

## 이온交換樹脂에 의한 우라늄 同位元素의 分離

金 東 涸  
公州師範大學 化學科  
(1977. 12. 3 接受)

### Trennung von Uranisotopen durch Ionenaustauscher

Dong Wen Kim  
Department of Chemistry Kongju National Teacher's  
College, Chungnam, Korea  
(Received Dec. 3, 1977)

**要 約.** 陽이온 交換樹脂 DOWEX 50W-X8, 200~400 mesh를 使用하여 우라늄의 同位元素를 分離해 보았다.

1 m의 긴 이온 교환컬럼을 使用하여 매우 느린 엘루션 속도로서 얻은 實驗 결과는 우라늄 234와 235가 溶液中에 濃縮된다는 사실이였다. 또한 높은 局部濃縮因子를 얻을 수 있었다.

**ZUSAMMENFASSUNG.** Die Trennung von Uranisotopen im System HCl/Dowex 50W-X8, 200~400 mesh wurde versucht.

Mit einer 1 m Kationenaustauschersäule und extrem geringen Strömungsgeschwindigkeiten konnte eine Anreicherung von Uran 234 und Uran 235 in der Lösung nachgewiesen werden.

#### EINLEITUNG

Im Jahre 1938 versuchten Taylor und Urey<sup>1</sup> zum ersten Mal die Trennung von Isotopen durch Ionenaustausch. Sie haben die Feststellung gemacht, daß das selektive Trennvermögen sich auch auf Isotope erstreckt und haben auf dieser Basis erfolgreiche Anreicherungsversuche an Isotopen verschiedener Alkalien durchgeführt. Taylor und Urey erreichten Isotopentrennung von Lithium, Kalium und Stickstoff, indem sie seher schlanke und lange Säulen mit Zeolith anfüllten.

Sie fanden dabei, daß Li 6, das leichtere

Isotop, sich in der Zeolithphase anreicherte, währenddessen Li 7, das schwerere, zur Lösungsphase tendierte. Der Trennfaktor der Lithiumisotope wurde mit 1,022 bestimmt.

Inzwischen ist die Trennwirkung von Ionenaustauschern auch an Isotopen anderer Elemente, wie Natrium<sup>2,3</sup>, Kalium<sup>1</sup>, Kobalt<sup>4</sup>, Erdalkalinen<sup>5,6</sup> und Uran<sup>7-9</sup> untersucht worden.

#### EXPERIMENTELLES

**Alphaspektrometrische Analyse der Uran Proben.** Zur Messung der Proben 11 bis 18 wurden jeweils 0.5 ml auf Edelschälchen mit einem Durchmesser von 50 mm aufgebracht und einge-

dampft. Die Messung selbst erfolgte mit einer Frisch-Gitter Ionisationskammer<sup>10</sup> in der radiochemischen Abteilung der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltschutz, Neuherberg, BRD.

Der Energiebereich erstreckte sich von 0.5 bis 6 MeV mit etwa 25 keV Kanalbreite. Dadurch konnten die  $\alpha$ -Linien von U 238 (4.20 MeV), U 235 (4.40 MeV) und U 234 (4.77 MeV) mit einer Auflösung von etwa 50~70 keV quantitativ getrennt werden.

Aufgrund der geringen eingebrachten Uranmengen (0.3 bis 1.5 mg Urannitrat), was aus Gründen der Probenbereitung notwendig war, ergaben sich Meßzeiten von mehr als 100 min pro Probe.

Da aber nur eine beschränkte Meßzeit zur Verfügung stand, wurde die Messung derart durchgeführt, daß die Proben 3~1 und 18 einmal gemeinsam gemessen wurden. Man erzielte dadurch eine wesentlich höhere Zählrate, etwa 2000 Impulse maximal bei der Alpha-Linie von Uran 238, und konnte so das relative Isotopenverhältnis für dieses Experiment genau ermitteln.

Die zweite Messung erfolgte mit der Probe 12 aus der ansteigenden Flanke der Elutionskurve. Es ist hier der größte Unterschied im Isotopenverhältnis zu erwarten (Abb. 1).

Zur Berechnung der Isotopenverhältnisse wurden jeweils die Kanalhalte der U 235 und 234-Peaks gemeinsam aufaddiert und gegen dieselbe Anzahl von Kanälen aus dem U 238-Peak in Relation gesetzt.

Die Fehler wurden aus dem Sigma-Fehler der Zählrate errechnet und in Tabelle 1. angegeben.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß eine

deutliche Anreicherung von U 234+235 in der Fraktion 12 gegenüber den Fraktionen 13~18 vorhanden ist.

#### Bestimmung des Verteilungskoeffizienten.

Die Methode der Bestimmung der Verteilungskoeffizienten ist die folgende: Je 1 g getrockneter Austauscher, Dowex 50 W-X8, 200~400 mesh 1 ml 0.1 M  $UO_2(NO_3)_2$  Lösung und 49 ml Salzsäurelösung verschiedener Konzentration wurden in verschließbaren Polyäthyleneprövetten ins Gleichgewicht gebracht; zu diesem Zweck wurde wieder 24 Stunden geschüttelt. Die Konzentrationen vom Uran in der Lösung wurden unter Verwendung photolorimetrischen Methode, die von Calusaru<sup>11</sup> und Aaltonen *et al.*<sup>12</sup> angegeben ist, bestimmt. Alle Lösungen wurden auf ein Hundertstel verdünnt und 5 ml davon wurde für die Bestimmung der Urankonzentration entnommen. 5 ml 2 M Essigsäure/Natriumazetat Pufferlösung (1:1) und 5 ml  $2.2 \times 10^{-4}$  M Arsenazo III Lösung wurden zugesetzt. Ein grünfarbiger Uranyl ionen-Komplex wird durch Arsenazo III gebildet, der sehr empfindlich nachweisbar ist.

Die Transmission der Probe wurde bei der Wellenlänge von 6.35 nm mit dem Photokolori-

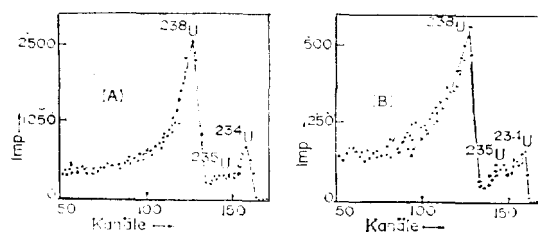


Abb. 1. Das Summenalphaspektrum aus den Proben 13~18 (A) und das Alphaspektrum der Probe 12 (B).

Tabelle 1. Bestimmung der U 238 und 234 + U235 -- Peakflächen.

Nr. Fraktion	Fläche U 238 Kanal 121~135	Fläche U 234+235 Kanal 136~160	$\frac{U\ 234+235}{U\ 238}$
12	5671	2849	$0,5024 \pm 0,017$
13~18	22980	10480	$0,4560 \pm 0,0075$

meter (Beckmann, Model C) bestimmt.

Aus der Konzentration der Standardlösung  $C_{St}$  und der Konzentration der Lösung nach der Gleichgewichtseinstellung  $C_{Gl}$  kann der Verteilungskoeffizient  $K_D$  berechnet werden<sup>13,14</sup>

$$K_D = \frac{(C_{St} - C_{Gl}) V_c}{C_{Gl} M_p} \quad (1)$$

Darin bedeuten  $V_c$  das Volumen der Lösung und  $M_p$  die Austauschermenge.

**Säulenversuche.** Beim Säulenversuch wurde das Uran mit einer 1 N HCl eluiert. Dazu wurde ein DOWEX 50W-X8, 200~400 mesh-Austauscher in der H-Form mit ca. 1 N Salzsäure behandelt und nach Waschen mit Wasser in die Säule eingefüllt. Die Höhe der Trennsäule betrug bei 0.3 cm Radius 100 cm.

Das Elutionsmittel der Salzsäure wurde solange durchlaufen gelassen, bis Ein- und Auslaufkonzentration identisch waren.

Sodann wurde 0.5 ml 0.1 M  $UO_2(NO_3)_2$  (Uranylнитratlösung) auf die Säule aufgegeben. Das Uran wurde bei Zimmertemperatur und bei einer Elutionsgeschwindigkeit von 3 ml/hr eluiert und fraktionsweise aufgegangen.

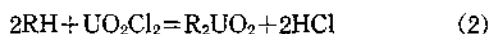
Der Gehalt vom Uran aller Fraktionen wurde mit Verwendung Bohrlochkristall (NaJ (TI)-Kristall der Fa. Harshaw und mit einem 200 Kanal-Analysator der Fa. Wenzel Elektronik, München, gemessen. Die einzelnen Fraktionen wurden mit  $2.2 \times 10^{-4}$  M Arsenazo III und 2 M Essigsäure/Natriumazetat Pufferlösung, die Konzentrationen von Uran photolorimetrisch bestimmt. Ein Teil der uranhaltigen Fraktionen wurde unter Zugabe von rauchender Salpetersäure eingedampft, um Nitratform zu erhalten. Ein kleiner Teil des so erhaltenen  $UO_2(NO_3)_2$  wurde zur alphaspektrometrischen Analyse benutzt.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

**Verteilungskoeffizient.** Der Verteilungs-

koeffizient von Uran in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration im System HCl/DOWEX 50 W-X8, 200~400 mesh, wurde in Abb. 2 wiedergegeben. Mit steigender Salzsäurekonzentration nimmt der  $K_D$ -Wert von Uran stark ab.

Der Anstieg der Kurve ist genau -2. Dies entspricht auch theoretisch dem Austausch des zweiwertigen Uranylions mit den Genenionen des Austauschers:



$$K = \frac{(R_2UO_2)}{(UO_2Cl_2)} \cdot \frac{(HCl)^2}{(RH)^2} = K_D \frac{(HCl)^2}{(RH)^2} \quad (3)$$

$$K_D = k' (HCl)^{-2} + k'' \quad (4)$$

Mit steigender Salzsäurekonzentration nimmt der  $K_D$ -Wert von Uran stark ab. Trägt man  $\log N_{HCl}$  gegen den  $\log K_D$ -Wert auf, so erhält man eine Gerade, wie in Abb. 2 gezeigt wird.

Für den Säulenversuch wurde 1 N HCl für die Elution verwendet.

Die Elutionszeiten sind aufgrund des niederen

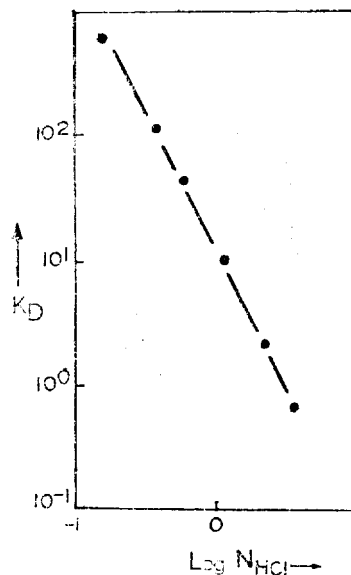


Abb. 2. Abhängigkeit der  $K_D$ -Werte vom Uran von der Salzsäurekonzentration.

$K_D$ -Wertes trotz geringer Strömungsgeschwindigkeit nicht allzu lang. Zudem ist aus der Kurvenform zu entnehmen, daß in diesem System keine Komplexe gebildet werden.

**Lokaler Anreicherungsfaktor von Uranisotopen.** Die Elution der Uranylionen vom Kationenaustauscher mit 1 N HCl ist in Abb. 3 gezeigt.

Nach Glueckauf<sup>15</sup> ist der lokale Anreicherungsfaktor  $R$  gegeben durch das Isotopenverhältnis der entsprechenden Fraktion zum Isotopenverhältnis der Ausgangsprobe. Aufgrund der begrenzten Meßzeit wurde die Summe der Fraktionen 13~18 als Maß für die Ausgangsprobe ( $U_0$ ) genommen, während Fraktion 12 zur Bestimmung des lokalen Anreicherungsfaktors herangezogen wurde.

Wie schon früher erwähnt, mußten zur Verbesserung der Genauigkeit die Werte von U 234 und 235 zusammengezogen werden:

$$R = \frac{^{234}\text{U} + ^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \cdot \left( \frac{^{238}\text{U}}{^{234}\text{U} + ^{235}\text{U}} \right)_0 \quad (5)$$

Nach Tabelle 1 ist daher

$$R = 0.5024 / 0.4560 = 1.1018$$

Durch diese Ergebnisse konnte nachgewiesen werden, daß bei der Uranisotopentrennung im System Kationenaustauscher-Uranylchlorid-Salzsäure das Uran 238 in der Ionenaustauscherphase angereichert wird, da Fraktion 12 in der ansteigenden bzw. vorauseilenden Flanke der Elutionskurve liegt. Dieser Befund steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Kakihana *et al.*<sup>16,17</sup>

Wie in dieser Arbeit fanden jedoch Rutenberg<sup>18</sup>, Drury *et al.*<sup>19</sup> und Aaltonen *et al.*<sup>12</sup> die Anreicherung von U 238 an der Austauschphase. Bei genauem Studium der japanischen Originalliteratur stellte sich jedoch heraus, daß der Autor die falsche Interpretation seiner Versuche durchgeführt hatte und in Wirklichkeit

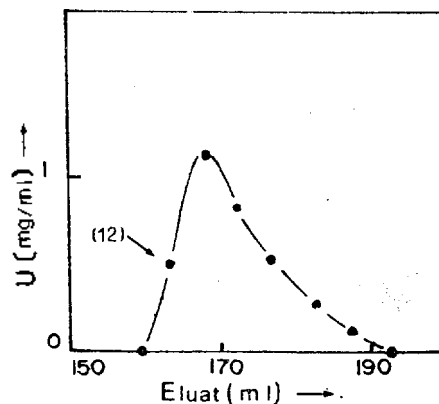


Abb. 3. Elutionskurve des Urans durch Elutionschromatographie. Säule:  $R=0.3 \text{ cm} \times 100 \text{ cm}$ ,  $V_p=28.3 \text{ ml}$ , Austauscher: DOWEX 50W-X8 200~400 mesh, Aufzugung:  $0.5 \text{ ml } 0.1 \text{ M } \text{UO}_2(\text{NO})_2$ , Elutionsmittel: 1 N HCl, Elutionsgeschwindigkeit:  $3 \text{ ml/hr}$ . Elutionstemperatur: Zimmertemperatur.

ebenfalls eine Anreicherung des U 238 an der Austauschphase stattgefunden hatte. Dadurch konnte bewiesen werden, daß alle bisherigen Ergebnisse von Uran-Isotopentrennung dieselben Anreicherungsverhältnisse zeigen. Obwohl der Trennfaktor nicht bestimmt werden konnte, weist der hohe lokale Anreicherungsfaktor auf einen sehr guten Trennerfolg hin.

Es konnte damit gezeigt werden, daß mit einer 1 Meter Kationenaustauschersäule Isotopentrenneffekte im Uranyl-Salzsäuresystem nachgewiesen werden können.

Die Versuche wurde am Institut für Radiochemie und angewandte physikalische Chemie der Universität Innsbruck durchgeführt. Ich danke Herrn Prof. Dr. O. Eobleter für die Förderung der Arbeit. Ich möchte bei dieser Gelegenheit nicht versäumen, der SGAE, Wien, für die Gewährung eines Forschungsstipendiums in Österreich herzlich zu danken.

#### LITERATUR

1. T. I. Taylor and H. C. Urey, *J. Chem. Physics*,

- 6, 429 (1938).
2. R. H. Betts *et al.*, *Canad. J. of Chem.*, **34**, 65 (1956).
3. H. Ohtaki *et al.*, *Zeitschrift f. phys. Chem. N.F.* Bd. 21 224~239 (1959).
4. J. Aaltonen, *Anal. Acad. Sci. Fennicae Series A II Chemica* 137 (1967).
5. J. Aaltonen, *Suomen Kemistilehti*, **Bd. 44**, 1 (1971).
6. J. Aaltonen, *ibid.*, **Bd. 45**, 141 (1972).
7. J. Shimokawa and F. Kobayashi, *Isotopenoraxis*, Heft 5/6 170 (1970).
8. M. Ciric, *Energie Nucleaire*, **10**, 376 (1968).
9. J. Aaltonen, K. G. Heumann and P. Pietila, *Z. Naturforsch.*, **29b**, 190~194 (1974).
10. A. Hölzl und Winkler, Lage Area Gridded Ionization Chamber and Electrostatic Precipitator and their Application to Low Level Alphaspectrometry of Environment Air Samples, GSF-Berichte (1975).
11. A. Calusaru und F. Bunus, *Radiochimica Acta*, **Bd. 18**, Heft 1 (1972).
12. J. Aaltonen *et al.*, *Z. Naturforsch.*, **29b**, 190~194 (1974).
13. J. Kennedy *et al.*, *J. Inorg Nucl. Chem.* **22**, 269 (1961).
14. D. W. Kim, Dissertation, Univ. Innsbruck (1975).
15. E. Glueckauf, "In Separation of Isotopes", Edt. by H. London, George Newnes Ltd. London, Section II, 209, (1961).
16. H. Kakihana *et al.*, *J. de Chemie Phys., et de physicochemie Biol.*, **60**, 6, 81 (1963).
17. H. Kakihana *et al.*, *Nippon Genshyroku Gakkaishi* **4**, **12**, 857~860 (1962).
18. A. C. Retenberg and J. S. Drury, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 2289 (1969).
19. J. S. Drury and A. C. Rutenberg, U.S.A.E.C. Doc. DF-54-11-162, Declassified 1957 (1954).