

Отделение радия от щелочно-земельных и актиноидных элементов на анионите в водно-метанольных растворах HNO_3 . Генератор $^{227}\text{Ac}-^{223}\text{Ra}$

© Л. И. Гусева, Г. С. Тихомирова, Н. Н. Догадкин

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

Получено 19.12.2002, в окончательной редакции 02.07.2003

УДК 546.797:546.432

Определены коэффициенты распределения Ra, некоторых щелочно-земельных (Ca, Sr) и актиноидных (U, Th) элементов между сильноосновным анионитом Dowex-1 × 8 и водно-метанольными растворами HNO_3 в зависимости от содержания различных компонентов в растворе. Найдены оптимальные условия концентрирования Ra с последующим отделением его от сопутствующих элементов методом градиентного элюирования на одной анионообменной колонке. Показана возможность выделения Ra из растворов с высоким содержанием щелочно-земельных элементов, в частности с концентрацией Ca = 10 мг/мл. Разработан простой и эффективный способ многократного периодического получения изотопа ^{223}Ra ($T_{1/2} = 11.4$ сут) из материнского радионуклида ^{227}Ac ($T_{1/2} = 21.8$ лет) по принципу работы изотопного генератора в течение длительного времени.

Определение содержания Ra является одной из основных задач, возникающих в процессе переработки урановых руд и ториевых минералов, а также при анализе объектов окружающей среды. При радиохимическом выделении Ra основные трудности связаны с отделением ультрамалых количеств Ra от макроколичеств матричных элементов, главным образом сопутствующих щелочно-земельных элементов, которые часто используются также в качестве носителей в аналитической практике. Содержание некоторых щелочно-земельных элементов (Mg, Ca) в водных резервуарах может составлять несколько г/л. При определении различных изотопов Ra в природных объектах необходимо проводить их отделение от материнских радионуклидов (U, Th, Ac), поскольку в случае попадания этих радионуклидов в процессе химической переработки в радиевую фракцию при радиометрических измерениях может наблюдаться накопление активности Ra во времени.

Для выделения Ra и его отделения от сопутствующих элементов используется совокупность различных методов, включающих осаждение, экстракцию, ионный обмен, экстракционную хроматографию [1–7], что приводит к неизбежным потерям ультрамалых количеств Ra. Ионообменные методы применяются обычно на заключительных стадиях выделения Ra. Катиониты используются главным образом для отделения Ra от Ac и щелочно-земельных элементов. При этом в качестве элюентов применяют растворы 1.5–2.5 моль/л HCl и HNO_3 или сильных комплексообразующих лигандов (ЭДТА, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и др.) [1, 3–6, 8, 9]. Анионный обмен обычно используют для отделения Ra от U и Th с применением концентрированных растворов HCl и HNO_3 соответственно [2, 4–6].

При выделении микроколичеств элементов из растворов с высоким содержанием солей применение анионитов является более предпочтительным по сравнению с катионитами. Для выделения и отделения Ra от щелочно-земельных и актиноидных элементов весьма перспективным представляется использование анионитов и смешанных водно-органических растворов HNO_3 , поскольку такие системы позволяют проводить как концентрирование, так и разделение многих элементов на одной колонке [10, 11]. Детальных исследований по сорбции Ra на анионитах из смешанных азотнокислых растворов не проводилось. В работе [12] растворы 0.5 моль/л HNO_3 , содержащие 65% CH_3OH , использовали в качестве элюента для отделения Ra и Ac от Th на анионите Dowex-1. Ямамото и др. [6] использовали анионообменную колонку для концентрирования Ra из водно-метанольных растворов HNO_3 . Однако отделение Ra от Th осуществлялось раствором 8 моль/л HNO_3 . При этом в радиевую фракцию попадали другие актиноидные и щелочно-земельные элементы. Дальнейшую очистку Ra от щелочно-земельных элементов проводили на катионообменной колонке с использованием циклогександиаминтетрауксусной кислоты в качестве элюента. В работах [13, 14] водно-органические растворы HNO_3 были использованы для разделения Mg, Ca и Sr на анионообменной смоле Amberlite XN-1002. В этой связи изучение закономерностей поведения Ra и щелочно-земельных элементов в идентичных условиях также представляет интерес.

В настоящей работе с целью нахождения условий для концентрирования и отделения Ra от сопутствующих элементов детально исследовано поведение Ra, U, Th, Ca и Sr на сильноосновном анионите Dowex-1 × 8 в водно-метанольных растворах HNO_3 в зависимости от концентрации кис-

лоты и спирта в растворе. Исследовано влияние макроколичеств Са на сорбцию и выделение Ra из таких растворов. Разработан также способ многократного получения короткоживущего изотопа ^{223}Ra ($T_{1/2} = 11.4$ сут), используемого в настоящих исследованиях, из природного радионуклида ^{227}Ac ($T_{1/2} = 21.8$ лет) по принципу работы изотопного генератора на основе анионита и водно-метанольных растворов HNO_3 .

Экспериментальная часть

Реактивы, радионуклиды. В работе использовали концентрированную HNO_3 марки х.ч., CaCO_3 , метанол марки ч. и сильноосновной анионит Dowex-1 $\times 8$ зернением 200–400 меш. Водно-метанольные растворы HNO_3 определенного состава готовили путем разбавления кислоты бидистиллятом и добавления соответствующего количества CH_3OH по объему.

Исходные растворы радионуклидов: ^{223}Ra , ^{227}Ac , $^{227,230}\text{Th}$, ^{233}U , ^{47}Ca и $^{89,90}\text{Sr}$ были приготовлены в 0.5–1 моль/л HNO_3 . Изотоп ^{223}Ra периодически выделяли из ^{227}Ac по методике, разработанной в настоящей работе и описанной ниже. Изотоп ^{47}Ca был получен при облучении 10 мг CaCO_3 в ядерном реакторе. Облученный образец растворяли в 1 моль/л HNO_3 и из раствора отбирали аликвоту для экспериментов.

Определение исследуемых радионуклидов производили по их γ -излучению непосредственно в растворах на γ -автомате «Тесла». При совместном присутствии радионуклидов их идентификацию проводили по энергиям γ -излучения с использованием $\text{Ge}(\text{Li})$ детектора, соединенного с многоканальным анализатором NUC-810 (Merion-X Ltd, Венгрия). В некоторых случаях радиохимическую чистоту короткоживущего изотопа ^{223}Ra ($T_{1/2} = 11.4$ сут), полученного с генератора, контролировали путем измерения активности образца во времени.

Коэффициенты распределения элементов определяли в статических и динамических условиях по общепринятым методикам. В работе использовали колонки из стекла размером (0.4–0.6) \times (6–11) см, которые заполняли смолой и перед использованием промывали раствором исследуемого состава.

Разделение элементов на анионообменных колонках в найденных оптимальных условиях производили следующим образом. Раствор (0.5–1 мл) 1 моль/л HNO_3 –90% CH_3OH , содержащий исследуемые радионуклиды, пропускали через колонку размером 0.4 \times 6 см с анионитом Dowex-1 $\times 8$. После прохождения сорбата колонку промывали сначала раствором 0.7 моль/л HNO_3 –90% CH_3OH , а затем 0.5 моль/л HNO_3 –80% CH_3OH . Десорб-

цию радионуклидов, оставшихся на колонке, осуществляли раствором 0.2–0.5 моль/л HNO_3 без спирта. Элюат собирали порциями по 2 мл и анализировали на содержание радионуклидов.

В экспериментах по выделению ^{223}Ra в присутствии макроколичеств CaCO_3 навеску CaCO_3 растворяли в минимальном объеме 7 моль/л HNO_3 и раствор разбавляли метанолом в соотношении 1 : 10. Полученный раствор, в который были добавлены аликвоты ^{47}Ca и ^{223}Ra , пропускали через анионообменную колонку размером 0.6 \times 11 см. После прохождения карбонатного раствора и промывания колонки чистой порцией 0.7 моль/л HNO_3 –90% CH_3OH Ra десорбировали со смолы 0.5 моль/л HNO_3 . Каждую фракцию анализировали на содержание ^{47}Ca и ^{223}Ra . Наличие Са в радиевой фракции проверяли также визуально, по реакции с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и по осадку, оставшемуся после выпаривания раствора. В идентичных условиях были проведены эксперименты по отделению Ra от макроколичеств Са без добавления радионуклидов. В этих экспериментах содержание Са в различных фракциях определяли атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой (ICPI).¹

Результаты и обсуждение

В предварительных экспериментах было установлено, что Ra, как и другие исследуемые элементы, практически не сорбируется анионитом из водных растворов HNO_3 с концентрацией $\text{HNO}_3 \leq 2$ моль/л.

Влияние концентрации HNO_3 в растворах, содержащих 90% CH_3OH , на коэффициенты распределения Ra, Ca, Sr, U и Th при их сорбции на анионите Dowex-1 $\times 8$ показано на рис. 1, а. На рис. 1, б показана зависимость коэффициентов распределения этих элементов от содержания метанола в растворах 0.5 моль/л HNO_3 . Из-за трудности идентификации изотопа ^{227}Ac (мягкое β -излучение) мы не определяли коэффициенты распределения Ac. На рис. 1 даны значения коэффициентов распределения Ac, полученные в аналогичных условиях с использованием изотопа ^{228}Ac в работе [15].

Из представленных данных видно, что сорбция элементов увеличивается с увеличением концентрации кислоты и содержания спирта в растворе. Причем коэффициенты распределения резко возрастают в растворах HNO_3 , содержащих $\geq 80\%$ CH_3OH . Значения коэффициентов распределения Ra, Ac и Th в растворах с концентрацией $\text{HNO}_3 > 0.5$ моль/л, содержащих $\geq 90\%$ CH_3OH , состав-

¹ Определение содержания Са методом ICPI проводили в Центральной аналитической лаборатории ГЕОХИ РАН.

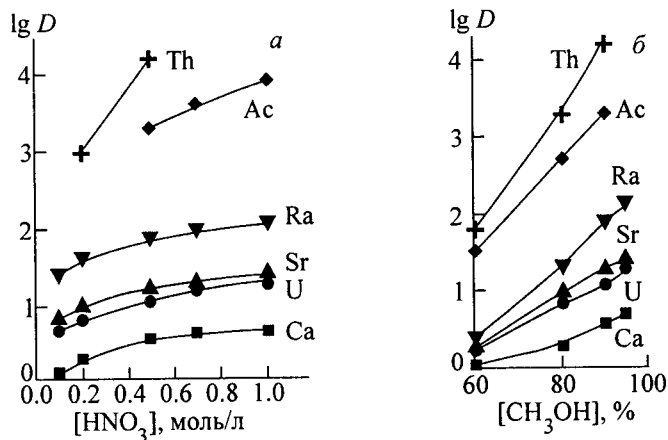


Рис. 1. Влияние концентрации HNO_3 в растворах, содержащих 90% CH_3OH (а), и влияние содержания метанола в растворах 0.5 моль/л HNO_3 (б) на коэффициенты распределения Ca, U, Sr, Ra, Ac и Th при их сорбции на анионите Dowex-1 \times 8.

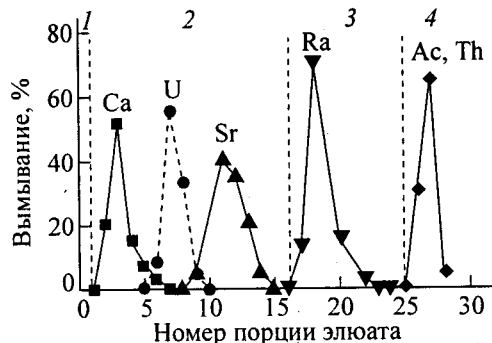


Рис. 2. Градиентное элюирование щелочно-земельных и актиноидных элементов с анионообменной колонки размером 0.4×6 см водно-метанольными растворами HNO_3 . 1 – 1 моль/л HNO_3 –90% CH_3OH , 2 – 0.7 моль/л HNO_3 –90% CH_3OH , 3 – 0.5 моль/л HNO_3 –80% CH_3OH , 4 – 0.5 моль/л HNO_3 .

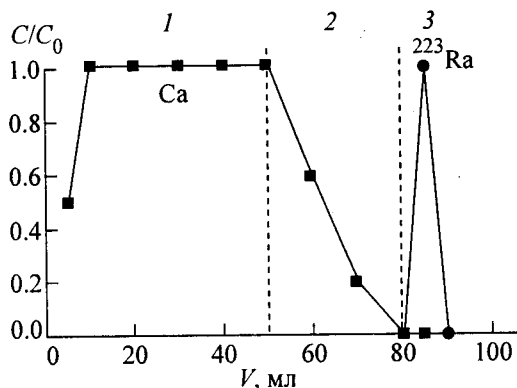


Рис. 3. Отделение ^{223}Ra от макроколичеств Ca на анионообменной колонке размером 0.4×7 см. 1 – 0.7 моль/л HNO_3 –90% CH_3OH + Ca (10 мг/мл) + ^{223}Ra , 2 – 0.7 моль/л HNO_3 –90% CH_3OH , 3 – 0.5 моль/л HNO_3 . C/C_0 – отношение концентраций Ca (Ra) в элюате и исходном растворе, V – объем раствора.

ляют $>10^2$ – 10^4 . Очевидно, из таких растворов можно осуществлять концентрирование этих элементов на небольших анионообменных колонках из больших объемов раствора. В ряду щелочно-земельных элементов сорбция увеличивается с увеличением ионных или уменьшением гидратированных радиусов, т.е. в последовательности $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < (\text{Ba}) < \text{Ra}$. Уран в таких системах присутствует, по-видимому, в виде UO_2^{2+} , и его поведение близко к поведению Sr^{2+} .

Наблюдается существенная разница в значениях коэффициентов распределения исследуемых элементов, которая позволяет проводить их разделение с использованием в качестве элюентов растворов с меньшим содержанием кислоты или спирта.

Разделение Ca, Sr, Ra и их отделение от Ac–Th на анионообменной колонке с использованием градиентного элюирования смешанными растворами HNO_3 различного состава показано на рис. 2. Ca вымывается в первых порциях элюата и хорошо отделяется от Sr раствором 0.7 моль/л HNO_3 –90% CH_3OH . В соответствии с найденными закономерностями Mg в этих условиях должен вымываться раньше Ca, а Ba – после Sr. Ra в растворе 0.7 моль/л HNO_3 –90% CH_3OH прочно удерживается на колонке, но полностью вымывается раствором 0.5 моль/л HNO_3 –80% CH_3OH , в то время как Th и Ac остаются сорбированными. Десорбцию этих радионуклидов осуществляли небольшим объемом 0.5 моль/л HNO_3 без спирта. На рис. 2 пунктирной линией показана кривая элюирования U, полученная на той же колонке в идентичных условиях. Из представленных данных следует, что концентрирование и отделение Ra от сопутствующих элементов можно проводить на одной анионообменной колонке с использованием водно-метанольных растворов HNO_3 различного состава.

Как указывалось выше, при выделении Ra из образцов природного происхождения, в частности водных водоемов и морских отложений, необходимо проводить отделение микроколичеств Ra от макроколичеств карбонатов щелочно-земельных элементов. В наших более ранних исследованиях было показано, что сорбция актиноидных элементов на анионите из водно-спиртовых растворов HNO_3 увеличивается в присутствии макроколичеств нитратов щелочных и щелочно-земельных элементов [16]. В настоящей работе была исследована сорбция Ra на анионите из водно-метанольных азотнокислых растворов в присутствии больших количеств Ca, которые получались при растворении CaCO_3 в HNO_3 и последующего разбавления CH_3OH .

Выделение индикаторных количеств ^{223}Ra из раствора 0.7 моль/л HNO_3 –90% CH_3OH , содержащего Ca с концентрацией 10 мг/мл, показано на рис. 3. При пропускании такого раствора через

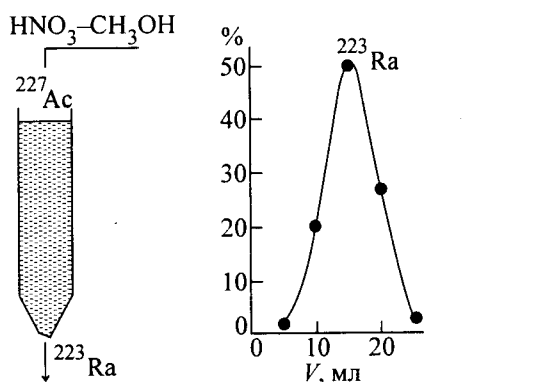


Рис. 4. Схема генератора и кривая вымывания ^{223}Ra раствором 0.7 моль/л HNO_3 -80% CH_3OH .

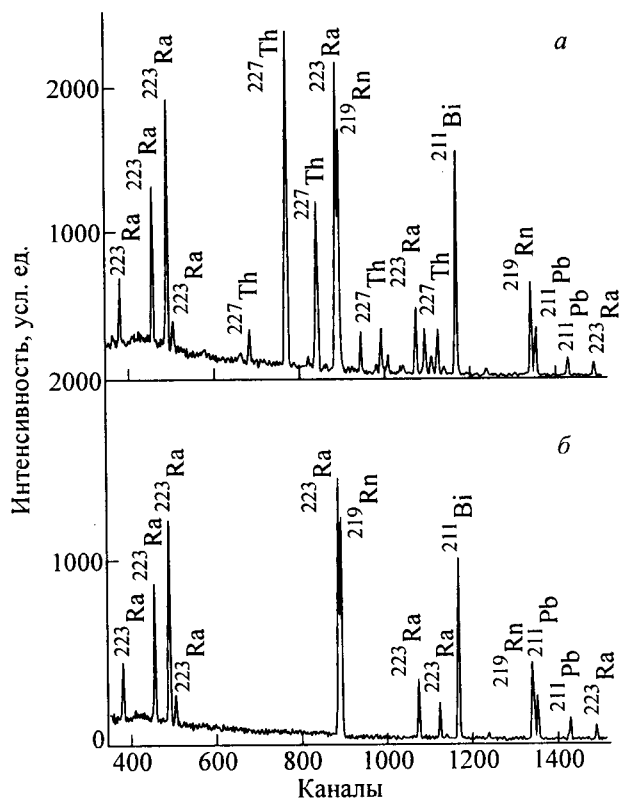


Рис. 5. γ -Спектры ^{227}Ac , сорбированного на анионообменной колонке размером 0.6×11 см (а), и элюата 0.7 моль/л HNO_3 -80% CH_3OH , полученного с генератора после 24 мес его использования (б).

анионообменную колонку Ca все время проходил в раствор, в то время как Ra оставался сорбированным на колонке. Во фракции, содержащей Ca, и промывном растворе ^{223}Ra не обнаружен. Ra полностью вымывался с колонки небольшим объемом 0.5 моль/л HNO_3 . Содержание Ca в радиевой фракции составляло $\leq 0.5\%$ от исходного. Очевидно, что в выбранных условиях Ra еще лучше будет отделяться от макроколичеств Mg, но несколько хуже от Sr и тем более Ba. Представленные данные, таким образом, показывают, что при использовании анионитов и водно-спир-

товых растворов HNO_3 выделение изотопов Ra можно проводить из высококонцентрированных солевых растворов и без добавления носителя.

Генератор ^{227}Ac - ^{223}Ra . Изотоп ^{223}Ra является членом основной ветви цепочки радиоактивного распада семейства актиния $\dots^{227}\text{Ac}$ (β , 21.8 лет) \rightarrow ^{227}Th (α , 18.7 сут) \rightarrow ^{223}Ra (α , 11.4 сут) \rightarrow ^{219}Rn (α , 3.9 с) \rightarrow ^{215}Po (α , 1.8 мс) \rightarrow ^{211}Pb (β , 36.1 мин) \rightarrow ^{211}Bi (α , 2.1 мин) \rightarrow ^{207}Tl (β , 1.3 с и 4.8 мин) \rightarrow ^{207}Pb (стаб.).

Из данных, представленных на рис. 1 и 2, видно, что в азотнокислых растворах, содержащих $\geq 80\%$ CH_3OH , коэффициенты распределения Ac и Th на два порядка и более превышают коэффициенты распределения Ra. Этот факт дает возможность проводить многократное отделение ^{223}Ra от его материнских радионуклидов ^{227}Ac и ^{227}Th по принципу работы изотопного генератора. С этой целью ^{227}Ac с суммарной активностью 1.5 МБк/мл сорбировали на колонку размером 0.4×7 см, заполненную анионитом Dowex-1 \times 8, из небольшого объема раствора 1 моль/л HNO_3 -90% CH_3OH . Далее производили многократное вымывание ^{223}Ra растворами 0.5-0.7 моль/л HNO_3 -80% CH_3OH . Схема генератора и выходная кривая вымывания ^{223}Ra раствором 0.7 моль/л HNO_3 -80% CH_3OH показаны на рис. 4. Выход ^{223}Ra составляет $\geq 90\%$ от равновесного с ^{227}Ac . Полное равновесие достигается в течение нескольких недель, однако вымывание Ra можно проводить и через более короткие промежутки времени по мере необходимости. Количество ^{223}Ra при однократном выделении с данного генератора было достаточным для проведения работ с этим радионуклидом в течение месяца. Определение Ra осуществляли непосредственно в растворе путем измерения суммарного γ -излучения ^{223}Ra и его дочерних короткоживущих радионуклидов ^{219}Rn , ^{211}Pb и ^{211}Bi или по собственному γ -излучению ^{223}Ra ($E_\gamma = 269.4, 154.1$ и 144 кэВ). На рис. 5, а показан γ -спектр ^{227}Ac , сорбированного на анионообменную колонку, а на рис. 5, б - γ -спектр элюата 0.7 моль/л HNO_3 -80% CH_3OH , полученного с генератора после его использования в течение 24 мес. Из представленных данных видно, что в элюате присутствуют только ^{223}Ra и его продукты распада. Отсутствие ^{227}Th ($E_\gamma = 235, 255, 286, 329$ кэВ) в элюате свидетельствует о том, что ^{227}Ac также прочно удерживался на анионите в течение длительного использования генератора.

Разработанный генератор может применяться для получения ^{223}Ra с целью его использования в радиохимических исследованиях, изучения поведения Ra в различных системах, а также применения короткоживущего изотопа ^{223}Ra в качестве

трейсера при определении долгоживущих изотопов ^{226}Ra и ^{228}Ra , например в урановых или ториевых образцах. Из водно-метанольных растворов Ra легко переводится в любую другую форму путем легкого выпаривания и растворения остатка в исследуемом растворе. При выпаривании азотнокислых метанольных растворов не остается солевого остатка, что позволяет проводить определение Ra также по α -активности без дополнительной очистки от реагента.

Авторы выражают благодарность зав. сектором атомно-абсорбционных методов анализа, кандидату химических наук Э. М. Седых и младшему научному сотруднику Е. Н. Беляковой (ЦАЛ, ГЕОХИ) за работу по определению содержания Са и других неактивных примесей в различных растворах методом ICPI.

Список литературы

- [1] Koid M., Bruland R. W. // *Anal. Chim. Acta.* 1975. Vol. 75, N 1. P. 1-19.
- [2] Krishnaswami S., Sarin M. M. // *Anal. Chim. Acta.* 1976. Vol. 83, N 1. P. 143-156.
- [3] Ioshi L. U., Padmanbhan P. K. // *J. Radioanal. Chem.* 1983. Vol. 76, N 1. P. 73-79.
- [4] Noyce J. R., Hutchinson J. M. R., Kolb W. A. // *J. Radioanal. Chem.* 1983. Vol. 79, N 1. P. 5-13.
- [5] Smith K. E., Mercer E. R. // *J. Radioanal. Chem.* 1970. Vol. 5, N 2. P. 303-312.
- [6] Yamamoto M., Kawamura H., Igarashi Y. et al. // *Radiochim. Acta.* 1991. Vol. 55, N 3. P. 163-167.
- [7] Testa C., Desideri D., Mell M. et al. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1993. Vol. 170, N 1. P. 117-124.
- [8] Blair A. J. H., Ihle H., Michael H. // *Radiochim. Acta.* 1968. Vol. 10, N 3/4. P. 119-121.
- [9] Павловская Н. А., Мальцева М. М., Перетт О. Ю. и др. // *Радиохимия.* 1981. Т. 23, N 4. С. 598-602.
- [10] Guseva L. I. // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles.* 1990. Vol. 143, N 2. P. 329-335.
- [11] Гусева Л. И., Тихомирова Г. С. // *Радиохимия.* 1994. Т. 36, N 1. С. 51-56.
- [12] Beyer G. H., Herrmann E., Molnar E. et al. // *Radiochem. Radioanal. Lett.* 1972. Vol. 12, N 4. P. 259-269.
- [13] Fritz J. S., Waki H. // *Anal. Chem.* 1963. Vol. 35, N 8. P. 1079-1083.
- [14] Fritz J. S., Waki H., Garralda B. B. // *Anal. Chem.* 1964. Vol. 36, N 4. P. 900-903.
- [15] Каралова З. К., Родионова Л. М., Пыжова З. И., Мясоедов Б. Ф. // *ЖАХ.* 1975. Т. 30. С. 2138-2143.
- [16] Guseva L. I., Tikhomirova G. S., Stepushkina V. V. // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles.* 1985. Vol. 90, N 1. P. 13-22.