

Wydział FiIS	1. Mikołaj Graczyk 2. Karolina Nowosad		Rok III	Grupa VII	Zespół III
Pracownia Izotopowa WFiIS	Temat: Wydzielanie ²³⁴ Th z azotanu uranylu.				Nr ćwiczenia 12
Data wykonania 25.03.2015	Data oddania 8.04.2015	Zwrot do popr.	Data oddania	Data zaliczenia	OCENA

0. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia było:

- wydzielenie ^{234}Th , z azotanu uranylu metodą bežnośnikowej ekstrakcji rozpuszczalnikiem,
- oznaczenie współczynnika ekstrakcji $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

1. Wstęp teoretyczny

^{234}Th jest jednym z produktów rozpadu promieniotwórczego uranu. Próbkę oczyszczonych chemicznie związków naturalnego uranu po upływie pewnego czasu zawiera kilka izotopów promieniotwórczych z rodziny uranowców, znajdujących się we wzajemnej równowadze.

Metody wyodrębniania mikroilości pierwiastków promieniotwórczych:

- nośnikowe** (otrzymuje się preparaty o niższej aktywności właściwej),
- bežnośnikowe** (można otrzymać preparaty o wysokiej aktywności właściwej).

Najczęściej stosowanymi metodami bežnośnikowymi wydzielania izotopów są:

- metody chromatograficzne** (chromatografia jonowymienna, chromatografia gazowa)
- metody ekstrakcji rozpuszczalnikiem.**

Ekstrakcja rozpuszczalnikiem obejmuje ekstrakcję w układzie ciecz – ciecz, oraz ciecz – ciało stałe (ługowanie). Podczas ekstrakcji stykanie się roztworu zawierającego jedną lub więcej dających się ekstrahować substancji z nie mieszającym się rozpuszczalnikiem doprowadza do podziału ekstrahowanej substancji pomiędzy obie te fazy (wodną i organiczną).

Prawo podziału Nersta(współczynnik podziału)

$$k = \frac{C_1}{C_2} \quad (1) \quad \text{gdzie: } C_1 - \text{stężenie (aktywność) substancji w rozpuszczalniku (I),}$$

$$C_2 - \text{stężenie (aktywność) substancji w rozpuszczalniku (II).}$$

Współczynnik ekstrakcji D

$$D = \frac{\sum C_1}{\sum C_2} \quad (2)$$

Jeżeli substancja nie ulega w czasie procesu ekstrakcji żadnym zmianom w obu fazach, wodnej i organicznej, to współczynnik ekstrakcji jest równy współczynnikowi podziału.

Procent ekstrakcji

$$E = \frac{m_1}{m_0} \quad (3) \quad \text{gdzie: } m_1 - \text{ilość związku, która przeszła z fazy wodnej do fazy organicznej,}$$

$$m_0 - \text{początkowa ilość związku w fazie wodnej.}$$

Zależność między procentem ekstrakcji, a współczynnikiem podziału

$$E = \frac{D \cdot 100}{D + V_1/V_2} \quad (4) \quad \text{gdzie: } V_1 - \text{objętość fazy wodnej,} \\ V_2 - \text{objętość fazy organicznej.}$$

Prawo przenoszenia niepewności

$$u(y) = \sqrt{\sum_i \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 \cdot u(x_i)^2 \right]} \quad (5)$$

2. Układ pomiarowy

W skład układu pomiarowego wchodzi:

- urządzenie do pomiaru aktywności z licznikiem scyntylicyjnym,
- rozdzielacz,
- szklane i automatyczne pipety o różnych objętościach,
- cylinder, zlewki.

Odczynniki wykorzystane podczas ćwiczenia:

- 10% roztwór azotanu uranylu,
- nasycony roztwór $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$,
- 3M HNO_3 ,
- 6% roztwór cupferronu,
- chloroform,
- woda bromowa.

3. Metody pomiaru

W pierwszej kolejności do zlewki odmierzone 10 cm³ roztworu azotanu uranylu. Następnie kroplami dodano nasycony roztwór węglanu amonowego, nastąpiło wytrącenie osadu, który z dalszym dozowaniem mieszaniny uległ rozpuszczeniu. Roztwór przelano do rozdzielacza, dodano 2 cm³ 6 % roztworu cupferronu i 10 cm³ chloroformu. Otrzymaną mieszaninę wytrzęsiono przez 8 minut i zostawiono do rozdzielania. Następnie oddzielono fazę chloroformową (dolna warstwa) zawierającą ²³⁴Th od wodnej, pobrano 4 cm³ każdej z faz i zmierzono ich aktywność.

W drugiej części ćwiczenia do fazy chloroformowej dodano 10 cm³ 3M HNO_3 i 4 cm³ wody bromowej. Otrzymaną mieszaninę przelano do rozdzielacza, wytrzęsiono przez 8 minut i zostawiono do rozdzielania. Następnie oddzielono fazę chloroformową (dolna warstwa) od wodnej, pobrano 4 cm³ każdej z faz i zmierzono ich aktywność.

4. Wyniki pomiarów

tabela 1

Zestawienie wyników pomiarów dla fazy wodnej(W) i organicznej(O) dla pierwszej i drugiej części ćwiczenia.

	area	u(area) [%]	integral
O ₁	10540	1,39	16980
W ₁	310	10,70	770
O ₂	109	19,10	299
W ₂	7167	1,65	11160

5. Opracowanie wyników

5.1. Współczynnik ekstrakcji D azotanu toru w układzie chloroform/woda

Wyliczono za pomocą wzoru (2) i (5), przy czym we wzorze (2) współczynnik ekstrakcji jest równy współczynnikowi podziału, ponieważ substancja nie ulega w czasie procesu ekstrakcji żadnym zmianom w obu fazach, wodnej i organicznej.

5.1.1. Współczynnik pierwszej ekstrakcji D_1 wraz z niepewnością

$$D_1 = \frac{C_1}{C_2} = \frac{A_{O1}}{A_{W1}} = \frac{16980}{770} = \mathbf{22,05}$$

Niepewność wyliczono za pomocą wzoru (6).

$$u(D_1) = \sqrt{\left[\frac{\delta D_1}{\delta A_{O1}} \cdot u(A_{O1}) \right]^2 + \left[\frac{\delta D_1}{\delta A_{W1}} \cdot u(A_{W1}) \right]^2} = \sqrt{\left[\frac{1}{A_{W1}} \cdot \sqrt{A_{O1}} \right]^2 + \left[\frac{-A_{O1}}{A_{W1}^2} \cdot \sqrt{A_{W1}} \right]^2}$$

$$\sqrt{\left[\frac{1}{770} \cdot \sqrt{16980} \right]^2 + \left[\frac{-16980}{770^2} \cdot \sqrt{770} \right]^2} = 0,81$$

5.1.2. Współczynnik drugiej ekstrakcji D_2 wraz z niepewnością

$$D_2 = \frac{C_1}{C_2} = \frac{A_{O2}}{A_{W2}} = \frac{299}{11160} = \mathbf{0,03}$$

Niepewność wyliczono za pomocą wzoru (6).

$$u(D_2) = \sqrt{\left[\frac{\delta D_2}{\delta A_{O2}} \cdot u(A_{O2}) \right]^2 + \left[\frac{\delta D_2}{\delta A_{W2}} \cdot u(A_{W2}) \right]^2} = \sqrt{\left[\frac{1}{A_{W2}} \cdot \sqrt{A_{O2}} \right]^2 + \left[\frac{-A_{O2}}{A_{W2}^2} \cdot \sqrt{A_{W2}} \right]^2}$$

$$\sqrt{\left[\frac{1}{11160} \cdot \sqrt{299} \right]^2 + \left[\frac{-299}{11160^2} \cdot \sqrt{11160} \right]^2} = 0,0016$$

5.2. Procent ekstrakcji toru wraz z niepewnością

Do wyliczenia procentu ekstrakcji wykorzystano wzór (4). Objętość fazy wodnej wynosi $14,7 \text{ cm}^3$, natomiast fazy organicznej wynosi 10 cm^3 .

$$E \% = \frac{D_1 \cdot 100}{D_1 + \frac{V_1}{V_2}} = \frac{22,05 \cdot 100}{22,05 + \frac{14,7 \text{ cm}^3}{10 \text{ cm}^3}} = \mathbf{93,75 \%}$$

Niepewność wyliczono za pomocą wzoru (5).

$$u(E \%) = \sqrt{\left[\frac{\delta E \%}{\delta D_1} \cdot u(D_1) \right]^2 + \left[\frac{\delta E \%}{\delta V_1} \cdot u(V_1) \right]^2 + \left[\frac{\delta E \%}{\delta V_2} \cdot u(V_2) \right]^2}$$

$$\sqrt{\left[\frac{100 \cdot \left(D_1 + \frac{V_1}{V_2} \right) - 100 \cdot D_1}{\left(D_1 + \frac{V_1}{V_2} \right)^2} \cdot u(D_1) \right]^2 + \left[\frac{-100 \cdot D_1}{V_2 \cdot \left(D_1 + \frac{V_1}{V_2} \right)^2} \cdot u(V_1) \right]^2 + \left[\frac{100 \cdot D_1 \cdot V_1}{V_2^2} \cdot \left(D_1 + \frac{V_1}{V_2} \right)^2 \cdot u(V_2) \right]^2} = 1$$

5.3. Masy toru i protaktynu w badanej próbce

Dane istotne do wyliczania szukanych mas:

$$t_{238U} = 4,5 \cdot 10^9 \text{ lat}, \lambda_{238U} = 4,88 \cdot 10^{-19} \frac{1}{s},$$

$$t_{234Th} = 24 \text{ dni}, \lambda_{234Th} = 3,3 \cdot 10^{-7} \frac{1}{s},$$

$$t_{234Pa} = 1,2 \text{ min}, \lambda_{234Pa} = 9,6 \cdot 10^{-3} \frac{1}{s},$$

dla roztworu $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$:

$$\rho = 1 \frac{g}{cm^3},$$

$$C = 10\%,$$

$$m = 238g + 2 \cdot 16g + 2 \cdot (14g + 3 \cdot 16g) + 6 \cdot (2 \cdot 1g + 16g) = 502 g,$$

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

Skorzystano z informacji, że próbka oczyszczonych chemicznie związków naturalnego uranu po pewnym czasie zawiera kilka izotopów promieniotwórczych z rodziny uranowców, które znajdują się w równowadze.

$$A(^{238}U) = A(^{234}Th) = A(^{234}Pa) \quad (6)$$

Następnie, korzystając z podstawowego wzoru na aktywność $A = \lambda \cdot N$ (7) wyznaczono zależność:

$$\lambda_{238U} \cdot N_{238U} = \lambda_{234Th} \cdot N_{234Th} = \lambda_{234Pa} \cdot N_{234Pa}$$

Liczbę cząstek uranu wyliczono korzystając z poniższego wzoru (8), z uwzględnienie informacji, że 1 mol zawiera $6,02 \cdot 10^{23}$ cząsteczek.

$$N_{238U} = \frac{m_{238U}}{M_{238U}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = \frac{0,474}{238} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,19 \cdot 10^{21} \text{ cząsteczek} \quad (8)$$

Mając wyliczoną liczbę cząsteczek, oraz masę uranu, skorzystano z zależności 7, aby obliczyć liczbę cząsteczek toru i protaktynu.

$$N_{234Th} = \frac{\lambda_{238U} \cdot N_{238U}}{\lambda_{234Th}} = \frac{4,88 \cdot 10^{-19} \cdot 1,19 \cdot 10^{21}}{3,3 \cdot 10^{-7}} = 1,76 \cdot 10^{10} \text{ cząsteczek}$$

$$N_{234Pa} = \frac{\lambda_{238U} \cdot N_{238U}}{\lambda_{234Pa}} = \frac{4,88 \cdot 10^{-19} \cdot 1,19 \cdot 10^{21}}{9,6 \cdot 10^{-3}} = 6,05 \cdot 10^5 \text{ cząsteczek}$$

Korzystając z przekształcenia wzoru (8) wyliczono masy szukanych pierwiastków.

$$m_{234Pa} = \frac{N_{234Th} \cdot M_{234Th}}{6,02 \cdot 10^{23}} = \frac{1,76 \cdot 10^{10} \cdot 234}{6,02 \cdot 10^{23}} = 6,84 \cdot 10^{-12} g$$

$$m_{238Pa} = \frac{N_{234Pa} \cdot M_{234Pa}}{6,02 \cdot 10^{23}} = \frac{6,05 \cdot 10^5 \cdot 234}{6,02 \cdot 10^{23}} = 2,35 \cdot 10^{-16} g$$

Wyniki zbiorcze zamieszczono w tabeli 2 na następnej stronie.

Tabela 2
Wyniki zbiorcze

6. Wnioski

- fff
- fff
- fff
- fff