1317 | 28 |
| | | | | +другие | | +другие | |
| $^{86}\text{Rb}_{37}$ | $^{85}\text{Rb}(n,\gamma)^{86}\text{Rb}$; 0,91 | 18,8 сут | β^- | 698 | 9 | 1077 | 9 |
| | | | | 1774 | 91 | | |
| $^{89}\text{Sr}_{38} + (^{90\text{m}}\text{Y})$ | $\text{U}(n,f)^{89}\text{Sr}$ | 50,6 сут (16с) | β^- | 1492 | 100 | нет | |
| $^{90}\text{Sr}_{38}$ | $\text{U}(n,f)^{90}\text{Sr}$ | 28,7 года | β^- | 546 | 100 | нет | |
| $^{90}\text{Y}_{39}$ | | 64 ч | β^- | 2274 | 100 | нет | |
| $^{91}\text{Y}_{39}$ | $\text{U}(n,f)^{91}\text{Y}$ | 59 сут | β^- | 1544 | ~100 | 1204 | 0,3 |
| $^{95}\text{Zr}_{40} + ^{95\text{m}}\text{Nb}$ | $\text{U}(n,f)^{95}\text{Zr}$ | 64 Сут | β^- | 366 | 55 | 724 | 44 |
| | $^{95}\text{Zr}(n,\gamma)^{95}\text{Zr}$; 0,08 | (90 ч) | | 399 | 44 | 757 | 55 |
| | | | | +другие | | +слабые | |
| $^{95}\text{Nb}_{41}$ | | 35 сут | β^- | 160 | 100 | 766 | 100 |
| $^{106}\text{Ru}_{44} + ^{106}\text{Rh}$ | $\text{U}(n,f)^{106}\text{Ru}$ | 367 сут | β^- | 39 | 100 | 513 | 20 |
| | | (30 с) | | 2407 | 10 | 622 | 10 |
| | | | | 3029 | 8 | | |
| | | | | 3541 | 79 | | |
| | | | | +другие | | +слабые | |
| $^{110\text{m}}\text{Ag}_{47}$ | $^{109}\text{Ag}(n,\gamma)^{110\text{m}}\text{Ag}$; 3 | 250 сут | β^- | 84 | 67 | 657 | 94 |
| | | (25 с) | | 531 | 32 | 763 | 23 |



| Нуклид | Получение и сечение ядерной реакции, Б (барн)* | Период полураспада, $T_{1/2}$ | Тип распада | Энергия Е и выход на распад p | | | |
|--|---|-------------------------------|-------------|---------------------------------|---------|------------------|---------|
| | | | | частицы | | γ -кванты | |
| | | | | E , кэВ | p , % | E , кэВ | p , % |
| 1* | 2 | 3** | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| $^{110}\text{Ag}_{47}$ | | | | 2235 | 5 | 884 | 73 |
| | | | | 2893 | 95 | 937 | 34 |
| | | | | | | 1384 | 26 |
| | | | | | | 1500 | 15 |
| | | | | +другие | | +другие | |
| $^{111}\text{Ag}_{47}$ | $^{110}\text{Pd}(d,n)^{111}\text{Ag}$ | 7,5 сут | β^- | 686 | 7 | 245 | 1 |
| | | | | 783 | 1 | 342 | 7 |
| | | | | 1082 | 92 | | |
| $^{124}\text{Sb}_{51}$ | $^{123}\text{Sb}(n,\gamma)^{124}\text{Sb}$; 4,4 | 60 сут | β^- | 211 | 8 | 606 | 98 |
| | | | | 611 | 53 | 645 | 7 |
| | | | | 1579 | 5 | 722 | 11 |
| | | | | 2302 | 21 | 1691 | 49 |
| | | | | +другие | | +другие | |
| $^{131}\text{I}_{53}$ | $^{130}\text{Te}(n,\gamma)^{131}\text{Te}$; 0,2 $^{131}\text{Te} \rightarrow \beta^- \rightarrow ^{131}\text{I}$ $\text{U}(n,f)^{131}\text{I}$ | 8,05 сут | β^- | 248 | 2 | 284 | 6 |
| | | | | 334 | 7 | 364 | 81 |
| | | | | 606 | 90 | 637 | 7 |
| | | | | +другие | | +другие | |
| $^{134}\text{Cs}_{55}$ | $^{133}\text{Cs}(n,\gamma)^{134}\text{Cs}$; 30 | 2,06 года | β^- | 89 | 27 | 567 | 23 |
| | | | | 415 | 3 | 604 | 97 |
| | | | | 658 | 70 | 797 | 93 |
| | | | | | | +другие | |
| $^{137}\text{Cs}_{55} + ^{137m}\text{Ba}_{56}$ | $\text{U}(n,f)^{137}\text{Cs}$ | 30 лет (2,6 мин) | β^- | 512 | 95 | 662 | 85 |
| | | | | 1173 | 5 | | |
| $^{133}\text{Ba}_{56}$ | $^{133}\text{Cs}(d,2n)^{133}\text{Ba}$ | 10,7 года | Ξ | нет | | 81 | 34 |
| | | | | | | 303 | 19 |
| | | | | | | 356 | 63 |
| | | | | | | +другие | |
| $^{140}\text{Ba}_{56}$ | $\text{U}(n,f)^{140}\text{Ba}$ | 12,8 сут | β^- | 454 | 25 | 30 | 13 |
| | | | | 567 | 10 | 162 | 6 |
| | | | | 872 | 4 | 305 | 4 |
| | | | | 991 | 36 | 424 | 3 |
| | | | | 1005 | 25 | 537 | 24 |
| | | | | | | +слабые | |
| $^{140}\text{La}_{57}$ | $^{140}\text{Ba} - \beta^- \rightarrow ^{140}\text{La}$ $^{139}\text{Ln}(n,\gamma)^{140}\text{La}$; 8,2 | 40 ч | β^- | 1260 | 23 | 328 | 20 |
| | | | | 1344 | 44 | 487 | 44 |
| | | | | 1412 | 5 | 751 | 4 |
| | | | | 1677 | 20 | 815 | 23 |
| | | | | 2164 | 7 | 867 | 6 |
| | | | | | | 925 | 7 |
| | | | | | | 1596 | 95 |



| Нуклид | Получение и сечение ядерной реакции, Б (барн)* | Период полураспада, $T_{1/2}$ | Тип распада | Энергия Е и выход на распад p | | | |
|------------------------|---|-------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------|--------------------------|----------------------|
| | | | | частицы | | γ -кванты | |
| | | | | E , кэВ | p , % | E , кэВ | p , % |
| 1* | 2 | 3** | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| | | | | +другие | | +другие | |
| $^{141}\text{Ce}_{58}$ | $^{140}\text{Ce}(n,\gamma)^{141}\text{Ce}$; 0,6 | 32,5 сут | β^- | 436 581 | 69 31 | 145 | 48 |
| $^{144}\text{Ce}_{58}$ | $\text{U}(n,f)^{144}\text{Ce}$ | 284 сут | β^- | 185 238 318 | 20 5 75 | 134 | 11 |
| | | | | | | +слабые | |
| $^{144}\text{Pr}_{59}$ | $^{144}\text{Ce}-\beta^- \rightarrow ^{144}\text{Pr}$ | 17 мин | β^- | 810 | 1 | 696 | 1,3 |
| | | | | 2300 | 1 | 2185 | 0,8 |
| | | | | 2996 | 98 | +слабые | |
| $^{155}\text{Pr}_{63}$ | $^{154}\text{Sm}(n,\gamma)^{155}\text{Sm}$; 5,5 $^{155}\text{Sm}-\beta^- \rightarrow ^{155}\text{Eu}$ | 4,7 года | β^- | 141 160 246 | 48 27 13 | 87 105 | 36 24 |
| | | | | +другие | | +другие | |
| | | | | | | | |
| 1* | 2 | 3* | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| $^{170}\text{Tm}_{69}$ | $^{169}\text{Tm}(n,\gamma)^{170}\text{Tm}$; 130 | 129 сут | β^- | 884 968 | 24 76 | 84 | 3 |
| $^{185}\text{W}_{74}$ | $^{182}\text{W}(n,\gamma)^{185}\text{W}$; 2,1 | 75 сут | β^- | 432 | ~100 | слабые | |
| $^{192}\text{Ir}_{77}$ | $^{191}\text{Ir}(n,\gamma)^{192}\text{Ir}$; 1120 | 74 сут | β^- (96 %) $\Xi 3$ (4 %) | 256 536 672 | 6 41 49 | 296 308 317 468 | 29 29 82 48 |
| | | | | | | +другие | |
| | | | | | | | |
| $^{203}\text{Hg}_{80}$ | $^{202}\text{Hg}(n,\gamma)^{203}\text{Hg}$; 5 | 46,7 сут | β^- | 212 | 100 | 279 | 82 |
| $^{234}\text{Tl}_{81}$ | $^{234}\text{Tl}(n,\gamma)^{204}\text{Tl}$; 8 | 3,78 года | β^- (98 %) $\Xi 3$ (2 %) | 763 | 98 | нет | |
| $^{210}\text{Bi}_{83}$ | В ряду ^{238}U $^{210}\text{Pb}-\beta^- \rightarrow ^{210}\text{Bi}$ | 5,0 сут | β^- | 1161 | 100 | нет | |
| $^{210}\text{Po}_{84}$ | $^{210}\text{Bi}-\beta^- \rightarrow ^{210}\text{Po}$ | 138 сут | α | 5304 | 100 | слабые | |
| $^{222}\text{Rn}_{86}$ | $^{226}\text{Ra}-\alpha \rightarrow ^{222}\text{Rn}$ | 3,82 сут | α | 5490 | 100 | слабые | |
| $^{231}\text{Th}_{90}$ | $^{235}\text{U}-\alpha \rightarrow ^{231}\text{Th}$ | 25,6 ч | β^- | 140 206 288 | 2 12 85 | 25 84 90 | 14 8 1 |
| | | | | +слабые | | +слабые | |
| | | | | | | | |
| $^{232}\text{Th}_{90}$ | в природной смеси изотопов 100 % | $1,40 \cdot 10^{10}$ лет | α | 3954 4013 | 23 77 | слабые | |
| $^{234}\text{Th}_{90}$ | $^{238}\text{U}-\alpha \rightarrow ^{234}\text{Th}$ | 24,1 сут | β^- | 22 60 | 1 5 | 63 93 | 4 5 |



| Нуклид | Получение и сечение ядерной реакции, Б (барн)* | Период полураспада, T _{1/2} | Тип распада | Энергия E и выход на распад p | | | |
|----------------------------------|---|--------------------------------------|----------------|-------------------------------|----------|----------|------|
| | | | | частицы | | γ-кванты | |
| | | | | E, кэВ | p, % | E, кэВ | p, % |
| 1* | 2 | 3** | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| | | | | 104 199 | 21 73 | +слабые | |
| ^{234m} Pa ₉₁ | ²³⁴ Th-β ⁻ → ^{234m} Pa | 1,2 мин | β ⁻ | 2281 | 98 | слабые | |
| | | | | +слабые | | | |
| ²³⁴ Pa ₉₁ | ^{234m} Pa-И.П.→ ²³⁴ Pa | 6,7 ч | β ⁻ | 424 | 5 | 101 | 57 |
| | | | | 484 | 50 | 131 | 20 |
| | | | | 514 | 7 | 226 | 11 |
| | | | | 654 | 17 | 569 | 13 |
| | | | | 711 | 5 | 882 | 26 |
| | | | | 1183 | 6 | 926 | 21 |
| | | | | другие | | 946 | 20 |
| ²³⁵ U ₉₂ | в природной смеси изотопов 0,72 % | 7,04·10 ⁸ лет | α | 4367 | 17 | 144 | 11 |
| | | | | 4397 | 54 | 186 | 57 |
| | | | | +другие | | +другие | |
| ²³⁸ U ₉₂ | в природной смеси изотопов 99,28 % | 4,47·10 ⁹ лет | α | 4150 | 23 | слабые | |
| | | | | 4197 | 77 | | |

* 1 Барн = 10^{-28} м^2 .

** – в столбцах 1 и 3 в скобках указаны короткоживущие дочерние изотопы и их периоды полураспада; сведения об излучении в этих случаях относятся к равновесной смеси материнского и дочернего изотопов.

*** – фотоны, возникающие в результате аннигиляции β^+ .

Таблица П.2

Линейные коэффициенты ослабления μ' узкого пучка фотонов для алюминия и свинца в зависимости от энергии E_γ

| E_γ , МэВ | μ' , см^{-1} | | E_γ , МэВ | μ' , см^{-1} | | E_γ , МэВ | μ' , см^{-1} | |
|------------------|---------------------------|------|------------------|---------------------------|------|------------------|---------------------------|-------|
| | Al | Pb | | Al | Pb | | Al | Pb |
| 0,02 | 8,61 | 939 | 0,15 | 0,35 | 21,8 | 1,0 | 0,16 | 0,771 |
| 0,03 | 2,70 | 323 | 0,20 | 0,32 | 10,7 | 1,25 | 0,15 | 0,658 |
| 0,04 | 1,30 | 151 | 0,30 | 0,28 | 4,25 | 1,5 | 0,13 | 0,567 |
| 0,05 | 0,86 | 82,1 | 0,40 | 0,25 | 2,44 | 2,0 | 0,12 | 0,508 |
| 0,06 | 0,65 | 50,8 | 0,50 | 0,22 | 1,70 | 3,0 | 0,09 | 0,468 |
| 0,08 | 0,48 | 23,6 | 0,60 | 0,20 | 1,33 | 4,0 | 0,08 | 0,472 |
| 0,10 | 0,42 | 60,3 | 0,662 | 0,20 | 1,18 | 5,0 | 0,08 | 0,481 |
| 0,145 | 0,36 | 24,6 | 0,80 | 0,18 | 0,95 | 6,0 | 0,07 | 0,494 |



Таблица П.3

Наиболее интенсивные рентгеновские и γ -линии радионуклидов ряда ^{232}Th

| E_i , кэВ | p_i , % | нуклид | E_i , кэВ | p_i , % | нуклид | E_i , кэВ | p_i , % | нуклид |
|-------------|-----------|-------------------|-------------|-----------|-------------------|-------------|-----------|-------------------|
| 72,8* | 2,02 | ^{208}Tl | 238,6 | 43,3 | ^{212}Pb | 583,2 | 84,5 | ^{208}Tl |
| 74,8* | 10,4 | ^{212}Pb | 241 | 3,90 | ^{224}Ra | 727,3 | 6,58 | ^{212}Bi |
| 75* | 3,41 | ^{208}Tl | 270,2 | 3,43 | ^{228}Ac | 794,9 | 4,34 | ^{228}Ac |
| 77,1* | 17,5 | ^{212}Pb | 277,4 | 6,31 | ^{208}Tl | 860,6 | 12,42 | ^{208}Tl |
| 87,3* | 7,80 | ^{212}Pb | 300,1 | 3,28 | ^{212}Pb | 911,2 | 26,6 | ^{228}Ac |
| 90* | 1,94 | ^{228}Ac | 328 | 2,95 | ^{228}Ac | 964,8 | 5,11 | ^{228}Ac |
| 93,4 | 3,20 | ^{228}Ac | 338,3 | 11,3 | ^{228}Ac | 969 | 16,2 | ^{228}Ac |
| 129,1 | 2,45 | ^{228}Ac | 463 | 4,44 | ^{228}Ac | 1588,2 | 3,27 | ^{228}Ac |
| 209,3 | 3,88 | ^{228}Ac | 510,8 | 22,6 | ^{208}Tl | 2614,5 | 99,16 | ^{208}Tl |



Учебное издание

КАРЕЛИН Владимир Александрович

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО РАДИОХИМИИ

Учебно-методическое пособие

Корректura Д.В. Заремба
Компьютерная верстка О.Ю. Аршинова
Дизайн обложки Т.В. Буланова

Подписано к печати 13.03.2019. Формат 60х84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать CANON. Усл. печ. л. 7,39. Уч.-изд. л. 6,68.
Заказ 55-19. Тираж 100 экз.



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

