|  |  |
| --- | --- |
| Курс:  | Основы радиохимии |
| Модуль 3:  | Выделение радионуклидов из растворов методом сокристаллизации |

|  |  |
| --- | --- |
| Автор | Макасеев Юрий Николаевич, к.х.н., доцент |
|  | Муслимова Александра Валерьевна, к.х.н. |
|  |  |
| Рецензенты |  |
|  |  |
|  |  |

|  |  |
| --- | --- |
| Длительность(рекомендуемая) | 3,5 часа |
|  |  |
| Главная цель | По окончании изучения темы обучаемый будет иметь общие сведения овыделении радионуклидов из растворов методом сокристаллизации |
|  |  |
| Промежуточные цели | * Иметь общие сведения о соосаждении и сокристаллизции
* Знать основы сокристаллизационного способа выделения актиния из продуктов распада тория-232
* Объяснять влияние ряда факторов на процесс сокристаллизации
* Назвать основные законы, описывающие сокристаллизацию
 |

3.1 Соосаждение

Различают адсорбционное и сокристаллизационное соосаждение.

***Соосаждение*** – процесс, при котором микрокомпонент извлекается из раствора осаждающимся макрокомпонентом (носителем).

Носитель может быть изотопным и неизотопным. Изотопным носителем являются ионы нерадиоактивного изотопа данного химического элемента. Неизотопный носитель – ион элемента, сходного по химическим свойствам с осаждаемым элементом.

***Сокристаллизация*** – процесс соосаждения с кристаллическими осадками, при котором микрокомпонент распределяется по всему объему твердой фазы макрокомпонента, участвуя в построении кристаллической решетки макрокомпонента.

***Адсорбция*** – процесс осаждения микрокомпонента на поверхности твердой фазы макрокомпонента, включая внутреннюю поверхность.

***Изоморфными*** называют вещества одинаковых по химическому составу сходных по свойствам химических элементов, которые кристаллизуются в одинаковых или близких формах.

Различают 5 форм изоморфизма:

1) смешанные кристаллы I рода (изоморфизм замещения). Здесь ион в решетке первого компонента замещается ионом второго компонента (KCl – RbCl). Необходимыми условиями являются близость размеров атомов, одинаковая симметрия элементов, близкие поляризующие свойства ионов;

2) смешанные кристаллы II рода (изоморфизм внедрения). Здесь атомы второго компонента занимают пустоты в решетке первого компонента (углерод в железе). Необходимым условием является большая разница в размерах основного и внедряемого атомов;

3) смешанные кристаллы III рода образуются заполнением пространства, то есть имеет место изоморфизм I и II рода. Например, YF3 и CaF2. Так атомы кальция образуют плотную шаровую упаковку, а атомы фтора находятся в пустотах между ними. Иттрий с размером атома 0,97 Å замещает в решетке CaF2 атомы кальция с размером 1,04 Å, а третий атом фтора занимает октаэдрические пустоты;

4) гриммовские смешанные кристаллы (изоморфизм по Гримму-Гольдшмидту), то есть возникновение участков кристаллов одного компонента в другом. Здесь имеет место нижняя граница смешиваемости кристаллов;

5) аномальные смешанные кристаллы, которые не отвечают правилу Грима-Гольдшмидта (NH4Cl – FeCl3, RaF2 – LaF3). Имеет место неограниченная смешиваемость за счет образования комплексных соединений компонента с кристаллической решеткой, сходной с решеткой макрокомпонента.

Изодиморфными называют вещества, сходные по химическому составу, но с разной кристаллической структурой.

***Истинное соосаждение*** – соосаждение, при котором микрокомпонент распределяется по всему объему твердой фазы с образованием смешанных кристаллов, а адсорбционное – поверхностное распределение микрокомпонентов. Основной отличительный признак – это постоянство коэффициента распределения микрокомпонента при истинном соосаждении и отсутствие постоянства при адсорбционном.

***Закон Хлопина***: если два вещества являются изоморфными или изодиморфными и концентрация одного из них мала, то распределение микрокомпонента между кристаллом и раствором при постоянных температуре и давлении есть величина постоянная и не зависящая от количественного соотношения фаз.

Математическое выражение закона Хлопина:

 ,

где х – количество микрокомпонента в кристалле;

х0 – общее количество микрокомпонента в системе;

mкр – масса кристаллов;

mр-ра – масса раствора;

ρкр – плотность кристалла;

ρр-ра – плотность раствора;

k – константа Хлопина.

Более удобное выражение для практического использования было получено Гендерсоном и Кречеком:

 ,

где x0, x – количество микрокомпонента в системе и в кристалле;

y0, y – количество макрокомпонента в системе и в кристалле;

D – коэффициент кристаллизации.

3.2 Влияние различных факторов на процесс сокристаллизации

3.2.1 Влияние температуры на равновесное распределение

микрокомпонента в твердом растворе

Влияние температуры на распределение микрокомпонента весьма сложно – см. таблицу 3.1.

Таблица 3.1. Зависимость коэффициента кристаллизации D от температуры

|  |
| --- |
| Система Ba (Ra) CrO4 – H2O |
| t, °C | DRa, Ba |
| 34,5 | 20,19 |
| 56,1 | 14,37 |
| 100,4 | 2,37 |
| Система Ba (Ra) (NO3)2 – H2O |
| t, °C | DRa, Ba |
| 0 | 2,31 |
| 35 | 1,43 |
| 101,8 | 0,654 |
| Система Pb (Ba) (NO3)2 – H2O |
| t, °C | DBa, Pb |
| 0 | 2,06 |
| 25 | 2,47 |
| 100 | 2,83 |

В большинстве случаев повышение температуры приводит к уменьшению коэффициента кристаллизации D, причем иногда это влияние настолько сильно, что вызывает не только уменьшение коэффициента кристаллизации, но и переход его значений от больших единиц (характеризующих системы, в которых твёрдая фаза обогащается микрокомпонентом), к значениям меньших единиц (системы в которых твёрдая фаза обедняется микрокомпонентом).

3.2.2 Влияние состава жидкой фазы

При изменении состава жидкой фазы коэффициент кристаллизации D практически не меняется, если соотношение термодинамической активности ионов макро- и микрокомпонентов остается неизменным. Если же изменение состава жидкой фазы влечет за собой неодинаковое изменение термодинамической активности ионов макро- и микрокомпонента из-за комплексообразования или других причин, то значение константы кристаллизации возрастает, в противном случае – падает.

3.2.3 Влияние состава твердой фазы

Плавное изменение состава твердой фазы путем плавного введения в раствор второго макрокомпонента, изоморфно кристаллизующегося с первым, приводит к плавному изменению константы распределения и коэффициента кристаллизации. При резком изменении состава твердой фазы константа распределения и коэффициент кристаллизации меняются скачкообразно.

3.2.4 Влияние второго микрокомпонента

Если в растворе присутствуют два не взаимодействующих друг с другом микрокомпонента и внедрение их в кристаллическую решетку макрокомпонента не вызывает изменение числа дефектов решетки, то их распределение происходит независимо. Однако если катион второго микрокомпонента имеет иную степень окисления, чем катион макрокомпонента, то его внедрение в кристаллическую решетку вызывает образование дополнительных дефектов, которые ведут себя подобно примеси и влияют на величину коэффициента кристаллизации.

3.2.5 Распределение микрокомпонента между твердой фазой и

расплавом

Установлено, что распределение микрокомпонента между расплавом и кристаллом происходит по закону Хлопина, а логарифмическое правило не наблюдается ни при каких условиях. Следовательно, в системе расплав-кристалл быстро устанавливается термодинамическое равновесие, что связано с аналогией структуры расплава и кристалла и отсутствием сольватации ионов. Значение коэффициента кристаллизации не зависит от количества выделенной твердой фазы. Скорость установления равновесия повышается с увеличением температуры, что связано с быстрой перекристаллизацией твердой фазы, а не с диффузией в твердой фазе.

3.3 Демонстрационный эксперимент «Выделение актиния из продуктов распада тория-232»

Цель демонстрационного эксперимента наглядно показать выделение изотопа актиния-228 – дочернего продукта распада изотопа тория-232 из раствора азотнокислой соли тория методом сокристаллизации и провести идентификацию выделенного продукта путем определения его периода полураспада графическим методом.

3.3.1 Теоретическое введение

Радиоактивное семейство Th-232 с периодами полураспада продуктов представлено на рисунке 3.1.



Рис.3.1. Радиоактивное семейство 232Th

Определению периода полураспада β-активного Ac-228 с периодом полураспада 6,13 часа будут мешать другие дочерние изотопы радия-228 (6,7 года) и свинца-212 (10,7 часа). Поэтому перед выделением изотопа актиния из раствора азотнокислого тория необходимо предварительно удалить эти изотопы радия-228 и свинца-212.

Так как радиоактивные продукты распада тория находятся в микроконцентрациях (<10-7 моль/л), они не могут осаждаться с образованием собственной твердой фазы, так как не достигается произведение растворимости их труднорастворимых соединений. Поэтому для выделения микрокомпонентов в твердую фазу применяют носители, образующие твердую фазу и являющиеся макрокомпонентами. Такой процесс выделения называется соосаждением.

В качестве химического аналога выделяемого радиоактивного изотопа
радия-228 выбираем изоморфный носитель барий – элемент, находящийся с радием в одной группе и в одной подгруппе периодической системы Менделеева. Выбор макрокомпонента основан на явлении изоморфизма, когда одинаковые по химическому составу вещества сходных по свойствам химических элементов кристаллизуются в одинаковых или близких формах.

Кристаллизуются эти элементы в виде сульфатов по реакциям:

Ba(NO3)2 + Na2SO4 = BaSO4 ↓+ 2NaNO3,

Ra(NO3)2 + Na2SO4 = RaSO4 ↓+ 2NaNO3.

Выделение изотопа свинца (212Pb) осуществляют с помощью изотопного носителя стабильного изотопа свинца 207 по реакции:

Pb(NO3)2 + Na2SO4 = PbSO4 ↓+ 2NaNO3.

Выделение изотопа (228Ac) осуществляют с помощью изоморфного макрокомпонента церия по реакциям:

2Сe(NO3)3 + 3(NH4)2CO3 = Ce2(CO3)3 ↓+ 6NH4NO3,

2Ac(NO3)3 + 3(NH4)2CO3 = Ac2(CO3)3 ↓+ 6NH4NO3.

В соответствии с нормами радиационной безопасности все работы с открытыми источниками ионизирующего излучения должны проводиться в специализированных радиохимических лабораториях. Радиохимическая лаборатория оснащена вытяжными шкафами, лабораторными столами, измерительными приборами (альфа-бета радиометрами, альфа спектрометром, бета-гамма спектрометрическим комплексом ), средствами индивидуальной защиты – халатами и перчатками, раковиной для мытья рук.

Для выполнения работы необходимы: посуда, химические реактивы, термостат, центрифуга, электроплита, бета радиометр УМФ-2000, мишени для измерения бета активности проб.

3.3.1 Порядок выполнения эксперимента

В центрифужную пробирку наливают 4 мл 10 %-ого раствора нитрата тория и приливают:

 - 0,2 мл 0,2 М раствора BaCl2

 - 0,2 мл 0,2 М раствора Pb(NO3)2;

Раствор перемешивают. Раствор остается прозрачным.

**П**риливают 1 мл 0,5 М раствора Na2SO4. Выпадает осадок.

Пробирку с выпавшим осадком сульфатов 228Ra, 224Ra, 212Pb, Ba и Pb нагревают 3 минуты на водяной бане, затем охлаждают до комнатной температуры и центрифугируют. Получаем плотный осадок на дне пробирки.

Центрифугат переносят пипеткой в сухую пробирку.

Осадок сульфатов промывают 2 мл дистиллированной воды, центрифугируют.

Центрифугаты объединяют и перемешивают.

Длявыделения изотопа 228Ac к объединенному центрифугату, содержащему радионуклид 228Ас, добавляют 0,2 мл 0,2 М раствора Ce(NO3)3, раствор перемешивают. Он прозрачный.

В пробирку с раствором приливают1 мл концентрированного раствора (NH4)CO3, выпадает осадок карбоната церия с карбонатом актиния, доводят общий объем раствора до 10 мл и полученную суспензиюцентрифугируют. Образовался плотный слой осадка, что позволяет легко отделить верхний слой прозрачного центрифугата от осадка.

Полученный осадок карбонатов церия и актиния осторожно растворяют в разбавленной азотной кислоте, объем раствора доводят до 10 мл, отбирают из пробирки 0,2 мл полученного раствора, переносят на мишень (с предварительно замеренным фоном), и выпаривают на электроплитке досуха для определения β-активности.

Мишень помещают в детекторбета радиометра УМФ-2000. Измерение активности актинияпроизводят в течение 6 – 8 часов через каждые 30 минут.

По результатам строится график в координатах lnА/t (рис.3.2). Период полураспада определяют графически.



Рис.3.2. Определение периода полураспада

Заканчивая работу с открытыми источниками ионизирующего излучения, отходы растворов нитратов тория собираются в специальный бутыль.

По окончании работы необходимо тщательно вымыть руки с мылом.

Все работы в радиохимической лаборатории необходимо проводить с соблюдением правил, установленных в радиохимической лаборатории.