

УДК 546.791.027*237:539.172.3

О.Д. Маслов, М.В. Густова, Г.А. Божиков, В.К. Семина, С.Н. Дмитриев*Лаборатория ядерных реакций им. Г. Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований, Россия, 141980, Дубна, ул. Жолио–Кюри, 6, gust@jinr.ru*

**ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ДВУОКСИ
МАРГАНЦА ТИПА КРИПТОМЕЛАНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ПРЕПАРАТА ПО РЕАКЦИИ $^{238}\text{U}(\gamma, n)^{237}\text{U}$**

*Получена 1 сентября 2010 года**Опубликована 9 ноября 2010 года*

02.00.14 – Радиохимия

Разработан метод разделения изотопов урана: ^{238}U и ^{237}U , получаемого в реакции $^{238}\text{U}(\gamma, n)^{237}\text{U}$, с использованием наноструктурированной двуокиси марганца (типа криптомелана). Проверены параметры наноструктурированной двуокиси марганца, используемой в качестве акцептора ^{237}U . Подтверждено, что в криптомелане ^{237}U в основном находится в валентном состоянии +4. Получен препарат с удельной активностью $4,5 \cdot 10^9$ Бк/мг ^{238}U и высокой степенью очистки, содержанием радиоактивных примесей $\leq 10^{-6}$ Бк/Бк.

Ключевые слова: Разделение изотопов, уран–237, наноструктурированная двуокись марганца, криптомелан, рентгеновский анализ, катионообменное разделение, валентное состояние

Ядерно–физические характеристики изотопа ^{237}U ($T_{1/2} = 6,75$ суток; $E_{\gamma} = 59,5$ кэВ (33,5 %) и 208,0 кэВ (21,7 %)) делают его весьма удобным для применения в качестве метки в радиоэкологических исследованиях при изучении поведения урана в биосфере, а также в лабораторных экспериментах по моделированию его поведения в различных природных и техногенных системах [1,2].

Однако до последнего времени использование изотопа ^{237}U не получило широкого практического применения из–за отсутствия подходящих методов для его производства. В предыдущих работах [2,3] сообщалось о получении ^{237}U по реакции $^{238}\text{U}(\gamma, n)^{237}\text{U}$.

Целью данной работы было изучение наноструктурированной двуокиси марганца типа криптомелана, применяемой в качестве акцептора для сбора ядер отдачи в фотоядерной реакции, и уточнение валентного состояния урана-237 на криптомелане. Это позволило усовершенствовать методики выделения и очистки полученного ^{237}U для получения препарата с повышенной удельной активностью и чистотой.

Природный криптомелан $\text{K}_2(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_8(\text{O}, \text{OH})_{16}$ относится к группе голландитовых гидроксидов, обладающих туннельной структурой, образованной двойными и тройными цепочками октаэдров Mn^{4+} . В центре данной структуры находятся более крупные катионы (K, Pb, Ba, Mn^{2+}), определяющие размер трубчатой структуры, и, соответственно, обеспечивающие высокую ионообменную селективность к ионам, имеющим определенный эффективный ионный радиус. В случае криптомелана такой радиус равен 1,3–1,5 Å, что делает его перспективным материалом для сбора ядер отдачи урана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Криptomелан был получен добавлением раствора 0,5 М KMnO_4 в 1 М H_2SO_4 к равному объему раствора 1 М MnSO_4 в 1 М H_2SO_4 при перемешивании и температуре 60 °С [4]. После охлаждения смеси производили разделение осадка и раствора фильтрованием через ядерный фильтр.

Фазовый анализ полученного порошка выполнили методом рентгеновского анализа на модифицированном дифрактометре ДРОН-4 (съемка, управляемая компьютером) при следующих условиях съемки: излучение Cu ($\lambda=0,154178$ нм), в диапазоне $2\theta=10\text{--}100^\circ$ с шагом $\Delta 2\theta=0,1^\circ$, экспозиция в точке $\tau=4$ с.

Образцы полученного криптомелана массой 100 мг в смеси с соединением $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ природного урана в весовом соотношении 5 : 1

использовали в качестве мишеней для облучения на микротроне МТ–25 ЛЯР ОИЯИ. Облучение проводили в течение 4 часов тормозным излучением электронов с $E_e = 24,5$ МэВ. Ток электронов был равен 15 мкА.

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

Разделение и концентрирование ^{237}U

Ранее проведенные исследования по определению коэффициентов распределения (Kd) для ^{238}U и ^{237}U на криptomелане в зависимости от концентрации азотной кислоты [3] показали, что ^{237}U имеет более высокий Kd , чем $^{238}\text{UO}_2^{2+}$, и для ^{237}U максимальное значение $Kd \cong 2,5 \cdot 10^3$ см³/ г достигается при концентрации азотной кислоты меньше 0,01 М, что позволяет разделить изотопы урана. Для этого 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 + 0,1 М NH_4SCN и проводили катионообменное разделение ^{237}U и осколков деления на колонке, заполненной катионитом Dowex 50 × 2 мм (200 меш). Дальнейшую очистку и концентрирование урана–237 осуществляли ионообменной хроматографией на колонке 50 × 2 мм, заполненной анионообменной смолой Dowex 1 × 8 (200 меш), из 10 % раствора 9 М HCl в этаноле [3]. На конечной стадии ^{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 и ^{238}U

Гамма–спектрометрические измерения различных фракций и конечного препарата выполняли с использованием детектора из сверхчистого Ge с разрешением 1,5 кэВ на линии 1,33 МэВ (^{60}Co) фирмы «Canberra». Погрешность измерений в зависимости от интенсивности гамма–линий определяемых радионуклидов составила 3 – 5 %. Детектирование ^{237}U осуществляли по линиям с $E_\gamma = 0,06$ МэВ (36 %), 0,114 МэВ (0,06 %), 0,165 МэВ (2,0 %), 0,208 МэВ (23%) [6]. Измерения рентгеновских спектров препаратов и определение в них содержания ^{238}U и 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

Сопоставление с базой рентгеновских данных показало, что спектр исследуемого образца хорошо описывается фазой $\text{K}_{0,33}\text{MnO}_2$ с тетрагональной решеткой, $tI28/23$. На рисунке 1 показаны полученный спектр и спектр фазы $\text{K}_{0,33}\text{MnO}_2$ в виде штрих–диаграммы.

На представленном спектре видно, что дифракционные пики уширены вследствие деформации решетки и/или малого размера областей когерентного рассеяния (ОКР) (кристаллитов). Подгон параметров решетки тетрагональной фазы и размытие рефлексов показал, что образец практически на 100% состоит из тетрагональной фазы типа $\text{K}_{0,33}\text{MnO}_2$ ($tI28/23$) с периодами решетки: $a=0,9811$ нм, $c=0,2843$ нм.

Определено, что размер ОКР вдоль кристаллографической оси c составляет примерно 150 ± 50 нм, перпендикулярно оси c – $7,5\pm 0,5$ нм; микродеформации в направлениях, параллельных и перпендикулярных оси c , – $0,18\pm 0,01\%$.

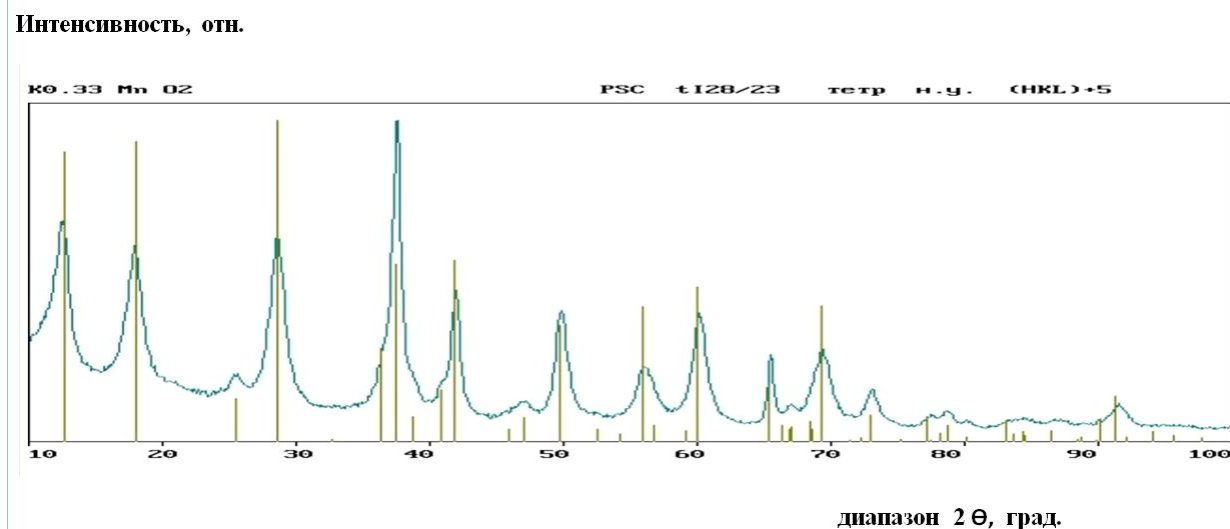


Рис.1. Штрих-рентгенограмма фазы $K_{0.33}MnO_2$, наложенная на спектр

На фотографии образца, полученной при помощи растрового электронного микроскопа (Рис. 2), видно, что кристаллиты действительно сильно вытянуты параллельно оси c , т.е. имеют игольчатую морфологию.

Полученные результаты полностью соответствуют ранее опубликованным данным для криптомелана [5].

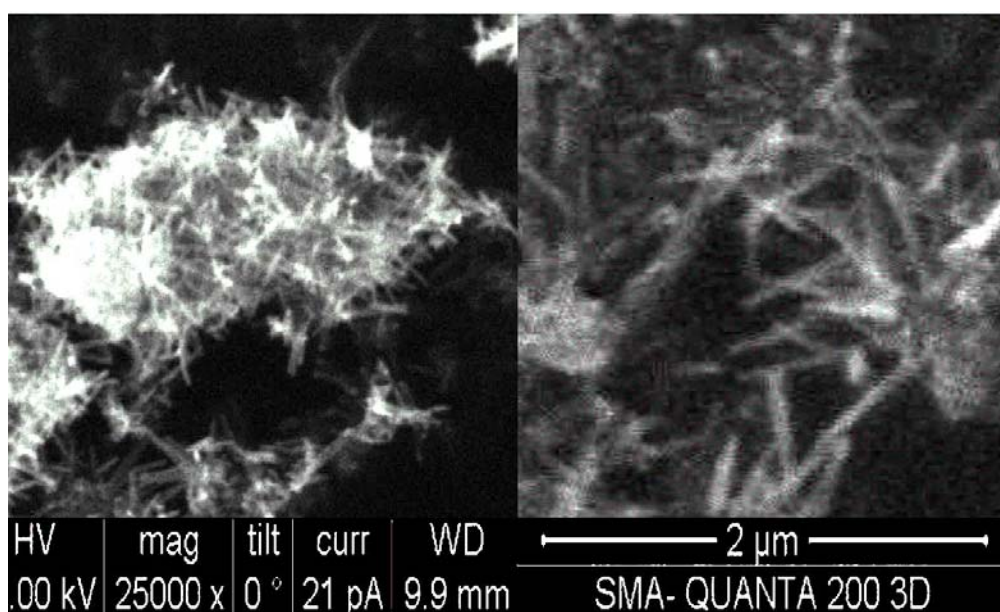


Рис. 2. Фотография образца криптомелана, полученная при помощи растрового электронного микроскопа

На рисунке 3 показана схема катионообменного разделения и концентрирования ^{237}U , а на рис.4 представлена хроматограмма данного разделения.

Из рисунка 3 и рисунка 4 видно, уран элюируется вместе с 4-валентным Zr, что подтверждает 4-валентное состояние ^{237}U [3].

После полной схемы очистки полученный препарат ^{237}U не содержал примесей радионуклидов [3]. Коэффициент очистки ^{237}U от продуктов деления был $\geq 10^6$, удельная активность равнялась $4,5 \cdot 10^9$ Бк/мг ^{238}U .

Радионуклиды	Mn	^{237}U	^{105}Ru , ^{105}Rh	^{95}Zr	^{143}Ce	$^{140}\text{Ba}/$ ^{91}Sr	^{238}U , (^{132}I),
Раствор		%					
0.01M HNO ₃ →		15					99.9
1M HNO ₃ +0.1 M NH ₄ SCN →	Растворение осадка Mn						
1.5M HNO ₃ 1V →	D O W E X 50 x 8		95				
1.5M HNO ₃ 2V →			4.4				
1.5M HNO ₃ + 0.01HF →			80		95.7		0/2.5
3M HNO ₃ →			0.2		2.5		94/ 84.5
4.5M HNO ₃ →			0.28		1.8	100	6/13

Рис. 3. Схема катионообменного разделения и концентрирования ^{237}U

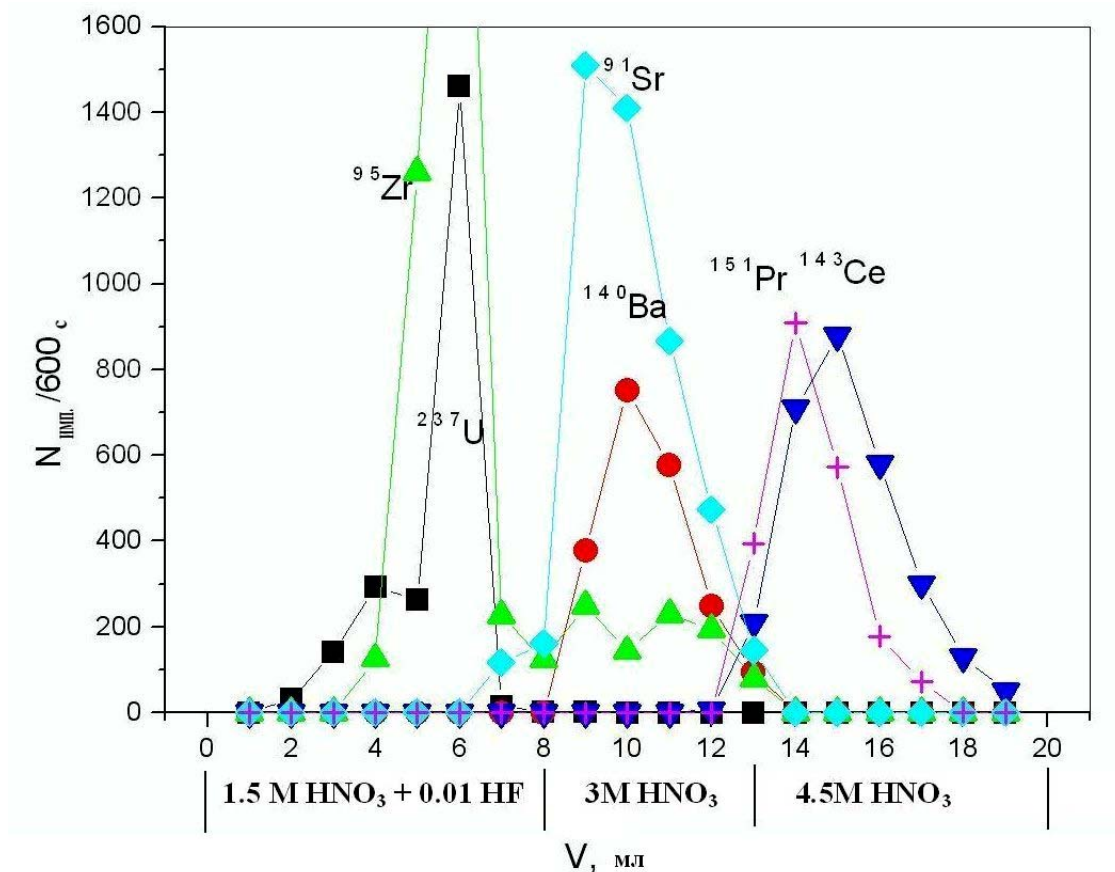


Рис.4. Хроматограмма катионообменного разделения

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод разделения изотопов урана: ^{238}U и ^{237}U , получаемого в реакции $^{238}\text{U} (\gamma, n)^{237}\text{U}$, с использованием наноструктурированной двуокиси марганца (типа криптомелана).

2. Проверены параметры наноструктурированной двуокиси марганца, используемой в качестве акцептора ^{237}U .

3. Подтверждено, что в криптомелане ^{237}U в основном находится в валентном состоянии +4.

4. Получен препарат с удельной активностью $4,5 \cdot 10^9$ Бк/мг ^{238}U и высокой степенью очистки, содержанием радиоактивных примесей $\leq 10^{-6}$ Бк/Бк

Авторы выражают благодарность кандидату физико–математических наук Т.А. Свиридовой за помощь в выполнении рентгеновского анализа криптомелана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gosman, A.; Klisky, V.; Kaspar, J.; Vodolan, P. Preparation and application of ^{237}U for the study of heterogeneous isotope exchange on an ion exchanger // J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles. 1988. V. 121, № 2. P. 375–383.
2. Сабельников А.В., Маслов О.Д., Густова М.В. и др. Получение ^{237}U в фотоядерной реакции $^{238}\text{U}(\gamma, n)$ на ускорителе электронов – микротроне МТ–25. //Радиохимия. 2006. Т. 48, № 2. С.168–171.
3. Маслов О. Д., Божиков Г. А., Иванов П. И., Густова М. В. и др. Применение наноструктурного материала для разделения ^{238}U и ^{237}U , получаемого в фотоядерной реакции $^{238}\text{U}(\gamma, n)^{237}\text{U}$ // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 1. С. 76–78.
4. Tsuji M., Abe M. Synthesis of cryptomelane-type hydrous manganese dioxide//Solvent Extraction and Ion Exchange, 1984. Vol. 2, № 2. P. 253–274.
5. Jikang Yuan, Wei-Na Li, Sinue Gomez, and Steven L. Suib, Shape-Controlled Synthesis of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve Three-Dimensional Nanostructures // Am. Chem. Soc. 2005. V. 127, № 41. P. 14184.
6. WWW Table of Radioactive Isotopes [Электронный ресурс] : LBNL Isotopes Project – LUNDS Universitet [сайт LUNDS Universitet]. [Version 2.1, February 1999]. <http://ie.lbl.gov/toi/perchart.htm> (дата обращения: 24.05.2010).