

Wydział <b>WFIS</b>	Imię i nazwisko 1. <b>Dyduch Magdalena</b> 2. <b>Kasprzyk Paula</b>	Rok <b>III</b>	Grupa	Zespół <b>1</b>
Laboratorium Radiochemii	Temat: <b>Wydzielenie <math>^{234}\text{Th}</math> z azotanu uranylu</b>			Nr ćwiczenia <b>12</b>
Data wykonania <b>20 marca 2015 r.</b>	Data oddania <b>27 marca 2015 r.</b>	Zwrot do popr.	Data oddania	Data zaliczenia
				OCENA

## I. WSTĘP TEORETYCZNY

Sposoby wyodrębniania mikroilości pierwiastków promieniotwórczych można podzielić na dwie grupy:

- metody nośnikowe – stosując je otrzymuje się preparaty o niższej aktywności właściwej
- metody beznośnikowe – stosując te metody można uzyskać preparaty o wysokiej aktywności właściwej.

### Prawo Nernsta

W stałej temperaturze stosunek stężeń (a właściwie aktywności termodynamicznych) substancji w dwóch nie mieszających się rozpuszczalnikach znajdujących się w równowadze jest wielkością stałą.

$$k = \frac{c_1}{c_2} \quad (1)$$

Gdzie:

$C_1$  - stężenie (aktywność) substancji w rozpuszczalniku, zwykle organicznym

$C_2$  - stężenie (aktywność) substancji w rozpuszczalniku, zwykle w wodzie

$k$  - współczynnik (stała) podziału

Prawo to jest spełnione, gdy ekstrahowana substancja nie ulega żadnym przemianom prowadzącym do zmiany jej masy cząsteczkowej. Ponieważ poddana ekstrakcji substancja ulega zwykle procesom dysocjacji, asocjacji itp., w praktyce, zamiast współczynnika podziału, oznacza się zwykle wielkość zwaną współczynnikiem ekstrakcji  $D$ .

### Współczynnik ekstrakcji

$$D = \frac{\sum C_1}{\sum C_2} = \frac{I_1 - I_{tlo}}{I_2 - I_{tlo}} \quad (2)$$

Jest to stosunek całkowitego stężenia danej substancji (wszystkich jej form) w fazie organicznej ( $C_1$ ) do całkowitego jej stężenia w fazie wodnej ( $C_2$ ).

### Procent ekstrakcji

Wyrażona w procentach ilość moli substancji  $X$ , która przeszła do warstwy organicznej do początkowej ilości moli substancji zawartej w warstwie wodnej.

$$\%E = \frac{m_1}{m_0} * 100 \quad (3)$$

Gdzie:

$m_1$  - ilość moli substancji X w warstwie organicznej  
 $m_0$  - początkowa ilość substancji X w warstwie wodnej

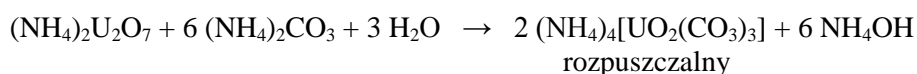
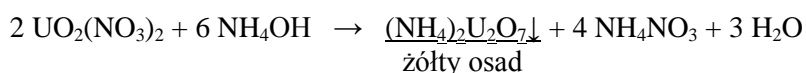
$$\%E = \frac{D}{D * \frac{V_2}{V_1}} * 100 \quad (4)$$

Gdzie:

D - współczynnik ekstrakcji  
 $V_1$  - objętość fazy organicznej  
 $V_2$  - objętość fazy wodnej

Wykorzystując proces ekstrakcji można oczyścić wodne roztwory od niepożądanych domieszek lub wydobyć z wód odpadowych obecne tam w śladowych ilościach cenne pierwiastki, jak złoto, molibden, ren, i inne. Ekstrakcja jest jedną z ważnych metod technicznych, między innymi spełnia podstawową rolę przy rafinacji i odsiarczaniu olejów smarowych, a szczególnie przy rozdzielaniu izotopów powstających w czasie pracy reaktorów jądrowych.

W czasie ćwiczenia podczas użycia związków azotanu uranylu i węglanu amonu zachodzą reakcje:



## II. CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest wydzielenie toru  $^{234}\text{Th}$  z azotanu uranylu oraz wyznaczenie ekstrakcji rozpuszczalnikami. W metodzie tej natomiast będzie mierzone promieniowanie  $\gamma$  towarzyszące rozpadowi  $\beta^-$   $^{234}\text{Th}$  i  $^{234}\text{Pa}$ .

## III. OPIS ĆWICZENIA

### Aparatura i odczynniki:

- licznik scyntylicyjny z kryształem studzienkowym z układem liczącym
- szkło laboratoryjne
- 10 % roztwór azotanu uranylu
- 1 M amoniak
- nasycony roztwór  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (świeżo przygotowany)
- 3 M  $\text{HNO}_3$
- 6 % roztwór kupferronu
- chloroform
- woda bromowa

### Wykonanie ćwiczenia:

1. Zmierzyliśmy tło 4 naczynek pomiarowych.

2. Do zlewki dodałyśmy 10 cm<sup>3</sup> roztworu azotanu uracylu. Następnie kroplami odmierzyłyśmy 2,7 cm<sup>3</sup> roztworu węglanu amonowego, aż do rozpuszczenia strąconego osadu.

3. Tak przygotowany roztwór przelałyśmy do rozdzielacza, po czym dodałyśmy 2 cm<sup>3</sup> 6% kupferronu i 10 cm<sup>3</sup> chloroformu.

4. W dalszym etapie ćwiczenia wytrząsałyśmy mieszaninę przez 7 minut oraz odstawiłyśmy do rozdzielenia.

5. Oddzieliłyśmy fazę organiczną (dolną) zawierającą <sup>234</sup>Th od fazy wodnej zawierającej <sup>238</sup>U przelewając je z rozdzielacza do cylindrów. Zmierzyłyśmy objętości roztworów.

6. Z fazy wodnej oraz organicznej przelałyśmy 4 cm<sup>3</sup> do dwóch probówek oznaczonych odpowiednio W1 oraz O1. Zmierzyłyśmy częstość impulsów.

7. Do całej objętości fazy organicznej dodałyśmy 10 cm<sup>3</sup> 3 M HNO<sub>3</sub> oraz przy pomocy prowadzącego zajęcia 4 cm<sup>3</sup> wody bromowej.

8. Tak przygotowany roztwór wytrząsałyśmy przez 7 minut oraz odstawiłyśmy do rozdzielenia.

9. Oddzieliłyśmy fazę organiczną od fazy wodnej.

10. Z fazy wodnej oraz organicznej przelałyśmy 4 cm<sup>3</sup> do dwóch probówek oznaczonych odpowiednio W2 oraz O2. Zmierzyłyśmy ich aktywność.

#### IV. WYNIKI ORAZ ICH OPRACOWANIE

	Area	u(Area)	Integral
W1	57	24,71%	135
O1	40	42,19%	173
W2	30	39,42%	92
O2	0	0%	116

Tabela 1. Wyniki pomiaru tła.

	Area	u(Area)	Integral
W1	266	10,95%	588
O1	5457	2,07%	9464

	Area	u(Area)	Integral
W2	3869	2,37%	6371
O2	57	28,78%	174

Tabela 2. Tabela 3. Wyniki pomiaru impulsów dla mierzonych próbek.

1. Na podstawie wyników pomiarów uzyskanych w pierwszej części ćwiczenia obliczyć procent ekstrakcji toru.

2. Obliczyć współczynnik ekstrakcji D azotanu toru w układzie chloroform/woda.

3. Wykonać rachunek błędów

Wyprowadzenie wzoru na procent ekstrakcji

$$\%E = \frac{m_1}{m_0} * 100 \quad (3)$$

Gdzie:

$m_1$  - ilość moli substancji X w warstwie organicznej

$m_0$  - początkowa ilość substancji X w warstwie wodnej

Korzystając z prawa zachowania masy:

$$m_0 = m_1 + m_2 \quad (3a)$$

Gdzie:

$m_2$  - końcowe stężenie substancji X w warstwie wodnej

$$\%E = \frac{m_1}{m_1 + m_2} * 100 \quad (3b)$$

Do otrzymanego równania podstawiamy wzór definiujący stężenie molowe:

$$C_m = \frac{m}{V} \text{ w postaci } m = C_m * V \quad (3c)$$

Gdzie:

$C_m$  - stężenie molowe roztworu

$m$  - liczba moli substancji

$V$  - objętość roztworu

Równanie przyjmuje postać:

$$\%E = \frac{C_1 * V_1}{C_1 * V_1 + C_2 * V_2} * 100 \quad (3d)$$

Po podstawieniu do równania wzoru definiującego współczynnik ekstrakcji ((2)) otrzymujemy końcowy wzór:

$$\%E = \frac{D}{D + \frac{V_2}{V_1}} * 100 \quad (4)$$

Gdzie:

$V_1$  - objętość fazy organicznej

$V_2$  - objętość fazy wodnej

Do obliczenia ekstrakcji oraz procentu ekstrakcji toru wykorzystujemy wzory numer (2) oraz (4).

Do obliczenia niepewności tła oraz niepewności zliczeń posłużyliśmy się wzorem:

$$u(x) = \sqrt{x} \quad (5)$$

Gdzie:

$u(x)$  – niepewność pojedynczego pomiaru

$x$  – wartość pojedynczego pomiaru

Kolejna liczona przez nas niepewność to niepewność  $u(\text{Integral} - \text{tło})$ , w której wykorzystaliśmy wzór:

$$u(\text{Integral} - \text{tło}) = \sqrt{u(\text{Integral})^2 + u(\text{tło})^2} \quad (6)$$

Aby obliczyć niepewność współczynnika ekstrakcji oraz niepewność procentu ekstrakcji wykorzystujemy wzór na prawo przenoszenia niepewności. W naszym ćwiczeniu wyglądają one tak:

$$u(D) = \sqrt{\left(\frac{1}{C_2} * u(C_1)\right)^2 + \left(\frac{C_1}{-C_2^2} * u(C_2)\right)^2} \quad (7)$$

$$u(E\%) = \sqrt{\left(\frac{100 * V_1 * V_2}{(D * V_1 + V_2)^2} * u(D)\right)^2 + \left(\frac{D * 100 * V_1}{(D * V_1 + V_2)^2} * u(V_2)\right)^2 + \left(\frac{D * 100 * V_2}{(D * V_1 + V_2)^2} * u(V_1)\right)^2} \quad (8)$$

Aby obliczyć niepewność objętości, korzystamy ze wzoru na niepewność typu B. Ponieważ podziałka cylindra wynosiła 1 ml, przyjmujemy że byliśmy w stanie odczytać wartości połówkowe.

$$u(x) = \frac{x}{\sqrt{3}} = 0,3 \quad (9)$$

Gdzie:

$u(x)$  – działka elementarna

$x$  – najmniejsza działka skali

Wszystkie wyniki, pomiary oraz niepewności zostały umieszczone w Tabeli 3.

	tło	U(tło)	Int.	u(Int.)	Int.-tło	u(Int.-tło)	D	u(D)	V	u(V)	E%	u(E%)
W1	135	12	588	24	453	27	21	1,2	14	0,3	93	0,47
O1	173	13	9464	97	9291	98			9	0,3		
W2	92	10	6371	80	6279	80	0,009	0,003	14	0,3	0,6	0,16
O2	116	11	174	13	58	17			8,5	0,3		

Tabela 3. Wyniki pomiarów oraz ich niepewności.

4. Przyjmując gęstość 10% roztworu  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\rho = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  obliczyć masy toru i protaktynu w badanej próbce.

$$M_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}} = 238g + 2 * 16g + 2 * (14g + 3 * 16g) + 6 * (2 * 1g + 16g) = 502g$$

$$m_{92}^{238}U = 10\% * \frac{1 \frac{g}{cm^3} * 10cm^3}{502g} * 238g \cong 0,474g$$

Korzystając z informacji, że próbka oczyszczonych chemicznie związków naturalnego uranu po pewnym czasie zawiera kilka izotopów promieniotwórczych z rodziny uranowców, które znajdują się we wzajemnej równowadze, posługujemy się własnością aktywności tych izotopów:

$$A(U) = A(Th) = A(Pa) \quad (10)$$

Wykorzystujemy także wzór na aktywność:

$$A = N * \lambda \quad (11)$$

Stąd otrzymujemy zależność:

$$N_U * \lambda_U = N_{Th} * \lambda_{Th} = N_{Pa} * \lambda_{Pa} \quad (12)$$

Aby obliczyć liczbę cząstek pozostałych pierwiastków potrzebujemy również wzoru na stałą rozpadu:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \quad (13)$$

Aby obliczyć liczbę cząsteczek uranu, korzystamy także z faktu, że 1 mol zawiera  $6,022 * 10^{23}$  cząstek (liczba Avogadro):

$$N_x = \frac{m_x * 6,022 * 10^{23}}{M_x} \quad (14)$$

$$m_x = \frac{N_x * M_x}{6,022 * 10^{23}} \quad (14a)$$

Gdzie:

$M_x$  – masa jednego mola substancji x

$m_x$  - masa substancji x, dla której liczymy liczbę cząstek

$N_x$  - liczba cząstek substancji x

Aby obliczyć masę toru i protaktynu wykorzystamy wzory (12), (13) oraz wzoru (14a).

	Masa molowa [g]	$T_{1/2}$	Stała rozpadu [s]	Ilość cząstek	Masa [g]
${}_{92}^{238}U$	238	$4,5 * 10^9$ lat	$4,88 * 10^{-18}$	$1,19 * 10^{21}$	0,474
${}_{90}^{234}Th$	234	24,1 dni	$3,3 * 10^{-7}$	$1,76 * 10^{10}$	$6,84 * 10^{-12}$
${}_{91}^{234}Pa$	234	1,2 minut	$9,6 * 10^{-3}$	$6,08 * 10^5$	$2,36 * 10^{-16}$

Tabela 4. Masy pierwiastków oraz dane potrzebne do ich wyliczenia.

## V. WNIOSKI

- Ćwiczenie pozwoliło nam zapoznać się z metodą beznośnikowego wyodrębniania mikroilości substancji z roztworu. Dzięki niej otrzymujemy duże aktywności właściwe wydzielanych pierwiastków.
- Masy pierwiastków pochodnych uranu w roztworze można obliczyć dzięki wytworzonej aktywności trwałej (równowagowej w roztworze). To znaczy, analizujemy środowisko, gdzie wszystkie pierwiastki (po odpowiednim czasie) osiągnęły aktywność pierwiastka macierzystego. Ponieważ ma on zdecydowanie dłuższy czas połowicznego rozpadu można przyjąć, że liczba jego cząstek (zatem również aktywność) pozostaje stała. Porównując aktywności pierwiastków (przy obliczonej we wcześniejszym etapie masie pierwiastka macierzystego Uranu) można policzyć masy pierwiastków pochodnych. Jednak metoda wydaje się wątpliwa co do dużej dokładności otrzymanych wyników.