

ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ РАДИЯ ИЗ ИМИТАТОРОВ СТАРТОВОЙ РАДИЙ-СВИНЦОВОЙ КОМПОЗИЦИИ

@ 2014 И.Л. Буткалюк¹, С.В. Томилин², Р.А. Кузнецов²

¹ Ульяновский государственный университет

² ОАО «ГНЦ НИИАР», г.Дмитровград

Поступила в редакцию 16.12.2014

Проведено исследование скорости выщелачивания радия из имитаторов стартовой радий-свинцовой композиции. Исследована растворимость пломбата бария в растворах кислот.

Ключевые слова: радий, выщелачивание, свинец, облучение в реакторе.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из методов получения короткоживущих альфа-эмиттеров медицинского назначения является облучение радия в высокопоточном ядерном реакторе. При активации радия нейтронами образуются радионуклиды ^{227}Ac , ^{228}Th и ^{229}Th , которые могут быть использованы в качестве материнских изотопов для получения ^{227}Th , ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{225}Ac и ^{213}Bi . В ОАО «ГНЦ НИИАР» проводятся работы по созданию производства альфа-эмиттеров [1, 2] из облученного ^{226}Ra . К облучаемым в реакторе материалам предъявляются требования по термической устойчивости (в условиях облучения) и низкой растворимости в теплоносителе. Второе требование позволяет уменьшить степень загрязнения теплоносителя реактора в случае возможной разгерметизации оболочек мишени. Но при этом должен существовать удобный способ растворения облученного материала для выделения полезных продуктов активации и очистки радия от примесей перед повторным облучением.

Ранее было предложено облучать радий в виде радий-свинцовой композиции, в которой радий распределен в объеме оксида свинца (II) [3]. Использование оксида свинца в качестве разбавителя для радия позволяет уменьшить масштаб эффекта резонансного самоэкранирования и повысить удельный выход продуктов активации [4]. Радий-свинцовая композиция может быть получена путем соосаждения радия с нитратом или карбонатом свинца с последующим прокаливанием при температуре 500...800 °С. В зависимости от условий получения радий-свинцовой композиции, радий может находиться в форме

карбоната (RaCO_3), либо метаплюбата (RaPbO_3). Последнее из перечисленных соединений было впервые описано в работе [5].

Известно, что карбонат радия обладает низкой растворимостью в воде и хорошей растворимостью в растворах азотной кислоты, используемой для растворения облученных мишеней. Аналогичные данные о поведении метаплюбата радия в литературе отсутствуют. Целью данной работы было сравнение скоростей выщелачивания радий из стартовых композиций, содержащих карбонат и плюмбат радия. Дополнительно для плюмбата радия на качественном уровне был исследован процесс растворения в азотной кислоте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

В экспериментах использовали азотную кислоту квалификации о.с.ч., муравьиную кислоту квалификации ч.д.а., остальные химические реактивы квалификации х.ч. Для удобства измерений вместо ^{226}Ra использовали ^{223}Ra в виде азотнокислого раствора $^{223}\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$. Препарат ^{223}Ra был выделен из равновесной смеси, содержащей ^{227}Ac , ^{227}Th и ^{223}Ra . Для этого смесь нитратов актиния, тория и радия растворили в 10 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора с pH=4,5, содержащего 0,01 моль/л этилендиаминтетрауксусной кислоты ($\text{H}_4\text{ЭДТА}$). Полученный раствор пропустили через колонку, содержащую 5 см³ катионообменной смолы Dowex 50x8 в H⁺ форме. Через колонку пропустили 10 мл 0,02 моль/л $\text{H}_4\text{ЭДТА}$ в буферном растворе pH=4,5 для удаления примесей актиния и тория, затем 20 мл аммиачной соли $\text{H}_4\text{ЭДТА}$ с pH=8,8 для удаления следов щелочно-земельных элементов. Колонку промыли 3 мл бидистиллированной воды, 3 мл HNO_3 с концентрацией 0,5 моль/л. Элюирование ^{223}Ra провели пропуском 10 мл азотной кислоты с концентрацией 8 моль/л. Объемную актив-

Буткалюк Ирина Львовна, аспирант.

E-mail: Butkaluk-IL@yandex.ru

Томилин Сергей Васильевич, ведущий научный сотрудник радиохимического отделения. E-mail: otpr@niiar.ru

Кузнецов Ростислав Александрович, кандидат химических наук, директор Отделения радионуклидных источников и препаратов. E-mail: otpr@niiar.ru

ность ^{223}Ra определяли методом гамма спектрометрии с помощью гамма спектрометра SBS на базе полупроводникового Ge-Li детектора ДГДК-В150. Содержание примесей в полученном препарате измеряли методом альфа-спектрометрии с использованием альфа-спектрометра АСПЕКТ с полупроводниковым PIPS детектором на основе ионоимплантированного монокристалла Si.

Получение имитаторов стартовой композиции

Приготовили раствор, содержащий 0,12 моль/л $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 0,057 моль/л $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 0,001 моль/л HNO_3 и $4,7 \cdot 10^7$ Бк/л ^{223}Ra . Азотная кислота необходима для предотвращения гидролиза солей свинца и сорбции радия на стенках посуды. Для получения имитаторов стартовой композиции 150 мл указанного выше раствора при перемешивании добавили к 500 мл раствора K_2CO_3 с концентрацией 0,25 моль/л. Осадок оставили на 24 ч для кристаллизации. Маточный раствор отделили декантацией, осадок промыли пятью порциями 0,01 моль/л K_2CO_3 , затем пятью порциями бидистиллированной воды объемом 50 мл каждая. После чего отфильтровали осадок через бумажный фильтр «синяя лента».

Препарат вместе с фильтром поместили в фарфоровый тигель и высушили в трубчатой печи в течение 6 ч при 150°C . Полученный препарат на 3 порции, две из которых прокалили при температуре 500°C и 600°C в течение 6 ч. Все полученные препараты измельчили в фарфоровых в ступках и проанализировали методом рентгенофазового анализа.

Исследование скорости выщелачивания радия из образцов

В первой серии экспериментов от каждого из полученных препаратов отобрали навеску массой 1,00 г. Навески помещали в колонки диаметром 7,9 мм. Используя перистальтический насос, через каждую колонку пропустили по 200 мл бидистиллированной воды. Раствор собирали порциями по 5-20 мл. На выходе из колонки был установлен бумажный фильтр «зеленая лента» для предотвращения попадания нерастворимых компонентов в анализируемые растворы.

Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа образцов.

Температура прокаливания, $^\circ\text{C}$	Состав	Сингония
150	$(\text{Ba}, \text{Pb})\text{CO}_3$ BaCO_3 следовые количества	Ортором. Оцк.
500	Pb_3O_4 BaPbO_3 BaCO_3	Тетрагон. Оцк. Оцк.
600	BaPbO_3 PbO	Оцк. Ортором.

Во второй серии экспериментов использовали термостатируемую колонку с водяной рубашкой, подключенную к термостату LOIP LB-212. Процесс выщелачивания проводили при постоянной температуре, равной 99°C . Полученные растворы перемешивали и от каждого раствора отбирали аликвоту для определения ^{223}Ra методом гамма-спектрометрии.

Исследование растворимости имитаторов стартовой композиции в различных растворителях

Для последней серии экспериментов были получены образцы $\text{BaPbO}_3/\text{PbO}$ не содержащие ^{223}Ra по методике, описанной выше. Навески препарата массой 0,5-1,5 г поместили в 7 стаканов, содержащих по 100 мл растворов:

- 1) 4 моль/л HNO_3 ;
- 2) 8 моль/л HNO_3 ;
- 3) 15,4 моль/л HNO_3 ;
- 4) 22 моль/л HCOOH ;
- 5) 8 моль/л HNO_3 + 1 моль/л HCOOH ;
- 6) 8 моль/л HNO_3 + 1 моль/л H_2O_2 ;
- 7) 8 моль/л HNO_3 + 0,05 моль/л NaNO_2 (NaNO_2 добавляли в виде 5% раствора после внесения навески стартовой композиции).

Все растворы нагревали при 80°C в течение 1 ч. В стаканах 4-7 наблюдалось полное растворения навески, в стаканах 1-3 происходило частичное растворение навески с образованием черного осадка. Осадок в первом стакане отделили фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента», промыли на фильтре двумя порциями дистиллированной воды объемом 100 мл каждая и высушили в сушильном шкафу при температуре 150°C в течение 2 ч. Полученный порошок исследовали методом рентгенофазового анализа.

ОБСУЖДЕНИЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Получение образцов стартовой композиции

Результаты рентгенофазового анализа полученных образцов стартовой композиции представлены в табл. 1.

Согласно полученным экспериментальным данным препарат, прокаленный при 500°C , со-

держал барий в виде смеси карбоната и плюмбата, а препарат, прокаленный при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ – только в виде плюмбата. Как было показано в предыдущих работах прокаливание при более высоких температурах нецелесообразно, так как может привести к потере равномерности распределения компонентов стартовой композиции [3].

Исследование скорости выщелачивания радия из образцов

По экспериментальным данным были построены графики, иллюстрирующие процесс выщелачивания радия из имитаторов стартовой

композиции, кривые представлены на рис. 1 и 2. Наибольшая скорость выщелачивания радия из образцов стартовой композиции наблюдается в образце, прокаленном при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ранее нами было проведено исследование степени выщелачивания бария из образцов стартовой композиции [3]. Для бария наименьшая скорость выщелачивания наблюдалась для непрокаленного препарата, содержащего $\text{BaCO}_3/\text{PbCO}_3$. При переходе к препарату, прокаленному при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорость выщелачивания возрастает в ~ 30 раз, затем заметно уменьшается с увеличением температуры прокаливания практически до исходных значений.

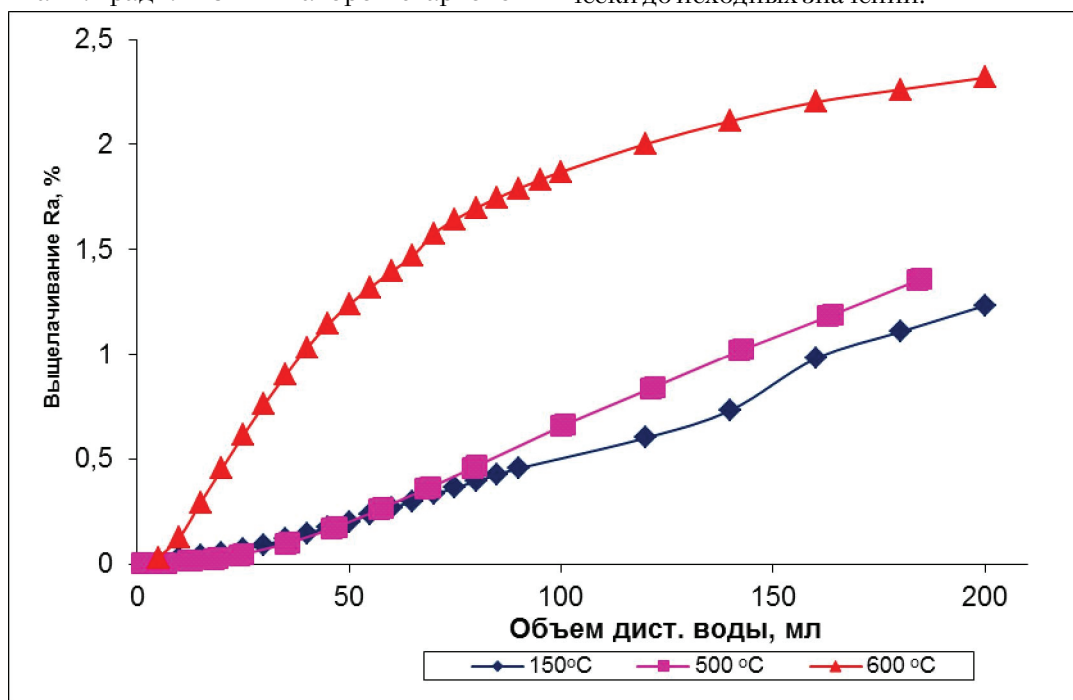


Рис. 1. Кривые скорости выщелачивания ^{223}Ra из имитаторов стартовой композиции при $T = 29\text{ }^{\circ}\text{C}$

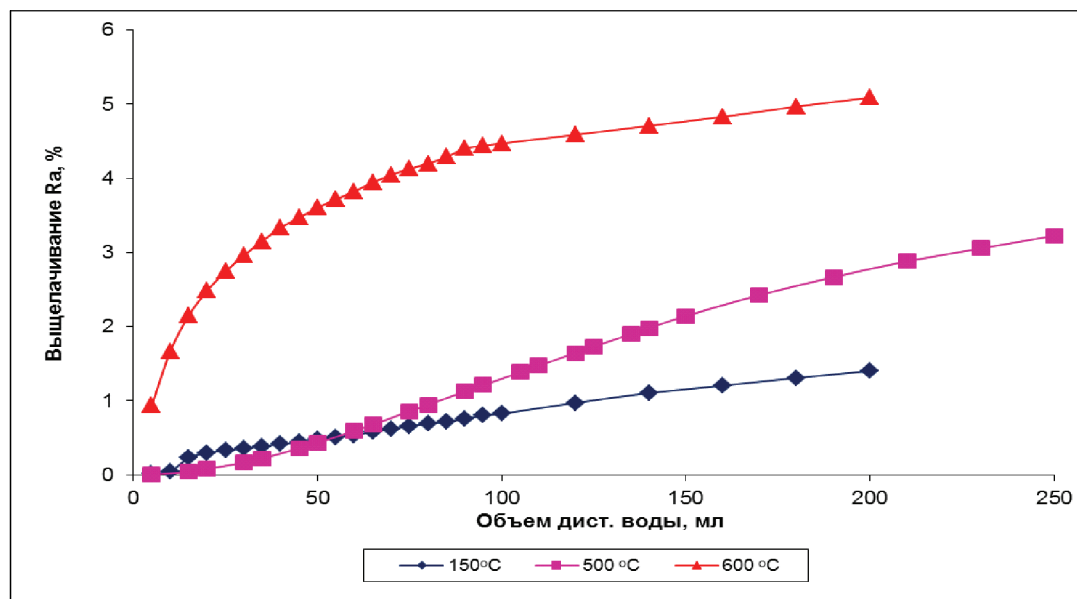


Рис. 2. Кривые скорости выщелачивания ^{223}Ra из имитаторов стартовой композиции при $T = 99\text{ }^{\circ}\text{C}$

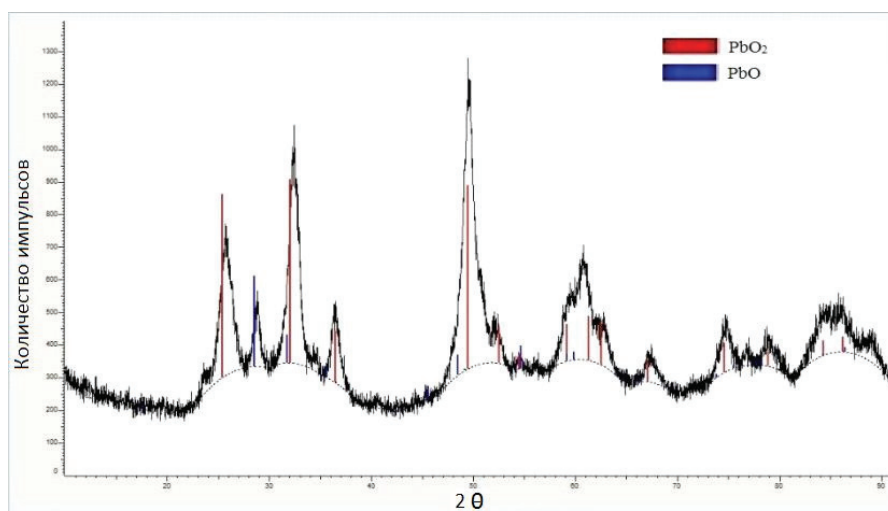


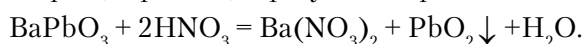
Рис. 3. Рентгенограмма осадка, возникающего при растворении плюмбата бария в 4 моль/л HNO_3

В случае радия, увеличение скорости выщелачивания для препаратов, прокаленных при температуре 500°C менее ярко выражено. В первую очередь это связано с более высокой растворимостью карбоната радия в исходном препарате [6]. В тоже время при увеличении температуры прокаливания скорость выщелачивания возрастает, что может быть связано с различной скоростью гидролиза плюмбатов радия и бария.

Исследование растворимости плюмбата бария

Согласно полученным экспериментальным данным плюмбат бария не растворим в воде, азотной кислоте, но растворим при нагревании в муравьиной кислоте, смеси азотной кислоты с различными восстановителями: перекисью водорода, нитритом натрия, муравьиной кислотой.

Методом рентгенофазового анализа нерастворенного остатка при растворении в 4 моль/л HNO_3 было обнаружено две фазы PbO и PbO_2 , рентгенограмма представлена на рис. 3. Основная фаза представляла собой оксид свинца (IV), который, вероятно, образуется по реакции:



В присутствии восстановителей, таких как H_2O_2 , HCOOH или NaNO_2 , соединения Pb (IV) восстанавливаются до Pb (II), что приводит к полному растворению композиции в кислотах.

Необходимо отметить, что образующийся осадок не содержит соединений бария, который легко извлекается из имитатора стартовой композиции действием азотной кислоты. Исходя из аналогии химических свойств, подобного поведения можно ожидать и от соединений радия при растворении облученных радиевых мишеней. Следовательно, неполное растворение радиевых мишеней за счет образования PbO_2 не должно приводить к потерям радия. Тем не менее, утвер-

ждать, что образующийся оксид свинца не содержит продуктов активации радия, тория и актиния утверждать нельзя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование процесса выщелачивания радия из образцов-имитаторов стартовой композиции, содержащих $\text{Ba}(\text{Ra})\text{CO}_3$ и $\text{Ba}(\text{Ra})\text{PbO}_3$. Обнаружено, что скорость выщелачивания радия из прокаленных образцов повышается по сравнению с исходным препаратом. Но наблюдаемое увеличение скорости выщелачивания радия из образцов менее ярко выражено, чем для бария. В первую очередь, это связано с более высокой растворимостью карбоната радия в исходном препарате. В тоже время при увеличении температуры прокаливания скорость выщелачивания радия возрастает (а для бария уменьшается), что может быть связано с различной скоростью гидролиза плюмбатов радия и бария.

Относительно растворимости плюмбата бария установлено, что плюмбат бария не растворим в воде и растворах азотной кислоты, но растворим при нагревании в муравьиной кислоте, а также смесях азотной кислоты с различными восстановителями: перекисью водорода, нитритом натрия, муравьиной кислотой.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (договор от «12» февраля 2013 г. № 02.G25.31.0015).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Выходы продуктов активации при облучении ^{226}Ra в высокопоточном реакторе СМ / Р.А. Кузнецов, П.С. Буткалюк, В.А. Тарасов, А.Ю. Баранов, И.Л. Буткалюк, Е.Г. Романов, В.Н. Курприянов, Е.В. Казакова // Радиохимия. 2012. Т. 54. №4. С. 352–356

2. SSC RIAR Production Concept for Alpha Emitters of Medical Use/ *R. Kuznetsov, V. Tarasov, P. Butkalyuk* // Proceeding of the 7th International Conference on Isotopes. Moscow, September 4-8, 2011. P. 23.
3. Исследование свойств барий-свинцовой композиции / *П.С. Буткалюк, И.Л. Буткалюк, Р.А. Кузнецов, С.В. Томилин, И.Э. Власова, И.С. Белобров* // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. Т. 15. №4(5). 2013. С. 1065-1072.
4. Буткалюк П.С., Кузнецов Р.А., Романов Е.Г. Стартовая композиция на основе радия и способ ее получения. Патент РФ № 2436179.
5. Синтез и рентгенографическое исследование плумбата радия / *П.С. Буткалюк, И.Л. Буткалюк, Р.А. Кузнецов, С.В. Томилин* // Радиохимия. 2013. Т. 55. №1. С.19-22.
6. Вдовенко В.М., Дубасов Ю.М. Аналитическая химия радия. Ленинград. 1973. 189 с.

THE STUDY OF RADIUM LEACHING RATE FROM IMITATOR OF INITIAL RADIUM-LEAD COMPOSITION

© 2014 I.L. Butkalyuk¹, S.V. Tomilin², R.A.Kuznetsov²

¹Ulyanovsk State University

²Joint Stock Company “State Scientific Center – Research Institute of Atomic Reactors”, Dimitrovgrad

A study of radium leaching rate from imitator of initial radium-lead composition has been performed. Solubility of barium plumbates has been investigated in acid solutions.

Key words: radium, leaching, lead, irradiation in reactor.

Irina Butkalyuk, Graduate Student.

E-mail: Butkaluk-IL@yandex.ru

Sergey Tomilin, Leading Researcher of Radiochemical Department. E-mail: orip@niiar.ru

Rostislav Kuznetsov, Candidate of Chemistry, Director of Department of Radionuclide Sources and Preparations.

E-mail: orip@niiar.ru