

P6-2009-30

О. Д. Маслов, Г. А. Божиков, П. И. Иванов*, М. В. Густова,
А. Г. Белов, С. Н. Дмитриев

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНОГО МАТЕРИАЛА
ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ^{238}U И ^{237}U , ПОЛУЧАЕМОГО
В ФОТОЯДЕРНОЙ РЕАКЦИИ $^{238}\text{U}(\gamma, n) ^{237}\text{U}$

Направлено в журнал «Радиохимия»

*ПХРАО, Нови Хан, Болгария

Маслов О. Д. и др.

P6-2009-30

Применение наноструктурного материала для разделения ^{238}U и ^{237}U , получаемого в фотоядерной реакции $^{238}\text{U}(\gamma, n) ^{237}\text{U}$

^{237}U был получен в реакции $^{238}\text{U}(\gamma, n)$ на ускорителе электронов — микротроне МТ-25 ЛЯР. Для разделения ^{237}U и ^{238}U был использован метод сбора ядер отдачи наноструктурным материалом — гидратированной двуокисью марганца (типа криптомелана) в системе Т : Т. Очистку ^{237}U от продуктов деления проводили с применением ионного обмена. Получен препарат ^{237}U с удельной активностью $4,5 \cdot 10^9$ Бк/мг ^{238}U и содержанием радиоактивных примесей $\leq 10^{-6}$ Бк/Бк. Химический выход ^{237}U составил 80 %.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2009

Maslov O. D. et al.

P6-2009-30

Application of the Nanostructure Material for Separation of ^{238}U and ^{237}U , Which Was Obtained in the Photonuclear Reaction $^{238}\text{U}(\gamma, n) ^{237}\text{U}$

^{237}U was obtained in the $^{238}\text{U}(\gamma, n)$ reaction at the electron accelerator — microtron MT-25 of the FLNR. The method of capture of recoil atoms with application of the nanostructure material — hydrous manganese dioxide (cryptomelane-type) in a solid-solid system was used for separation of ^{237}U and ^{238}U . The ^{237}U purification from fission fragments was realized by an ion exchange. The ^{237}U preparation with specific activity of $4.5 \cdot 10^9$ Bq/mg ^{238}U and contents of radioactive impurity $\leq 10^{-6}$ Bq/Bq has been obtained. The ^{237}U chemical yield was 80%.

The investigation has been performed at the Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2009

В работе [1] сообщалось о получении ^{237}U в реакции $^{238}\text{U}(\gamma, n)^{237}\text{U}$ на ускорителе электронов — микротроне МТ-25. Для отделения ^{237}U от материала мишени был использован метод сбора ядер отдачи в системе Т : Т. В качестве акцептора ^{237}U использовали фториды элементов I–III групп таблицы Д. И. Менделеева. Повышение удельной активности ^{237}U достигало двух-трех порядков. Для исследования поведения урана в различных химических и биологических системах требуется более высокая удельная активность трассера урана-237.

В работе [2] сообщалось о разделении урана и тория на гидратированной двуокиси марганца — типа криптомелана. Уран количественно элюировали с колонки 0,1 М HNO_3 .

Целью данной работы является получение ^{237}U в фотоядерной реакции $^{238}\text{U}(\gamma, n)^{237}\text{U}$ с повышенной удельной активностью препарата с использованием в качестве акцептора ^{237}U наноструктурного материала — криптомелана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Криптомелан $\text{K}_2(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_8(\text{O}, \text{OH})_{16}$ относится к группе голландитовых гидроксидов (голландит, криптомелан, коронадит, литиофорит, янгунит) с туннельной структурой, в которой двойные и тройные цепочки октаэдров Mn^{4+} связаны с крупными катионами (К, Рb, Ва, Mn^{2+}), расположенными в туннелях (каналах), которые обеспечивают высокую ионообменную селективность к ионам, имеющим эффективный ионный радиус около 1,3–1,5 Å [3].

Криптомелан был получен перемешиванием растворов 0,5 М KMnO_4 в 1 М H_2SO_4 и 1 М MnSO_4 в 1 М H_2SO_4 при 60 °С [3]. После охлаждения смеси производили разделение осадка и раствора.

В работе в качестве мишеней использовали смеси соединения $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ природного урана марки «хч» массой 10 мг с криптомеланом в весовом соотношении 1 : 10. Облучение проводили в течение 4 ч тормозным излучением электронов с $E_e = 24,5$ МэВ на микротроне МТ-25. Ток электронов был равен 15 мкА.

После 24-часового охлаждения (для уменьшения активности продуктов деления) проводили извлечение из криптомелана ^{238}U и ^{237}U и последующее концентрирование ^{237}U .

Коэффициенты распределения ^{238}U и ^{237}U определяли в статических условиях перемешиванием 10 мл раствора с определенным содержанием HNO_3 и 0,1 г облученной смеси криптомелана с $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ при температуре 20°C в течение 6 ч. Разделение осадков и растворов производили фильтрацией через ядерный фильтр с диаметром пор 0,1 мкм или центрифугированием. Значение концентраций урана в исходном осадке и равновесном растворе определяли по активности ^{237}U путем гамма-спектрометрических измерений, а содержание ^{238}U — рентгенофлюоресцентным анализом и α -спектрометрией. Расчет степени сорбции и коэффициентов распределения между криптомеланом и раствором производили по формулам

$$S = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$K_d = \frac{A_0 - A_i}{A_i} \cdot \frac{V}{m}, \quad (2)$$

где S — степень сорбции урана на криптомелане, %; K_d — коэффициент распределения, мл/г; A_0 — содержание нуклида в осадке до десорбции, Бк; A_i — содержание нуклида в растворе после десорбции, Бк; V — объем раствора, мл; m — масса криптомелана, г.

РАЗДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ^{237}U

Облученную мишень после 24-часового «охлаждения» обрабатывали водным раствором для растворения $^{238}\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. После разделения осадка и водного раствора осадок растворяли в 1 : 1 смеси 1 М HNO_3 + 1,5 % H_2O_2 с последующим добавлением окислителя KBrO_3 . При этом образовывался осадок MnO_2 , низшие валентные формы ^{237}U окислялись до $^{237}\text{U}(\text{VI})$. На MnO_2 сорбировались III- и IV-валентные продукты деления урана, а $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ оставался в растворе [4]. Дальнейшую очистку и концентрирование урана-237 проводили ионообменной хроматографией на колонке 50×2 мм, заполненной анионообменной смолой Dowex 1x8 (200 меш), из 10-% раствора 9 М HCl в этаноле. ^{237}U элюировали 100 мкл 1 М HNO_3 .

Радионуклидную чистоту препарата оценивали как отношение активности примеси к активности основного радионуклида, выраженное в Бк/Бк, а удельную активность — как отношение активности препарата к его массе, нормированной на 1 мг.

СПЕКТРОМЕТРИЯ ^{237}U

Гамма-спектрометрические измерения различных фракций и конечного препарата проводили с использованием детектора из сверхчистого Ge с разре-

шением 1,5 кэВ на линии 1,33 МэВ (^{60}Co). Погрешность измерений в зависимости от интенсивности гамма-линий определяемых радионуклидов составила 3–5 %. Детектирование ^{237}U производили по линиям с $E_\gamma = 0,06$ МэВ (36 %), 0,114 МэВ (0,06 %), 0,165 МэВ (2,0 %), 0,208 МэВ (23 %) [5]. Измерения рентгеновских спектров препаратов и определение в них содержания стабильных элементов проводили на Si(Li)-детекторе с разрешением ~ 200 эВ на линии $\text{Fe}_{K\alpha 1}$ (6,4 кэВ) с возбуждением рентгеновского излучения радиоизотопным источником ^{109}Cd .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показано изменение коэффициентов распределения K_d для нитратов $^{238}\text{UO}_2^{2+}$ и ^{237}U на криптомелане в зависимости от концентрации азотной кислоты. Для сравнения на рис. 1 представлены также аналогичные результаты для нитратов U и Th [2].

Из рис. 1 видно, что ^{237}U имеет более высокий K_d , чем $^{238}\text{UO}_2^{2+}$. ^{237}U имеет максимальное $K_d \cong 2,5 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ при концентрации азотной кислоты меньше 0,01 М. С увеличением концентрации кислоты до 2 М HNO_3 адсорбция ^{237}U линейно уменьшается до $15 \text{ см}^3/\text{г}$. Характер кривой распределения K_d ^{237}U близок к аналогичной кривой K_d ^{232}Th . Из этого следует, что ^{237}U находится в основном в валентном состоянии +4 [6].

Элюирование ^{237}U из криптомелана в зависимости от концентрации HNO_3 приведено на рис. 2.

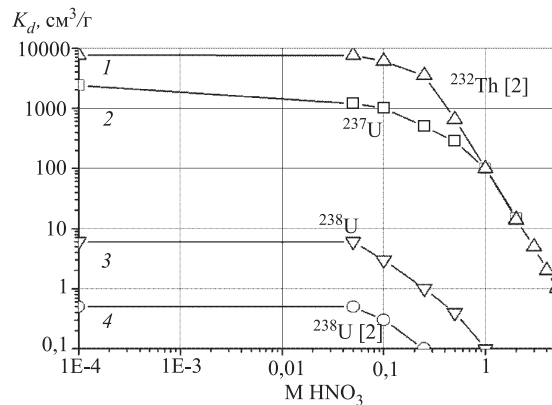


Рис. 1. Коэффициенты распределения K_d для нитратов $^{238}\text{UO}_2^{2+}$ и ^{237}U на криптомелане в зависимости от концентрации азотной кислоты. 1 — ^{232}Th , 4 — ^{238}U (данные работы [2]); 2 — ^{237}U , 3 — ^{238}U (наши данные)

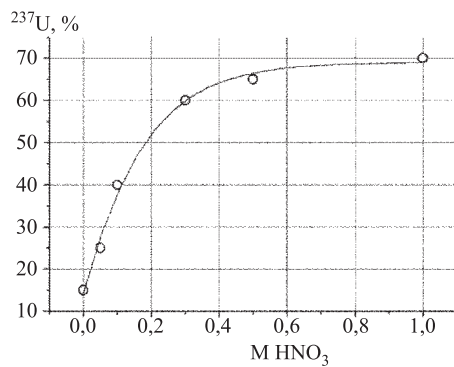


Рис. 2. Элюирование ²³⁷U из криптомелана в зависимости от концентрации HNO₃

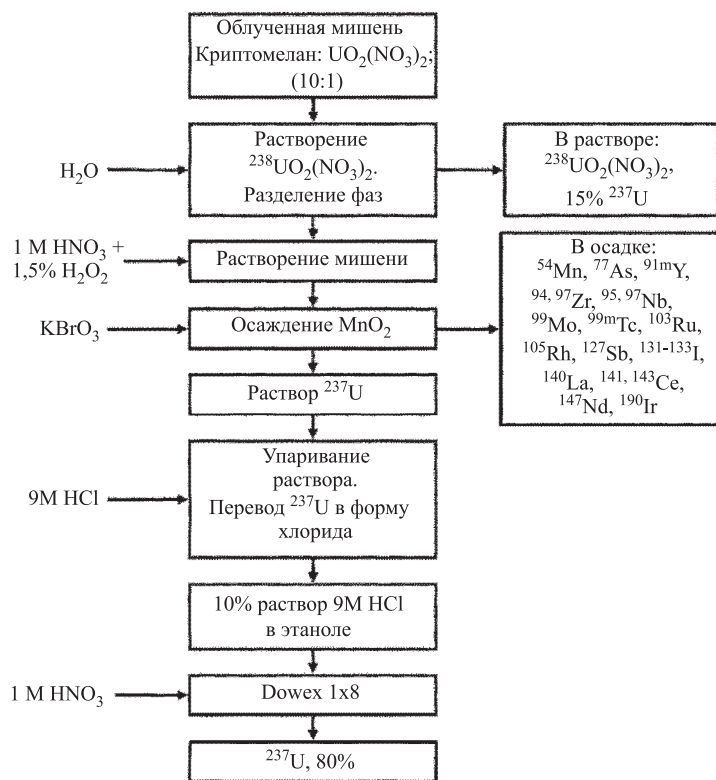


Рис. 3. Схема разделения и концентрирования ²³⁷U

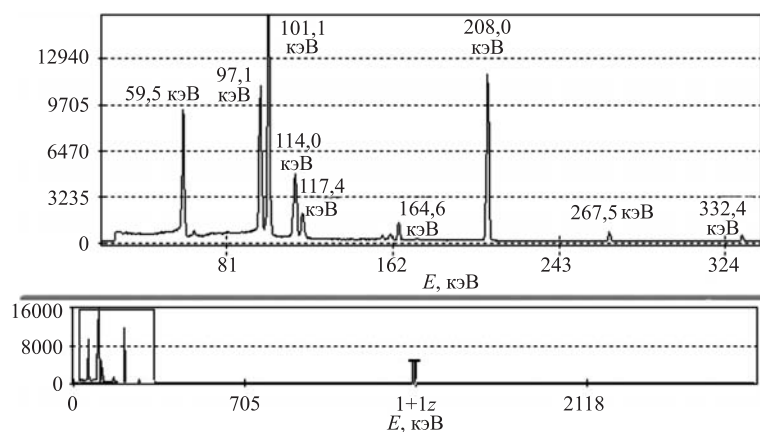


Рис. 4. Гамма-спектр препарата ^{237}U

Из рис. 2 видно, что 15 % ^{237}U элюируется водой вместе с ^{238}U , который находится в водном растворе в виде $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Объем раствора в каждом случае составлял 15 мл. Можно предположить, что элюируемый водой ^{237}U находится в валентном состоянии +6 в форме нитрата уранила, а 85 % ^{237}U в гидратированной двуокиси марганца имеет валентное состояние +4.

Схема разделения и концентрирования ^{237}U представлена на рис. 3. Выход ^{237}U составил 80 %. На рис. 4 дан спектр гамма-излучения препарата ^{237}U .

Как видно из рис. 4, препарат ^{237}U не содержал примесей радионуклидов. Коэффициент очистки ^{237}U от продуктов деления был $\geq 10^6$, удельная активность равнялась $4,5 \cdot 10^9$ Бк/мг ^{238}U .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан метод разделения ^{238}U и ^{237}U , получаемого в реакции $^{238}\text{U}(\gamma, n)^{237}\text{U}$, с использованием наноструктурного материала — гидратированной двуокиси марганца (типа криптомелана).
2. Показано, что в криптомелане 15 % ^{237}U находится в валентном состоянии +6, а 85 % — в валентном состоянии +4.
3. Получен препарат ^{237}U с содержанием радиоактивных примесей $\leq 10^{-6}$ Бк/Бк и удельной активностью $4,5 \cdot 10^9$ Бк/мг ^{238}U , что на два порядка выше достигнутого в работе [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Сабельников А. В., Маслов О. Д., Густова М. В., Белов А. Г., Дмитриев С. Н.* Разделение ^{237}U , получаемого в фотоядерной реакции $^{238}\text{U} (\gamma, n)$, от урана-238 // *Радиохимия*. 2006. Т. 48. № 2. С. 168–171.
2. *Elabsy M. A., El Naggat I. M., Abdel Hamid M. M., Aly H. F.* Separation of Uranium from Thorium on Cryptomelane-Type Hydrous Manganese Dioxide // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*. 1993. V. 172, № 1. P. 145–153.
3. *Tsuji M., Abe M.* // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 1984. V. 2. № 2. P. 253–274.
4. *Bigliocca C., Girardi F., Panly J., Sabbioni E.* Radiochemical Separation by Adsorption on Manganese Dioxide // *Anal. Chem.* 1967. V. 39, № 3. P. 1634–1639.
5. Lawrence Berkeley Laboratory, Table of Radioactive Isotopes:
<http://ie.lbl.gov/toi/perchart.htm>

Получено 19 февраля 2009 г.

Редактор *М. И. Зарубина*

Подписано в печать 24.04.2009.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 0,56. Уч.-изд. л. 0,68. Тираж 295 экз. Заказ № 56580.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/