

CNEA 380

Preparación de Microcuries de ^{234}Th

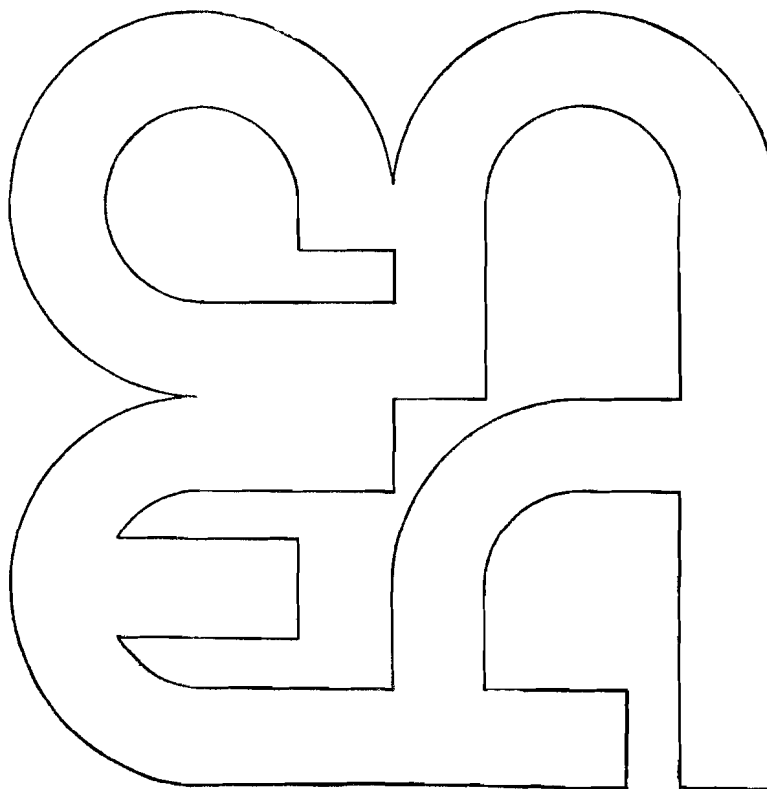
A. Suñer
A. M. La Gamma
de Batistoni

J. Botbol

Comisión
Nacional
de Energía
Atómica

República Argentina

Buenos Aires, 1974



INIS CLASSIFICATION AND KEYWORDS

B13

THORIUM 234
CHEMICAL PREPARATION
URANIUM 238
URANYL COMPOUNDS
HYDROCHLORIC ACID
IMPURITIES
DECAY

PREPARACION DE MICROCURIES DE ^{234}Th

A. Suñer, A.M. La Gamma de Batistoni y J. Botbol

RESUMEN

Se describe un procedimiento para preparar microcuries de ^{234}Th , partiendo de soluciones clorhídricas de uranio (VI). Para ello se hace pasar una solución de cloruro de uranilo en equilibrio radiactivo con ^{234}Th que tenga ^{232}Th como portador, a través de un lecho de resina Dowex 50 x8 (H^+). En la resina queda absorbido el 85% del torio y parte del uranio. Luego se eluye éste último con HCl , 10 N. El torio retenido en la resina, se extrae luego con una solución 0,025 M de ácido sulfúrico y 1 M de sulfato de amonio. Los sulfatos se eliminan precipitando el torio con amoníaco, el precipitado se disuelve con ácido clorhídrico 10 N y la solución resultante se pasa por resina Dowex 2 x8 que absorbe el uranio y otras impurezas, dejando pasar el torio, que se obtiene con elevada pureza química y radioquímica.

SUMMARY

Preparation of microcuries of 234-thorium

A procedure for the preparation of microcuries of ^{234}Th from hydrochloric acid solutions of uranium (VI) is described.

A solution of uranyl chloride in radioactive equilibrium with ^{234}Th (older than 6 months) and having ^{232}Th as carrier, is percolated through a Do-

wex 50 W x8 (H⁺) resin bed, wherein is absorbed 85 % of Th and some uranium, which is then desorbed with 10 N HCl.

The thorium remains in the column and is extracted later with a 0,025 M SO₄H₂ plus 1 M SO₄(NH₄)₂ solution. The thorium solution is freed from sulfate by precipitation with ammonia, dissolving the precipitate with 10 N HCl, whose solution is treated with Dowex 2 x8 resin. The ion exchanger absorbs the anionic impurities and the thorium obtained is of high chemical and radiochemical purity.

INTRODUCCIÓN

El ²³⁴Th es usado comúnmente como trazador de torio. Generalmente se obtiene extrayéndolo del uranio pues el ²³⁸U lo genera por desintegración α.

La bibliografía describe diversas técnicas para separar ambos nucleídos (1) a (6). La mayoría de los autores absorben la mezcla de los mencionados isótopos en resina de intercambio catiónico eliminando con ácido el uranio absorbido (HCl ó SO₄H₂ de diversa concentración, según el autor). Ello deja el ²³⁴Th fijado en la resina, siendo posteriormente eluido con SO₄H₂ más concentrado, ácido oxálico ó HCl + HF.

Las técnicas mencionadas son efectivas, pero están hechas con el fin de separar U de Th y no de preparar un producto de pureza radioquímica. Murase (1) y Suñer y Batistoni (5), han preparado ²³⁴Th con resinas, pero no determinaron su pureza química y radioquímica.

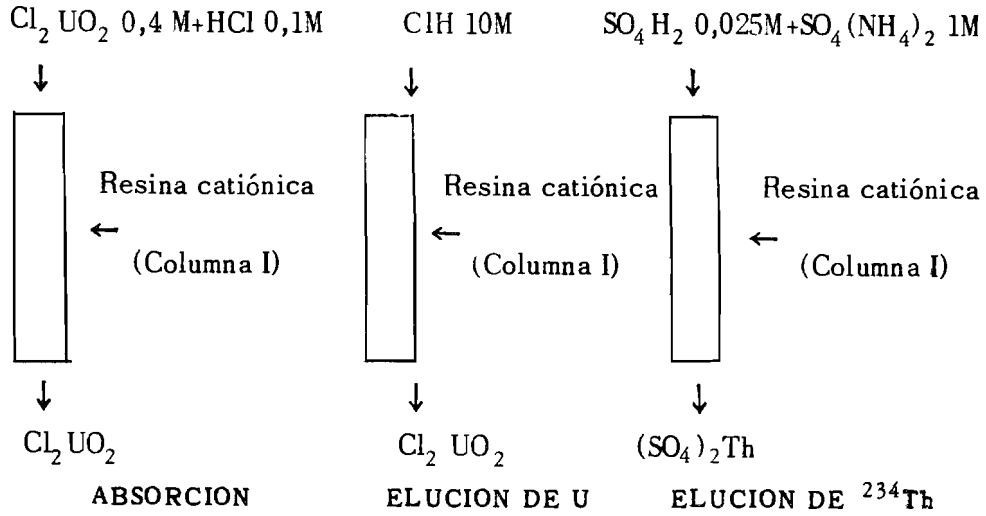
Con el objeto de preparar un producto de calidad controlada se hicieron ensayos previos en diversas condiciones para lograr diseñar un proceso que al ser aplicado produjera ²³⁴Th de la pureza isotópica que se desee (se puede producir libre de portador) y con una pureza radioquímica y química alta como lo indican el espectro gama y el análisis espectrográfico del producto.

El proceso que se adaptó tiene dos ciclos de purificación: el primero emplea resina catiónica y el segundo resina aniónica.

PARTE EXPERIMENTAL

a) ESQUEMA DEL PROCESO

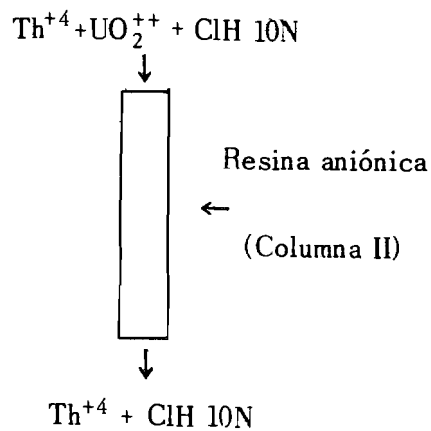
1º) Ciclo catiónico



2º) Etapa Intermedia

Precipitación con NH_3 , previo agregado de U como portador y disolución posterior del precipitado con ClH 10N.

3º) Ciclo aniónico



b) PRIMER CICLO

En los diversos ensayos realizados se emplearon columnas de vidrio de 0,9 - 1,0 cm de diámetro interno cargadas con 5 ml de lecho de resina Dowex 50 Wx8; malla 50 - 100, pasada a forma de H^+ .

Se hace percolar por la columna 4,5 litros de solución 0,2M de Cl_2UO_2 y 0,1 M en HCl. Esta solución contiene además 0,1 mg de $^{232}Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ como portador. Se fija el caudal a un tiempo de retención de 2 minutos. Periódicamente se toma muestra del efluente de absorción, determinando uranio químicamente y midiendo la radiación β de alta energía (del ^{234}Pa) con tubo Geiger-Müller. En el gráfico N° 1 se presenta una de las curvas de break-through del Th y U obtenidas. En base a la cantidad de Cl_2UO_2 pasado a través de la columna, se calculó gráficamente que en esta etapa queda en la resina el 85% del ^{234}Th total.

La resina queda cargada en su parte superior con $^{234}Th^{4+}$ y el resto con UO_2^{++} . Este uranio absorbido se elimina en gran parte, posteriormente, haciendo pasar por la columna 50 ml de HCl 10N. Parte del ^{234}Th fijado es eliminado en esta operación, pero ella no es mayor del 10%. En el gráfico N° 2 puede verse un ejemplo de la curva de elución del uranio realizado en esta operación.

El Th remanente en la resina es eluido con 50 ml de solución 0,025M de SO_4H_2 y 1M de $SO_4(NH_4)_2$. Una curva de elución típica puede verse en el gráfico N° 3.

c) SEGUNDO CICLO (aniónico)

El Th obtenido en el primer ciclo es de pureza moderada, por lo que conviene hacer una segunda etapa de purificación. Las impurezas se absorben en resina aniónica en medio de HCl 10N. Como en esta operación interfieren los iones sulfato que provienen del primer ciclo, deben ser eliminados por precipitación con NH_3 , usando ión UO_2^{++} como portador no isotópico del Th.

La técnica que se emplea es la siguiente: Se agrega como portador 50 mg de $(NO_3)_2UO_2 \cdot 6H_2O$ al eluido del primer ciclo. Luego se agrega en caliente, amoníaco para precipitar $U_2O_7(NH_4)_2$ que arrastra el Th (8). Se filtra en crisol filtrante y se lava con solución 1% de NH_3 . Se disuelve el precipitado en 20 ml de HCl 10 N y se hacen pasar 2-3 minutos de tiempo de retención por una columna de vidrio de 1,1 - 1,2 cm de diámetro interno que contiene 20 ml de resina Dowex 1 x 8 (Cl^-) malla 50 - 100*.

* Esta columna debe ser acondicionada previamente con HCl 10 N, haciéndole pasar 20 ml de dicha solución.

Se reserva el efluente para juntarlo con los líquidos de lavado, que son tres porciones de 10 ml cada una de HCL 10N.

De esta manera se obtienen 50 ml de solución con 40 μCi de ^{234}Th , lo que significa un rendimiento total del 75%.

d) PUREZA DEL ^{234}Th OBTENIDO

Las soluciones obtenidas al final del segundo ciclo fueron analizadas espectrográficamente. Además se hicieron estudios para determinar su pureza radioquímica.

Análisis espectrográfico: Fue hecho en dos partidas diferentes y expresados como $\mu\text{g}/\mu\text{Ci}$ de ^{234}Th a la fecha en que fue preparado. Los resultados se consignan en el cuadro N° 1.

CUADRO N° 1

ELEMENTO	Zr	B	Mn	Mg	Fe	Ca	Th	Si	Cu	Cr	Al	Zn	U
$\mu\text{g} / \mu\text{Ci}$	<7	0.07	0.02	0.25	0.75	2.5	<7	2.5	0.07	0.07	0.75	2.5	<2.5

Estudios radioquímicos: Se hicieron los siguientes ensayos:

- Determinación directa con detector Ge(Li) de 30 cc y multicanal asociado del espectro y del producto recién obtenido.
- Se repitió la determinación de espectros durante 5 meses, con el fin de medir el semiperíodo de cada uno de los picos observados en el espectro.
- Se comparó el espectro del producto obtenido con el que se hizo luego de una purificación por precipitación con ácido sulfhídrico, previo agregado de portadores (Pb, Bi, Cu, Hg, Cs, Ba, La).
- Se hizo un nuevo espectro y del producto anterior, luego de purificarlo precipitando con IO_3Ag y posterior disolución (7).

RESULTADOS Y DISCUSION

Respecto a la pureza química del producto obtenido, puede observarse en el cuadro Nº 1, que las principales impurezas son Zr, Ca y Zn.

La pureza radioquímica, es muy dificultosa de determinar, pues la bibliografía no registra un espectro gama del ^{234}Th y ^{234}Pa hecho con detector de Ge(Li). En el Gráfico Nº 4 puede verse un espectro típico del producto obtenido, espectro hecho inmediatamente después de la purificación del ^{234}Th con la técnica descrita. Midiendo el semiperíodo de desintegración de cada uno de los picos del espectro, se encontró que los correspondientes a las energías de 63, 90, 120, 710, 760 y 960 keV, decaen con semiperíodos entre 20 y 30 días; como el del ^{234}Th es 24,5 días y la determinación fue hecha con un error estimado del 20 %, se concluye que dichos picos corresponden al ^{234}Th .

En los espectros obtenidos se encuentran además picos que decaen con semiperíodo variable (la representación de log. actividad vs. tiempo no es lineal) y tienen energías de 284, 364 y 540 keV. Con el fin de comprobar si ellos eran producidos por impurezas o un isótopo del Th, se hicieron los ensayos c) y d). El espectro del material obtenido luego de las purificaciones con SH_2 y IO_3Ag continúa teniendo los picos 284, 364 y 540 keV lo que hace inferir que corresponden a isótopos del Th o Pa en equilibrio transiente. La relación de intensidad de estos picos a la de 93 keV del ^{234}Th en el producto recién obtenido es del 5%.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a los Licenciados D. Batistoni y F. Azcoaga la realización de los diversos análisis espectrográficos.

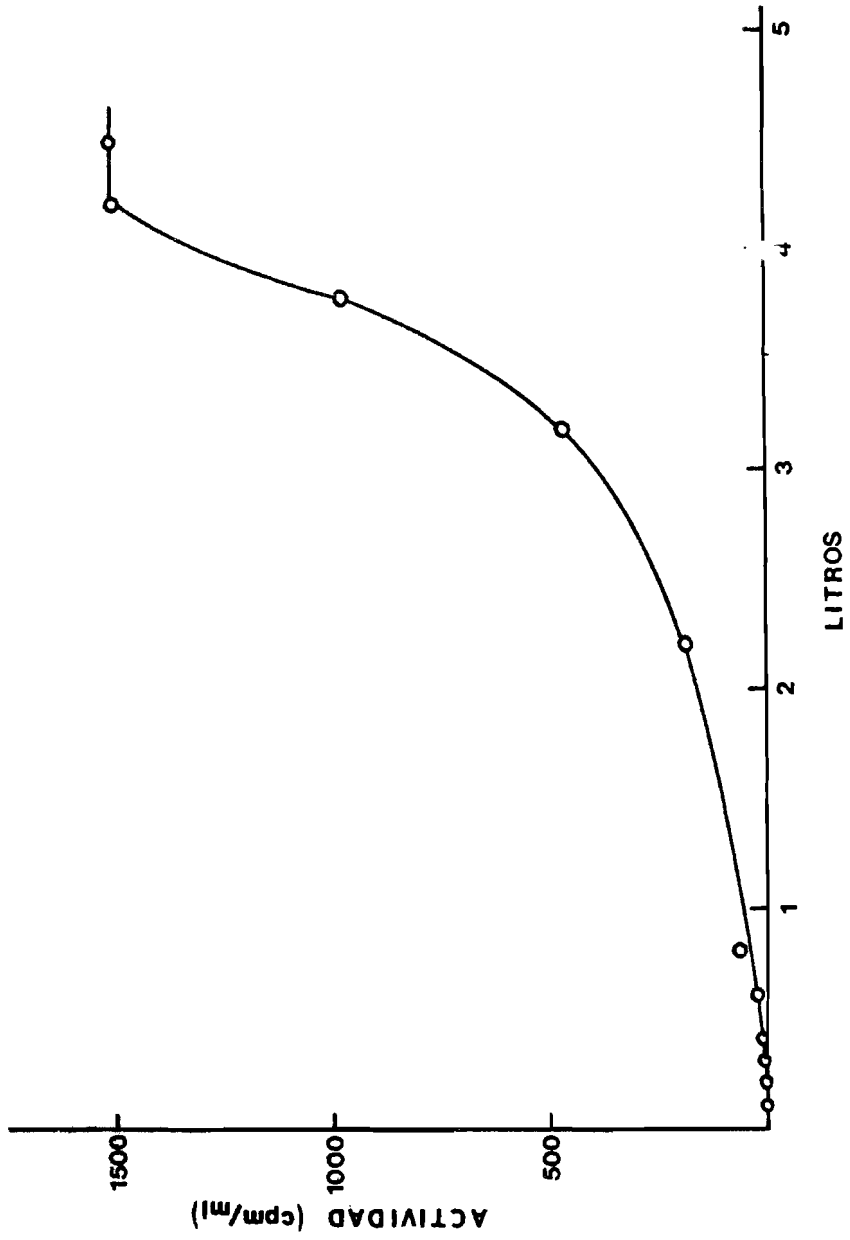


GRAFICO Nº 1
Curva de break-through del Th

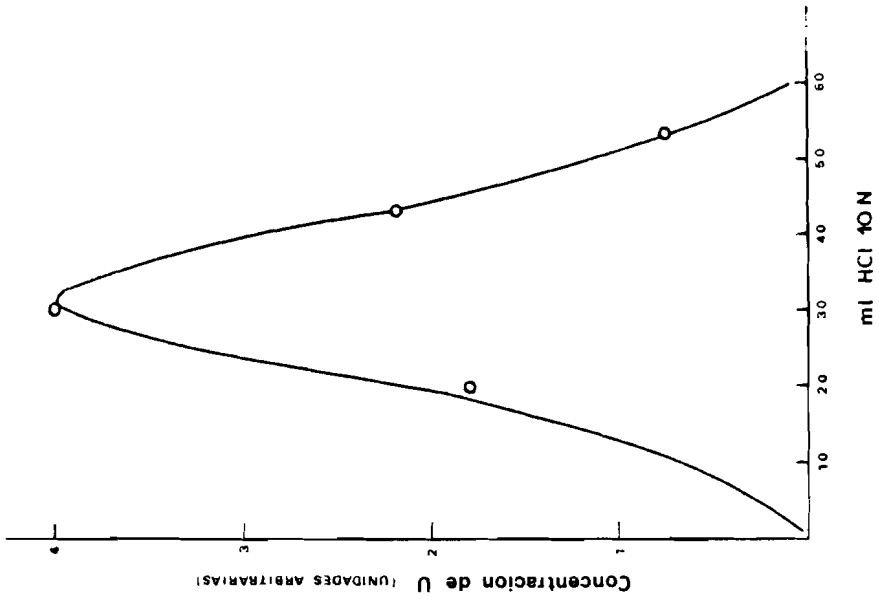


GRAFICO N° 2
Curva típica de elución del U

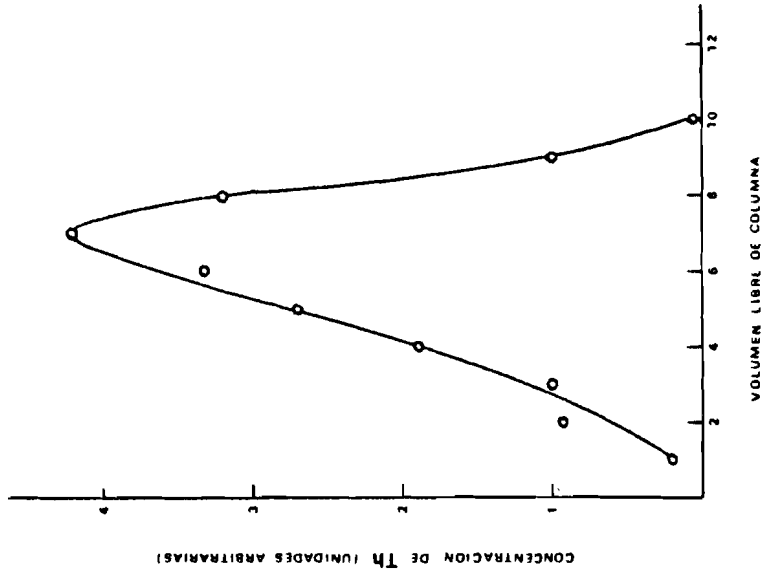


GRAFICO N° 3
Curva típica de elución del Th

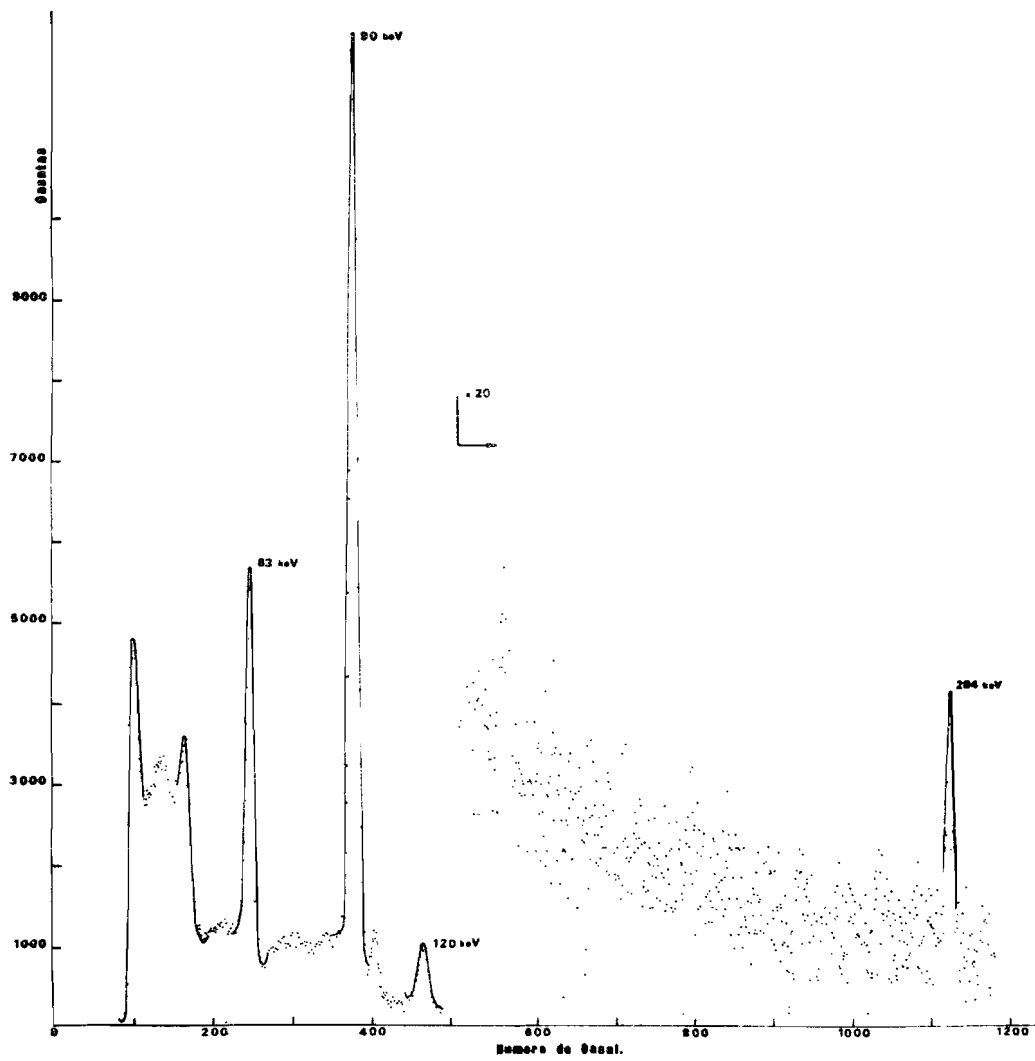


GRAFICO Nº 4-a
Espectro del ^{234}Th ^{234}Pa rango de energía 30 - 300 Kev

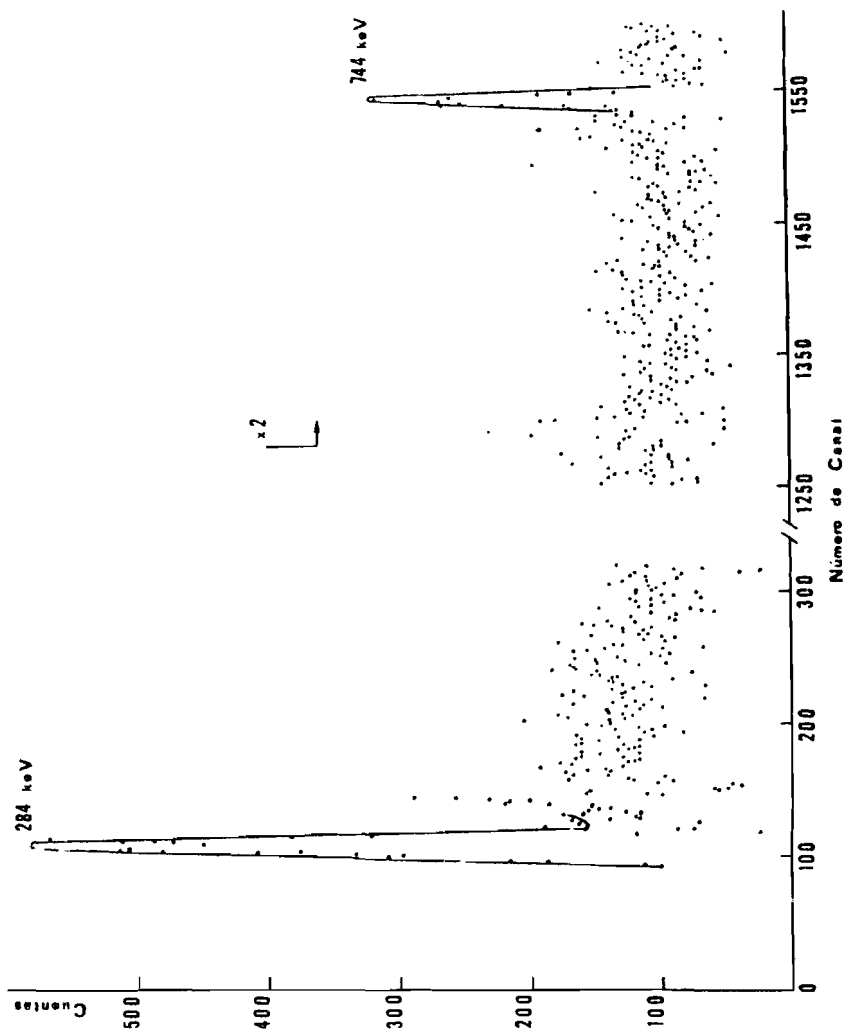


GRAFICO Nº 4-b
Espectro del ^{234}Th a rango de energía 250-750 KeV

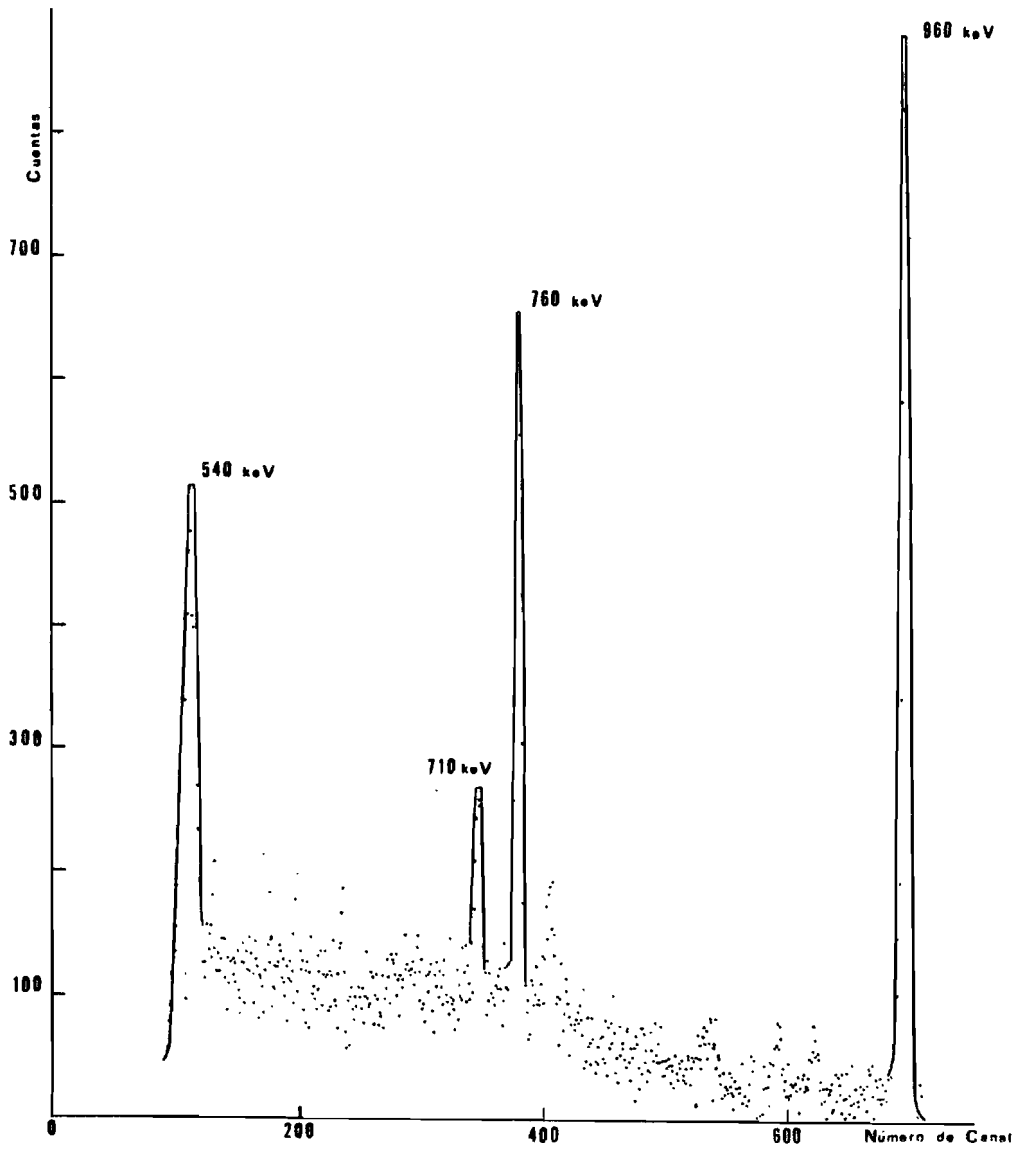


GRAFICO N° 4-c
Espectro del ^{234}Th ^{234}Pa rango de energía 540-1300 Kev

BIBLIOGRAFIA

- 1) MURASE, T.: LIND, E.L. y NELSON, F.: J. of Chromatography 14 (1964); 478-481.
- 2) BOYD, G.E.; RUSSELL, E.R. y SCHUBERT, J.: U.S. Patent 2, 898, 185, Aug. 4, 1959.
- 3) NIETZEL, O.A. y WESSLING, B.W.; DESESA, A.: Contract AEC - A.T. (49-6) 924; 1957.
- 4) DYRSSEN, D. : Svensk Kem. Tid 61, 153-64 (1950) July.
- 5) SUÑER, A.; BATISTONI, A.M.L.G. de y GONZALEZ, M.: Publicación CNEA Nº 313.
- 6) HUGHES, K. y CARSWELL, D.J.; Analyst 15 (Marzo 1970) 302-303.
- 7) SUÑER, A.A.: Proc. of Peac. Use of Atomic Energy sesion E₆ y E₇ P/1581, Ginebra 1958 (652).
- 8) HILLEBRAND, W. ; LUNDELL. G. ; BRIGHT, H, y HOFFMAN, J.: Applied Inorganic Analysis, John Wiley and Sons, New York 1953, 468.