

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Утверждаю
Зав. кафедрой ХТРЭ
_____ А.Н. Дьяченко

В.А. Карелин

ИОНООБМЕННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ $^{238}_{92}\text{U}$ И $^{234}_{90}\text{Th}$

Описание лабораторной работы
для лабораторного практикума по основам ядерной химии,
радиохимии и дозиметрии для студентов физико-технического
факультета

Томск 2012

Утверждено ОМС
«___» _____ 2012 г.

УДК 543.52:546.791

Карелин В.А. Ионнообменное разделение $^{238}_{92}\text{U}$ и $^{234}_{90}\text{Th}$. Методические указания к лабораторной работе. Томск, ТПУ, 2012. – 7 с.

Рассматриваемая работа предназначена для студентов специальности 240601 (250900) «Химическая технология материалов современной энергетики» при прохождении лабораторного практикума по курсу "Основы ядерной химии, радиохимии и дозиметрии". Цель работы – познакомить студентов с ионнообменным методом разделения элементов.

Рецензент
Редактор

Подписано к печати
Формат бумаги 60x84/16
Тираж 45 экз.
Отпечатано

Заказ _____
Объем 0,46 п.л.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИОННОГО ОБМЕНА

1.1 Общие сведения об ионитах и ионном обмене

Иониты относятся к классу химически активных полимеров (ХАП). Они способны участвовать в гетерогенных реакциях обмена ионов (иониты), в окислительно-восстановительных реакциях (редокситы) или в реакциях комплексообразования (комплекситы). Реакции обмена ионов, окисления-восстановления или комплексообразования происходят между фазой водного раствора и фазой ХАП.

В настоящей лабораторной работе используется ионит – химически активный полимер, способный к обмену ионов с фазой внешнего водного раствора.

По природе, свойствам и методам получения различают органические (синтетические) и неорганические иониты. Неорганические иониты бывают природные (естественные) и искусственные. Органические иониты (ионообменные смолы) в подавляющем большинстве случаев получают искусственно, синтезируя эти химически активные полимеры (высокомолекулярные вещества) из низкомолекулярных органических веществ (мономеров) с помощью реакций полимеризации или поликонденсации.

В настоящей работе используется органический ионит АВ-17. Поэтому в дальнейшем речь будет идти только об органических ионитах, которые для краткости будут называться просто ионитами.

Органический ионит – синтетическое высокомолекулярное вещество, представляющее собой полиэлектролит, практически нерастворимый в воде и других растворителях, но набухающий в них и обладающий способностью к обмену ионами с фазой водного раствора. Ионный обмен (ионообменная сорбция) – процесс извлечения ионов из водного раствора ионитом, сопровождающийся выделением из ионита в водный раствор эквивалентного количества ионов того же знака заряда.

Если между фазой ионита и водным раствором обмениваются катионы, то такой процесс называют катионным обменом, (катионообменной сорбцией), а сам ионит – катионитом. Если обмениваются анионы, процесс называют анионным обменом (анионообменной сорбцией), а способный к обмену анионов ионит – анионитом.

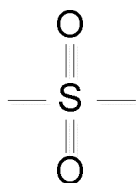
Все основные свойства ионитов (нерастворимость в воде и других растворителях, способность к набуханию в воде и других растворителях, способность к обмену ионами с водным раствором, скорость, с которой протекает обмен ионов и др.) определяется их структурой и составом. Органические иониты состоят из высокополимерной пространственной (трехмерной) сетки углеводородных цепей, называемой каркасом или матрицей, и закрепленных на этом углеводородном каркасе активных (ионогенных) групп. Если активные группы имеют кислотный характер, то ионит, способный к обмену катионов, называется катионитом. Если активные

группы ионита имеют основной характер, то ионит, способный к обмену анионами, является анионитом. Катиониты представляют собой полимерные высокомолекулярные кислоты (поликислоты), а аниониты – полимерные высокомолекулярные основания (полиоснования).

Кроме катионитов и анионитов существуют также амфолиты – амфотерные полиэлектролиты, содержащие в своем составе как кислотные, так и основные активные группы. Амфолиты способны проявлять одновременно и свойства катионов и свойства анионов, т.е. обменивать одновременно и катионы и анионы. Амфолиты характеризуются большей избирательностью (селективностью) по отношению к некоторым катионам и анионам по сравнению с катионитами и анионитами.

Активные (ионогенные) группы состоят из фиксированных ионов и протонов. Фиксированные ионы жестко прикреплены к каркасу (матрице) ионита ковалентной связью и неспособных поэтому покинуть ионит (пересечь границу ионит-раствор). Противоионы (обмениваемые ионы) – подвижные ионы, имеющие заряд фиксированного иона, и электрически уравновешивающие (нейтрализующие) его. Противоионы могут двигаться внутри ионита и выходить за его пределы во внешний водный раствор, обмениваясь на другие ионы, переходящие в ионит из водного раствора.

Рассмотрим в качестве примера сульфокатионит КУ-2. Активной группой у сульфокатионита является группа $-\text{SO}_3\text{H}$, структурная формула которой имеет вид:

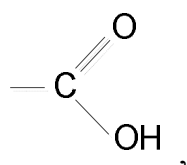


Обозначив каркас ионита символом R, формулу сульфо-катионита можно записать в виде RSO_3H . Противоионом у такого ионита является кислотный водород H^+ , который способен обмениваться на катионы металлов из водного раствора, например на ионы Th^{4+} по реакции:

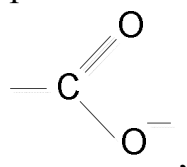


Как видно из уравнения реакции ионного обмена (1), такой **обмен осуществляется в эквивалентном соотношении: один четырехзарядный катион тория замещает в ионите четыре иона водорода, которые переходят в водный раствор.** При замещении иона водорода на ион металла поликислота превращается в соответствующую соль (солевую форму катионита). В реакции (1) **водородная (кислотная) форма катионита превращается в его ториевую (солевую) форму.** Фиксированным ионом у сульфо-катионита является ион SO_3^- , связанный жесткой ковалентной связью о матрицей ионита R.

У карбоксильных катионитов (например, СГ-1) активная (ионогенная) карбоксильная группа имеет вид

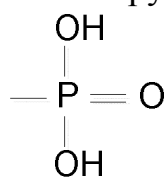


фиксированный ион



а обмениваемый ион или противоион H^+ .

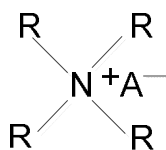
У фосфорнокислого катионита КФ-7 активной группой является: фосфоновая группа



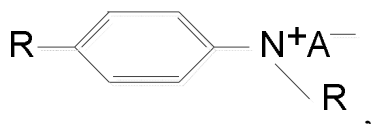
фиксированным ионом $-\text{PO}_3^{2-}$,

а противоионы представляют собой два иона водорода H^+ в каждой активной группе катионита.

У анионитов активными группами могут являться соли четвертичного аммониевого или пиридиниевого основания.

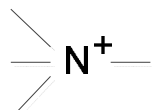


или



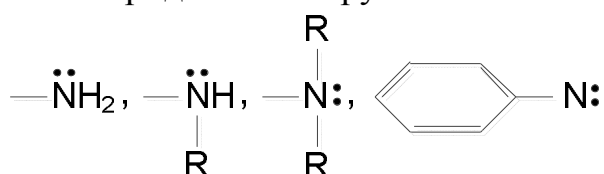
где R – углеводородные радикалы или каркас, а A^- – анион соли.

Анион соли – это противоион в активной группе, а ион

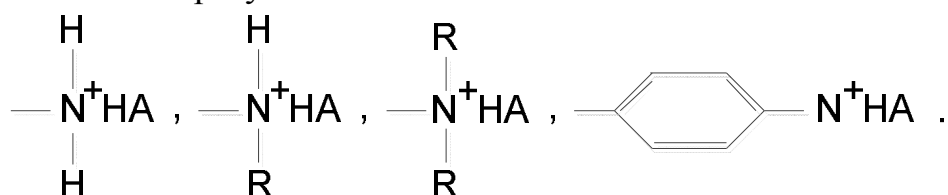


является фиксированным ионом. Аниониты с четвертичным азотом – это **высокоосновные аниониты**.

Кроме того активная группа в анионите может образоваться на основе первичной, вторичной или третичной аминогруппы, а также на основе третичной пиридиниевой группы:



В процессе присоединения в кислой среде к этим группам молекулы кислоты также образуют соли алкиламмония



В них аналогичным образом анион A^- – **противоион**, а остающаяся часть – **фиксированный ион**.

Кроме азотсодержащих анионитов существуют фосфор- и мышьяк-содержащие аниониты. Они имеют аналогичные вышеописанным структуры, но вместо атомов азота в них находятся атомы Р или As.

1.2 Характеристика анионита

В данной работе используется анионит АВ-17×8. В его названии буквы АВ обозначают анионит высокоосновный, 17- порядковый номер в серии анионитов, а цифра 8 отражает содержание (в массовых процентах) мономера - дивинилбензола (ДВБ) в исходной смеси для синтеза анионита. Чем выше %-ное содержание ДВБ, тем более плотную упаковку (тем сильнее "сшит") каркас ионита. Ионит АВ-17×8 с 8 % ДВБ относится к числу анионитов со средней степенью сшитости. Поскольку анионит высокоосновный, в активной группе у него находится катион четвертичного аммониевого основания R_4N^+ и формулу соли анионита с анионом А можно схематично записать в виде $\text{R}_4\text{N}^+\text{A}^-$ или просто R_4NA . Реакцию анионного обмена, в которой анион А в ионите обменивается на анион L из водного раствора можно записать в виде:



Аниониты способны обменивать свои анионы не только на обычные анионы из водного раствора, но и на анионные комплексы металлов MA_{n+m}^{m-} :

$$m\text{R}_4\text{MA} + \text{MA}_{n+m}^{m-} = (\text{R}_4\text{N})_m\text{MA}_{n+m} + m\text{A}^- . \quad (3)$$

Анионит способен сорбировать не только анионные, но и нейтральные комплексы металлов MA_n^0 по реакции:



Механизм, описываемый уравнениями (3) и (4) называют **механизмом ионообменного извлечения анионных комплексов металла**.

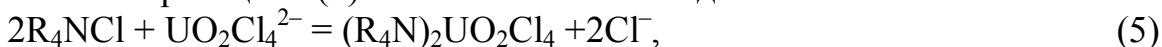
1.3 Разделение $^{238}\text{U}_{92}$ и $^{234}\text{Th}_{90}$ на анионите АВ-17×8

Разделение $^{238}\text{U}_{92}$ и $^{234}\text{Th}_{90}$ основано на различии в их комплексообразовании. **Уран (6+)** в растворах хлористоводородной кислоты с концентрацией выше 6М образует прочный **анионный комплекс $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$** , а **торий комплексов не образует и остается в растворе в виде катиона**.

Для ионообменного разделения используют анионит АВ-17×8 в Cl^- -форме.

При пропускании через этот анионит раствора, содержащего уран и торий в 7М растворе HCl, анионный комплекс урана (6+) сорбируется анионитом, а торий остается в фильтрате.

Реакцию анионообменной сорбции U(6+) из солянокислых сред в соответствии с реакцией (3) можно записать в виде:



а реакцию комплексообразования в фазе ионита представить следующим уравнением:



Уран десорбируется с анионита при промывке водой, так как в этих условиях анионный комплекс $UO_2Cl_4^{2-}$ и нейтральный комплекс $UO_2Cl_2^0$ диссоциируют на свободные ионы. Это приводит к полному сдвигу равновесий реакций (5) и (6) в левую сторону.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Реактивы, приборы:

- уранилнитрат, навески;
- хлористоводородная кислота, концентрированная;
- хлористоводородная кислота, 7 М раствор;
- азотная кислота, 1 н. раствор;
- анионит АВ–17×8 в Cl⁻–форме;
- пересчетный прибор ПСТ-100.

2.2 Методика выполнения работы

2.2.1 Перед началом работы анионит АВ–17×8 в Cl⁻ форме промывают в ионообменной колонке 7 М раствором HCl со скоростью 2 капли в секунду.

Объем 7 М раствора кислоты, необходимый для промывки колонки, равен трем колоночным объемам. Необходимо следить за тем, чтобы над поверхностью смолы всегда был слой раствора.

2.2.2 Навеску $UO_2(NO_3)_2$, содержащая ~100 мг урана, помещают в термостойкий стакан объемом 50 мл и 2 раза выпаривают досуха с концентрированной HCl. Сухой остаток растворяют в 10 мл 7М раствора HCl.

2.2.3 Подготовленный раствор пропускают через ионообменную колонку в течение 30 мин.

2.2.4 Затем колонку промывают 30 мл 7 М раствора HCl со скоростью 2 капли в секунду.

Собранный раствор упаривают в термостойком стакане досуха.

2.2.5 Остаток, содержащий $^{234}Th_{90}$, растворяют в 5 мл 1 н. раствора HNO_3 . Отбирают на мишень 0,5 мл раствора и определяют его β-активность.

2.2.6 Уран из колонки элюируют 30 мл дистиллированной воды со скоростью 1 капля в секунду.

Раствор, содержащий уран упаривают досуха. Остаток растворяют в 5 мл 1 н раствора HNO_3 , отбирают на мишень 0,5 мл раствора и определяют его β -активность.

2.2.7 По β -активности проб, содержащих уран и торий делают вывод о чистоте их ионообменного разделения.

3 БЕЗОПАСНОСТЬ ТРУДА

3.1 Все работы с радиоактивными веществами, при которых возможно их поступление в воздух (в данной работе упаривание растворов) должны вестись в вытяжном шкафу.

3.2 Все отходы радиоактивных веществ собираются в бутылку, имеющую надпись "Отходы".

3.3 По окончании работы необходимо тщательно вымыть руки с мылом, а затем приступить к оформлению отчета в рабочей тетради.

3.4 Будьте внимательны при работе на счетной установке. Помните, что на счетную трубку подается высокое напряжение.

3.5 Кроме того, при работе в радиохимической лаборатории необходимо соблюдать правила, установленные для работы в обычной химической лаборатории.