

PROCEDURY I PROCESY ANALIZY RADIOCHEMICZNEJ

izolowania i oznaczania izotopów polonu, uranu i plutonu

Etapy

- [A] Współstrącanie (dotyczy tylko próbek wodnych)
- [B] Mineralizacja próbki badanego materiału środowiskowego
 - B.1 zawiesiny
 - B.2 osady denne (gleba)
 - piaszczysty
 - mulisty
 - ilasty
 - z dużym udziałem materii organicznej
 - B.3 materiał biologiczny
- [C] Elektroosadzanie (depozycja) polonu
- [D] Wyizolowanie i oczyszczanie frakcji uranu i plutonu za pomocą żywic jonowymiennych (chromatografii jonowymiennych)
- [E] Elektroliza uranu i plutonu
- [F] Przygotowanie i pomiar preparatów zawierających analizowane radionuklidy

Szczegółowy opis procedur i procesów

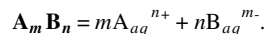
[A] WSPÓLSTRĄCANIE - koprecypitacja

strącanie się wraz z *osadem analitycznym* oznaczanego składnika i innych substancji obecnych w roztworze mimo nieprzekraczania ich *iloczynów rozpuszczalności*; stosowane w analizie śladowej do zagęszczania śladów na nośnikach dodawanych do roztworu analizowanej próbki.

✓ **Osad analityczny** to substancja wydzielona z roztworu przy pomocy różnych reakcji chemicznych, powodujących przekroczenie wartości *iloczynu rozpuszczalności* tej substancji. Rozróżnia się

- osady serowate, np. AgCl
- osady galaretowate, np. Al(OH)_3
- osady krystaliczne, np. BaSO_4
- osady puszyste, np. MnO_2
- osady koloidalny, np. Fe(OH)_3

✓ **Iloczyn rozpuszczalności (L)** - stała równowagi *reakcji rozpuszczania* związku jonowego, wg równania:



Zapis, *aq* oznacza, że jony ulegają *solwatacji* (otaczanie jonu cząsteczkami rozpuszczalnika niewodnego) lub *hydratacji* (otaczanie jonu cząsteczkami wody), *L* równa się iloczynowi stężeń solwatowanych jonów podniesionych do potęgi równej odpowiednim współczynnikiem stechiometrycznym z równania *reakcji rozpuszczania*:

$$L = [\text{A}_{aq}^{n+}]^m \cdot [\text{B}_{aq}^{m-}]^n$$

Przekroczenie iloczynu rozpuszczalności dla jonów A^{n+} i B^{m-} spowoduje wzrost stężenia niezdisocjowanego $\text{A}_m \text{B}_n$ i **wytrącenie się osadu**. Iloczyn rozpuszczalności zależy od temperatury, ciśnienia, od sposobu wytrącania oraz procesów związanych z upływem czasu (starzenie), np.

- siarczan baru (VI) $\text{BaSO}_4 = 1 \cdot \overset{+2}{\text{Ba}} + 1 \cdot \overset{-2}{\text{SO}_4}$, $L = [\text{Ba}]^1 \cdot [\text{SO}_4]^1 = [\text{tab.}] = \mathbf{1,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3}$
- wodorotlenek żelaza (III) $\text{Fe(OH)}_3 = 1 \cdot \overset{+3}{\text{Fe}} + 3 \cdot \overset{-1}{\text{OH}}$, $L = [\text{Fe}]^1 \cdot [\text{OH}]^3 = [\text{tab.}] = \mathbf{3,2 \cdot 10^{-38} \text{ mol/dm}^3}$
- ortofosforan (V) ołowiu (II) $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 = 3 \cdot \overset{+2}{\text{Pb}} + 2 \cdot \overset{-3}{\text{PO}_4}$, $L = [\text{Pb}]^3 \cdot [\text{PO}_4]^2 = [\text{tab.}] = \mathbf{3,9 \cdot 10^{-45} \text{ mol/dm}^3}$

Przyczyną współstrącania może być:

- okluzja i adsorpcja
- powstawanie kryształów mieszanych
- powstawanie nowych wiązań między cząsteczkami osadu a jonami w roztworze

✓ **Okluzja** to zjawisko zamykania obcych jonów pochodzących z roztworu lub cząsteczek rozpuszczalnika przez kryształy szybko rosnące w tym roztworze, (np. okluzja jonów chlorkowych w kryształach siarczanu baru rosnących w stężonym roztworze chlorku baru). Zokludowane jony można usunąć przez przekryształizowanie osadu w podwyższonej temperaturze.

✓ **Adsorpcja** to zjawisko gromadzenia się jakiejś substancji (jonów) na powierzchni ciała stałego (osadu). Natura oddziaływań pomiędzy cząsteczkami *adsorbentu* i *adsorbentu* decyduje o rozróżnieniu adsorpcji fizycznej (właściwej) i chemicznej.

✓ **Desorpcja** to proces odwrotny do adsorpcji; cząsteczki desorbowane i powierzchnia adsorbentu wracają do pierwotnego stanu.

W ANALIZIE RADIOCHEMICZNEJ

Najlepsze efekty ilościowego współstrącania *polonu*, *uranu* i *plutonu* daje zastosowanie, jako adsorbentu (matrycy), dwutlenku manganu (MnO_2).

Tabela 1. Procedura *współstrącania* (koprecypitacja)

KROK	Reagenty użyte do współstrącania	Czynności ...
1.	100-300cm ³ 65% HNO ₃	zakwaszenie próbki wody do pH = 1
2.	5-100mBq	wskaźniki odzysku: ²⁰⁹ Po (≈ 100 mBq), ²³² U (≈ 50 mBq), ²⁴² Pu (≈ 5 mBq)
3. ₁	25cm ³ 0,2 M KMnO ₄	w środowisku amoniakalnym NH ₄ OH, tj. przy pH = 9, dodanie 0,2 M KMnO ₄ (nadmanganian potasu) oraz 0,3 M MnCl ₂ (chlorek manganu) spowoduje wytrącenie MnO ₂ (dwutlenek manganu) w postaci puszystego osadu
3. ₂	100-150 cm ³ NH ₄ OH	
3. ₃	25cm ³ 0,3 M MnCl ₂	
4.	---	powstałą zawiesinę okresowo mieszać przez około 2h i pozostawić do następnego dnia w celu osadzenia (opadnięcia) osadu
5.	---	zdekantować osad (rozdzielić osad od wody) oraz go odwirować
6.	100 cm ³ 1% H ₂ O ₂ w 1,2 M HCl	dodać do odwirowanego osadu (lub osadu z najmniejszą możliwą ilością H ₂ O) mieszać do całkowitego rozpuszczenia się osadu
7.	---	roztwór odparować do sucha
8.	10cm ³ 36% HCl	pozostały osad rozpuścić i odparować do sucha
9.	35cm ³ + 5cm ³ 0,5 M HCl	osad rozpuścić i jeśli to konieczne przesączyć; 5 cm ³ przeznaczamy na płukanie: 1) osadów w czasie sączenia, 2) naczyniek przy przenoszeniu próbki,

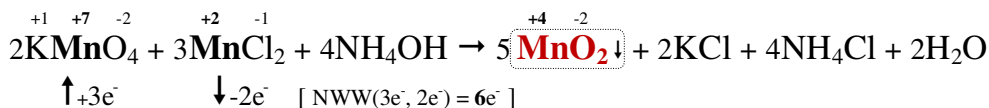
PROCESY

^[1] dodanie do wody 65% HNO₃ i ustalenie pH = 1 wytwarza kwaśne środowisko, w którym materia organiczna ulega wstępnej mineralizacji z uwolnieniem zawartych w niej pierwiastków, w tym radionuklidów oraz następuje desorpcja pierwiastków z kryształków krzemionki SiO₂

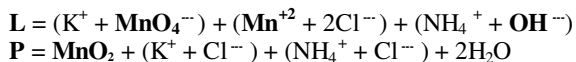
^[2] dodanie wskaźników pozwala na badanie tzw. **odzysku** poddanych analizie pierwiastków, co odbywa się zgodnie z zasadą proporcjonalnego porównywania „ubytków” badanego pierwiastka w stosunku do ubytków wskaźnika

^[3] 0,2M KMnO₄ w środowisku zasadowym pH = 9 (NH₄OH – amoniak) i w obecności 0,3M MnCl₂ wytrąca się **MnO₂** ↓ (dwutlenek manganu)

REAKCJA STRĄCANIA MnO_2



REAKCJA (ZAPIS) JONOWA (w H_2O)



UWAGA!

Proces elektroosadzania plutonu uzależniony jest między innymi od siły jonowej roztworu (suma kationów i anionów), a w tym przypadku od stężenia Mn^{+2} w badanej próbce. Zbyt duża ilość tego pierwiastka (w badanym materiale) na etapie przygotowania próbki do analizy może powodować:

- 1) konieczność większego zużycia 0,5 M HCl potrzebnego do rozpuszczenia osadu w końcowym etapie analizy,
- 2) wzięcia ściśle określonej części roztworu do depozycji polonu
- 3) osadzeniu się na płytce srebrnej kationów Mn^{+2} , jako ciemny osad co wpływa niekorzystnie na pomiar aktywności Po

Wagowe ilości wprowadzonego Mn do analizy można obliczyć na podstawie C_m (stężenia molowego) wg wzoru:

$$C_m = \frac{m_s}{M \cdot V_r}$$

gdzie:

C_m - stężenie molowe [mol/dm^3], m_s - masa pierwiastka [g], V_r - objętość roztworu [dm^3], M - masa molowa soli [g/mol]

Obliczenie masy Mn^{+2} na podstawie reakcji z punktu [3] reakcja strącania $MnO_2 \downarrow$

$$m_{KMnO_4} = C_m \cdot M \cdot V_r = 0,2 \cdot 158 \cdot 0,025 = 0,79g, \quad \text{a stąd:} \quad m_{Mn(KMnO_4)} = 0,79g \cdot \frac{55}{158} \approx 0,275g$$

$$m_{MnCl_2} = C_m \cdot M \cdot V_r = 0,3 \cdot 126 \cdot 0,025 = 0,945g, \quad \text{a stąd:} \quad m_{Mn(MnCl_2)} = 0,945g \cdot \frac{55}{126} \approx 0,413g$$

Całkowita masa manganu Mn^{+2} [g], to suma mas tego pierwiastka pochodzących z poszczególnych związków, tj. $KMnO_4$ oraz $MnCl_2$, a zatem $0,275g + 0,413g \approx 0,688g$ Mn w roztworze.

Rozpuszczając teraz $\approx 0,7g$ Mn w 40ml 0,5 M HCl otrzymujemy jego stężenie molowe w wysokości 0,3 M w roztworze, w którym dokonujemy elektroosadzania polonu, tj.

$$C_m = \frac{0,7}{55 \cdot 0,04} \approx 0,3M$$

gdzie M (mol) = liczba Avogadro, tj. $6,023 \cdot 10^{23}$ atomów, jonów, molekuł,...

Należy przy tym pamiętać, że **im mniejsze stężenie jonów w roztworze, w tym Mn^{+2} , tym jakość preparatu z polonem jest lepsza.** :))

Biorąc zatem pod uwagę fakt, że atomów polonu w analizowanej próbce jest bardzo małe, tj. ok. $10^{-17}g$, to stężenie Mn^{+2} jest tu bardzo duże, co może niekorzystnie wpływać na depozycję polonu oraz w konsekwencji pomiar jego aktywności.

- [4] na powierzchni adsorbentu MnO_2 adsorbują kationy metali o wartościowości od $+1$ do max^{+4} , a zatem min. polon, uran i pluton oraz ich izotopy w tym dodane wskaźniki odzysku

kilkakrotne mieszanie powoduje „wychwycenie” z roztworu jak największej ilości kationów, które powinny zaadsorbować (przyłączyć się) na powierzchni osadu $MnO_2 \downarrow$

UWAGA!

W roztworze wodnym występują niewielkie ilości słabego kwasu krzemowego H_2SiO_3 , który w środowisku alkalicznym, np. w kontakcie z zasadą amoniakalną NH_4OH , przechodzi w koloidalne formy krzemionki SiO_2 , które odkładają się w postaci kryształków na ściankach naczyń. W wodach morskich (oceanicznych) zawartość rozpuszczalnych form krzemu, np. SiO_3^{2-} , SiO_4^{2-} jest większa do zawartości tych form w wodach słodkich, w tym w wodzie destylowanej.

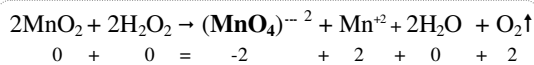
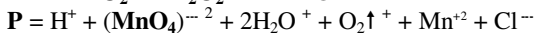
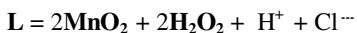
następnego dnia po opadnięciu osadu dekantujemy roztwór oddzielając osad od wody; jeśli to możliwe osad należy odwirować

- [5] dodanie do odwirowanego osadu 100 cm^3 1% nadtlenek wodoru H_2O_2 , który przygotowujemy w $1,2\text{ M HCl}$ [1% -owy $H_2O_2 \rightarrow 97\text{ cm}^3$ $1,2\text{ M HCl} + 3\text{ cm}^3$ H_2O_2] powoduje rozpuszczenie osadu MnO_2 oraz jego dominerlizowanie

REAKCJA ROZPUSZCZENIA OSADU MnO_2



REAKCJA (ZAPIS) JONOWA (w H_2O)

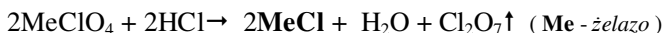


UWAGA!

Otrzymany roztwór nie jest klarowny ponieważ na powierzchni MnO_2 adsorbowały różne połączenia pierwiastków, które współtrafiły się, a obecnie pozostają w roztworze.

^{7]} odparowanie do sucha powoduje pozostanie na dnie zlewki chlorków manganu MnCl_2 oraz zaadsorbowanych, w wyniku współstrącania, metali

^{8]} do suchego osadu nadchloranów dodajemy niewielką ilość stężonego 36% HCl , co powoduje zamianę nadchloranów w chlorki, tj.



^{9]} po odparowaniu powstały osad rozpuszczamy w 40ml 0,5 M HCl , uwzględniając przy tym niewielką ilość kwasu na płukanie naczynka; jeśli to konieczne przed deponacją osad przesączyć.

^{B]} MINERALIZACJA - roztwarzanie

to proces, w którym następuje całkowity rozkład substancji do prostych stałych **związków nieorganicznych**, zazwyczaj poprzez ostrożne utlenianie z jednoczesnym odparowywaniem. Na skutek tych procesów, z próbki jest całkowicie usuwany H, C, S, P i N, które sublimują w postaci pary wodnej i odpowiednich gazowych tlenków, zaś pozostałość to tlenki i sole innych pierwiastków obecnych w analizowanej substancji. Mineralizację prowadzi się zazwyczaj w celu stwierdzenia obecności i ustalenia stężenia pierwiastków śladowych w badanej substancji.

- *mineralizacja na mokro* – polega na ogrzewaniu próbki z dodatkiem silnych kwasów nieorganicznych, w tym utleniających takich, jak: HNO_3 , H_2SO_4 oraz beztlenowych, np. HCl , HF
- *mineralizacja na sucho* - polega na ogrzewaniu próbek w dobrze wentylowanych piecach mikrofalowych o dużej mocy

W ANALIZIE RADIOCHEMICZNEJ

Sposób mineralizacji (roztwarzania) próbki zależy nie tylko od jej rodzaju, ale też od jej składu chemicznego. W próbkach mineralnych, tj. z przewagą krzemionki SiO_2 (osady, gleby, skały) roztwarzanie skupia się na usunięciu krzemu w postaci lotnego SiF_4 , po dodaniu do próbki stężonego 40% HF , przy czym aby usunąć z próbki niewielkie ilości materii organicznej dodajemy do niej perhydrol 30% H_2O_2 ($\approx 5\text{cm}^3/1\text{g s. m.}$). W próbkach biologicznych, zarówno pochodzenia roślinnego jak i zwierzęcego, główną uwagę skupiamy na rozkładzie materii organicznej stosując stężone kwasy utleniające, np. azotowy 65% HNO_3 ($\approx 10\text{cm}^3/1\text{g s. m.}$) lub nadchlorowy 70% HClO_4 ($\approx 1\text{cm}^3/1\text{g s. m.}$). Ponadto w próbkach biologicznych (roślinnych), w których występuje SiO_2 należy przed ich utlenieniem rozłożyć krzemionkę dodając do próbki niewielką ilość 40% HF .

W przypadku mineralizacji zawiesin postępujemy podobnie jak przy roztwarzaniu próbek terygenicznych (zawiesina mineralna) lub próbek biologicznych (zawiesina organiczna), przy czym dla zawiesin mineralno-organicznych stosuje się procedury łączące oba rodzaje mineralizacji.

Szczegółowy opis procedur mineralizacji próbek pochodzenia zarówno terygenicznego, jak i biologicznego, zestawiono w tabelach 2a-d. Ilości odczynników podano dla próbek o masie 1-100 mg dla zawiesin oraz 1g s. m. dla pozostałych próbek. Przeprowadzona mineralizacja przygotowuje próbkę do elektroosadzania (depozycji) polonu.

Tabela 2a. Procedura mineralizacji *zawiesin*

KROK	Reagenty użyte do mineralizacji	Czynności ...
1.	10cm ³ 6 M HCl + 2cm ³ 40% HF	grzać w 120 °C /2h w autoklawie teflonowym; ostudzić i odparowano kwasy
2.	2cm ³ 65% HClO ₄	grzać w 180-190 °C /2h, jw. do zaniku „białych dymów”
3.	2cm ³ 36% HCl	osad rozpuścić i odparować do sucha
4.	40cm ³ 0,5 M HC l	rozpuścić osad i jeśli to konieczne przesączyć

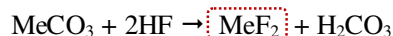
PROCESY

[1] dodanie do próbki 6 M HCl powoduje rozpuszczenie soli mineralnych, np. węglany, azotany, siarczany, fosforany wg poniższych reakcji: (Me - żelazo)



ponadto w wysokich temperaturach (tu 120 °C) powstające kwasy: HNO₃, H₂CO₃, H₃PO₄ rozkładają się do gazowych bezwodników kwasowych (tlenków), tj. odpowiednio: N₂O₅↑, CO₂↑, P₂O₅↑, a następnie odparowują z analizowanej próbki;

ponadto kwas HCl zapobiega tworzeniu się trudno rozpuszczalnych soli fluorkowych, np. **Me⁺ⁿF_n**, jakie mogłyby powstać po dodaniu do próbki 40% HF dla roztworzenia krzemionki w porównaniu z chlorkami (solami chlorkowymi), np.

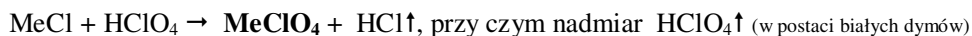


ogrzewanie próbki przyspiesza rozkład SiO₂, a przeprowadzanie procesu w systemie zamkniętym (autoklaw teflonowy) znacznie ogranicza objętość użytego HF w procesie mineralizacji, który zanieczyszcza próbkę

reakcja rozkładu SiO₂ :



[2] do pozostałego po odparowaniu osadu można dodać niewielką ilość HClO₄, co powoduje utlenienie resztek substancji organicznych oraz zamianę chlorków w **nadchlorany**, np. **MeClO₄**, np.



[3] do suchego osadu nadchloranów dodajemy niewielką ilość stężonego 36% HCl, co powoduje zamianę nadchloranów w chlorki, tj.



[4] po odparowaniu powstały osad rozpuszczamy w 40ml 0,5 M HC l, uwzględniając przy tym niewielką ilość kwasu na płukanie naczynka.

UWAGA!

Należy przy tym pamiętać, że największa wydajność osadzania polonu zachodzi w roztworze kwasu solnego HC l o stężeniu 0,5 ± 0,1 M. Jeśli zatem do rozpuszczenia osadu użyjemy nieco większą ilość kwasu, np. do 45ml, to można odparować nie więcej niż 10-15% roztworu, co nie spowoduje zatężenia roztworu do krytycznych wielkości; dla stężeń > 0,6 M można podzielić próbkę na połowy i jednej z części dolać wody destylowanej w ilości do 40ml roztworu;

Tabela 2b. Procedura mineralizacji *materiał współstrącenia*

KROK	Reagenty użyte do mineralizacji	Czynności ...
1.	10-30 cm ³ 65% HNO ₃	osad rozpuścić i odparować
2.	5-10cm ³ 36% M HC l	osad rozpuścić i odparować do sucha
3.	40cm ³ 0,5 M HC l	rozpuścić osad i jeśli to konieczne przesączyć

PROCESY

^[1] dodanie stężonego kwasu azotowego 65% HNO₃ powoduje domineralizowanie próbki na obecność materii organicznej; w procesie tym możemy obserwować „brunatne dymy”, które są tlenkami azotu w postaci, np. NO₂↑, N₂O₅↑, co świadczy o obecności materii organicznej, przy czym im intensywniejsze dymienie tym więcej materii organicznej jest w próbce; zanik „brunatnych dymów” świadczy o całkowitym zmineralizowaniu (utlenieniu) materii organicznej, a z roztworu będzie odparowywał czysty kwas azotowy

UWAGA!

Podczas ogrzewania próbki z kwasem proces mineralizacji przebiega szybciej, ale wymaga to (w systemach otwartych) stałego dolewania kwasu, gdyż jego stężenie maleje w wyniku odparowywania w postaci różnych tlenków (nie jest to korzystne z uwagi na: 1) duży udział drogich odczynników, 2) wprowadzania do próbki większej ilości zanieczyszczeń zawartych w odczynnikach; wskazane jest zatem by mineralizacja przebiegała nieco wolniej bez podgrzewania próbki.

^[2] j/w, pkt. ^[3] procedur i procesów mineralizacji zawiesin

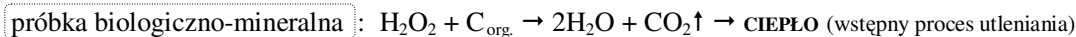
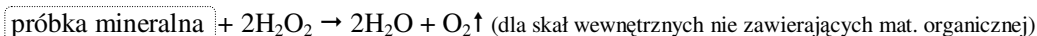
^[3] j/w, pkt. ^[4] procedur i procesów mineralizacji zawiesin + uwaga

Tabela 2c. Procedura mineralizacji *osadu*

KROK	Reagenty użyte do mineralizacji	Czynności ...
1.	5cm ³ 30% H ₂ O ₂	powoli ogrzewać w parownicze teflonowej do całkowitego rozkładu perhydrolu
2.	5cm ³ 65% HNO ₃	do pozostałości dodano kwas i odparowano do sucha
3.	5cm ³ 30% HCl + 5cm ³ 40% HF	osad (w teflonie) rozpuścić i grzać kilka godzin do całkowitego odparowania
4.	5cm ³ 70% HClO ₄	osad rozpuścić i grzać pod przykryciem do białej (jasnopomarańczowej) barwy, a kwas nadchlorowy odparowywać do zaniku „białych dymów”
5.	5-10cm ³ 36% HCl	osad rozpuścić i odparować do sucha
6.	40cm ³ 0,5 M HCl	rozpuścić osad i jeśli to konieczne przesączyć

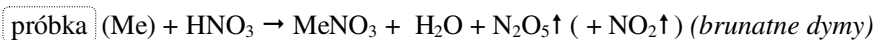
PROCESY:

^[1] wprowadzenie do próbki 30% H₂O₂ (perhydrolu) powoduje wstępny proces jej utleniania

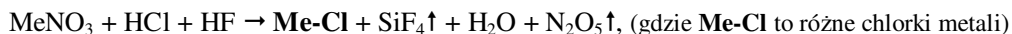


nadmiar perhydrolu należy odparować na ciepło (nie gotować)

^[2] dodanie do próbki niewielkiej ilości stężonego kwasu azotowego 65% HNO₃ powoduje domineralizowanie zawartej w niej *substancji organicznej*, o zawartości której świadczą wydobywające się z podgrzewanej próbki „brunatne dymy” będące tlenkami azotu w postaci, np. NO₂, N₂O₅, i inne



^[3] j/w, pkt. ^[1] procesy dla zawiesin (dotyczy soli azotanowych)



^[4] j/w, pkt. ^[2] procedury dla zawiesin

^[5] j/w, pkt. ^[3] procedury dla zawiesin

^[6] j/w, pkt. ^[4] procedury dla zawiesin + uwaga

Tabela 2d. Procedura mineralizacji *materiału biologicznego*

KROK	Reagenty użyte do mineralizacji	Czynności ...
1.	10cm ³ 65% HNO ₃	próbkę zalać kwasem i pozostawić na około 3 dni, odparować do sucha; czynność powtarzamy dwa-trzy razy, aż do uzyskania jasnej barwy pozostałości
2.	5cm ³ 70% HClO ₄	tylko dla próbek pochodzenia roślinnego, nadmiar kw. nadchlorowego odparować do zaniku „białych dymów”
3.	10cm ³ 36% HCl + 2cm ³ 40% HF	tylko dla próbek pochodzenia roślinnego, osad (w teflonie) rozpuścić i grzać kilka godzin do całkowitego odparowania

4.	5-10cm ³ 36% HCl	osad rozpuścić i odparować do sucha
5.	40cm ³ 0,5 M HCl	rozpuścić osad i jeśli to konieczne przesączyć

PROCESY

^[1] j/w, pkt. ^[1] procesy dla zawiesin oraz pkt. ^[2] procesy dla osadów

^[2] j/w, pkt. ^[2] procesy dla zawiesin

UWAGA!

Próbki biologiczne **pochodzenia zwierzęcego** nie mogą być roztwarzane w stężonym kwasie nadchlorowym 70% HClO₄ ponieważ mogłoby to spowodować tworzenie się w reakcji wybuchowych podchlorynów; jeśli zatem w mineralizowanym materiale zwierzęcym jest bardzo dużo lipidów, to możemy je odrzucić mechanicznie (zebrać z powierzchni roztworu), po uprzednim rozpuszczeniu ich w HNO₃.

^[3] dla próbek biologicznych pochodzenia **roślinnego** j/w, pkt. ^[1] procesy dla zawiesin oraz pkt. ^[3] procesy dla osadów

^[4] j/w, pkt. ^[3] procedury dla zawiesin

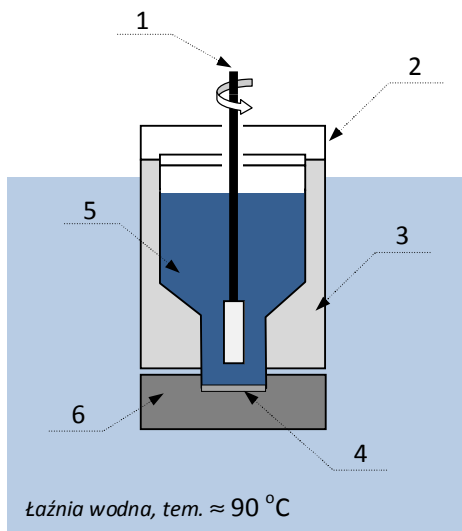
^[5] j/w, pkt. ^[4] procedury dla zawiesin + uwaga

I co dalej?

Roztwór po elektroosadzaniu (depozycji) polonu odparować do sucha, dodać niewielką ilość stężonego HNO₃, następnie odparować próbkę do sucha i rozpuścić osad w objętości nie większej niż 50 cm³ 8 M HNO₃ (kwas azotowy).

^[C] DEPOZYCJA POLONU - elektroosadzanie

to proces polegający na oznaczaniu polonu z wykorzystaniem jego zdolności do **samorzutnego, bezprądowego, elektrolitycznego** osadzania na metalach bardziej od niego szlachetnych, np. srebro, miedź, złoto czy nikiel i inne. Najlepszą wydajność termicznej ($\approx 90^{\circ}\text{C}$) depozycji polonu stwierdzono na folii srebrnej, w kwaśnym środowisku 0,5 M HCl.

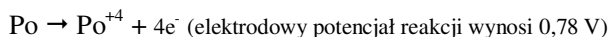


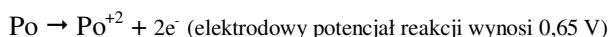
OPIS NACZYNIA TEFLONOWEGO

1. Mieszadło
2. Przykrywka górna
3. Naczynie teflonowe
4. Srebrna płytka (folia srebrna)
5. Roztwór $\approx 0,5 \text{ M HCl}$
6. Przykręcana metalowa stopa

PROCESY

^[1] W kwaśnym ($\approx 0,5 \text{ M HCl}$) roztworze wodnym, w którym występują jony Cl⁻; dzięki tworzeniu kompleksowego AgCl₂⁻, potencjał srebra obniża się do 0,22 V i na metalicznym srebrze wydziela się polon według reakcji:





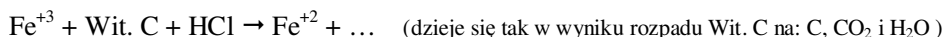
UWAGA!

AgCl_2^- to stan elektrochemiczny, a nie obojętna sól trudno rozpuszczalna AgCl , która mogłaby odkładać się na płytce w postaci białego osadu

UWAGA!

W próbce zakwaszonej 0,5 M HCl zmienia się równowaga elektrochemiczna. Układ, w skład którego wchodzi Ag i Ag^+ staje się odwracalny względem anionu Cl^- , dzięki czemu tworzy się elektroda chlorosrebrowa $\text{AgCl}_{(s)} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$. Potencjał standardowy tej elektrody wynosi tylko 0,22V i jest znacznie niższy niż elektrody Ag/Ag^+ (0,8 V) i elektrod polonowych: Po/Po^{+2} (0,65 V) i Po/Po^{+4} (0,78 V). Różnica potencjałów między potencjałem elektrody chlorosrebrowej i elektrody polonowej jest dostatecznie duża i w tych warunkach na metalicznym srebrze wydziela się zredukowany polon, tj. polon w postaci atomowej Po^0 .

2] Przed elektroosadzaniem polonu do roztworu próbki w 0,5 M HCl należy dodać „szczyptę” kwasu askorbinowego $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (Wit. C) w celu zredukowania Fe^{+3} do Fe^{+2} , tj.



► Jeśli Fe^{+3} przyjmuje jeden elektron, to Wit. C musi jeden elektron oddać np. z węgla.

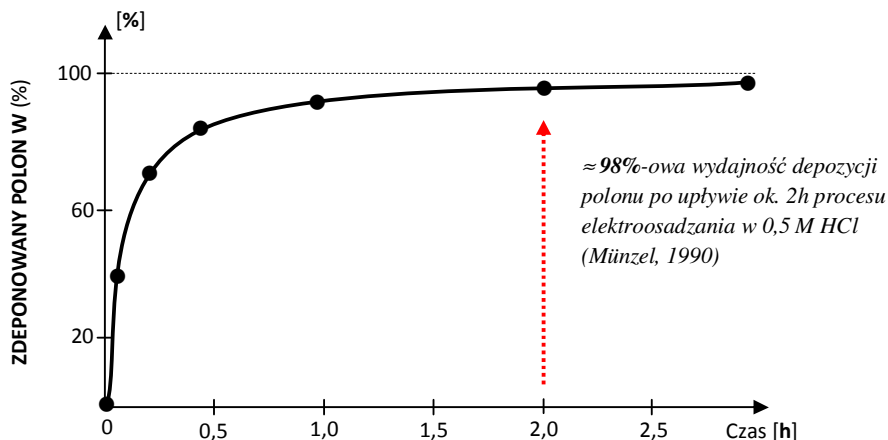
UWAGA!

Fe^{+2} w środowisku 0,5 M HCl nie osadza się na srebrze w przeciwieństwie do Fe^{+3} , które w tych warunkach tworzy grubą matową warstwę na płytce srebrnej (żelazo Fe^{+3} osadza się podobnie jak Po^0 w postaci atomowej), czyniąc w ten sposób preparat niemożliwym do zmierzenia energii cząstek α emitowanych przez atomy ^{210}Po

UWAGA!

Metaliczny połysk świadczy o tym, że na powierzchni preparatu nie ma żelaza ani ewentualnie innych metali (np. manganu Mn^{+2})

3] **Wydajność depozycji polonu** na srebrze w zależności od **czasu** (h) w rozcieńczonym roztworze kwasu solnego, tj. 0,5 M HCl (P. Stepnowski, Nagromadzenie polonu..., Praca doktorska, Wydział Chemii UG, 1999, p.58)



UWAGA!

Wydajność depozycji polonu jest uzależniona od rodzaju próbki, stężenia różnych jonów (siły jonowej roztworu, tj. suma ładunków kationów i anionów), odpowiedniej kwasowości roztworu, tj. 0,5 M HCl i obecności reduktorów lub utleniaczy w roztworze, np. obecności Wit. C (kwas askorbinowy $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), jako reduktora Fe^{+3} do Fe^{+2} oraz stałości temperatury w zakresie $90^\circ\text{C} - 98^\circ\text{C}$.

UWAGA!

Jeśli w próbce nie oznaczamy obecności radioaktywnego ^{210}Pb (za pomocą ^{210}Po), wówczas czas elektroosadzania polonu możemy skrócić z 4h do 2,5h. W przypadku oznaczania ^{210}Pb musimy wszystkie atomy polonu zdeponować na srebrze (wykres), ponieważ z ^{210}Pb pozostałego w roztworze po pewnym czasie (ok. 1-2 lat) powstaną nowe atomy ^{210}Po , których aktywność jest proporcjonalna do aktywności ^{210}Pb i na tej podstawie można oszacować aktywność ^{210}Pb .

UWAGA!

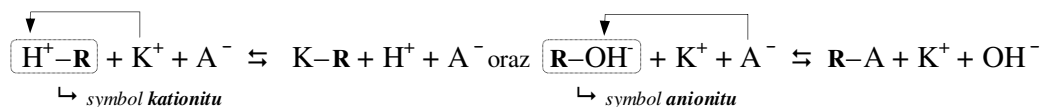
Na ściankach naczynka po depozycji polonu można czasami obserwować czarny nalot pochodzący z rozkładu Wit. C pod wpływem wysokiej temperatury w 0,5 M HCl . Nalot ten należy wytrawić (w celu utlenienia węgla) umieszczając naczynko po depozycji polonu w 65% HNO_3 .

^{4]} Preparat z polonem przemyto wodą destylowaną i acetonem, a następnie oznaczono aktywność ²¹⁰Po i ²⁰⁹Po za pomocą spektrometru α .

[D] WYMIANA JONOWA

To proces wymiany ruchliwych *jonów* na inne jony tego *samego znaku* zachodzący na *jonicie*. Jeżeli proces wymiany jonowej towarzyszy innym procesom, np. procesowi *adsorpcji*, wówczas mówi się często o *sorpcji* lub *adsorpcji jonowymiennej*.

Proces *wymiany jonowej* polega na wymianie jonów związanych z żywica jonowymienną na jony znajdujące się w otaczającym go roztworze:



gdzie:

R - wielkocząsteczkowy szkielet jonitu, **K⁺** - *kation*, **A⁻** - *anion*, a ponadto:

JONITY

- To substancja służąca do przeprowadzania selektywnego procesu wymiany jonowej, stosowana w kolumnach jonitowych i filtrach jonitowych. Przepuszczenie przez warstwę jonitu ciekłej lub gazowej mieszaniny lub roztworu powoduje albo wzbogacenie jej o określony jon albo przeciwnie pozbycie się z niej określonego jonu.
- Jonity to zwykle *żele* (powstające w procesie *koagulacji*) lub substancje porowate, które posiadają zdolność selektywnego uwalniania jednych jonów i pochłaniania innych. Ich działanie opiera się na fakcie występowania na ich powierzchni określonych chemicznych *grup funkcyjnych*, które wiążą jony, np. krzemionka SiO₂.
- Każdy jonit posiada określoną *pojemność jonową*, tj. liczbę *moli jonów*, które może zaadsorbować w jednostce swojej masy lub jednostkowej powierzchni czynnej. Po pełnym wykorzystaniu swojej pojemności jonity wymagają *regeneracji*, która polega na płukaniu złoża roztworem zawierającym jony, które pierwotnie uległy usunięciu z jonitu np. **HCl**, **NaCl**, **NaOH**.

RODZAJE JONITÓW

► Ze względu na **pochodzenie** jonity dzieli się na:

- nieorganiczne i organiczne
- syntetyczne, np. żywice syntetyczne, ...
- na bazie materiałów naturalnych, np. zeolity, celulozy, węgla aktywnego, ...

► Ze względu na **rodzaj pochłanianych jonów** jonity dzieli się na:

KATIONITY

posiadają na powierzchni *grupy o własnościach kwasowych*, np. **-SO₃H**, **-PO₃H**, **-COOH**, **-SH**, które po aktywowaniu przyjmują ładunek dodatni (+) i w związku z tym są zdolne do pochłaniania (adsorbowania) *kationów*

ANIONITY

posiadają na powierzchni *grupy o własnościach zasadowych*, np. **-NH₃**, **=NH₂**, **≡NH**, które po aktywowaniu przyjmują ładunek ujemny (-) i w związku z tym są zdolne do pochłaniania (adsorbowania) *anionów*

► Ze względu na **agregację** (sposób łączenia) jonity dzielimy na:

- *objętościowe*, gdzie porowaty lub granulowany jonit jest dodawany bezpośrednio do mieszaniny reakcyjnej lub wypełnia przestrzeń, najczęściej kolumnową
- *membranowe*, gdzie jonit tworzy półprzepuszczalną błonę
- *ciekłe*, gdzie jonit jest niesolwatacyjną cieczą (nie otaczających się cząsteczkami rozpuszczalnika niewodnego), a jego dyspersja (rozproszenie, rozprzestrzenianie się powierzchniowe) zapewnia dużą powierzchnię aktywnego kontaktu.

GRUPA FUNKCYJNA – podstawnik

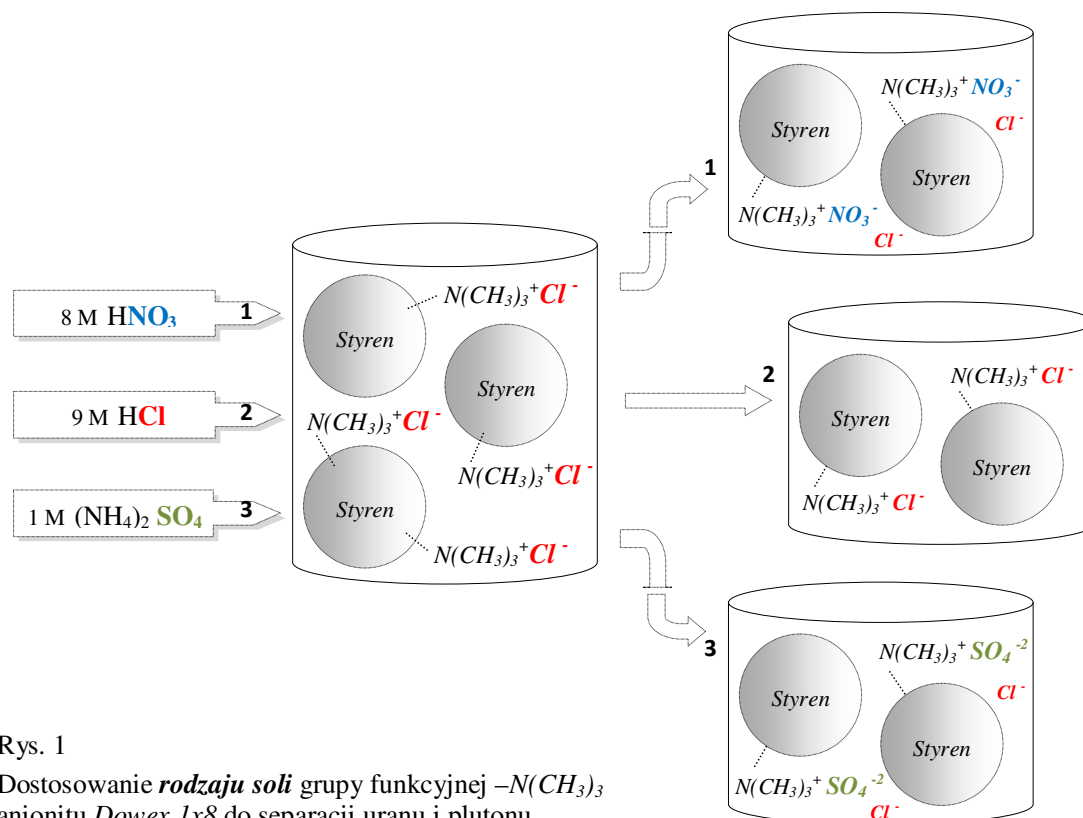
Są to zwykle grupy posiadają silne **własności kwasowe** ($H^+ - R$) lub **zasadowe** ($R - OH^-$), które w kontakcie z rozpuszczalnikiem lub roztworem aktywującym (zwykle silnym kwasem lub zasadą) ulegają **dysocjacji elektrolitycznej** powodującej naładowanie ich powierzchni. To szczególnie aktywna część cząsteczki, która jest odpowiedzialna za jej sposób reagowania w danej reakcji.

W ANALIZIE RADIOCHEMICZNEJ

Podstawą separacji frakcji uranowych i plutonowych na **kolumnach jonowymiennych** jest dobór odpowiedniego **jonitu**. Obecnie dobre rezultaty separacji tych pierwiastków daje zastosowanie jonitu o nazwie handlowej *Dowex 1x8* (**anionit**) będącego **kopolimerem styrenu** z **grupą funkcyjną czwartorzędową amoniową (trójmetylo amoniową)** $-N(CH_3)_3^+ Cl^-$. Jest to tak zwana **żywica jonowymienna** występująca w postaci soli chlorkowej.

UWAGA!

Anionit ten produkowany jest w postaci **kulistych ziarenek** o różnej średnicy, gdzie ich wielkość wyrażana jest w jednostkach **mesh**. Najczęściej stosujemy ziarna wielkość 50-100 *mesh* lub 100-200 *mesh*. Im większa wartość jednostek *mesh* tym średnica uziarnienia jest mniejsza, a co za tym idzie objętość czynna powierzchni jonitu, w przeliczeniu na jednostkę jej objętości, zwiększ się.



Rys. 1

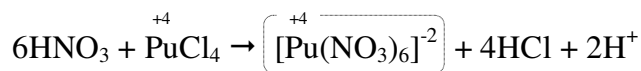
Dostosowanie **rodzaju soli** grupy funkcyjnej $-N(CH_3)_3$ anionitu *Dowex 1x8* do separacji uranu i plutonu.

UWAGA!

Przygotowanie żywicy jonowymiennej do separacji (rozdzielenia) uranu i plutonu polega na jej umieszczeniu w kwasach, tj. 9 M HCl lub 8 M HNO_3 oraz $1\text{ M } (NH_4)_2 SO_4$ (siarczan amonu). W wyniku tego słabe wiązanie jonowe między grupą funkcyjną $-N(CH_3)_3$ a jony Cl^- pęka i w miejsce jonu Cl^- przyłącza się odpowiednio anion NO_3^- lub SO_4^{2-} (Rys. 1).

Roztwór po elektroosadzaniu (depozycji) polonu odparować do sucha, dodać niewielką ilość stężonego 65% HNO₃ w celu domineralizowania ewentualnych pozostałości materii organicznej i próbkę ponownie odparować do sucha. Następnie pozostały po odparowaniu osad rozpuścić w objętości nie większej niż 10-50 cm³ 8 M HNO₃.

REAKCJA TWORZENIA KOMPLEKSOWEGO ANIONU [Pu(NO₃)₆]⁻²



kompleks anionowy sorbujący się na anionicie
Dowex 1x8 (żywica jonowymienna)

UWAGA!

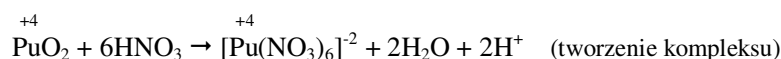
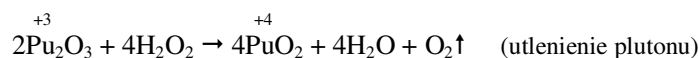
W roztworze 8 M HNO₃ pluton (IV) tworzy kompleksowe aniony [Pu(NO₃)₆]⁻², które sorbują się na anionitach. W środowisku tym aniony kompleksowe tworzą też tor i neptun, [Th(NO₃)₆]⁻², [Np(NO₃)₆]⁻², które również sorbujące się na anionicie. Natomiast pierwiastki alkaliczne, uran w postaci jonu uranylowego [UO₂]⁺², pluton (Pu⁺³) i żelazo (Fe⁺³) nie ulegają sorpcji na anionitach i przechodzą przez kolumnę.

Tabela 3a. KOLUMNA I_{U/Pu} - procedura separacji *uranu* i *plutonu*

KROK	Reagenty	Czynności ...
1.	0,5cm ³ 30% H ₂ O ₂	dodać do roztworu próbki w 8 M HNO ₃ i ogrzewać do całkowitego rozkładu nadtlenku wodoru
2.	szczypta NaNO ₂	dodać do schłodzonej próbki, całość przenieść na KOLUMNA I _{U/Pu}
KOLUMNA I _{U/Pu} - anionit typu Dowex 1x8 w 8 M HNO ₃ , pow. czynna 50-100 mesh, wys. żywicy 7cm		
3 ₁ .	---	wyciek główny (zbieramy)
3 ₂ .	90 cm ³ 8 M HNO ₃	przepłukać kolumnę, popłuczyny połączyć z <u>wyciekem głównym</u> , całość <u>odparować</u> i zachować do dalszej separacji uranu – KOLUMNA II _U
3 ₃ .	100 cm ³ 10 M HCl	przepłukać kolumnę na obecność Th, Ar oraz Np, i jeśli nie oznaczamy tych pierwiastków to eluent odrzucić
3 ₄ .	70 cm ³ 10 M HCl + 2 cm ³ NH ₄ J	przepłukać kolumnę, a popłuczyny zebrać, <u>całość odparować</u> i zachować do dalszej separacji plutonu – KOLUMNA II _{Pu}

PROCESY

^[1] Niewielka ilość 30% H₂O₂ (perhydrol) dodana do próbki powoduje utlenienie Pu(III) do Pu(IV) wg dwustopniowej reakcji:



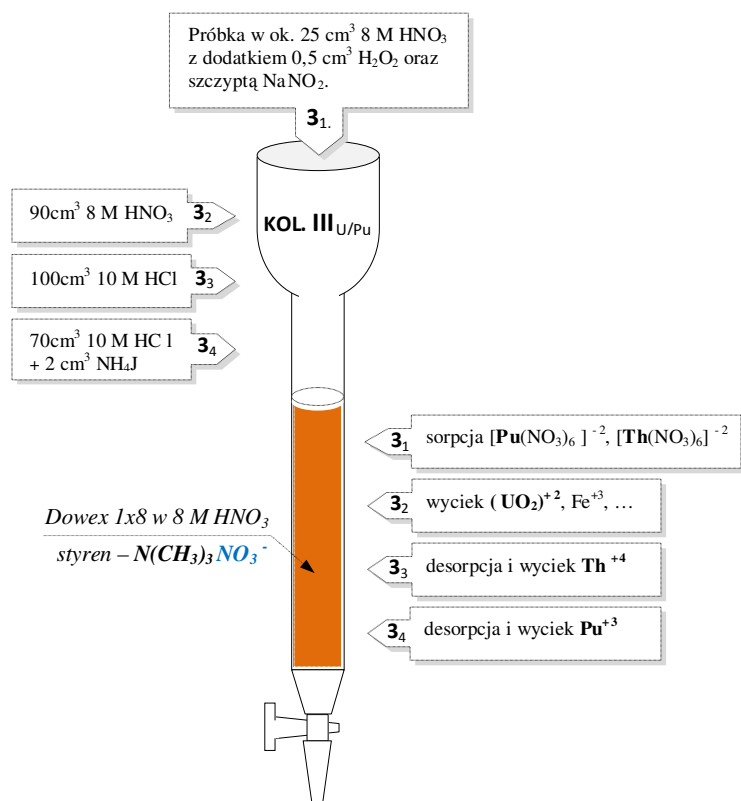
UWAGA!

Perhydrol jest silnym utleniaczem i utlenia jony Pu⁺³, które w niewielkiej ilości (1-5%) w środowisku 8 M HNO₃ mogą być obecne w roztworze, a tym samym nie utworzył kompleksów anionowych [Pu(NO₃)₆]⁻².

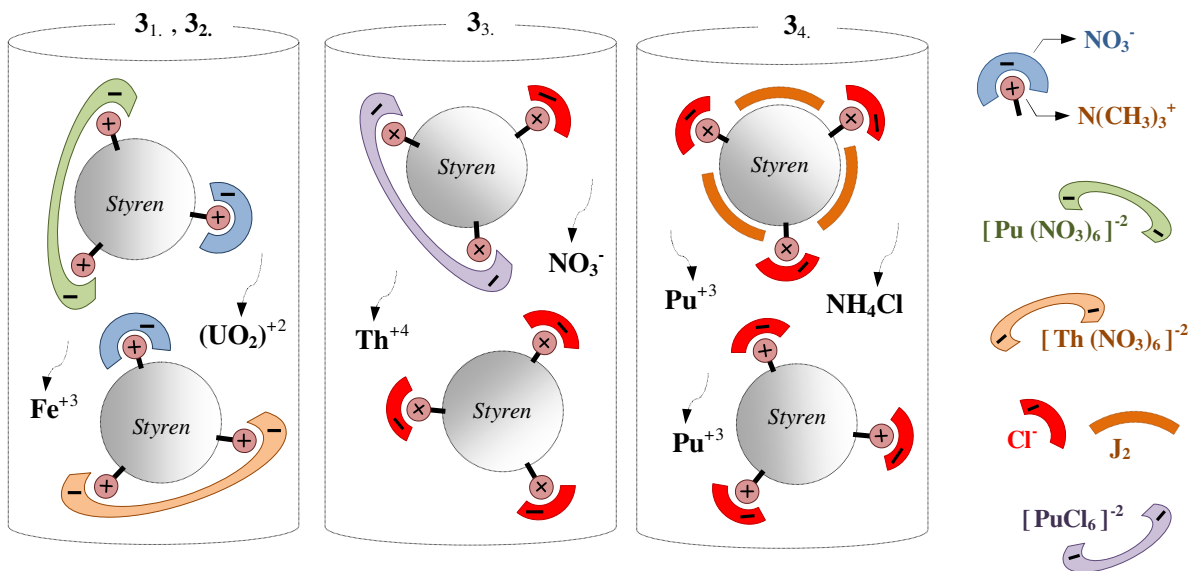
^[2] Dodanie „szczypty” azotynu sodu NaNO₂ stabilizuje pluton (IV) utrzymując go w postaci kompleksu anionowego [Pu(NO₃)₆]⁻².

KOLUMNA I U/Pu

- Separacja (rozdziół) uranu w postaci jonu uranylowego $[\text{UO}_2]^{+2}$ i plutonu w postaci kompleksu anionowego $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{-2}$



3 Procesy sorpcji i desorpcji na anionicie Dowex 1x8, 50-100 mesh



UWAGA!

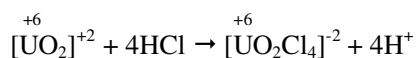
W kol. **3₁** i **3₂**, w 8 M HNO_3 Pu i Th tworzą anionowe kompleksy $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{-2}$ oraz $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{-2}$, które sorbują się na Dowex 1x8, natomiast uran jako $(\text{UO}_2)^{+2}$ i Fe^{+3} oraz kationy pierwiastków jedno i dwuwartościowych przechodzą przez kolumnę. W kol. **3₃**, w 10 M HCl kompleks torowy rozpada się i tor wypływa z kolumny w postaci Th^{+4} , a Dowex 1x8 z formy azotanowej przechodzi w formę chlorkową. W kol. **3₄** jodek amonu NH_4J redukuje pluton z Pu^{+4} do Pu^{+3} co prowadzi do rozpadu kompleksu $[\text{PuCl}_6]^{-2}$ i pluton wypływa z kolumny w postaci Pu^{+3} .

Tabela 3b. KOLUMNA II_U - procedura separacji *uranu*

KROK	Reagenty	Czynności ...
1.	10 cm ³ 9 M HCl	odparowaną próbkę po KOLUMNIE I _{U/Pb} rozpuścić, a następnie naniesiono na KOLUMNĘ II _U
KOLUMNA II _U - anionit typu Dowex 1x8 w 9 M HCl, pow. czynna 100-200 mesh, wys. żywicy 7cm		
2 _{1.}	---	wyciek główny
2 _{2.}	60 cm ³ 9 M HCl	przepłukać kolumnę na obecność pierwiastków alkalicznych, popłuczyny połączyć z wyciekiem głównym, całość odrzucić
2 _{3.}	60 cm ³ 0,5 M HCl	przepłukać kolumnę na obecność U, Fe, Co i Cu, <u>całość odparować</u> i zachować do dalszej separacji uranu – KOLUMNA III _U

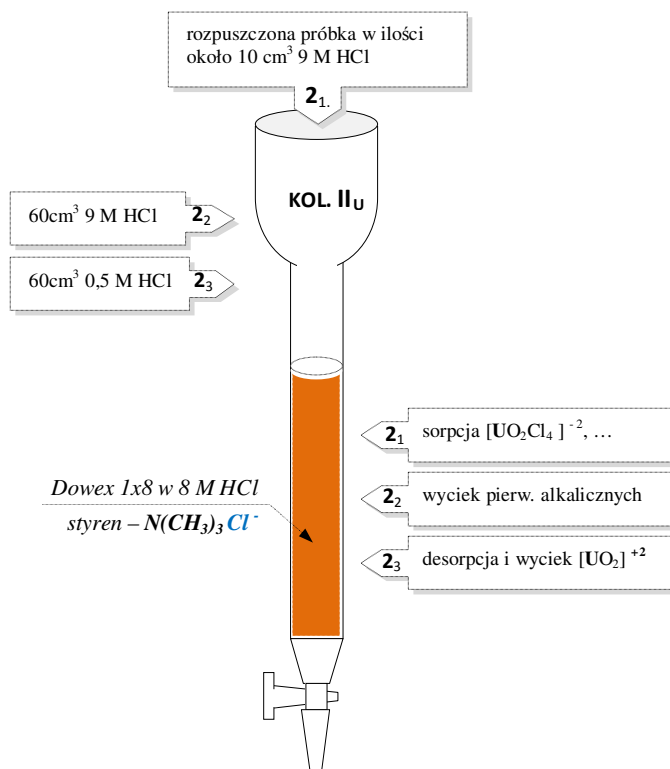
PROCESY

^[1] Uran w kwasie solnym występuje w postaci kompleksu $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{-2}$, który w tej formie sorbowany jest na anionicie Dowex 1x8. Podobne kompleksy tworzą inne pierwiastki, np. Co, Cu, Fe czy Cd, które też podlegają sorpcji.

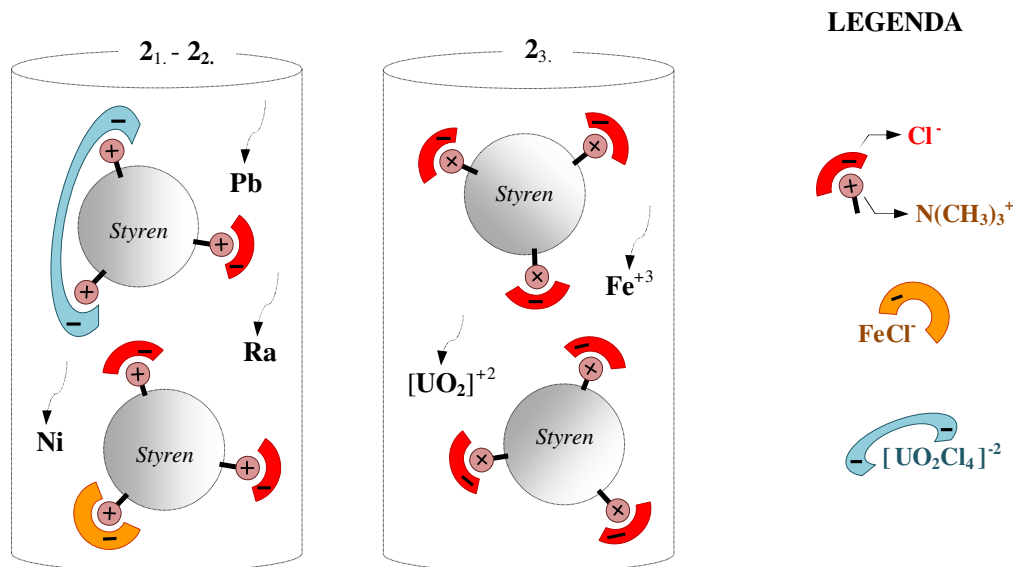


KOLUMNA II_U

► Separacja (rozdziół) uranu w postaci kompleksu $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{-2}$



2] Procesy sorpcji i desorpcji na anionicie Dowex 1x8, 100-200 mesh



UWAGA!

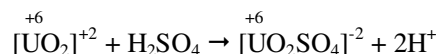
W kol. 2₁ i 2₂, w 9 M HCl jony uranowe [UO₂]⁺² tworzą kompleks [UO₂Cl₄]⁻², a Fe⁺³ przechodzi do FeCl i w tej postaci sorbują się na anionach. Podobnie zachowują się też min. Co, Zn czy Cd. Natomiast pierwiastki alkaliczne jedno i dwuwartościowe, np. Ba, Sr, Cs oraz Pb są wypłukiwane z kolumny. W kol. 2₃, w 0,5 M HCl kompleks [UO₂Cl₄]⁻² rozpada się do jonu uranowego [UO₂]⁺², a FeCl do Fe⁺³ i w tej postaci wymywane są z kolumny. Podobnie zachowują się kompleksy innych zaadsorbowanych na anionicach metali.

Tabela 3c. KOLUMNNA III_U - procedura separacji *uranu*

KROK	Reagenty	Czynności ...
1.	5 cm ³ 1 M (NH ₄) ₂ SO ₄	odparowaną próbkę po KOLUMNIE II _U ostrożnie rozpuścić na ciepło (pH =1,5), następnie naniesiono na KOLUMNĘ III _U
KOLUMNNA III _U - anionit typu Dowex 1x8 w 1 M (NH ₄) ₂ SO ₄ , pow. czynna 100-200 mesh, wys. żywicy 7cm		
2 ₁ .	---	wyciek główny
2 ₂ .	60 cm ³ 1 M (NH ₄) ₂ SO ₄	przepłukać kolumnę na obecność Fe, Co i Cu, popłuczyny połączyć z wyciekami głównymi, całość odrzucić
2 ₃ .	50 cm ³ 10 M HCl	przepłukać kolumnę na obecność pozostałości Fe, całość odrzucić
2 ₄ .	50 cm ³ 0,5 M HCl	przepłukać kolumnę na obecność uranu , całość odparować, próbkę zachować do elektrolizy uranu

PROCESY

1] Uran (VI) w kwasie siarkowym występuje głównie w postaci kationu uranowego [UO₂]⁺² oraz częściowo w postaci kompleksów siarczanowych: [UO₂SO₄]⁺, [UO₂(SO₄)₂]⁻², [UO₂(SO₄)₃]⁻⁴, które w tej formie sorbują się na anionicie Dowex 1x8. Inne pierwiastki, głównie Fe, w środowisku kwasu siarkowego H₂SO₄ nie tworzą kompleksów siarczanowych i nie sorbują się na żywicy.

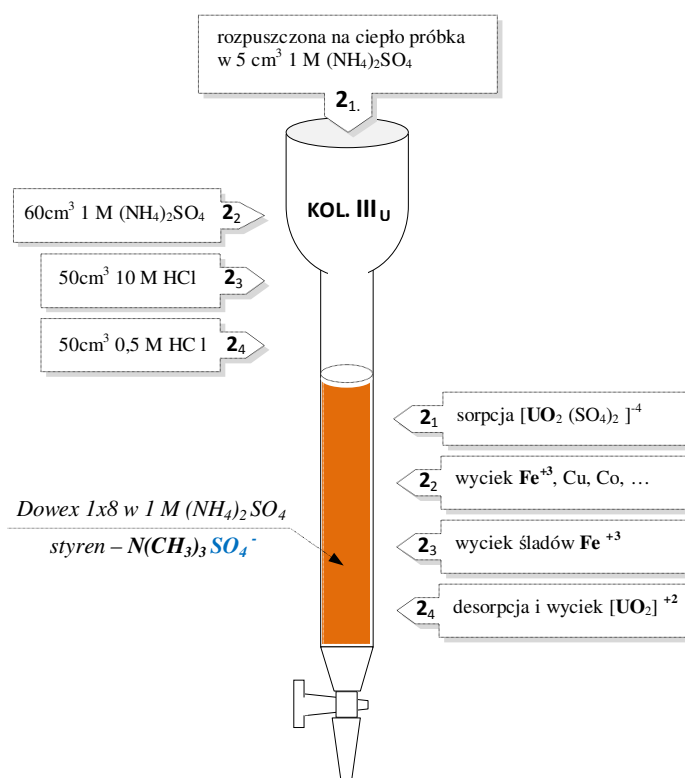


UWAGA!

Różnorodność form siarczanowych w jakich występuje uran w środowisku kwasu siarkowego zależy od jego stężenia. Im roztwór bardziej kwaśny (pH > 0,1 M H₂SO₄) tym większy udział form siarczanowych typu [UO₂(SO₄)₃]⁻⁴, które sorbują na anionicie Dowex 1x8.

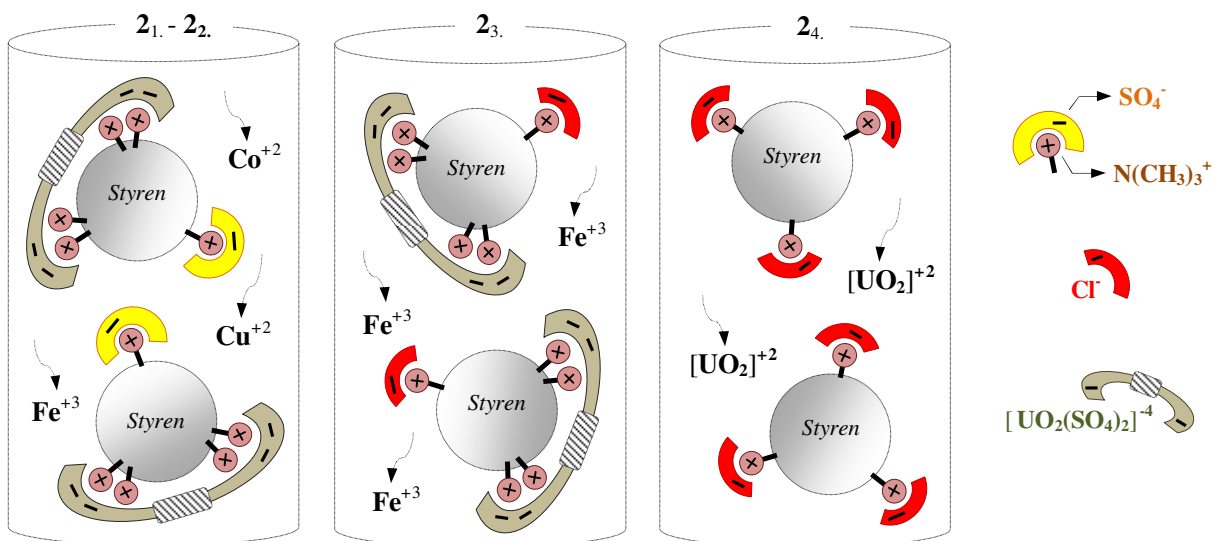
KOLUMNA III_U

► Separacja (rozdziół) uranu w postaci jonu uranylowego $[\text{UO}_2]^{+2}$



^[2] Procesy sorpcji i desorpcji na anionicie Dowex 1x8, 50-100 mesh

LEGENDA



UWAGA!

W kol. **2₁** i **2₂**, w $1 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ uran tworzy kompleksy anionowe w postaci $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{-2}$ i w tej postaci sobję się na anionicie, jednocześnie żelazo, kobalt czy miedź w środowisku kwasu siarkowego nie tworzą kompleksów i spływają z kolumny. W kol. **2₃** w 10 M HCl wypłukuje śladowe ilości Fe^{+3} .

Tabela 3d. KOLUMNA II_{Pu} - procedura separacji *plutonu*

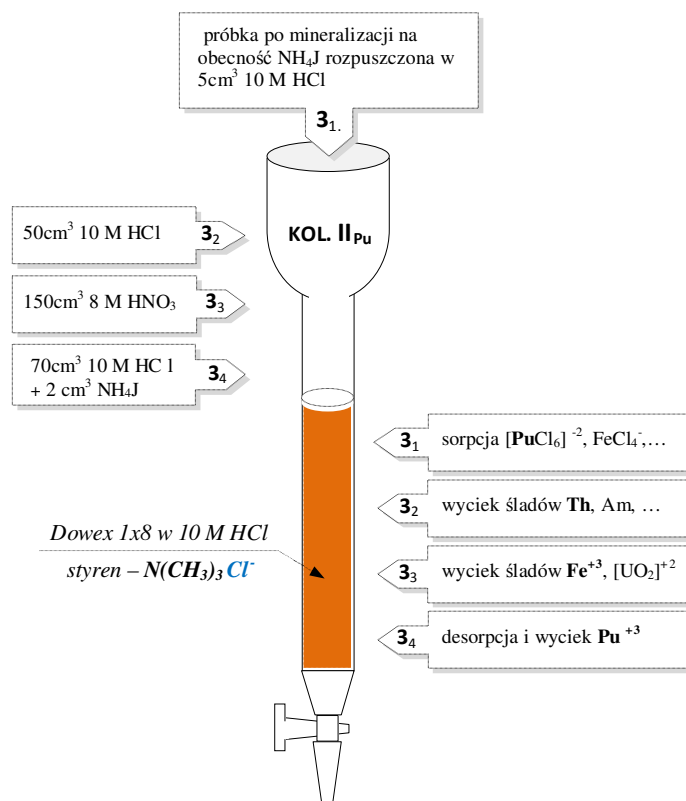
KROK	Reagenty	Czynności ...
1.	mieszanina stężonych kw. HNO_3 i HCl	do odparowanej próbki po KOLUMNIE $\text{I}_{\text{U/Pu}}$ dodać w stosunku 1:1 kwasów 65% HNO_3 i 36% HCl , <u>całość odparować</u> do sucha
2.	5 cm^3 10 M HCl	próbkę po mineralizacji rozpuścić i nanieść na KOLUMNA II_{Pu}
KOLUMNA II_{Pu} - anionit typu <i>Dowex 1x8</i> w 10 M HCl , pow. czynna 100-200 mesh, wys. żywicy 7cm		
3 ₁ .	---	wyciek główny
3 ₂ .	50 cm^3 10 M HCl	przepłukać kolumnę na obecność resztek Th, popłuczyny połączyć z wyciekiem głównym , całość odrzucić
3 ₃ .	150 cm^3 8 M HNO_3	przepłukać kolumnę na obecność śladów Fe^{+3} i U, całość odrzucić
3 ₄ .	70 cm^3 10 M HCl + 2 cm^3 NH_4J	przepłukać kolumnę na obecność plutonu , <u>całość odparować</u> , próbkę zachować do elektrolizy plutonu

PROCESY

- [1] Do odparowanej próbki dodajemy mieszaniny stężonych kwasów HNO_3 i HCl (w stosunku 1:1) w celu rozłożenia nadmiaru jodku amonu NH_4J , którego dodawaliśmy w poprzednim etapie analizy dla rozpadu kompleksu $[\text{PuCl}_6]^{-2}$.
- [2] W środowisku stężonego 36 % HCl pluton (VI) tworzy kompleksowe aniony $[\text{PuCl}_6]^{-2}$, które sorbują się na anionitach. Własności tej nie posiada pluton (III), który występuje tu jako Pu^{+3} .

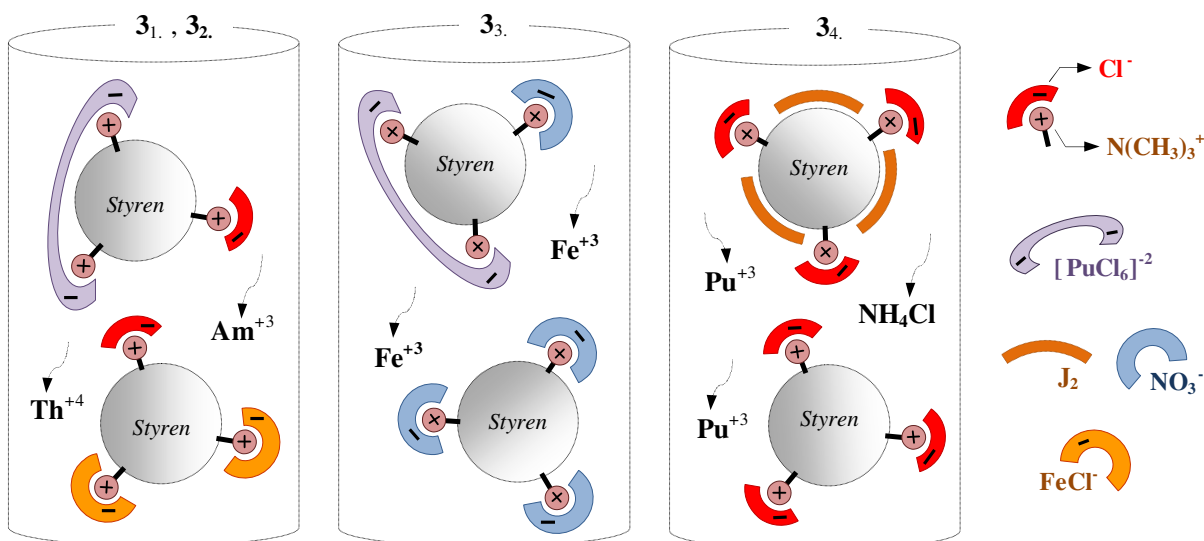
KOLUMNA II_{Pu}

- Separacja (rozdziół) uranu w postaci kationu Pu^{+3} .



[3] Procesy sorpcji i desorpcji na anionicie Dowex 1x8, 50-100 mesh

LEGENDA



UWAGA!

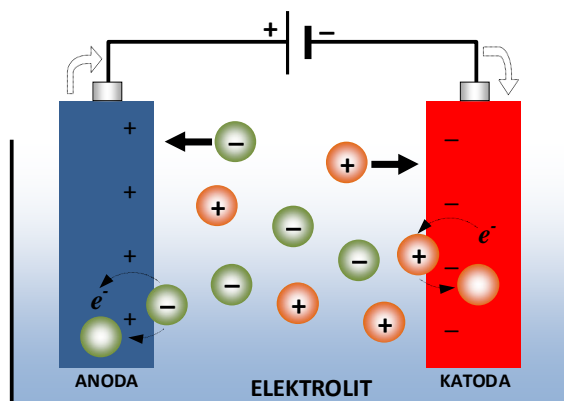
W kol. 3₁ i 3₂, w 10 M HCl pluton i żelazo tworzą anionowe kompleksy $[\text{PuCl}_6]^{2-}$ oraz FeCl^- , które sorbują się na Dowex 1x8, natomiast tor, ameryk i aktyn przechodzą przez kolumnę. W kol. 3₃, w 8 M HNO_3 kompleks żelazowy rozpada się i żelazo wypływa z kolumny w postaci Fe^{+3} , a Dowex 1x8 z formy chlorkowej przechodzi w formę azotanową. W kol. 3₄ jodek amonu NH_4J redukuje pluton z Pu^{+4} do Pu^{+3} co prowadzi do rozpadu kompleksu $[\text{PuCl}_6]^{2-}$ i pluton wypływa z kolumny w postaci Pu^{+3} .

[E] ELEKTROLIZA

To przemiana chemiczna wywołana przepływem **prądu** przez zjonizowaną ciecz. W związkach, które **dysocjują** w roztworach, tj. rozpadają się na jony, są one (jony) nośnikami ładunków. **Kationy** przenoszą ładunki dodatnie natomiast **aniony** przenoszą ładunki ujemne.

✓ **Elektrolit** to roztwór przewodzący prąd elektryczny i podczas elektrolizy rozkłada się na substancje wytrącające się na elektrodach (metalowe lub grafitowe płytki): katodzie (-) i anodzie (+).

✓ **Elektrolizer** to układ dwóch elektrod zanurzonych w elektrolicie. Przez elektrody prąd przepływa ze źródła do roztworu.



Strzałki pokazują kierunek przepływu elektronów.

Zgodnie z teorią elektrolizy:

► **aniony** w elektrolicie - jony o ładunku **ujemnym**, przyciągane są do anody (+), gdzie oddają elektron.

► **kationy** - jony o ładunku **dodatnim**, przyciągane są do katody (-) i przy zetknięciu z nią przyłączają elektrony.

Jony reagujące z elektrodami zostają **pozbawione ładunku**, a elektrony przepływają z anody do źródła prądu i dalej ze źródła do katody.

Jony pozbawione ładunków **odkładają się** na elektrodach, np. w postaci metalicznej (katoda) lub gazowej (anoda).

W ANALIZIE RADIOCHEMICZNEJ

1. Elektroliza plutonu (Pu^{+3})

W procesie *ilościowego wydzielenia plutonu* wykorzystano jego zdolność do elektrolizy na stali nierdzewnej w kwaśnym środowisku, tj. $\text{pH} \approx 2$ w obecności jonów siarczanowych. Jako środek kompleksujący użyto DTPA- NH_4 (sól amonowa kwasu dwuetylenotrójamonopięciooctowego).

Tabela 4a. Procedura elektrolizy *plutonu*

KROK	Reagenty	Czynności ...
1.	mieszanina stężonych kw. HNO_3 i HCl	do odparowanej próbki po KOLUMNIE II_{Pu} dodać w stosunku 1:1 kwasów 65% HNO_3 i 36% HCl , <u>całość odparować</u> do sucha
2.	0,2 cm^3 stężonego H_2SO_4	dodać dla zakwaszenia środowiska
3.	5 cm^3 0,01 M roztwór kwasu szczawiowego w 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	dodać dla rozpuszczenia frakcji plutonu
4.	2 krople 0,5 M roztworu DTPA- NH_4	dodać dla skompleksowania plutonu
5.	1 kroplę 1% wodnego roztworu tropeoliny (wskaźnik kwaśności)	dodać dla ustalenia $\text{pH} = 1,5$
6.	ok. 15 kropeł amoniaku	dodać do uzyskania żądanego pH - <i>barwa słonkowa</i> roztworu
7.	---	przenieść do <i>naczynka elektrolitycznego*</i>

* Zlewkę po macierzystym roztworem popłukać niewielką ilością 0,5 M H_2SO_4 i popłuczyny dodać do naczynka elektrolitycznego; zobjętnić próbkę w naczynku za pomocą amoniaku do $\text{pH} = 1,5$ (*barwa słonkowa*)

PROCESY

[1] D

[2] W

[3] D

[4] W

[5] D

[6] W

[7] Proces elektrolizy plutonu

2. Elektroliza *uranu* (UO_2)⁺²

W procesie *ilościowego wydzielenia uranu* wykorzystano jego zdolność do elektrolizy na stali nierdzewnej w kwaśnym środowisku

Tabela 4b. Procedura elektrolizy *uranu*

KROK	Reagenty	Czynności ...
1.	mieszanina stężonych kw. HNO_3 i HCl	do odparowanej próbki po KOLUMNIE III_U dodać w stosunku 1:1 kwasów 65% HNO_3 i 36% HCl , <u>całość odparować</u> do sucha
2.	5 cm ³ 0,75 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	dodać dla rozpuszczenia frakcji uranu, pH = 2
3.	---	przenieść do <i>naczynka elektrolitycznego</i>

PROCESY

[1] D

[2] W

[3] Proces elektrolizy uranu