

УДК 621.039.3

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ РЕГЕНЕРАЦИИ РАДИЯ ИЗ ЕГО СУЛЬФАТА

© 2013 П.С. Буткалюк¹, И.Л. Буткалюк², А.С. Корнилов¹

¹ ОАО «ГНЦ НИИАР», Ульяновская область, Димитровград-10

² Ульяновский государственный университет

Поступила в редакцию 26.11.2013

Проведены исследования режимов регенерации радия из его сульфата с использованием имитатора радия-бария по методике, заключающейся в его растворении в растворе ЭДТА и Na_2CO_3 с последующим вытеснением радия из комплексов раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Исследовано влияние концентрации Pb^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , ЭДТА²⁻, Ba^{2+} .

Ключевые слова: изотопы, альфа-эмиттеры, радий, сульфат, карбонат.

ВВЕДЕНИЕ

Успехи в области клинических испытаний альфа-излучающих радионуклидов медицинского назначения на основе ^{213}Bi [3], ^{225}Ac [4] и ^{223}Ra [5] возродили интерес к работам по облучению ^{226}Ra в реакторах [6] и на ускорителях заряженных частиц [7-9]. Определенный интерес представляет использование для этих работ радия, извлеченного из источников ионизирующего излучения и радона. К настоящему времени срок эксплуатации большинства таких источников истек и они подлежат дорогостоящему захоронению.

Во избежание последствий, связанных с возможной разгерметизацией источников, значительная их часть содержит радий в форме сульфата. Сульфат радия является труднорастворимым соединением ($PP = [\text{Ra}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 4,25 \cdot 10^{-11}$ моль²/л²) [10] и не растворимым в водных растворах минеральных кислот, щелочей и в органических растворителях. Исключение составляют концентрированные серная и хлорная кислоты, а также щелочные растворы сильных комплексобразователей [11, 12]. Во многих случаях эти способы перевода сульфата радия в раствор неприемлемы, так как при изменении состава раствора (разбавление, изменение pH) происходит повторное выпадение осадка. Все это делает неудобным использование сульфата радия в качестве стартового материала для облучения в реакторе, так как затрудняет последующую радиохимическую переработку облученного материала.

Буткалюк Павел Сергеевич, научный сотрудник Отделения радионуклидных источников и препаратов.

E-mail: orip@niiar.ru

Буткалюк Ирина Львовна, научный сотрудник Отделения радионуклидных источников и препаратов, аспирант.

E-mail: orip@niiar.ru

Корнилов Александр Степанович, старший научный сотрудник Отделения радионуклидных источников и препаратов. E-mail: Orip@niiar.ru

Имеющиеся в литературе методы перевода сульфатов радия и бария в другие химические формы можно разделить на несколько типов. К первому типу относятся те, в которых происходит восстановление серы в сульфате под действием различных восстановителей.

Более распространенными способами перевода сульфатов радия и бария в другие соединения являются те, в которых происходит замещение сульфат-иона без его восстановления, т.е. основанные на обменных реакциях. Используют сплавление с Na_2CO_3 [13], нагревание в токе HCl [14], в токе HF [15], сплавление с метафосфатом натрия [16,17].

Неудобством методов, основанных на сплавлении, является длительность и коррозия используемых платиновых тиглей.

Наиболее распространенным является способ многократного кипячения сульфата радия в растворе Na_2CO_3 [18-20]. Недостатком этого процесса является длительность и низкий выход радия в форму RaCO_3 .

Все существующие методы перевода сульфата радия в растворимую форму являются или трудоемкими, длительными, или требующими нагревания высокоактивных солей до высоких температур, что нетехнологично.

Поэтому ранее нами был предложен новый экспресс-метод регенерации радия из его сульфата [1, 2]. В качестве базового метода была взята карбонизация сульфатов водными растворами карбонатов. Основной недостаток данного способа, низкая скорость гетерогенного процесса, можно устранить переводом сульфата радия в растворимое состояние действием щелочного раствора комплексобразователя (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) или диэтилентриаминпентауксусная кислота (ДТПА)). После создания в растворе достаточной концентрации ионов CO_3^{2-} , комплек-

сы радия можно разрушить добавлением солей свинца (II), образующего с комплексами более прочные комплексы, чем радий. Выделяющиеся ионы радия будут вступать в реакцию с ионами CO_3^{2-} и SO_4^{2-} , находящимися в растворе с образованием карбоната и сульфата в соотношениях, зависящих от концентраций реагентов.

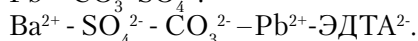
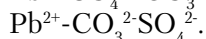
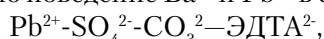
В результате регенерации по данному методу полученный радий будет разбавлен солями свинца.

Целью данной работы было исследование влияния условий на полноту регенерации радия из сульфата. В работе варьировали концентрацию ионов Ba^{2+} , Pb^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , а также соотношения ЭДТА:Рб.

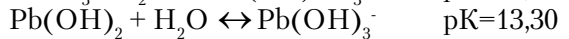
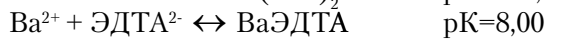
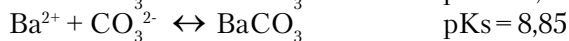
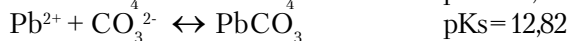
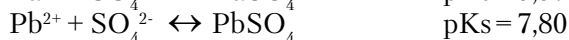
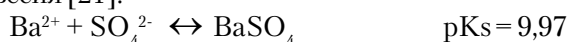
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Моделирование

С помощью программного комплекса Hyperquad Simulation and Speciation смоделировано поведение Ba^{2+} и Pb^{2+} в системах:



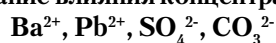
При расчетах были учтены следующие равновесия [21]:



Все лабораторные эксперименты проводили с использованием имитатора радия - бария. Содержание бария определяли радиометрически по метке ^{133}Ba с помощью многозадачного радиометра TRIATHLER.

Для выполнения экспериментов использовали хим. реактивы марки х.ч., азотную кислоту марки о.с.ч.

Исследование влияния концентрации ионов



Для исследования влияния различных факторов на выход бария при регенерации его из сульфата была проведена следующая серия экспериментов. В 29 полипропиленовых флаконах

приготовили растворы, соблюдая следующий порядок добавления реагентов: дистиллированная вода, 5% раствор ЭДТА (0,1343 М) в 0,030М NaOH, 2М раствор Na_2CO_3 , 0,043М раствор $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, раствор метки $^{133}\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 0,043М раствор Na_2SO_4 . Полученные растворы тщательно перемешивали и выдерживали в течение 1-2 ч для прохождения реакций изотопного обмена. После этого во флаконы добавляли рассчитанный объем 0,2 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Флаконы плотно закрывали крышками, перемешивали в течение 4 ч на орбитальном лабораторном шейкере и оставляли на 16 ч для созревания выпавших осадков. Осадки отделяли от растворов фильтрованием через бумажные фильтры «зеленая лента» и промывали на фильтре 5 мл 0,05М Na_2CO_3 и 10 мл дист. воды.

От фильтратов и промывных растворов отбирали аликвоты для определения объемной активности ^{133}Ba . Осадки на фильтрах растворяли в 30 мл 2 М HNO_3 . После растворения осадков, фильтры промывали 5 мл дист. воды. Азотнокислые растворы осадков и промывные растворы собирали в мерных колбах объемом 50,0 мл. Растворы в колбах разводили до метки дист. водой и перемешивали. От полученных растворов отбирали аликвоты для определения объемной активности ^{133}Ba .

После растворения осадков фильтры поместили в стаканы объемом 250 мл и нагревали в течение 1-2 ч с 50-100 мл раствора 5% ЭДТА + 10% NaOH. 5 мл полученной суспензии центрифугировали, от раствора отбирали аликвоты объемом 1,00 мл для определения объемной активности ^{133}Ba . Барий в нерастворимом остатке на фильтре наиболее вероятно находится в форме сульфата, повторно выпадающего при разрушении комплексов бария или образующегося при растворении осадка карбоната бария из сульфат-ионов, находящихся в осадке в форме PbSO_4 или в адсорбированной форме.

Исследование влияния соотношения ЭДТА:Рб

Для более детального исследования зависимости степени осаждения бария (радия) от количества добавленного свинца была проведена следующая серия экспериментов. В 3 стакана объемами 250 мл внесли навески BaSO_4 , содержащие метку ^{133}Ba . Массы навесок составили 0,1020 г, 0,1020 г и 0,1089 г. Навески растворили при перемешивании в 100 мл раствора содержащего 0,06715 М ЭДТА и 0,4-2,0 М Na_2CO_3 . Полученные смеси нагревали в течение 30 мин при температуре 60-70°С. После охлаждения до комнатной температуры объемы всех растворов довели до 100 мл.

К полученным растворам из бюретки добавляли 0,2 М раствор $Pb(NO_3)_2$ в 0,001 М HNO_3 . Добавление вели порциями по 1,00 мл. После добавления каждой порции раствор перемешивали в течение 1-2 мин. После добавления каждых 5 мл (после начала выпадения осадка каждый 1 мл) от раствора отбирали аликвоту объемом 2 мл, центрифугировали для отделения от выпадающего осадка. От маточного раствора отбирали аликвоту объемом 0,1 мл для определения объемной активности ^{133}Ba . Остальное содержимое перемешивали и возвращали в реакционный объем. При расчете учитывали разбавление за счет добавления раствора нитрата свинца.

После прекращения видимого выпадения осадка все осадки от экспериментов отфильтровывали через бумажные фильтры «синяя лента». В эксперименте №2 отделение осадка от конечной смеси проводили не фильтрованием, а центрифугированием. Осадки промывали порциями по 5 мл 0,01 М Na_2CO_3 и растворяли в 250 мл 2М HNO_3 . Нерастворимые остатки растворяли в 100 мл смеси 5% ЭДТА в 1 М $NaOH$ при нагревании для растворения бария в виде сульфата. От всех растворов отбирали аликвоты для определения активности ^{133}Ba .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Моделирование

Полученные расчетные кривые представлены на рис. 1-3.

Согласно рис. 1 свинец предпочтительно связывается с ЭДТА, при достижении соотношения $Pb:ЭДТА=1:1$, свинец выпадает в осадок в виде

карбоната. Образование осадка сульфата свинца возможно только при малом отношении исходных концентраций $CO_3^{2-}:SO_4^{2-}$ (рис. 2).

С увеличением концентрации соды в растворе начало осаждения бария сдвигается в область меньших объемов добавленного нитрата свинца, а прямая осаждения становится более пологой. Это является закономерным следствием сдвига равновесия между комплексами $PbЭДТА/VaЭДТА$ в растворе и осадками соответствующих карбонатов при увеличении концентрации CO_3^{2-} ионов. согласно расчетным данным выпадение $PbCO_3$ начинается после достижения соотношения $Pb:ЭДТА=1:1$.

Исследование влияния концентрации ионов Ba^{2+} , Pb^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}

Согласно экспериментальным данным были построены кривые зависимости содержания бария в фильтрате от концентрации Na_2CO_3 (рис.4 (А)), кривая зависимости содержания бария в фильтрате от концентрации бария (рис.4 (Б)) и зависимость количества бария в остатке на фильтре от концентрации Na_2CO_3 (рис.5). Полученные экспериментальные данные подтверждают расчетные данные о том, что при увеличении концентрации Ba^{2+} или CO_3^{2-} ионов в растворе увеличивается степень осаждения бария. При этом согласно рис. 5 в выпадающем осадке барий находится главным образом в виде карбоната. Согласно соотношению произведений растворимости для $BaSO_4$ и $BaCO_3$, барий только в виде карбоната будет находиться при достижении соотношения концентраций $CO_3^{2-}:SO_4^{2-}>100$. Значимые количества сульфата бария в осадке

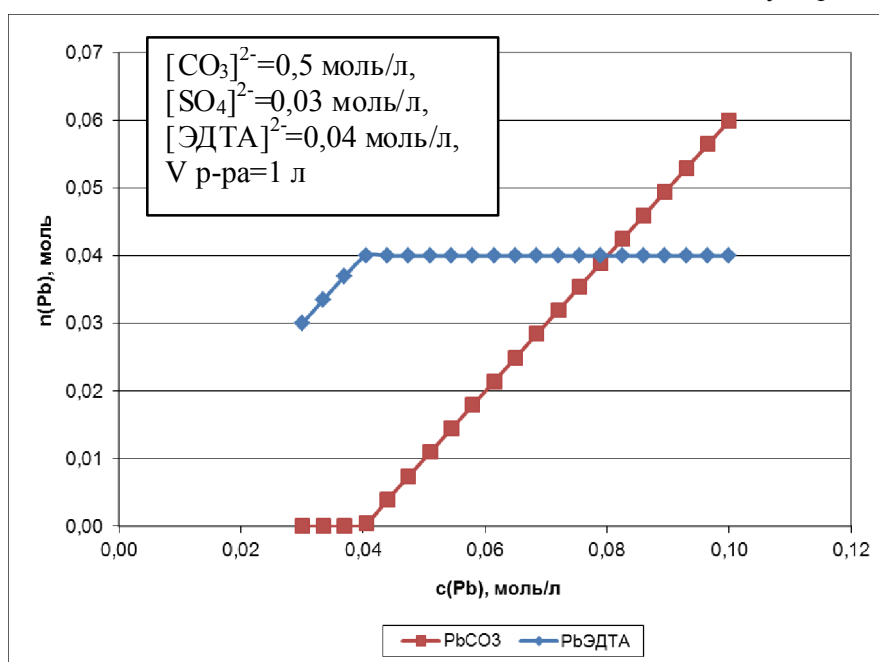


Рис. 1. Распределение свинца в системе $Pb^{2+}-SO_4^{2-}-CO_3^{2-}-ЭДТА^{2-}$

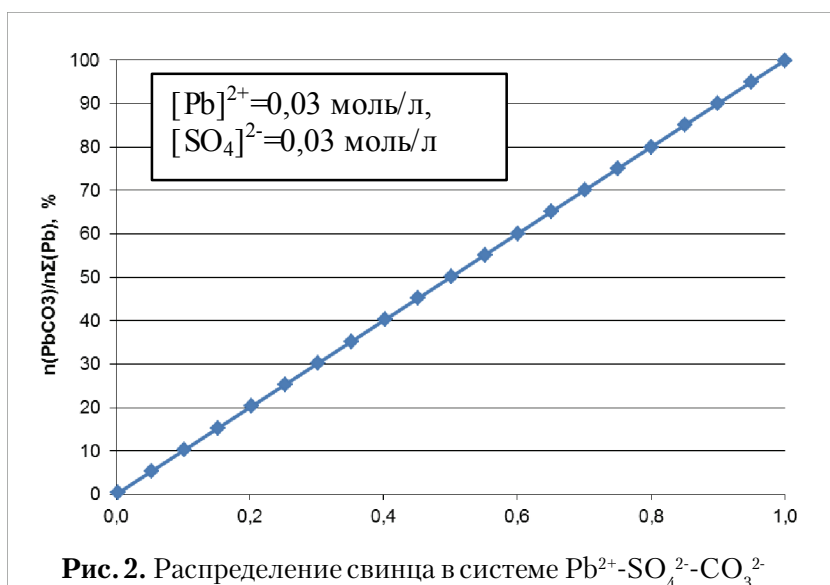


Рис. 2. Распределение свинца в системе $Pb^{2+}-SO_4^{2-}-CO_3^{2-}$

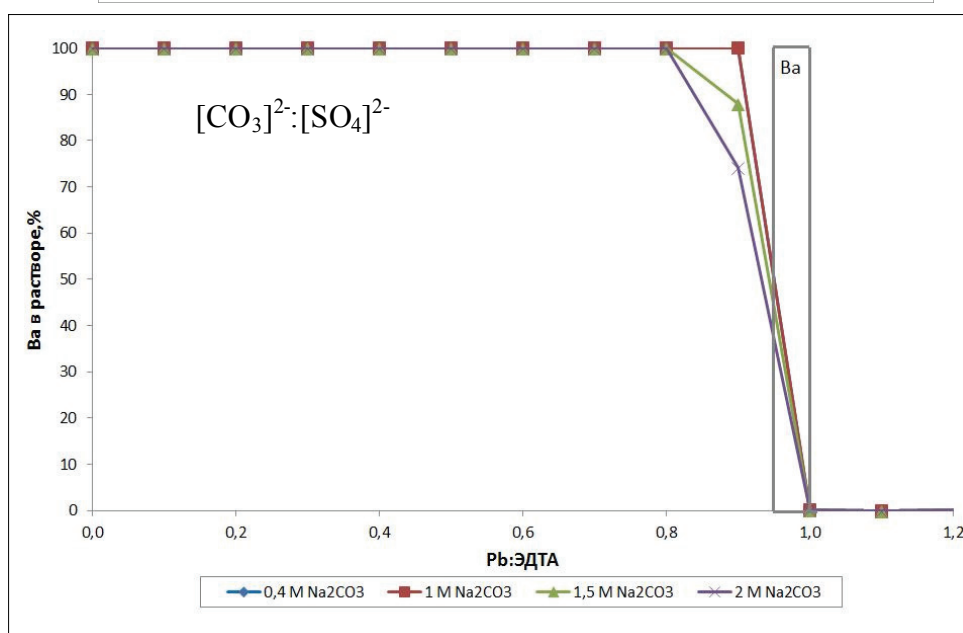


Рис. 3. Моделирование поведения бария и свинца при добавлении 0,2М раствора $Pb(NO_3)_2$ к 100 мл раствора, содержащего 0,1 г осадка $BaSO_4$ и 0,067 моль/л ЭДТА, 0,015 моль/л $NaOH$, 0,4-2 моль/л Na_2CO_3 . Доля ЭДТА, изначально связанного в комплекс с ионами Ba^{2+} , отмечена серым прямоугольником (7%).

наблюдались только при концентрации $Na_2CO_3 < 0,1$ моль/л.

На рис.6 (А) представлены зависимость содержания бария в фильтрате от концентрации солей свинца, зависимость содержания бария в фильтрате от концентрации SO_4^{2-} (Б). Согласно экспериментальным и расчетным данным на степень осаждения карбоната бария не влияют исходная концентрация солей свинца (II) и концентрация SO_4^{2-} ионов (в исследуемом диапазоне, когда $c(CO_3^{2-}):c(SO_4^{2-}) > 100$), но в тоже время количество $Pb(II)$ должно хватать на полное разрушение комплексов бария с ЭДТА. В частности, первая точка на графике зависимости концентрации бария в фильтрате от количества добавленного свинца (рис.6 А) демонстрирует случай,

когда количество Pb^{2+} меньше количества ЭДТА в растворе.

На рис. 7 представлена зависимость содержания бария в фильтрате от концентрации ЭДТА.

Согласно экспериментальным данным никакой закономерности в зависимостях активности бария в нерастворимых остатках от исходных концентраций растворов Na_2SO_4 , Pb^{2+} , Ba^{2+} и ЭДТА в исследуемом диапазоне обнаружено не было. Все экспериментальные значения лежат в диапазоне от 0,2 до 2,7% от исходного количества бария.

При нулевой концентрации карбоната натрия барий почти полностью находится в фильтрате. То, что даже при отсутствии карбонат

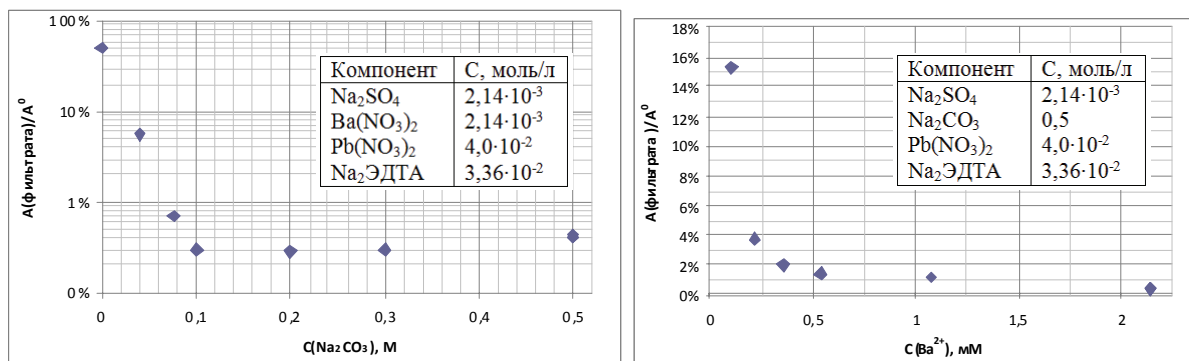


Рис. 4. Зависимость содержания бария в фильтрате от концентрации Na_2CO_3 (А), от концентрации бария (Б)

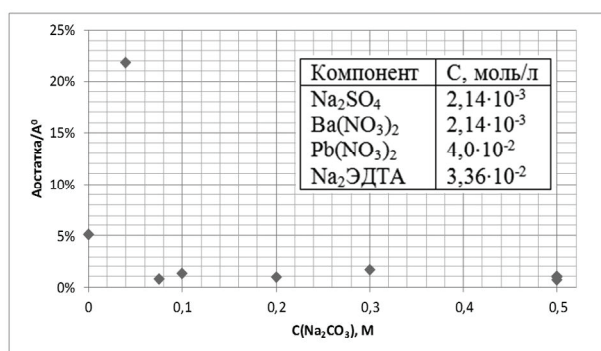


Рис. 5. Зависимость количества бария в остатке на фильтре от концентрации Na_2CO_3

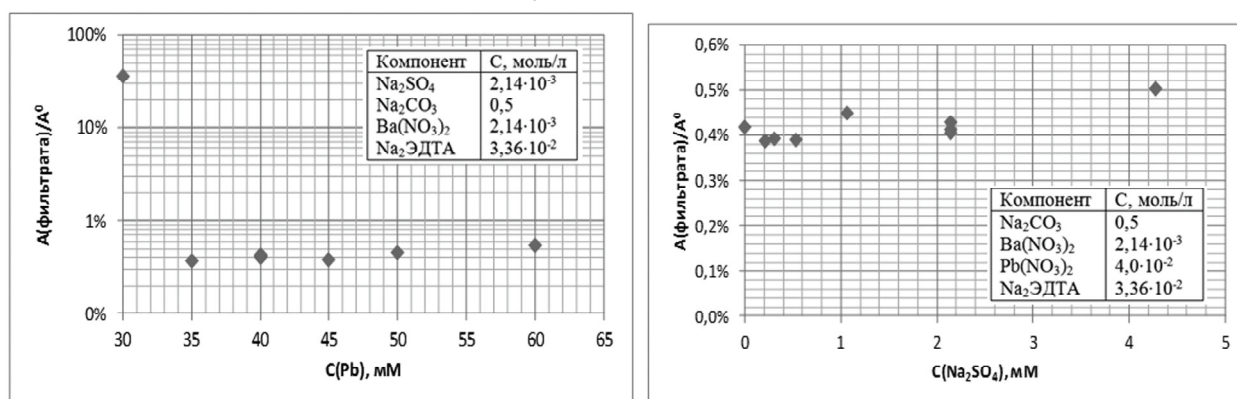
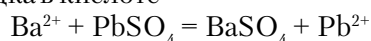


Рис. 6. Зависимость содержания бария в фильтрате от концентрации солей свинца (А), зависимость содержания бария в фильтрате от концентрации SO_4^{2-} (Б)

ионов барий не выпадает в виде сульфата в осадок после разрушения комплексов с ЭДТА, может свидетельствовать о связывании SO_4^{2-} с ионами свинца. Повышение же доли бария в нерастворимом осадке при низкой концентрации CO_3^{2-} можно объяснить выпадением в осадок смеси $\text{BaCO}_3/\text{BaSO}_4/\text{PbCO}_3/\text{PbSO}_4$ и последующим прохождением обменных реакций при растворении осадка в кислоте



Исходя из изображенного на рис. 4 А графика зависимости потерь бария с фильтратом от концентрации карбонат ионов в растворе можно утверждать, что методика осуществима при $[\text{CO}_3^{2-}] \geq 0,1$ моль/л. Дальнейшее увеличение кон-

центрации карбонат ионов практически не влияет на степень превращения бария. Так же не играет существенной роли концентрация ЭДТА и количество добавленного свинца, при условии, что суммарного количества ЭДТА должно хватать для полного растворения сульфата бария, а суммарного количества солей свинца на полное разрушение комплексов бария с ЭДТА. Не было обнаружено значимого влияния сульфат ионов в концентрации до 4 ммоль/л на степень регенерации бария.

Исследование влияния соотношения ЭДТА:Pb

На рис. 8 представлены зависимости содержания бария в растворе от соотношения Pb:ЭДТА. Начало снижения объемной активности бария в растворе совпадает с началом появления визуально наблюдаемого осадка, который не растворяется при длительном перемешивании.

В случае 2M Na_2CO_3 осадку предшествовало помутнение раствора при отношении Pb:ЭДТА > 0,6.

В реакционной смеси большая часть ионов ЭДТА²⁻ находится в свободном виде, меньшая часть в виде комплексов BaЭДТА. При добавлении раствора нитрата свинца свинец сначала связывается с ионами ЭДТА²⁻, которые не связа-

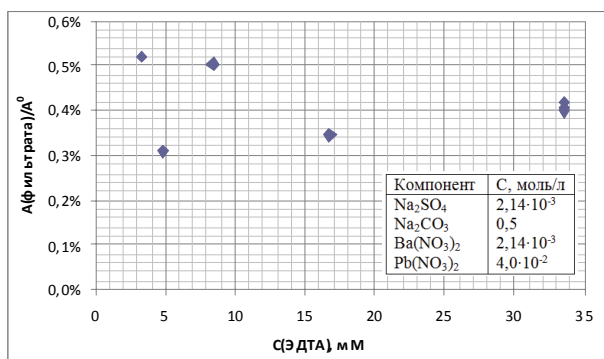


Рис. 7. Зависимость содержания бария в фильтрате от концентрации ЭДТА

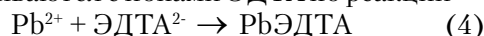
ны в комплекс с барием. Как только количество ионов свинца превысит количество свободных ионов бария, тогда должен начать выпадать BaCO₃.



Но согласно рис.6 во всех случаях карбонат бария начинает выпадать раньше, чем ионы Pb²⁺ полностью свяжут все «свободные» ионы ЭДТА²⁻. При избытке ЭДТА ионов в растворе равновесие реакции смещено влево.



По мере добавления свинца в раствор ионы Pb²⁺ связываются с ионами ЭДТА по реакции



Так как при этом уменьшается концентрация ионов ЭДТА в реакционной смеси, то равновесие реакции (3) смещается вправо и начинает выпадать осадок BaCO₃.

Как видно из полученных графиков, при использовании 0,4М Na₂CO₃ осадок появляется практически при полном расходе ионов связанного с барием ЭДТА, т.е. когда C(ЭДТА) = C(Pb) + C(Ba). При этом угол наклона прямой наибольший из трех представленных. Сам про-

цесс в данном случае становится подобен радиометрическому титрованию ЭДТА свинцом со ¹³³Ba в качестве индикатора.

С увеличением концентрации соды в растворе начало осаждения бария сдвигается в область меньших объемов добавленного нитрата свинца, а прямая осаждения становится более полой. Это является закономерным следствием сдвига равновесия между комплексами PbЭДТА/ BaЭДТА в растворе и осадками соответствующих карбонатов при увеличении концентрации CO₃²⁻ ионов.

В табл. 1 представлены экспериментальные данные по содержанию бария в фильтратах при извлечении бария из BaSO₄. При всех исследованных концентрациях Na₂CO₃ при достижении соотношения Pb:ЭДТА = 1:1 барий в фильтрате практически отсутствует. Следовательно, при дальнейшем добавлении солей свинца в осадок выпадет карбонат свинца, не содержащий бария (радия). Поэтому варьировать соотношение Pb:Ba в осадке можно только изменяя момент начала выпадения карбонатов, который зависит от концентрации Na₂CO₃.

Таблица 1. Содержание бария в фильтратах и нерастворимых остатках при извлечении бария из BaSO₄.

№	Концентрация Na ₂ CO ₃ , моль/л	Итоговое соотношение Pb: ЭДТА	Доля ¹³³ Ba в фильтрате
1	0,4	1,07	<0,6%
2	1,0	0,953	0,37%
3	2,0	1,01	0,5%

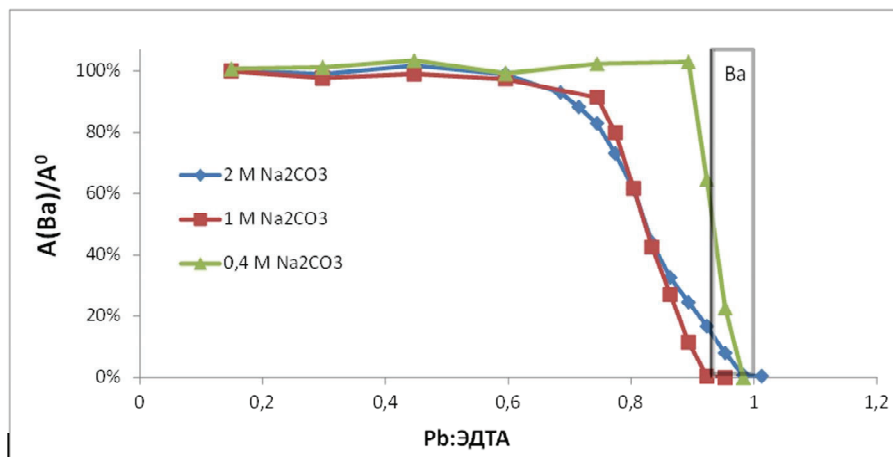


Рис. 8. Зависимость содержания бария в растворе BaSO₄/ЭДТА/Na₂CO₃ при добавлении 0,2М Pb(NO₃)₂. Доля ЭДТА, изначально связанного в комплекс с ионами Ba²⁺, отмечена серым прямоугольником (6,5 ÷ 7%)

ВЫВОДЫ

Предложенный метод регенерации бария (радия) из сульфата осуществим при $[\text{CO}_3^{2-}] \geq 0,1$ моль/л, при меньшей концентрации карбонат ионов наблюдаются значительные потери за счет неполного осаждения. С увеличением концентрации карбоната натрия в растворе начало осаждения бария сдвигается в область меньших объемов добавленного нитрата свинца. При всех исследованных концентрациях Na_2CO_3 при достижении соотношения Рб:ЭДТА = 1:1 барий в фильтрате практически отсутствует. Следовательно, при дальнейшем добавлении солей свинца в осадок выпадет карбонат свинца, не содержащий бария. Поэтому варьировать соотношение Рб:Ва в осадке можно только изменяя момент начала выпадения карбонатов, который зависит от концентрации Na_2CO_3 . На полноту перевода бария в карбонат не оказывает значительного влияния концентрация ЭДТА, при условии, что количества ЭДТА должно хватать на полное растворение сульфата бария, а суммарного количества солей свинца на полное разрушение комплексов бария с ЭДТА.

При растворении образующихся осадков в азотной кислоте, часть бария оказывается в нерастворимом остатке, наиболее вероятно в форме сульфата. Количество бария в нерастворимом остатке не зависит от условий осаждения.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кузнецов Р.А., Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л. Разработка экспресс-метода регенерации радия из его сульфата // Радиохимия. 2013. Т.55. №. 1. С. 78-81.
- Способ регенерации радия из его сульфата. Патент РФ № 2441842.
- Sgouros G., Ballangrud A.M., Jurcik J.G., et al. // J. Nucl. Med. 1999. V. 40. №. 11. P. 1935-1946.
- Protein Design Labs Licenses Development Rights to SMART M195 Antibody to Actinium Pharmaceuticals // Actinium Pharmaceuticals Inc. Press Realize from 18.03.2003.
- Nilsson S., Larsen R.H., Fossa S., et al. // Clin. Cancer Res. 2005. V. 11. N. 12. P. 4451-4459.
- Вахетов Ф.З., Топоров Ю.Г. // Сборник трудов НИИАР. 2004. Т.1. С. 29-38.
- Apostolidis C., Molinet R., McGinley J., et al. // Appl. Radiat. Isot. 2005. V. 62. P. 383-387.
- Melville G., Meriarty H., Metcalfe P., et al. // Appl. Radiat. Isot. 2007. V. 65. P. 1014-1022.
- Melville G., Liu S. F., Allen B.J. // Appl. Radiat. Isot. 2006. V. 64. P. 979-988.
- Nikitin B., Tolmatscheff P. // Z. Phys. Chem. 1934. A. 167. P. 260.
- Бок П. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия. 1984.
- Věbersik V., Norova K. // Z. Anal. Chem. 1958. V. 162. P. 401.
- Вдовенко В.М., Дубасов Ю.В. Аналитическая химия радия. Л.: 1973. 187 с.
- REPORT KLX-1222. Summation report recovery of radium from k-65 residue. US Atomic energy commission. 1950. 51 p.
- Ballczo H., Doppler G. Natriummetaphosphat als Aufschlupmittel // Microchimica Acta 1954. V. 42. N. 3-4. P. 403-412.
- Ballczo H., Doppler G. Die mikromaßanalytische Bariumsulfatbestimmung // Microchimica Acta. 1956. V. 44. N. 4-6. P. 734-740.
- Книпович Ю.Н., Морачевский Ю.В. Анализ минерального сырья. Л.: Химиздат, 1959. 1055 с.
- Ebler E., Bender W. // Z. Anorg. Chem. 1913. V. 83. P. 149.
- Curie M. // Traite de Radioactivite. 1910. V. 1. P. 164.
- Bredt O.P.C. Concentrating the Radium Contents of Radium Barium Sulfate Residues. US Patent 1,154,230. 1914.
- Новый справочник химика-технолога в 10 томах. С-Пб.: Мир и Семья, 2002.

RESEARCHING OF MODES FOR RADIUM RECOVERY FROM ITS SULPHATE

© 2013 P.S. Butkalyuk¹, I.L. Butkalyuk², A.S. Kornilov¹

¹JSC "SSC RIAR", Ulyanovsk Region, Dimitrovgrad-10

²Ulyanovsk State University

The researching of recovery modes for radium from its sulphate with radium simulator-barium for method, which conclude it dissolving in EDDA and Na_2CO_3 solution with following ousting radium from complex compounds $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ solution. The effect of concentration of Pb^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , EDTA^{2-} , Ba^{2+} was researched.

Keywords: isotopes, alpha-emitters, radium sulfate, carbonate.

Pavel Butkalyuk, Research Fellow, Radionuclide Sources and Radiochemicals Division. E-mail: orip@niiar.ru

Irina Butkalyuk, Research Fellow, Radionuclide Sources and Radiochemicals Division, Graduate Student.

E-mail: orip@niiar.ru

Alexander Kornilov, Leading Research Fellow, Radionuclide Sources and Radiochemicals Division. E-mail: orip@niiar.ru