

**Сорбция щелочноземельных и редкоземельных
элементов на Sr-смоле в растворах минеральных
кислот**

Философов Д.В.

Сектор радиохимии

**Научно экспериментальный отдел ядерной спектроскопии и
радиохимии (НЭОЯСиРХ)**

Лаборатория ядерных проблем (ЛЯП)

Объединенный институт ядерных исследований (ОИЯИ)

ЗАДАЧИ СЕКТОРА РАДИОХИМИИ

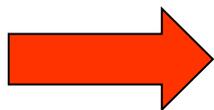
- **Препаративная радиохимия (приготовление радиоактивных источников)**
- **Химическое обеспечение приготовления образцов для низкофоновых измерений**
- **Радиохимические исследования**

ДОСТУПНЫЕ ЯДЕРНЫЕ УСТАНОВКИ

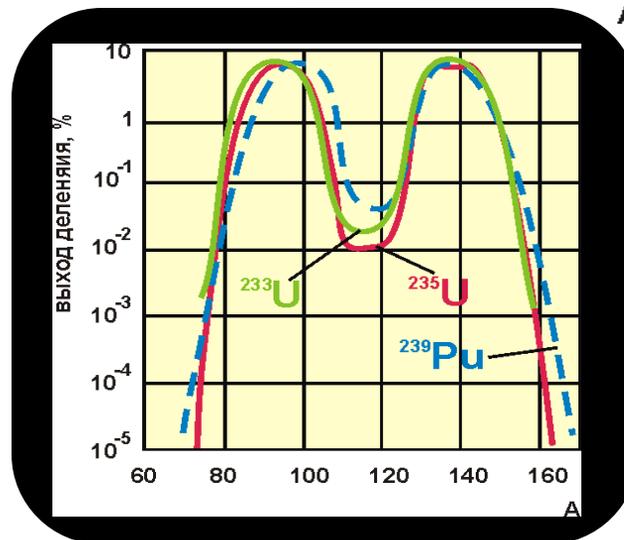
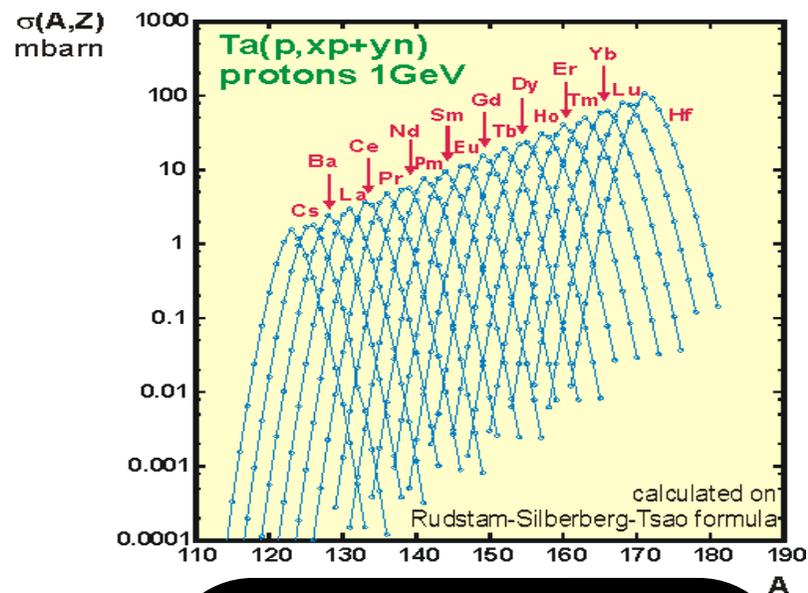
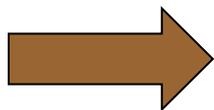
- Фазотрон ЛЯП ($E_p=65-660$ МэВ, $I=6$ мкА)
- У-200 ЛЯР ($E_\alpha=36$ МэВ, $I=70$ мкА)
- Микротрон ЛЯР ($E_\beta=25$ МэВ, $I=30$ мкА)
- Реактор ИБР-2 ($2 \cdot 10^{12}$ н/сек \cdot см²)

НАРАБОТКА РАДИОНУКЛИДОВ

Глубокое отщепление



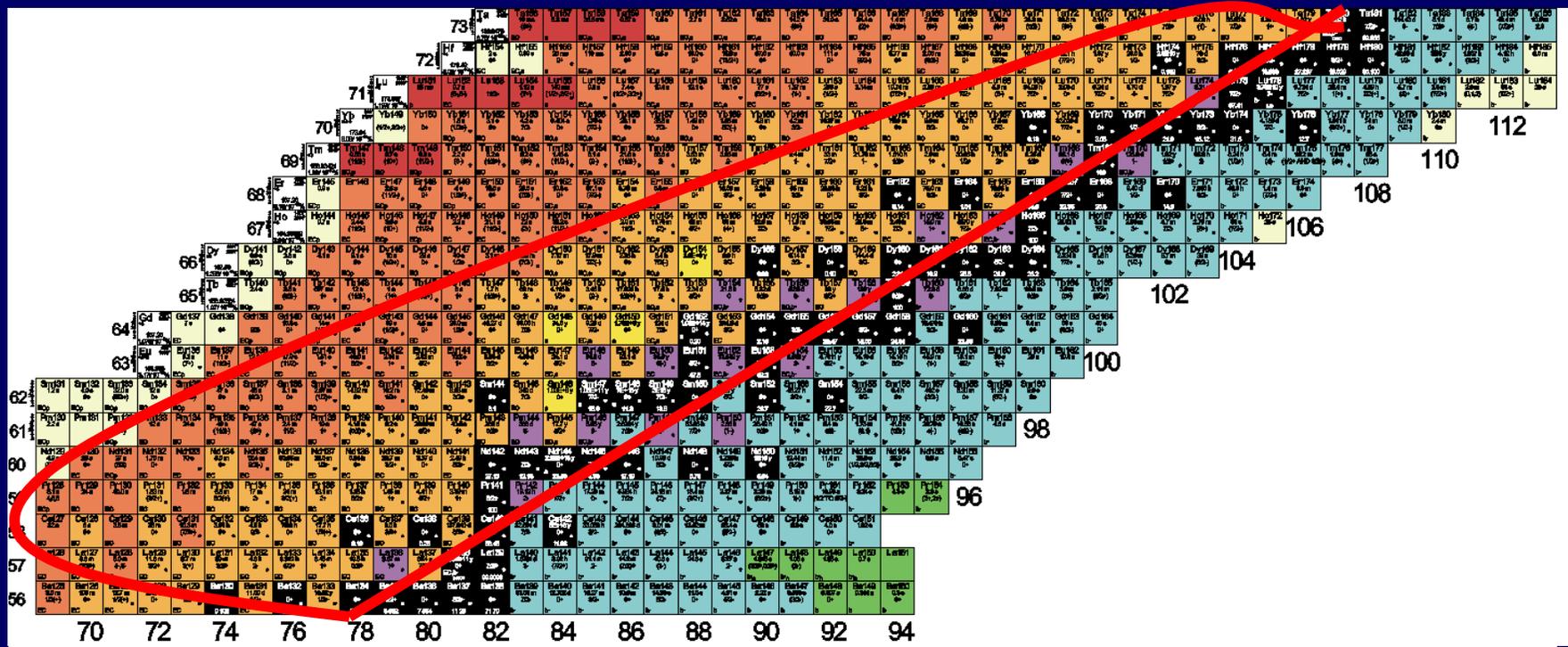
Деление



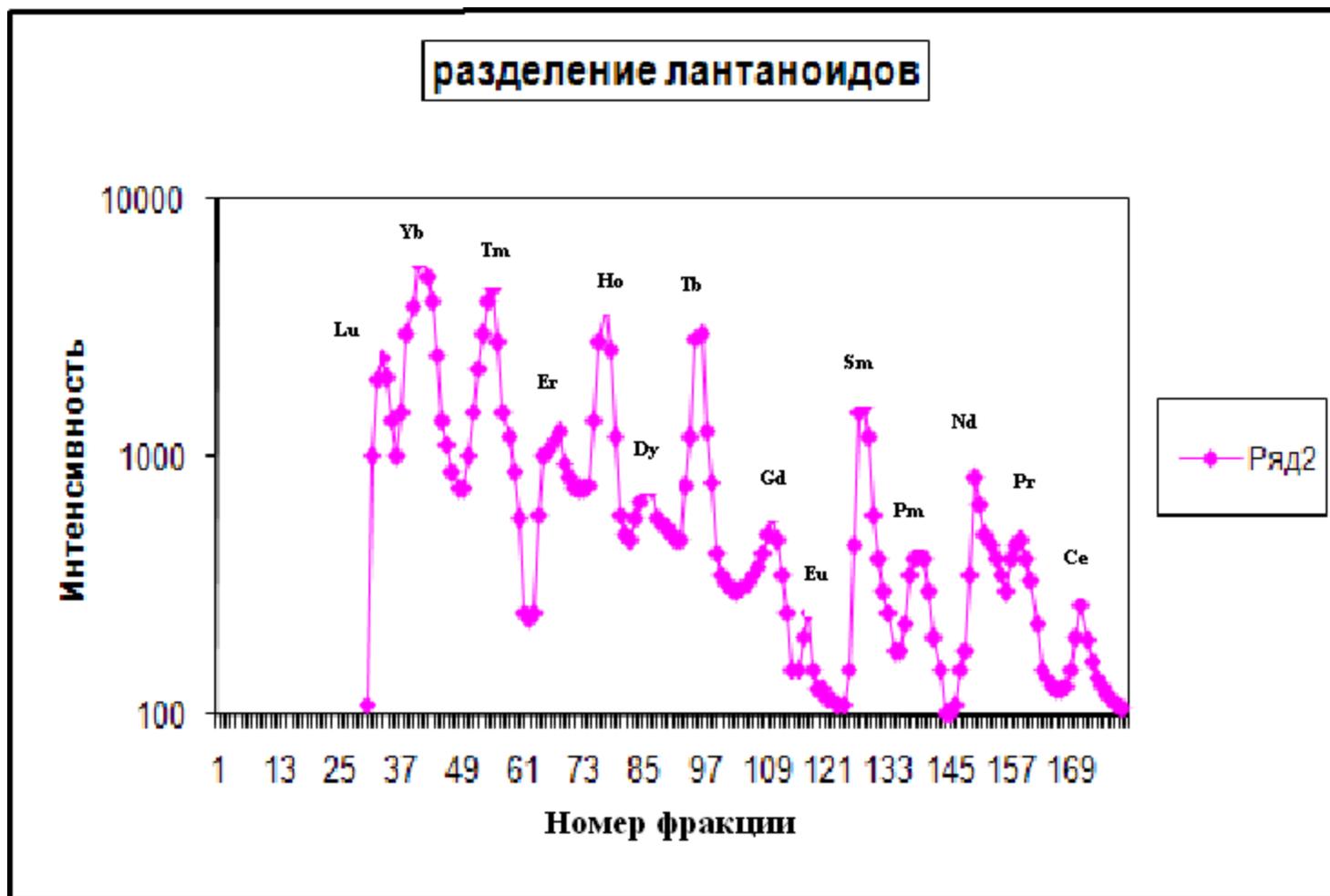
Spallation

Реакция глубокого отщепления (spallation)

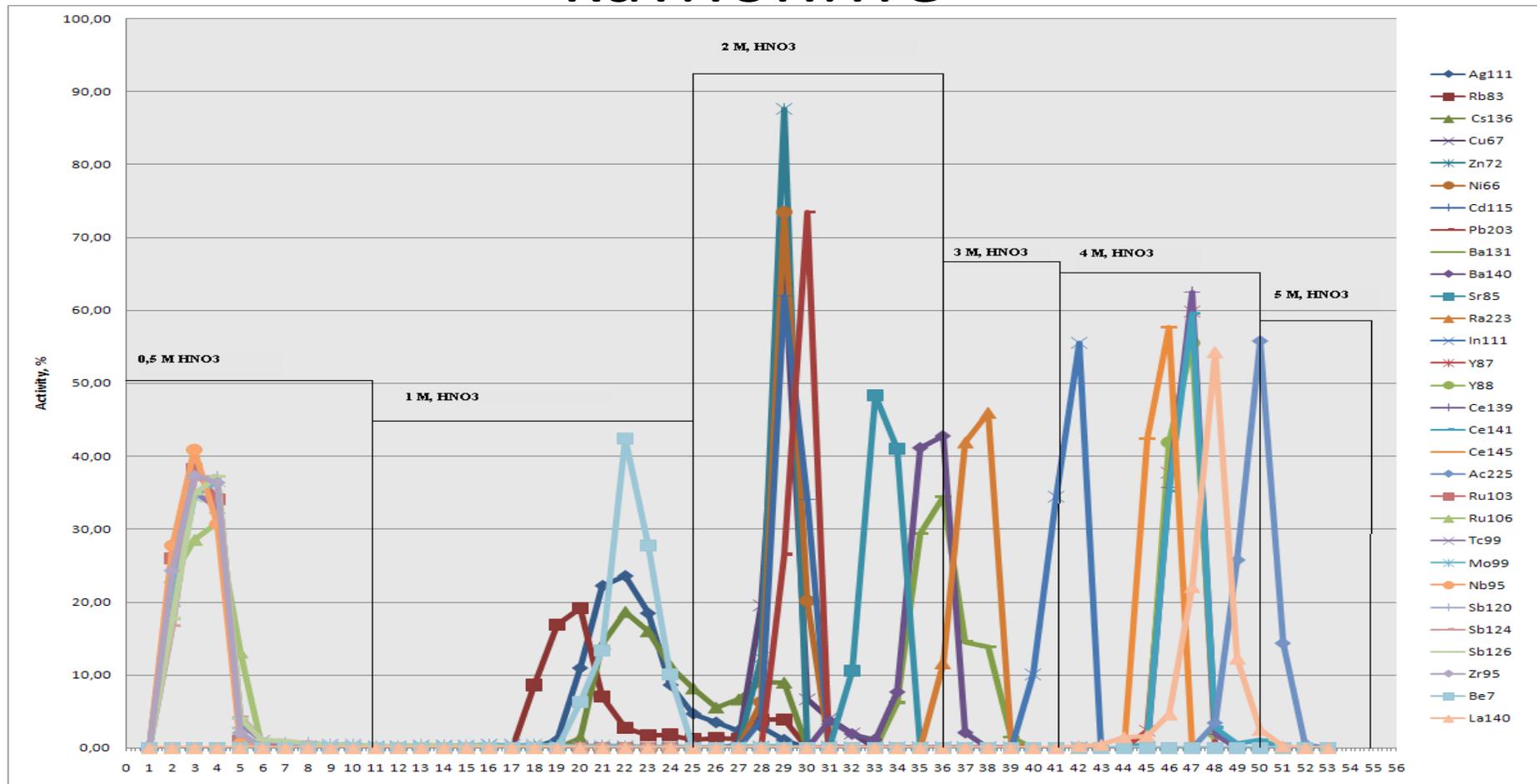
$(p, xp \text{ ун}), x < y, E_p > 100 \text{ MeV}$



Хроматограмма разделения РЗЭ из танталовой мишени



Разделение продуктов ядерных реакций в ториевой мишени на катионите



Химическое обеспечение приготовления образцов для низкофонных измерений

- **Исследование двойного бета-распада (проблема массы нейтрино):** приблизительный порядок периодов полураспада «радионуклидов» такого типа - «моль лет» (порядка 10^{20} - 10^{26} лет)
- **Поиск частиц темной матери и других редких событий**

Пример - очистка Se (0,5 Кг)

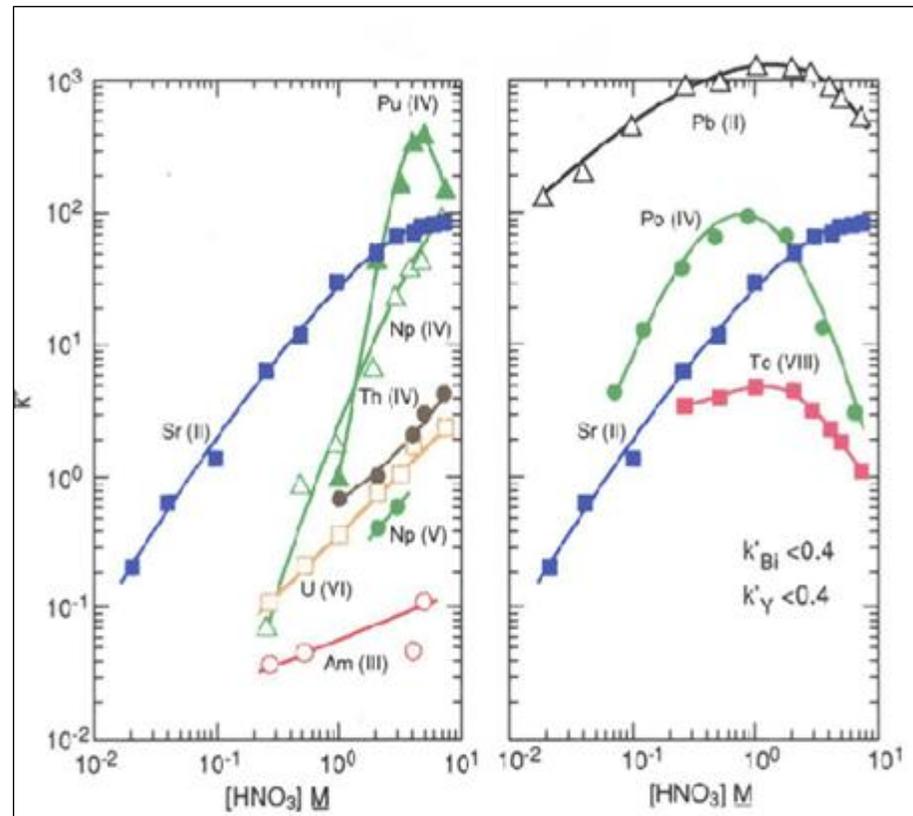
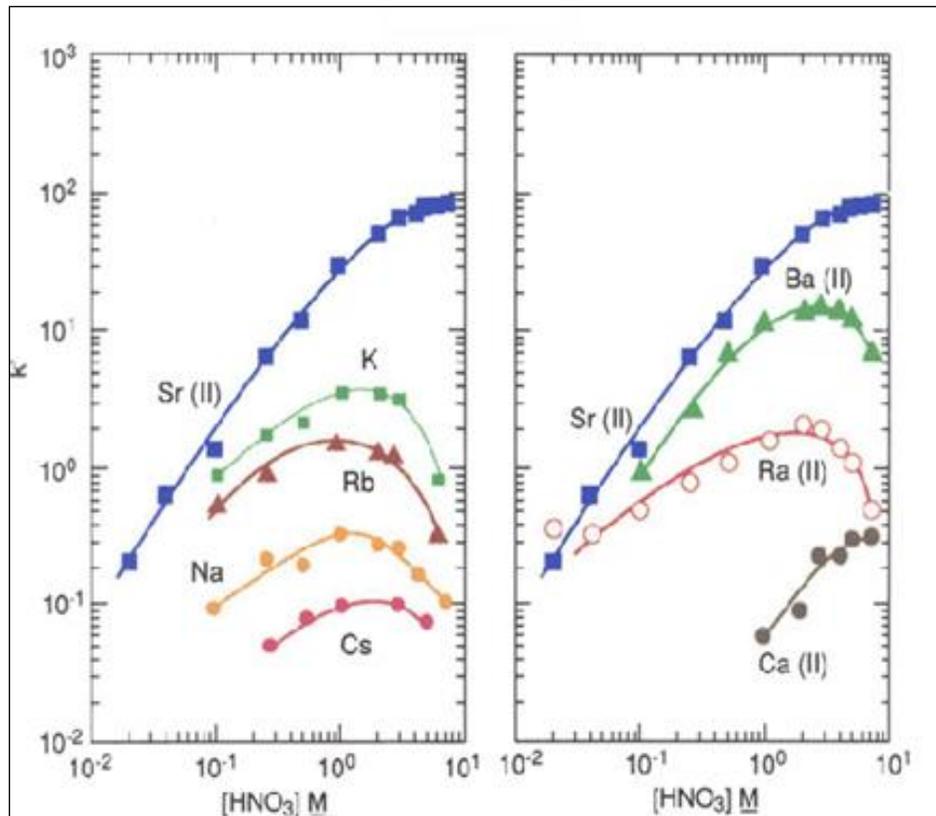
Примеси радионуклидов	^{40}K	^{232}Th	^{238}U	^{226}Ra	^{228}Ra
Удельная активность до очистки, мБк/кг	59 ± 11	$6,2 \pm 1,3$	<48	10 ± 1	12 ± 2
Удельная активность после очистки, мБк/кг	<38	$<2,6$	<22	$<5,8$	<3

Препарат ^{83}Sr : Удельная активность $S = 5 \times 10^{18}$ Бк/кг

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ

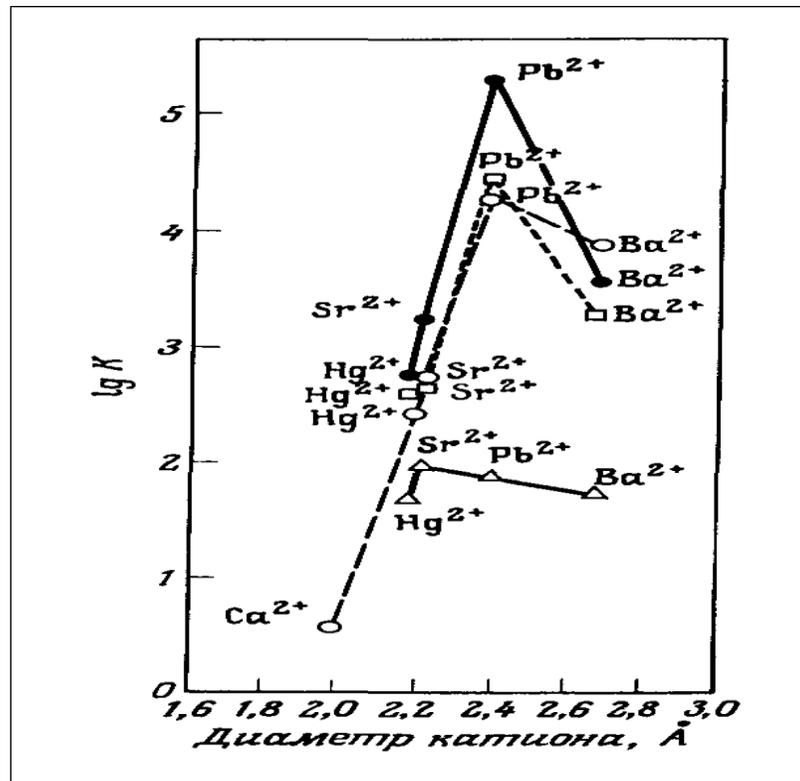
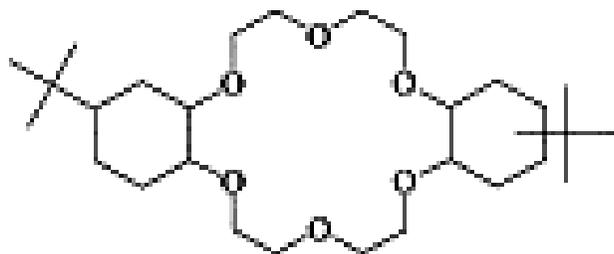


Зависимости коэффициентов распределения элементов от концентрации азотной кислоты при $T = 23 - 25^{\circ}\text{C}$ на «Sr – смоле» «Triskem International»



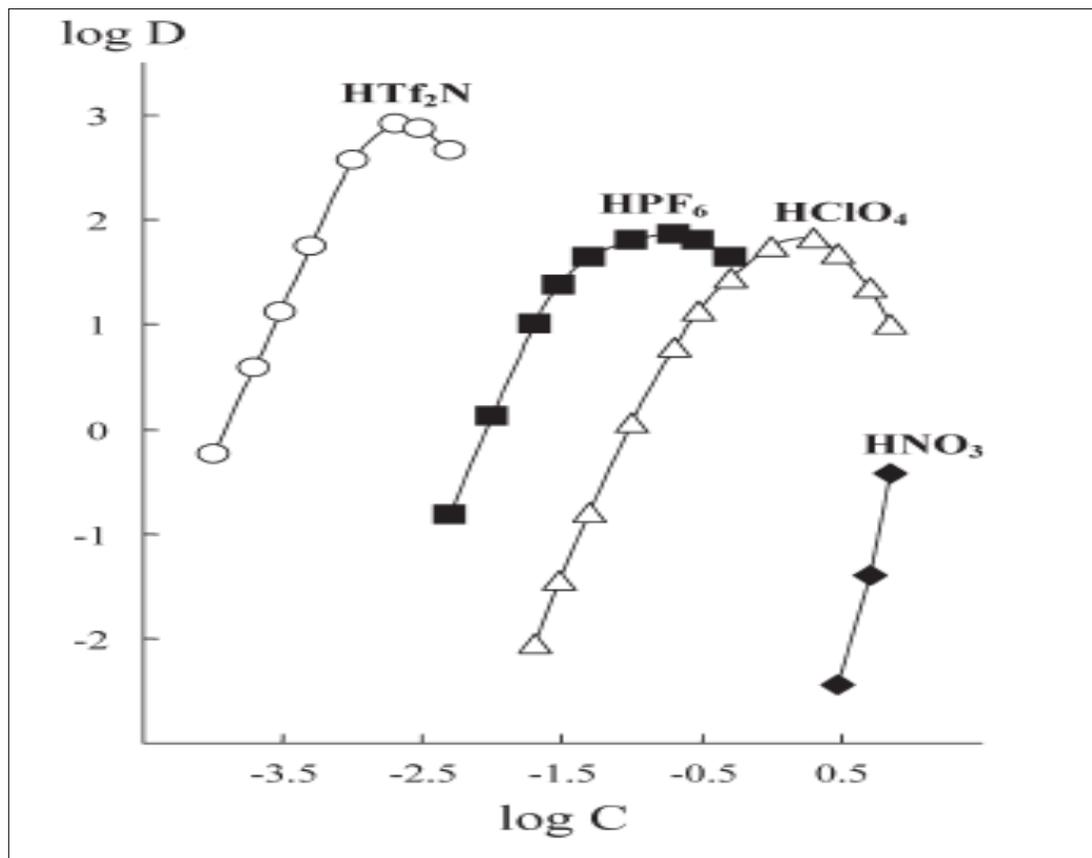
Краун-эфиры

«Химическая основа» Sr-смолы



Зависимость $\lg K$ (константы комплексообразования) от диаметра катиона (реакция $M^{2+} + L = ML_2^{2+}$, H_2O , $25^\circ C$). Δ 15-краун-5; \circ 18-краун-6; \bullet дициклогексил-18-краун-6, изомер А (цис-син-цис); \square дициклогексил-18-краун-6, изомер Б (цис-анти-цис).

Влияние концентраций кислот HTf_2N , HPF_6 , HClO_4 и HNO_3 в водной фазе на коэффициент распределения E_u в равновесии с экстрагентом $0,005 \text{ M}$ N,N' -диметил- N,N' -дифенил-3-оксапентандиамида в 1,2-дихлорэтано.



Turanov A. N., Karandashev V. K. and Baulin V. E. Effect of Anions on the Extraction of Lanthanides (III) by N,N' -Dimethyl- N,N' -Diphenyl-3-Oxapentanediamide // Solvent Extraction and Ion Exchange, 26: 77 – 99 с., 2008.

Суперкислоты и кислоты

Суперкислоты	H_0
HClO_4	-13
FSO_3H	-15,1
$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	-14,1
$\text{HSO}_3\text{F-SbF}_5$	-23
HF_{abs}	-15
HF-SbF_5	-28

Функция кислотности Гаммета. Параметр кислотности принимается как способность кислоты протонировать произвольное основание и фактически совпадает с функцией кислотности. Для серной кислоты параметр кислотности составляет $H_0 = -12,2$. Значения H_0 для классических суперкислот приведены в таблице .

Сила кислот может описываться при помощи константы равновесия реакции диссоциации кислоты в водном растворе, называемой также константой кислотности K_a

Кислоты	pK_a
HClO_4	-10
HBr	-9
HCl	-7
HNO_3	-1.4

Сила кислот, которые мы использовали в экспериментах по сорбции элементов на Sr-смоле (100-150 мкм, «Triskem International»)



γ - линии, по которым проводилось определение радионуклидов

Изотоп	E, keV	Выход, %
^{82}Sr	776,5	13,4
^{131}Ba	496,3	47,1
^{133}Ba	356	62,3
^{223}Ra	270,3	23,5

- Радионуклиды нарабатывали облучением протонами высоких энергий танталовой и ториевой мишеней
- Характеристика радионуклидов – «без добавленного носителя»
- Активность каждого из радионуклидов – порядка 10 кБк в каждом образце

Изотоп	E, keV	Выход, %
^{139}Ce	165,8	79,9
^{143}Pm	742	38,3
^{169}Yb	307,7	11,1
^{173}Lu	272	13
^{225}Ac	440,4	27,5
^{88}Y	1836	99,4

Исследуемые образцы

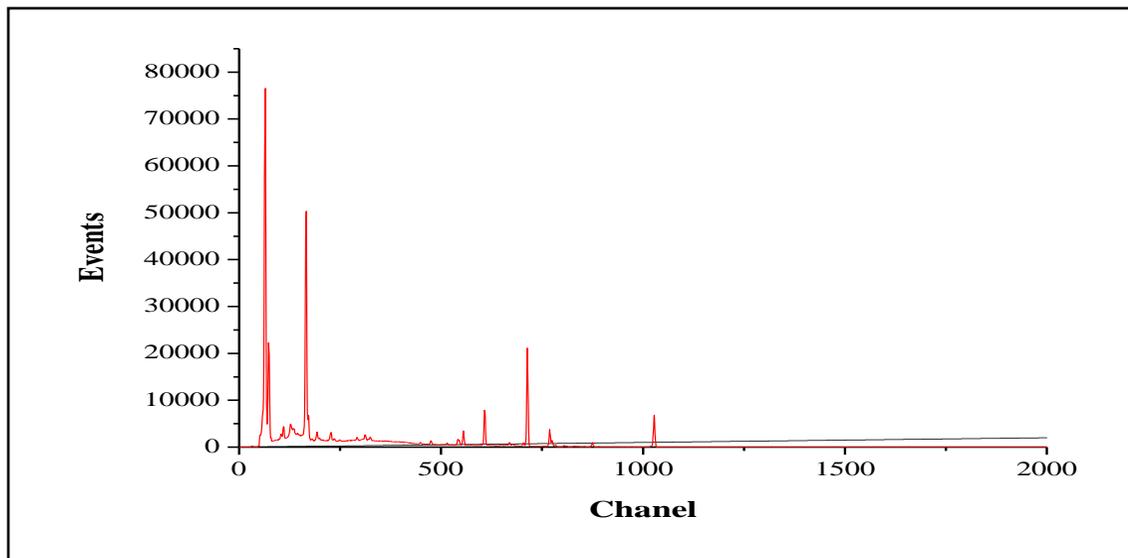


50 мг Sr-смолы и 1 мл раствора



900 мкл отобранного раствора

Пример получаемого спектра



Изотоп	Энергия, Кев	Выход, %
^{82}Sr	776,5	13,4
^{131}Ba	496,3	47,1
^{223}Ra	270,3	23,5



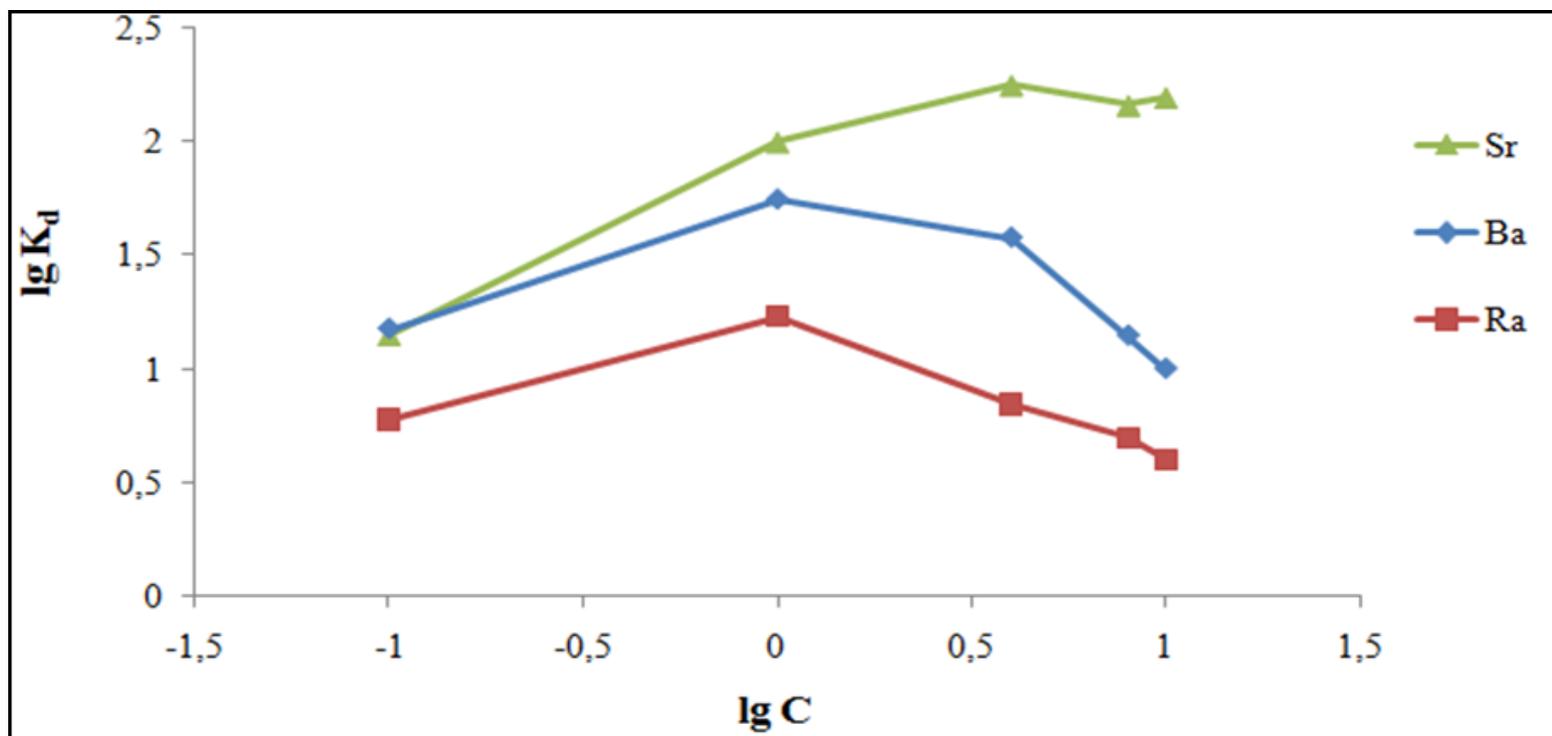
Коэффициенты распределения находили по уравнению:

$$K_d = \frac{C_p(\text{фаза 1})}{C_p(\text{фаза 2})} = \frac{A_{1г}(\text{смола})}{A_{1мл}(\text{раствор})} = \frac{A_{50мг}(\text{смола})}{A_{50мкл}(\text{раствор})},$$

где $C_p(\text{фаза 1})$ и $C_p(\text{фаза 2})$ - равновесные концентрации элементов в смоле и в растворе, $A_{50мг}(\text{смола})$ - активность (Бк) в 50 мг смолы, $A_{50мкл}(\text{раствор})$ - активность (Бк) в 50 мкл раствора.

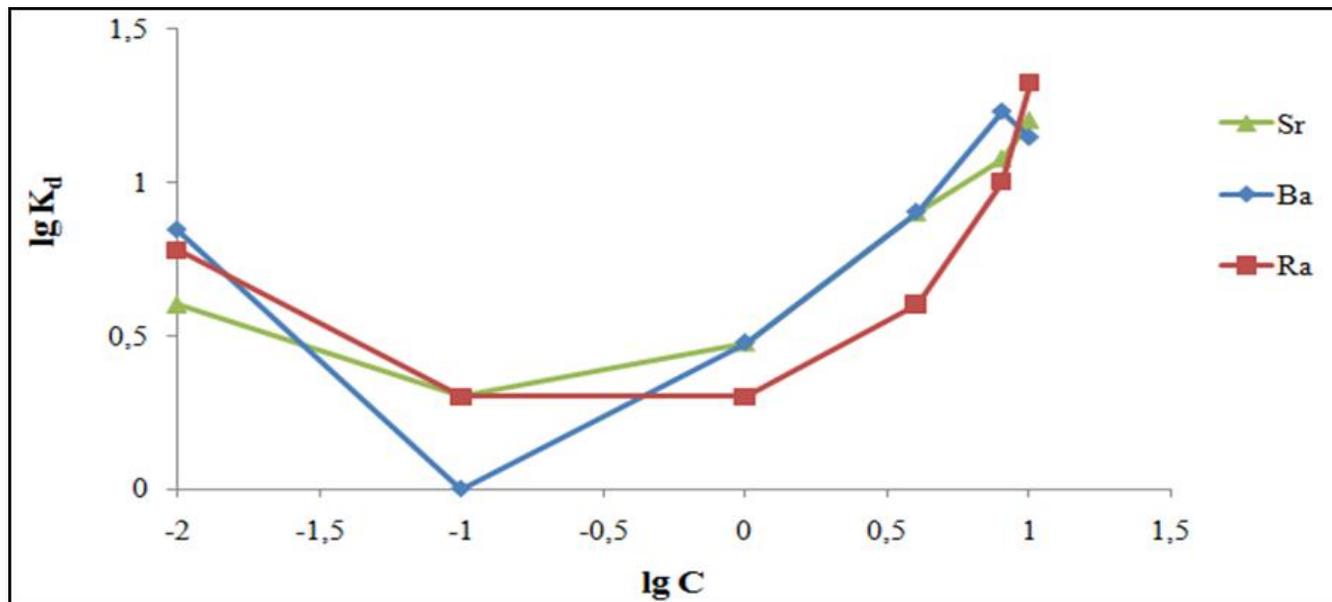
[HNO ₃], M	K _d		
	Sr	Ba	Ra
0,1	14	15	6
1	100	56	17
4	178	38	7
8	145	14	5
10	157	10	4

**Зависимость коэффициентов
распределения
щелочноземельных элементов от
концентрации кислоты в
системе Sr Resin - HNO₃.**



[HCl], M	K _d		
	Sr	Ba	Ra
0,01	4	7	6
0,1	2	1	2
1	3	3	2
4	8	8	4
8	12	17	10
10	16	14	21

**Зависимость коэффициентов
распределения
щелочноземельных элементов от
концентрации кислоты в
системе Sr Resin - HCl.**

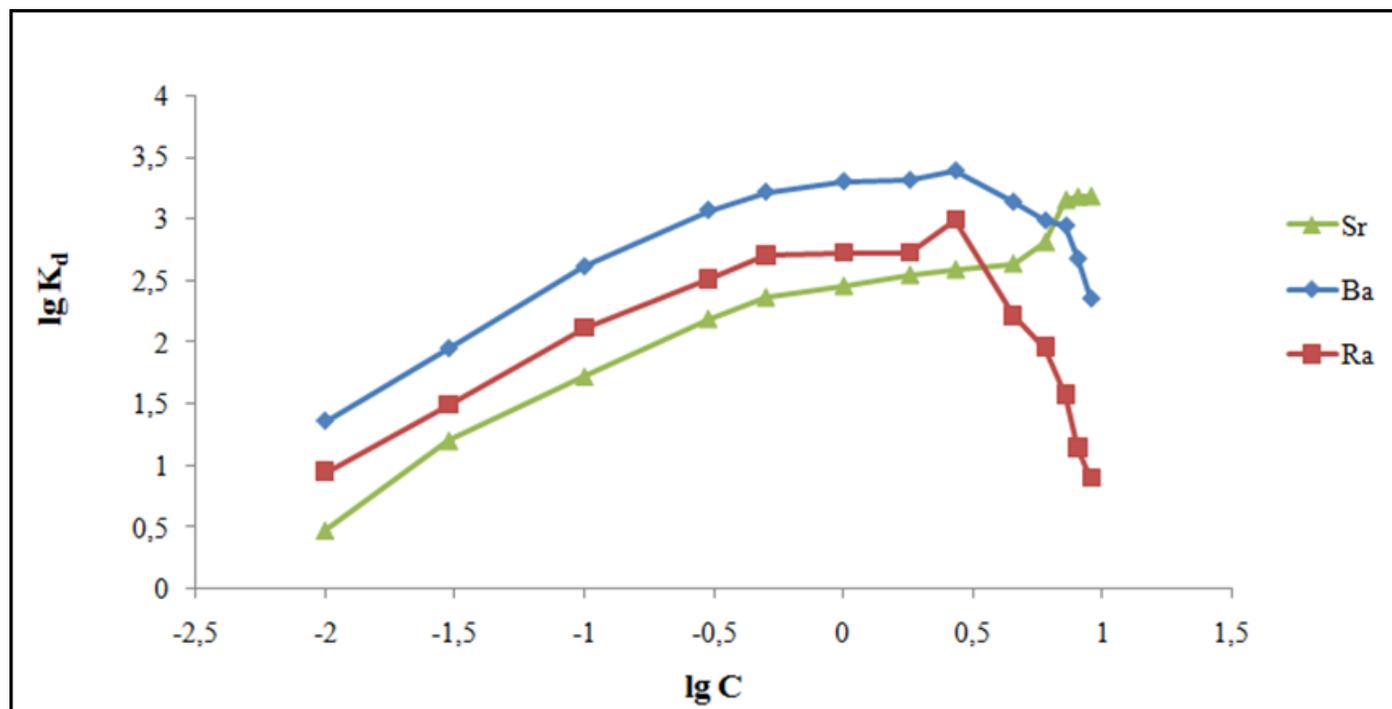


**Зависимость коэффициентов
распределения
щелочноземельных элементов от
концентрации кислоты в
системе Sr Resin - HBr.**

[HBr], M	K _d		
	Sr	Ba	Ra
0,01	3,8	4,3	2,5
0,03	1	4	3
0,1	1	3	4
0,3	4	5,5	5,5
0,5	6,9	7,6	7,7
1	5	12	6
1,4	5	7	5
2	5	13	5
3,5	6	12	9
5,6	11	15	9
7	9	15	10

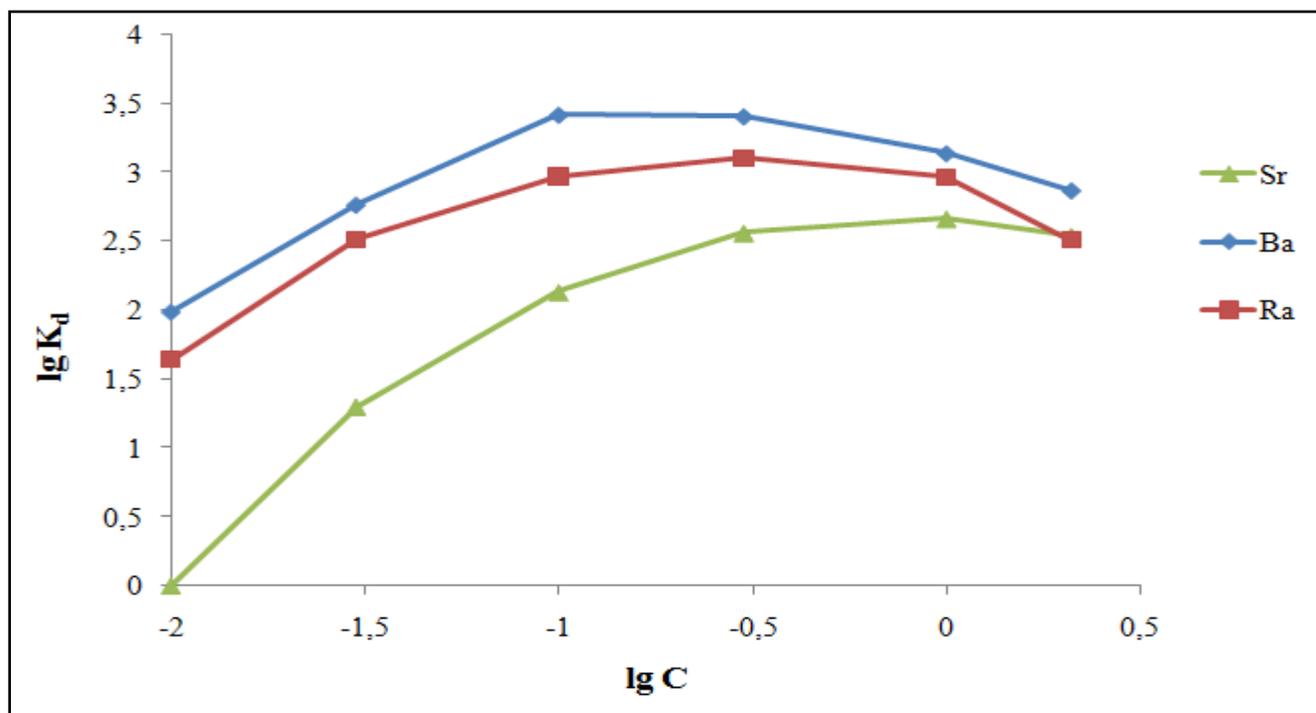
[HClO ₄], M	K _d		
	Sr	Ba	Ra
0,01	3	23	9
0,03	16	89	31
0,1	53	409	133
0,3	156	1171	327
0,5	234	1644	512
1	289	2000	540
1,8	356	2048	541
2,7	393	2444	991
4,5	438	1364	165
6	656	963	92
7,2	1444	875	38
8	1525	473	14
9	1545	225	8

Зависимость коэффициентов распределения щелочноземельных элементов от концентрации кислоты в системе Sr Resin – HClO₄.

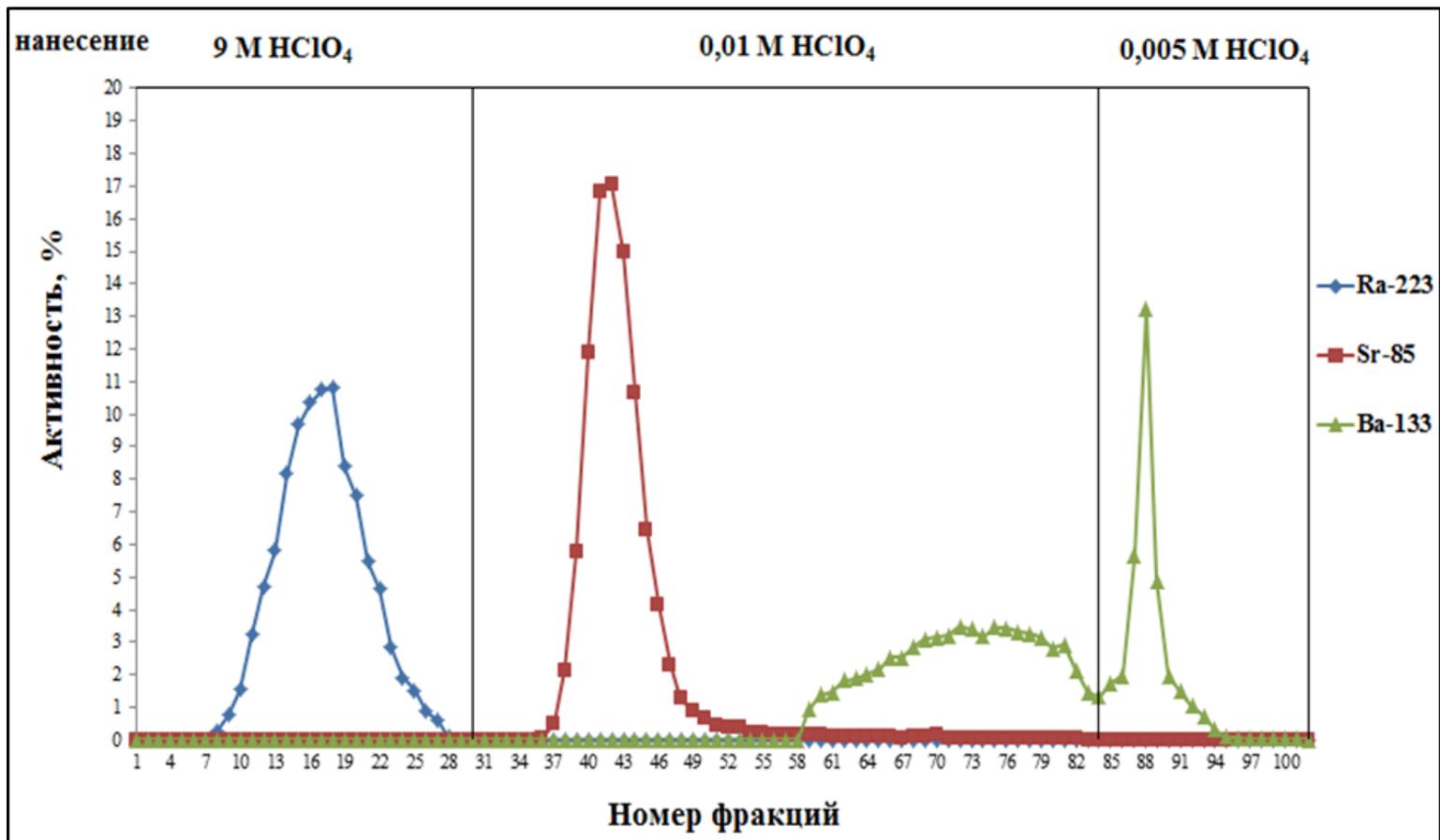


Зависимость коэффициентов распределения щелочноземельных элементов от концентрации кислоты в системе Sr Resin – HPF_6 .

[HPF_6], M	K_d		
	Sr	Ba	Ra
0,01	20	97	44
0,03	136	582	330
0,1	367	2629	945
0,3	466	2560	1283
1	349	1380	941
2	335	741	326
7	26	5	4

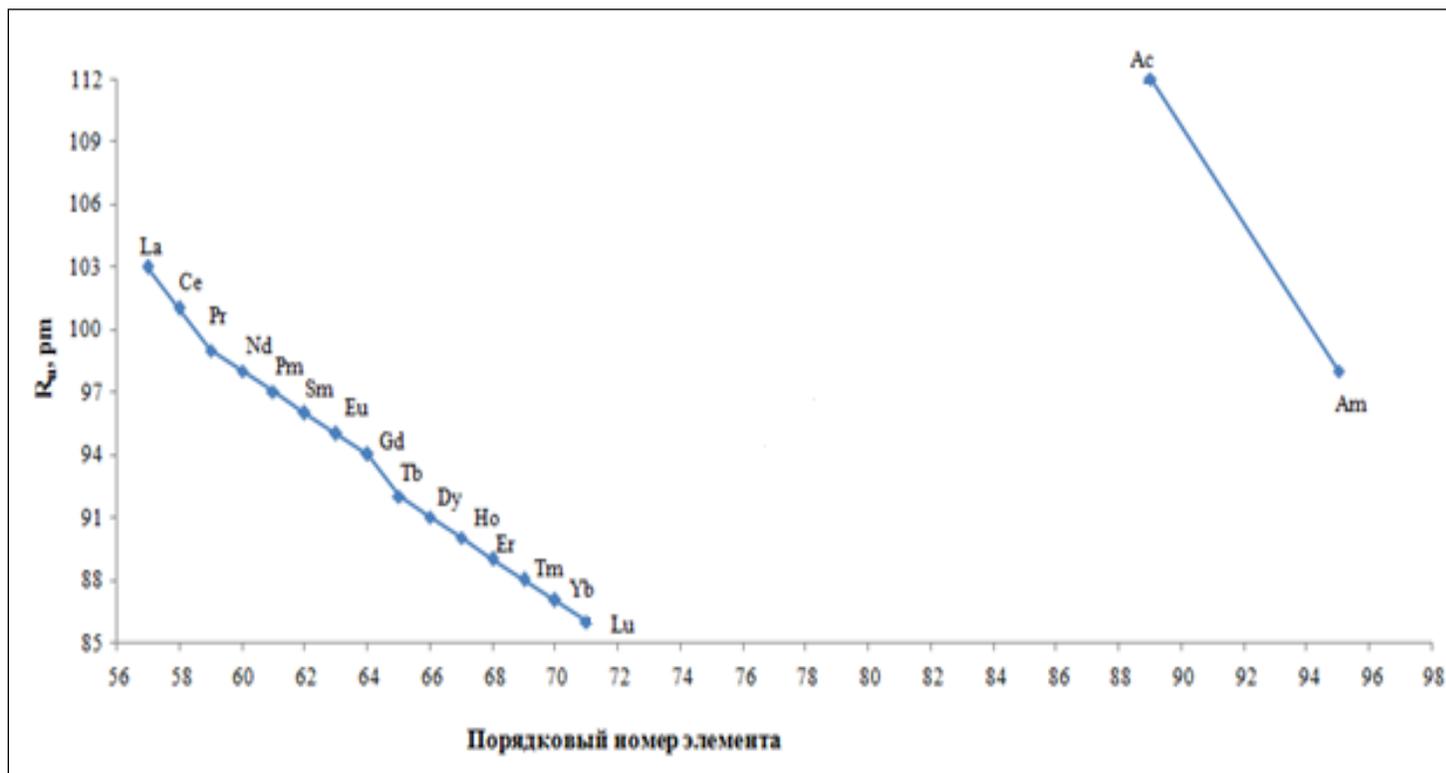


Экспериментальные кривые хроматографического разделения радионуклидов ^{223}Ra , ^{85}Sr и ^{133}Ba на стандартной колонке со Sr-смолой (2 мл, 100-150 мкм, «Triskem International»)



Объем фракции – 0.5 мл

Корреляция между ионным радиусом и порядковым номером лантаноидов, америция и актиния с координационным числом 6.



	K_d					
$[HNO_3], M$	Ac	Ce	Pm	Y	Yb	Lu
0,02	7	3	1	1,03	3	2,64
0,03	4	1,78	1,71	<1	<1	2
0,1	14	13	12	10	11,9	11
0,2	3	<1	2	<1	<1	1
1	4	2	<1	3	2	<1
4	5	0,6	1,4	1,9	0,5	1,4
6	1,78	1,2	1,4	<1	2	3
8	1	<1	1	1	3	<1
10	<1	<1	<1	<1	<1	<1

**Зависимость
коэффициентов
распределения
редкоземельных элементов
от концентрации кислоты в
системах Sr Resin - HNO_3 ,
 HCl и HBr .**

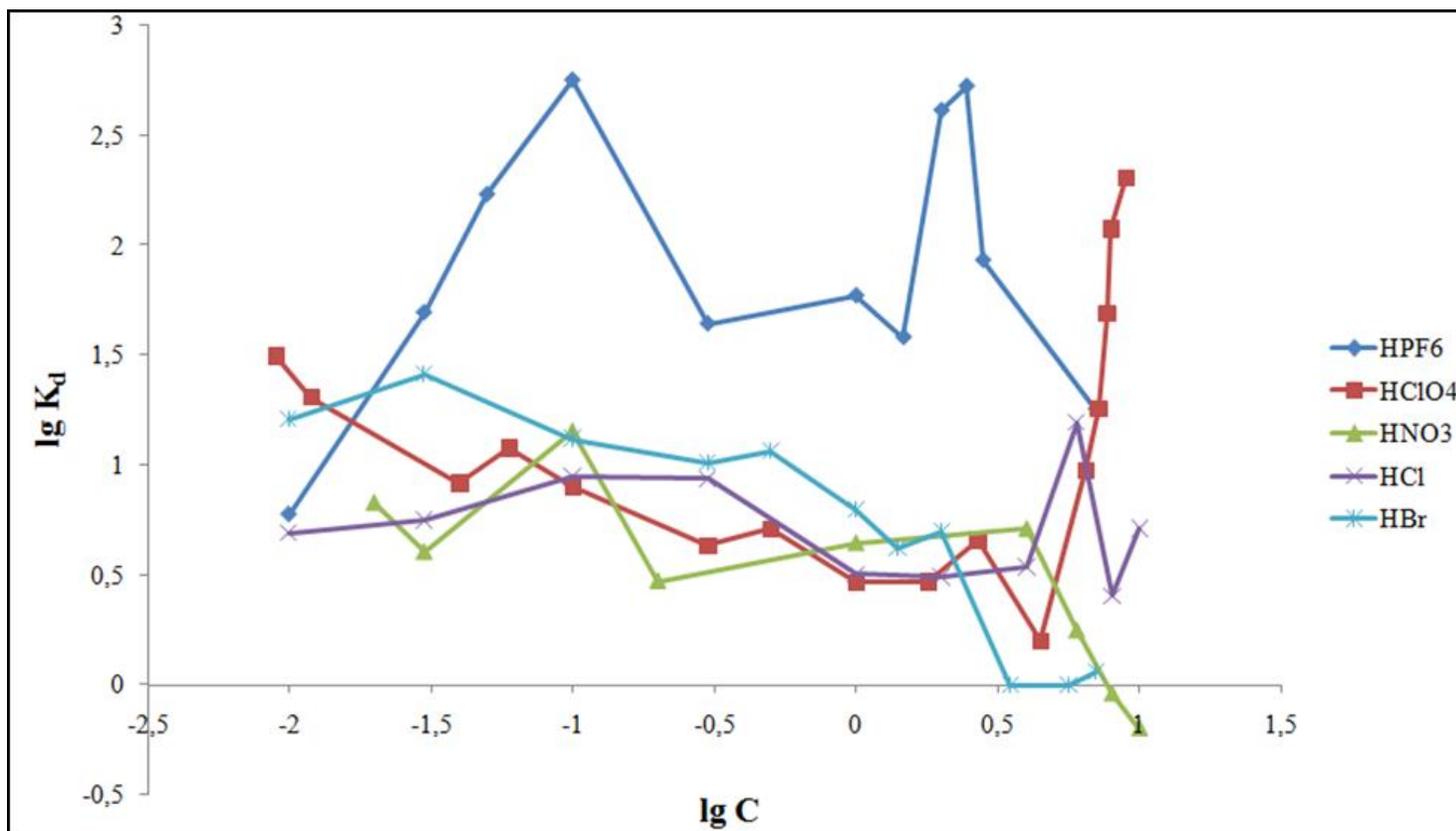
	K_d					
$[HCl], M$	Ac	Ce	Pm	Y	Yb	Lu
0,01	5	1,7	2	3	2,3	1
0,03	6	2,4	1,2	1,3	1	2
0,1	9	2	3	5	4	6
0,3	9	7,5	6	5	6,5	7,8
1	3	2	1	<1	<1	1,6
2	3	4	<1	<1	2,3	2,2
4	3	4	2,8	4,2	6	<1
6	16	11	10	11,2	14	5
8	3	1	1,6	2	4	<1
10	5	1,7	1,6	<1	<1	<1

	K_d					
$[HBr], M$	Ac	Ce	Pm	Y	Yb	Lu
0,01	16	11	6,13	10	7	6,3
0,03	26	8	15	8,76	9,23	8,91
0,1	13	2,04	1,28	4,69	2,24	2,25
0,3	10,25	2,18	3,76	3,74	3,04	3,48
0,5	11,6	7,14	7,4	5,7	4,64	5,12
1	6,28	2,03	3,74	2,09	2,26	1,41
1,4	4,18	<1	<1	2,3	1,63	1,88
2	4,98	<1	<1	<1	<1	1,38
3,5	<1	1,81	1,47	2,8	2,39	3,58
5,6	<1	<1	2,64	4,72	3,14	2,8
7	1,15	<1	2,71	1,63	4,53	3,91

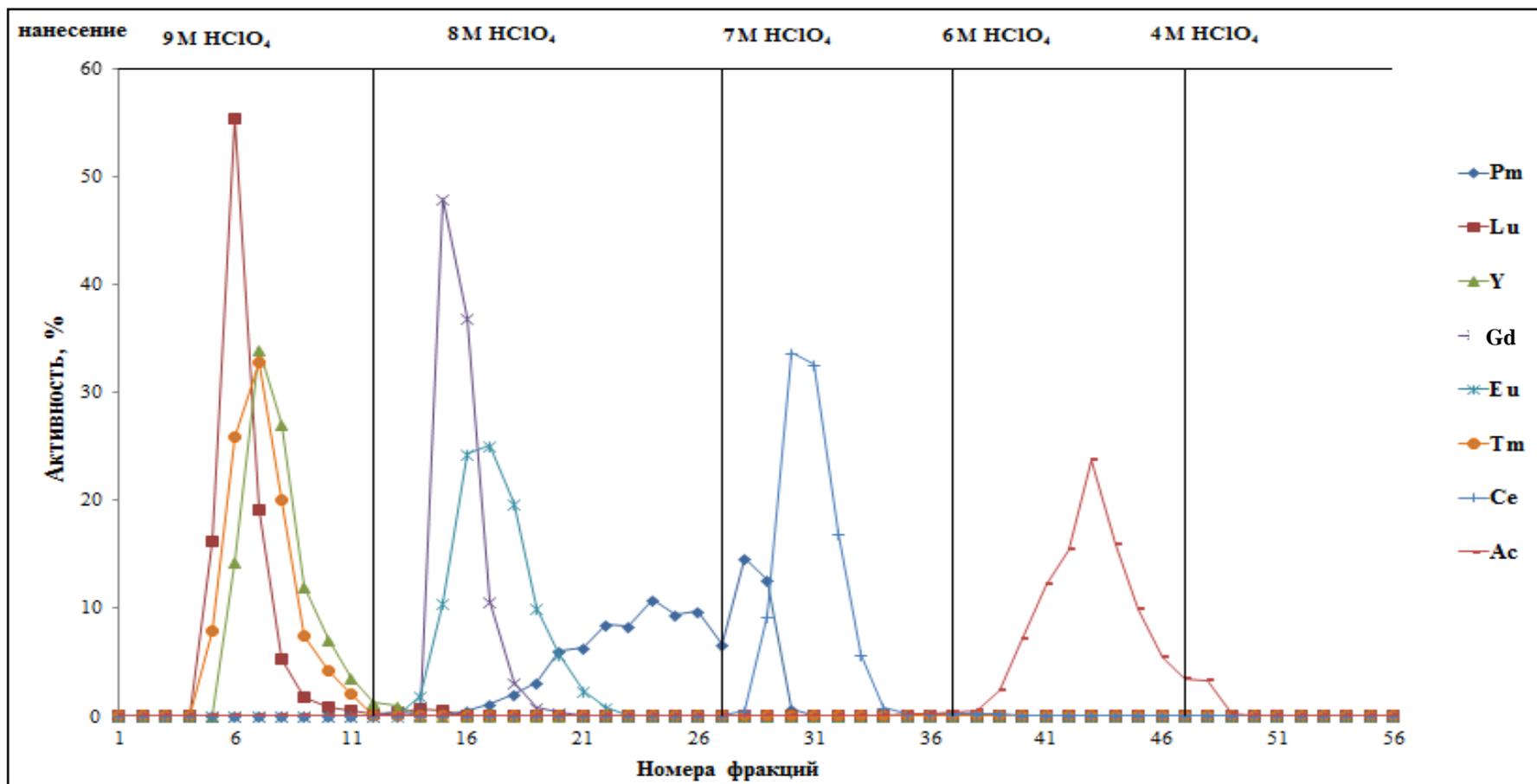
Зависимость коэффициентов распределения редкоземельных элементов от концентрации кислоты в системе Sr Resin – HClO₄.

[HClO ₄], M	K _d					
	Ac	Ce	Pm	Y	Yb	Lu
0,009	31	15	18,71	19	16,1	18,23
0,012	20	9,63	7,2	8	6,4	9,89
0,04	8,25	3,62	2,07	2,36	3,69	2,48
0,06	12	8	7,27	7,12	7,03	7,46
0,1	8	4,6	5,26	4,41	4,92	3,19
0,3	4,29	3,4	2,48	<1	1,28	<1
0,5	5,11	3,18	2,39	6,74	3,22	3,75
1	2,92	<1	1,4	1,76	<1	<1
1,8	2,94	<1	<1	<1	<1	2,18
2,7	4,56	2,84	<1	<1	<1	<1
4,5	1,58	<1	<1	<1	1,57	<1
6,5	9	3,63	1,65	3	2	4,4
7,2	18	2,32	3,15	<1	<1	<1
7,7	48	5,6	2	1,2	<1	<1
8	118	19	5,74	2	<1	5,58
9	200	94	31	2,5	<1	1,02

Зависимость логарифма коэффициента распределения актиния от логарифма концентраций кислот в системах со Sr Resin.



. Экспериментальные кривые хроматографического разделения радиолантаноидов и актиния на стандартной колонке со Sr-смолой (2 мл, 100-150 мкм, «Triskem International»)



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Изучена сорбция Y, Sr, Ra, Ba, Ac и радиолантаноидов на сорбенте Sr-смола (100-150 мкм, «Triskem International»), содержащей краунэфиры, в растворах азотной (HNO₃), соляной (HCl), хлорной (HClO₄), бромистоводородной (HBr) а также гексафторофосфорной (HPF₆) кислот.
- Обнаружена сильная сорбции Sr, Ra, Ba на Sr-смоле в растворах более сильных хлорной и гексафторофосфорной кислот. В растворах гексафторофосфорной кислоты коэффициенты распределения Sr, Ra, Ba на порядок больше чем в азотной кислоте, при этом сильнее сорбируется барий.
- Обнаружено, что во всем диапазоне концентраций растворов азотной, соляной и бромистоводородной кислот коэффициенты распределения Ac и радиолантаноидов на Sr-смоле невелики (меньше 10).
- Обнаружена достаточно сильная сорбции Ac и радиолантаноидов на Sr-смоле в растворах более сильных хлорной и гексафторофосфорной кислот.
- На основании полученных данных разработаны методики хроматографического разделения Sr, Ra, Ba, отдельно, а также лантаноидов и Ac в системе Sr - смола – растворы HClO₄.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- **Сильную сорбцию щелочноземельных и редкоземельных элементов (а также актиния) на Sr-смоле из растворов более сильных хлорной и гексафторофосфорной кислот можно попытаться объяснить формированием неконтактных (разделенных) ионных пар в органической среде. Таким образом комплексы металлов с краун-эфирами в органической среде сольватированы (контактируют) молекулами органического растворителя. Ионнообменный механизм экстракции.**