

Получение препарата радионуклида ^{109}Cd из облученного ^{107}Ag

© А. С. Корнилов*, Е. В. Черноокая, Е. Г. Романов, Р. Г. Абдуллов

Научно-исследовательский институт атомных реакторов,
433510, Димитровград Ульяновской обл., Западное шоссе, д. 9; * e-mail: niir@niir.ru

Получена 01.02.2018; после исправления 01.02.2018; принята к публикации 20.03.2018

УДК 544.582.2

Разработан метод получения препарата ^{109}Cd из облученного ^{107}Ag , основанный на осадительных методах разделения и очистки целевого радионуклида от примесей.

Ключевые слова: кадмий-109, серебро-110 m , серебро-107, осадительные методы.

DOI: 10.1134/S0033831119020126

Радионуклид ^{109}Cd применяется для изготовления эталонных источников ионизирующего излучения. ^{109}Cd может быть получен путем облучения серебра нейтронами.

При облучении стартового материала со степенью обогащения >98% в течение 6 месяцев в реакторе СМ в потоке тепловых нейтронов с плотностью $1 \cdot 10^{15} \text{ n}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ суммарный выход всех изотопов Cd составляет около 50% от массы облучаемого серебра, при этом удельная активность ^{109}Cd равна 4–4.2 Ки/г. При облучении кроме целевого продукта реакции образуется значимое количество радионуклида ^{110m}Ag . Следующая затем радиохимическая переработка облученного образца проводится с целью очистки ^{109}Cd от ^{110m}Ag , получения требуемой химической формы препарата и регенерации дорогостоящего ^{107}Ag для повторного облучения. Отношение активности ^{110m}Ag к активности ^{109}Cd в конечном продукте не должно превышать $3 \cdot 10^{-4}\%$.

По химии Ag и Cd накоплен обширный экспериментальный материал, который предоставляет широкий выбор методов разделения Ag и Cd [1, 2], основанных на ионном обмене, экстракции, селективном осаждении Ag. Подавляющее большинство методов относится к аналитической химии и малопригодно для работы с граммовыми количествами Ag и Cd в условиях дистанционной работы в защитном оборудовании. Исключение составляют осадительные методы, основанные на осаждении малорастворимых галогенидов серебра или металлического Ag после его восстановления. По мнению авторов, наиболее технологичным является осаждение металлического Ag, представляющего из себя компактный, хорошо отстаивающийся и легко промывающийся металлический порошок. Этот метод реализован в работе по выделению и очистке ^{109}Cd [3], где серебро осаждалось из 0.1–2 моль/л HNO_3 в присутствии NaNO_3 на углерод-

ном сорбенте СКН. При равной исходной активности ^{109}Cd и ^{110m}Ag , коэффициент очистки Cd от Ag равен приблизительно 500–800. Окончательную очистку Cd от Ag проводили изотопным разбавлением Ag с последующим осаждением AgCl .

В отличие от работы [3] в многочисленных технологиях извлечения Ag из отходов восстановления проводится, как правило, в слабощелочной или аммиачной среде, так как именно в этих средах оно происходит наиболее полно [4]. Целью настоящей работы являлась разработка метода очистки Cd от Ag за один технологический цикл путем восстановления и осаждения последнего из аммиачных сред и последующего концентрирования Cd в форме, удобной для последующего получения препарата ^{109}Cd (солянокислый раствор с заданной концентрацией HCl).

В качестве восстановителя был выбран сульфат гидроксилamina (ГАС), который не реагирует с Cd. Осажденное металлическое Ag является готовым исходным продуктом для изготовления мишеней. Далее Cd осаждают из маточного раствора в виде основного карбоната кадмия, который затем легко растворяется в соляной кислоте. В настоящей работе изучали условия наиболее полного восстановления Ag и осаждения основного карбоната кадмия из аммиачных растворов.

Экспериментальная часть

Для опытов использовались растворы нитратов серебра и кадмия, меченные изотопами ^{110m}Ag и ^{109}Cd соответственно. Для экспериментов по восстановлению Ag смесь растворов упаривали до влажных солей и растворяли в аммиачном буферном растворе заданного состава. Массовая концентрация Ag и Cd составляла 4–10 мг/мл. К раствору добавляли заданное количество ГАС, перемешивали и выдерживали в течение 24 ч. Маточный раствор отделяли от осадка Ag на фильтре «зеленая

лента», промывали осадок дистиллированной водой, промывные воды объединяли с маточным раствором. Осадок растворяли в 4 моль/л HNO_3 . В объединенном маточном растворе и растворе, полученном после растворения осадка Ag , определяли содержание Cd и Ag методом радиоактивных индикаторов.

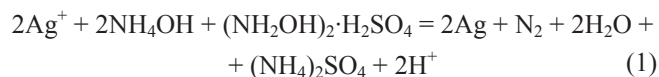
Для экспериментов по осаждению основного карбоната кадмия влажный нитрат кадмия, меченый изотопом ^{109}Cd , растворяли в аммиачном буферном растворе заданного состава. Массовая концентрация Cd составляла 4–10 мг/мл. К раствору добавляли раствор K_2CO_3 до концентрации 0.3 моль/л, перемешивали и выдерживали в течение 4–6 ч. Маточный раствор отделяли от осадка на фильтре «зеленая лента», промывали осадок дистиллированной водой, промывные воды объединяли с маточным раствором. В объединенном маточном растворе и растворе, полученном после растворения осадка основного карбоната кадмия, определяли содержание Cd методом радиоактивных индикаторов.

Активность ^{109}Cd и сопутствующих γ -излучающих примесей (^{110m}Ag , ^{108m}Ag) определяли согласно методике [5] на γ -спектрометрической установке с полупроводниковым германий-литиевым детектором типа ДГДК-150В [6]. Активность данных радионуклидов определяли по результатам измерения скорости счета импульсов (интенсивности) в основных пиках полного поглощения фотонов в детекторе с энергиями (кэВ): ^{109}Cd – 88; ^{110m}Ag – 657, 884, 937; ^{108m}Ag – 434, 723. Относительная погрешность определения активности составляет от ± 7 до $\pm 20\%$ в зависимости от интенсивности пика в соответствии с методикой [5]. В случае отсутствия пиков (т.е. нуклид не обнаруживался), оценивали предел его обнаружения, соответствующий минимально детектируемой активности.

Результаты и обсуждение

Влияние мольного отношения ГАС/Ag на полноту восстановления Ag

Ионы Ag восстанавливаются ГАС в аммиачном растворе предположительно в соответствии с уравнением реакции



Как видно из уравнения (1), ионы Ag и ГАС реагируют в мольном отношении 2 : 1. Для успешной очистки Cd от Ag важно знать, при каком избытке ГАС остаточная концентрация Ag в маточном растворе будет наименьшей. На рис. 1 представлены

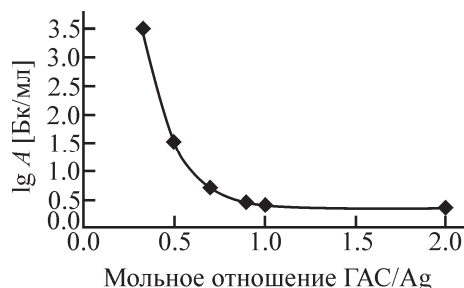


Рис. 1. Зависимость логарифма активности маточного раствора от мольного отношения ГАС/Ag при pH 10, $\lg A_{\text{исх}} = 5.35$.

результаты экспериментов по влиянию мольного отношения ГАС/Ag на степень восстановления (осаждения) Ag в аммиачном буфере при pH 10.

Как видно из рис. 1, при ГАС/Ag = 0.5, т.е. при стехиометрическом количестве ГАС, в маточном растворе остается 0.014% Ag , что соответствует уменьшению концентрации Ag в $7.1 \cdot 10^3$ раз. При ГАС/Ag ≥ 1 концентрация Ag уменьшается в $1 \cdot 10^5$ раз.

Влияние pH на полноту восстановления Ag

Поскольку восстановление Ag проводится в аммиачной среде, Ag и Cd находятся в виде аммиачных комплексов. Поэтому маловероятно, что увеличение концентрации аммиака и соответственно pH будет влиять на полноту восстановления Ag . Определение же нижнего предела pH имеет большее значение для эффективного проведения процесса.

ГАС содержит 1 моль серной кислоты на 1 моль соли. Согласно уравнению (1), при восстановлении Ag из 1 моль ГАС дополнительно образуется 2 моля ионов водорода. Очевидно, что буферная емкость исходного аммиачного раствора должна превышать сумму концентраций ионов водорода, выделяющихся при реакции серебра с ГАС и вносимых с ГАС.

На рис. 2 представлены результаты экспериментов по влиянию pH раствора на степень восстановления (осаждения) Ag в аммиачном буфере при мольном отношении ГАС/Ag = 2. Как видно из приведенных данных, наилучшие результаты по восстановлению Ag получаются, если мольное отношение ГАС к Ag более 1, а pH более 6. В этих условиях массовая доля Ag в маточном растворе не превышает 0.014%.

Осаждение основного карбоната кадмия

Кадмий и серебро образуют малорастворимые карбонаты и растворимые аммиачные комплексы [4]. Произведения растворимости карбонатов кад-

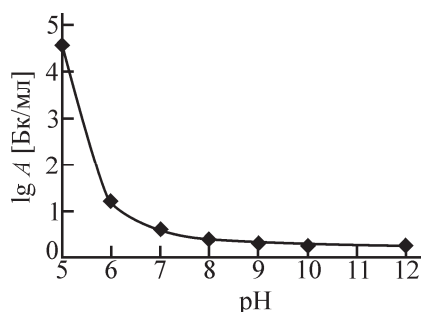


Рис. 2. Зависимость логарифма активности маточного раствора от pH восстановления (осаждения) Ag при ГАС/Ag = 2.

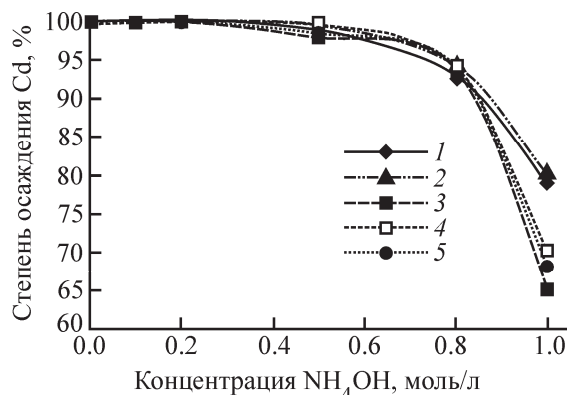


Рис. 3. Зависимость степени осаждения карбоната кадмия от концентрации NH₄OH при различных концентрациях NH₄NO₃. [NH₄NO₃], моль/л: 1 – 0, 2 – 0.3, 3 – 0.4, 4 – 0.5, 5 – 0.6.

мия и серебра имеют один порядок и составляют около $5 \cdot 10^{-12}$ и $8 \cdot 10^{-12}$ соответственно. Устойчивость аммиачных комплексов Ag почти на порядок выше устойчивости соответствующих комплексов Cd. Очевидно, что распределение Ag и Cd между осадком карбонатов и раствором зависит от соотношения концентраций ионов металлов, аммония, карбонат-ионов и комплексобразователя – аммиака. Для качественного разделения Ag и Cd необходимо определить условия, в которых Cd бы полностью находился в карбонатном осадке, а Ag было бы в растворе в виде аммиачного комплекса. Очевидно, что минимальная концентрация аммиака должна быть достаточной для растворения нитратов Ag и Cd с образованием соответствующих растворимых комплексных аммиачных солей Ag и Cd.

Максимальная концентрация аммиака должна ограничиваться степенью осаждения карбоната кадмия не менее чем 95%.

Следует отметить, что концентрацию аммиака в системе NH₄OH–NH₄NO₃–K₂CO₃ можно поддерживать не только введением заданного количества NH₄OH, но и введением заданного количества NH₄NO₃. В этом случае NH₄OH образуется по реакции



На рис. 3 приведена зависимость степени осаждения CdCO₃ от концентрации NH₄OH при различных концентрациях NH₄NO₃. Концентрации карбоната калия и кадмия во всех экспериментах постоянны и равны соответственно 0.3 и 0.1 моль/л. Как видно, при концентрации NH₄NO₃ 0–0.6 моль/л для достижения степени осаждения Cd не менее 95% концентрация аммиака не должна превышать 0.8 моль/л.

Таким образом, описанный в данной работе метод позволяет эффективно очистить ¹⁰⁹Cd от ^{110m}Ag за один технологический цикл и количественно выделить очищенный ¹⁰⁹Cd.

Список литературы

- [1] Пятницкий И. В., Сухан В. В. Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975. С. 264.
- [2] Щербов Д. П., Матвеев М. А. Аналитическая химия кадмия. М.: Наука, 1973. С. 254.
- [3] Андреев О. И. Патент RU 2230032 C2.
- [4] Справочник химика / Под ред. Б. П. Никольского. М.: Химия, 1965. 2-е изд. Т. 3. С. 124, 229.
- [5] Свидетельство N 472 от 16.07.2012 о метрологической аттестации Методики выполнения измерений «Определение состава и активности радионуклидов в источниках гамма-излучения на гамма-спектрометре с полупроводниковым детектором». Рег. N 25-10 ОМИТ, рег. N 850 в Реестре методик ОАО «ГНЦ НИИАР».
- [6] Левин В. И. Получение радиоактивных изотопов. М.: Атомиздат, 1972. С. 182.
- [7] Разбаи А. А., Севастьянов Ю. Г., Маклачков А. Г., Алексеева Л. Г. // Радиохимия. 1981. Т. 23, N 3. С. 442.
- [8] Свидетельство N 658 от 22.05.2012 о метрологической проверке гамма-спектрометра с полупроводниковым германий-литиевым детектором.