

Получение изотопов Ac^{227} и Th^{228} при облучении радия в реакторе СМ-2

З. К. КАРАЛОВА, Р. Н. ИВАНОВ, Б. Ф. МЯСОЕДОВ, Л. М. РОДИОНОВА,
З. И. ПЫЖОВА, С. М. КАЛЕВИН, В. Я. ГАБЕСКИРИЯ

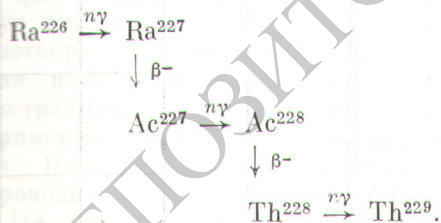
УДК 621.039.554

Актиний-227 относится к числу изотопов, которые используются в качестве радиоактивного топлива в термоэлектрических генераторах длительного действия [1]. Согласно литературным данным, на основе Ac^{227} уже созданы первые блоки с тепловой мощностью 250 *вт* [2].

Природные источники мало перспективны для получения весовых количеств Ac^{227} , так как концентрация актиния в урановой смолке не превышает 0,15 *мг* на тонну урана. Кроме того, такие препараты актиния обычно содержат редкоземельные элементы, отделение от которых связано с большими трудностями. Актиний можно также выделять из препаратов Ra^{231} , однако в этом случае требуется длительное время для накопления Ac^{227} .

Впервые синтез Ac^{227} из радия был осуществлен в 1945 г., а несколько позднее получены первые миллиграммовые количества этого изотопа. Эффективность искусственного способа получения Ac^{227} значительно возрастает, если облучение радия проводится в реакторе с большой плотностью нейтронного потока. В этом случае в качестве побочных продуктов в значительных количествах получают изотопы Th^{228} и Th^{229} , изучение ядерных свойств которых представляет большой теоретический интерес и имеет практическое значение для реакторостроения.

В процессе облучения Ra^{226} нейтронами протекают следующие основные реакции:



Сечение захвата нейтронов Ra^{226} в тепловой точке составляет, согласно последним данным, $8,3 \pm 0,9$ *барн* [3] (резонансный интеграл 222 ± 15 *барн*). Сечение захвата нейтронов для Ac^{227} выше — примерно 814 *барн* [4]. Что касается третьей реакции, то реальный выход Th^{229} можно ожидать только при плотности потока порядка 10^{15} *нейтр/см²·сек*.

Препарат Ra^{226} после облучения имеет сложный состав, так как в нем присутствуют изотопы трех семейств: Ra^{226} ($T_{1/2} = 1620$ лет), Ac^{227} ($T_{1/2} = 21,9$ года), Th^{228} ($T_{1/2} = 1,9$ года). Поэтому в процессе выделения актиния необходимо учитывать накопление и распад дочерних продуктов, таких, как Rn^{222} , $\text{Pb}^{210-212}$, Po^{210} , Th^{227} , $\text{Ra}^{223, 224}$ и др.

Известные ранее схемы переработки облученного радия основывались на применении экстракции и катионного обмена. Чаще использовалась экстракция с теноилтрифторацетоном (ТТА) [5]. Основной недостаток этого метода состоит в том, что актиний количественно экстрагируется лишь при рН более 5,5. В этих условиях актиний частично находится в гидролизованном состоянии, что сказывается на полноте выделения макроколичеств, так как гидролизованные формы актиния не экстрагируются [6]. Кроме того, экстракция актиния в некоторых случаях осложняется образованием осадка, связанного с взаимодействием радия с продуктами радиационного разрушения ТТА [7]. Экстракция с ТТА не обеспечивает полного отделения актиния от сопутствующих элементов, поэтому окончательная очистка достигается экстракционной хроматографией [8] или осаждением примесей в виде сульфидов [6].

Наряду с экстракцией при переработке облученного радия применялся также ионный обмен [9]. Разделение элементов проводится в среде минеральных кислот (HCl , HNO_3) на сульфокатионитах [10]. Однако под воздействием ионизирующих излучений эти смолы претерпевают изменения, которые сопровождаются разрушением функциональных групп смолы, переходом их в растворимое состояние с образованием серной кислоты. Поэтому в процессе прохождения исходного раствора, содержащего большое количество радия, через сорбент возможно образование труднорастворимого RaSO_4 , что приводит к понижению выхода Ac^{227} и Th^{228} .

В настоящей работе приводятся результаты переработки Ra^{226} после облучения в реакторе СМ-2 потоком тепловых нейтронов $1 \cdot 10^{15}$ *нейтр/см²·сек* с целью определения накопления Ac^{227} и Th^{228} .

Выделение Th^{228} и Ac^{227} после отделения основного количества радия в процессе растворения образца в HNO_3 осуществлялось с помощью радиационноустойчивого анионита АВ-23М, содержащего пиридиновые группы, и экстракции с 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолоном-5 (ФМБП). Экстракция актиния и тория с ФМБП описана нами ранее [11, 12]. ФМБП имеет ряд преимуществ по сравнению с ТТА: позволяет количественно извлекать актиний из более кислой среды, равновесие при экстракции с ФМБП устанавливается значительно быстрее и достигается полное отделение от сопутствующих элементов.

К облучению в реакторе был подготовлен радий весом 15,44 мг в виде прокаленного при 700°C RaCO_3 , который получали путем сплавления сульфата радия с карбонатами щелочных металлов. Карбонат радия содержал 4,75% бария и следы других элементов.

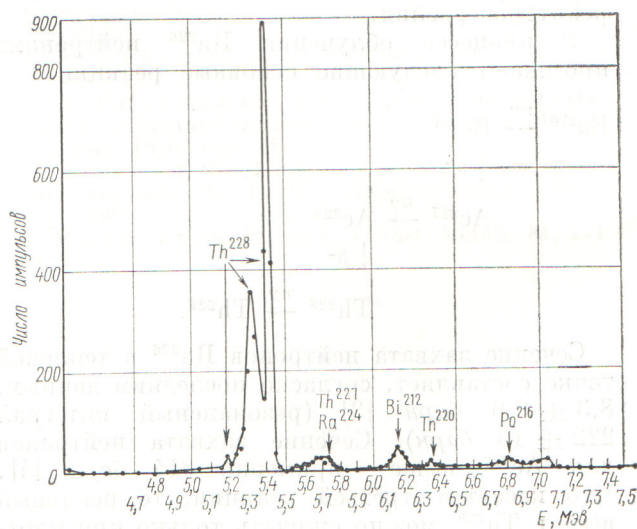
Радиовый препарат помещали в разъемно-герметичную платиновую ампулу и облучали интегральным потоком нейтронов $(9,8 \pm 0,2) \times 10^{21}$ нейтр/см². Через 6,5 месяца после облучения ампулу вскрывали и растворяли образец. Гамма-активность образца в момент растворения составляла 800 мг экв Ra. Вскрытие, растворение образца и отделение основной массы радия проводили в горячей камере, которая была переоборудована для работы с эманлирующими веществами. В камере был установлен изготовленный из оргстекла бокс, внутренний объем которого соединялся с помощью системы кранов с вымораживающей ловушкой (активированный уголь, жидкий азот) и емкостью, находящейся под разрежением и предназначенной для улавливания основной части радона. Верхнюю часть ампулы «отрезали» с помощью специального станка. Содержимое ампулы высыпали в платиновую чашку, внутреннюю полость ампулы промывали кислотой, которая присоединялась к основному веществу. Гамма-активность ампулы после удаления образца составляла ~ 10% от начальной.

Образец растворяли при нагревании в HNO_3 . Осадок азотнокислого радия, который выпадал при добавлении концентрированной азотной кислоты, отфильтровывали, а раствор ($v = 15 \div 20$ мл) 8 н. HNO_3 пропускали со скоростью 0,5 мл/мин через хроматографическую колонку высотой 10 см и диаметром 0,8 см, заполненную анионитом АВ-23М в NO_3^- -форме (зернище 0,25—0,5 мм; 3 г воздушно-сухой смолы). Фильтрат и промывные воды упари-

вали досуха, остаток растворяли в 8 н. HNO_3 и повторно проводили цикл очистки на анионите с целью количественного выделения тория. Торий десорбировали со смолы 50 мл 0,1 н. HNO_3 .

Для выделения актиния из фильтрата, полученного в результате пропускания исходного раствора через смолу, использовали экстракцию раствором ФМБП в смеси бензола и октилового спирта. С этой целью порции раствора упаривали досуха, остаток обрабатывали дважды при нагревании концентрированной HNO_3 и растворяли в 5 мл 1 М NH_4NO_3 с pH = 2,6. Раствор переносили в делительную воронку, добавляли 5 мл 0,25 М ФМБП в смеси бензола и октилового спирта и проводили экстракцию в течение 5 мин. Экстракт промывали 5 мл 3 М NH_4Cl и реэкстрагировали Ac^{227} 5 мл 1 н. HNO_3 . Реэкстракт промывали бензолом.

Количественное определение Ac^{227} и Th^{228} проводили путем счета мишеней на α -счетчике с 2л-геометрией, при этом доля α -активности каждого изотопа определялась на α -спектрометре. В ряде случаев актиний количественно определяли на α -спектрометре с использованием Th^{230} (I₀), который в радиохимически чистом виде в количестве 0,59 мкг наносили на мишень с анализируемым образцом. В работе использовался α -спектрометр с кремниевым поверхностно-барьерным детектором, разрешающая способность которого составляла ~ 0,8%. Градуировка прибора проводилась по изотопам Sm^{244} , Sm^{242} , Am^{243} , Am^{244} . Энер-



Р и с. 1. Альфа-спектр Th^{228} .

гия, приходящаяся на один канал, составляла в среднем 21—23 кэв. Количество Th^{228} на мишенях колебалось от $4,2 \cdot 10^{-7}$ до $8 \cdot 10^{-6}$ мкг, а Ac^{227} — от $5 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ мкг.

Предложенная схема переработки облученного радия обеспечила в процессе растворения образца отделение основного количества радия (более 70%) за счет высаливающего действия HNO_3 . Помимо радия в осадок переходили барий и частично изотопы свинца. Соосаждение актиния и тория в этих условиях не превышало 1%. В процессе прохождения исходного раствора через анионит АВ-23М в 8 М HNO_3 торий в виде нитратного комплекса количественно сорбировался на смоле и отделялся от актиния, свинца, висмута, радия, которые проходили в фильтрат. Отделение от полония достигалось при десорбции тория раствором 0,1 н. HNO_3 .

На рис. 1 приведен α -спектр ториевой фракции, который был измерен через 3,5 ч после выделения. В спектре обнаружены максимумы, принадлежащие Th^{228} и его дочерним продуктам (Ra^{224} , Bi^{212} , Tl^{208} , Po^{212}). Анализ ториевой фракции показал, что содержание Th^{228} составляет $0,576 \pm 0,116$ мкг, а примесь Ac^{227} равна 2%.

После выделения тория основное количество актиния вместе с изотопами висмута, свинца, радия, следами тория (менее 0,1%) находилось в фильтрате. В процессе экстракции актиния в виде внутримолекулярного соединения с ФМБП, смесью бензола и октилового спирта при $\text{pH} = 2,6$ происходило отделение от радия, который оставался в водной фазе. Свинец отделялся от актиния при промывании экстракта 3 М NH_4Cl , а торий и висмут — при реэкстракции актиния раствором 1 н. HNO_3 . Было замечено, что по мере увеличения числа экстракций с целью выделения актиния в радиохимически чистом виде содержание его в конечном растворе уменьшалось. Оказалось, что частичная потеря актиния происходит на стадии экстракции, так как в водной фазе остается примерно 5% актиния от исходного количества. Потери актиния можно избежать, если проводить повторную экстракцию.

На рис. 2 приведен α -спектр актиниевой фракции до очистки, т. е. непосредственно после отделения Th^{228} на анионите. Наряду с Ac^{227} и его дочерними продуктами (Th^{227} , Ra^{223} , Bi^{211} , An^{219}) в спектре было обнаружено присутствие Ra^{226} , Th^{226} и их продуктов распада.

Четырехкратная экстракция с помощью ФМБП позволяет получить актиний практиче-

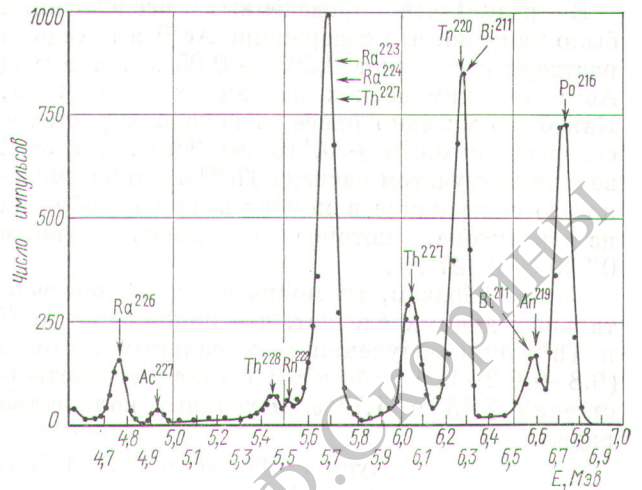


Рис. 2. Альфа-спектр актиниевой фракции до очистки.

ски в радиохимически чистом виде (рис. 3). Наличие в α -спектре Ac^{227} дочерних продуктов (Th^{227} , Ra^{223}) обусловлено их быстрым накоплением за время приготовления образца к измерению. Однако в пересчете на весовые количества примесь Th^{227} и Ra^{223} в Ac^{227} незначительна. В присутствии дочерних продуктов количественное определение актиния лучше проводить на α -спектрометре с использованием для калибровки Th^{230} .

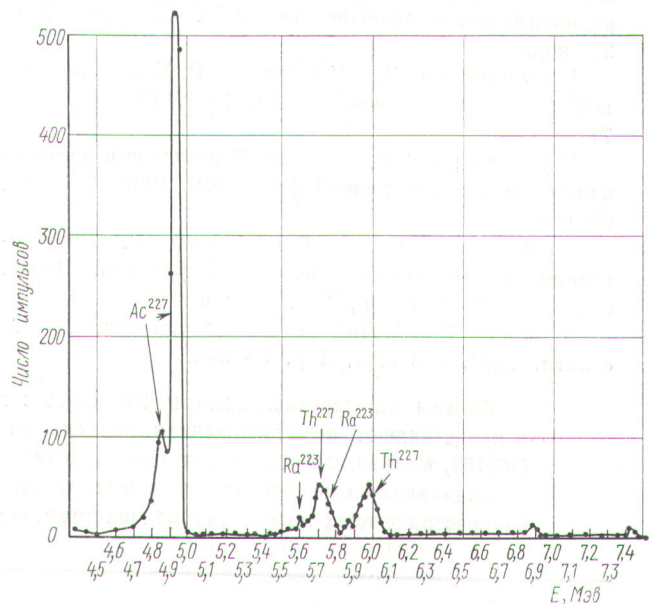


Рис. 3. Альфа-спектр Ac^{227} .

В результате проведенных исследований было найдено, что содержание Ac^{227} в исходном растворе составляет $0,303 \pm 0,05$ мг, а выход Ac^{227} при химических операциях равен 91%. Как было указано ранее, в исходном растворе содержится $0,576 \pm 0,116$ мг Th^{228} . Из этой величины с учетом распада Th^{228} было рассчитано его содержание в момент выгрузки образца из реактора, которое оказалось равным $0,730 \pm 0,147$ мг.

Таким образом, из полученных экспериментальных данных следует, что накопление Ac^{227} и Th^{228} при облучении интегральным потоком $(9,8 \pm 0,2) \cdot 10^{21}$ нейтр/см² составляет соответственно 2,15 и 4,72% исходного количества радия.

Поступила в Редакцию 18/III 1971 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Фрадкин, В. М. Родюков. «Атомная энергия», 26, 169 (1969).
2. G. Gammel, M. Koskinen, A. Trover. Raumpfahrforschung, 13, 1 (1969).
3. С. М. Калёбин и др. «Ядерная физика» 14, 22 (1971).
4. H. Kirby, G. Grove, D. Timma. Phys. Rev., 102, 1140 (1956).
5. F. Hagemann. J. Amer. Chem. Soc., 72, 768 (1950).
6. H. Kirby. Progress in Nuclear Energy. Analytical Chemistry. Vol. 8, Part 1. N.Y., 1967, p. 89.
7. P. Engle. Report MLM-454, 1950.
8. C. Ruiz, B. Rider, J. Gehart. Patent USA, No. 3, 1966, p. 459, 634.
9. F. Hagemann, H. Andrews. Report ANL-4215, 1948.
10. M. Cabell. Canad. J. Chem., 37, 1094 (1959).
11. З. К. Каралова, З. И. Пыжова, Л. М. Родионова. «Ж. анализ. химии», 25, 909 (1970).
12. З. К. Каралова, З. И. Пыжова. «Ж. анализ. химии», 23, 1564 (1968).

ВНИМАНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ

На складах и базах Союзкниги имеются следующие книги Атомиздата

РАДИОХИМИЯ. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Васильева Н. Г. Анализ бора и его неорганических соединений. 1965, 268 стр., 81 коп.

Мицкевич Ю. Г., Богатова Л. С. Автоматическое управление технологическими процессами радиохимических производств. 1970, 423 стр., 2 р. 27 коп.

Петерсон Э., Уаймер Р. Химия в атомной технологии. Перев. с англ. 1967, 430 стр., 1 р. 77 коп.

Пушкарев В. В. и др. Осветление и дезактивация сточных вод пенной флотации. 1969, 143 стр., 60 коп.

Рабинович Е., Белфорд Р. Спектроскопия и фотохимия соединений уранила. Перев. с англ. 1968, 332 стр., 1 р. 65 коп.

Эванс Э. Тритий и его соединения. Перев. с англ. 1970, 308 стр., 2 р. 83 коп.

АТОМНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Белашенко Д. К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. 1970, 397 стр., 2 р. 34 коп.

Иванов В. Е., Нечипоренко Е. Л. и др. Защита вольфрама от окисления при высоких температурах. 1968, 160 стр., 51 коп.

Металлургия и материаловедение чистых металлов. Сб. статей МИФИ. Вып. 7. 1968, 177 стр., 93 коп.

Металлургия и материаловедение чистых металлов. Сб. статей МИФИ. Вып. 8. 1969, 207 стр., 97 коп.

Субботин В. И. и др. Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей. 1970, 235 стр., 2 р. 80 коп.

Уордсуорт А. Д. Техника работы с ядерным топливом. Перев. с англ. 1965, 255 стр., 1 р. 67 коп.

Заказы на перечисленные книги книготоргующие организации оформляют по форме № 4 и представляют в установленном порядке на Центральную оптовую книжную базу Союзкниги (109109, Москва, 2-я Фрезерная улица, д. 14).

Индивидуальные покупатели могут приобрести эти книги в местных книжных магазинах, распространяющих литературу данной тематики.