

RADYONÜKLİTLERİN KİMYASI VE ANALİZİ

3. AYIRMA YÖNTEMLERİ

Doç. Dr. Gaye Çakal

- Elementleri ayırmak için radyokimyasal ayırımlar geleneksel yöntemlerden faydalanırlar:
 - Çöktürme : en baştan beri kullanılan yöntemdir.
 - İyon değişimi
 - Çözücü (solvent) ekstraksiyonu
 - Ekstraksiyon kromatografisi : Son yıllarda bu yeni yöntem kabul edilmiştir. Bu yöntem solvent ekstraksiyonu ayırma yöntemi ile iyon değişiminde kullanılan kolon kromatografisinin birleşimidir.

AYIRMA YÖNTEMLERİ

1. ÇÖKTÜRME (PRECIPITATION)
2. ÇÖZÜNÜRLÜK KATSAYISI (SOLUBILITY PRODUCT)
 1. BİRLİKTE ÇÖKTÜRME (COPRECIPITATION)
 2. ÇÖKTÜRMENİN AMAÇLARI
3. İYON DEĞİŞİMİ
 1. İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELER
 2. DAĞILIM KATSAYISI VE SEÇİCİLİK
 3. KATYON DEĞİŞİMİ, ANYON DEĞİŞİMİ?
 4. İYON DEĞİŞİM KROMOTOGRAFİSİ
 5. AKTİNİT AYIRMADA İYON DEĞİŞİMİ
4. SOLVENT EKSTRAKSİYONU
 1. EKSTRAKTE OLABİLEN KOMPLEKSLER
 2. DAĞILIM SABİTİ VE DAĞILIM ORANI
 3. RADYOKİMYASAL AYIRMADA SOLVENT EKSTRAKSİYONUNA ÖRNEKLER
5. EKSTRAKSİYON KROMOTOGRAFİ
 1. EKSTRAKSİYON KROMOTOGRAFİNİN PRENSİPLERİ
 2. EKSTRAKSİYON KROMOTOGRAFİ REÇİNELERİ
 3. Pb ve Sr REÇİNELER
 4. AKTİNİT AYIRMADA EKSTRAKSİYON KROMOTOGRAFİNİN KULLANIMASI

1. ÇÖKTÜRME

- Çöktürme geleneksel radyokimyasal yöntem olarak kullanılır.
- Marie Curie 1890larda bu yöntemi yeni radyoaktif elementler olan radyum ve polonyumu madenden ayırmada kullanmıştır. Şekil 4.1'de Curie'nin polonyum ayırma şeması verilmektedir. Burada 'X' polonyum elementini göstermektedir çünkü bu element o zaman bilinmemekteydi. Analizde kullanılan ayırma şeması benzer olmasına rağmen, 'X' bileşeninin yolu salınan radyasyon dedekte edilerek çizilmekteydi. Bunun kimyasal özellikleri de birlikte olduğu elementlere dayanarak çıkartılmaktaydı. Bu ilk radyokimyasal ayırım prosesi idi.
- Yeni radyonüklitler olarak - önce doğal sonra yapay olanların - bilinmeye başlaması ile ayırma yöntemleri olarak daha çok çöktürmeye dayalı yöntem geliştirilmiştir.
- 1940larda nükleer silah geliştirme projeleri kapsamında, birçok fisyon ürününde çökmeye dayalı ayırma yöntemi geliştirilmiştir. Bazıları halen kullanılmaktadır. Ancak, çöktürme en gerekli basamak olarak statüsünü kaybetmemiş, yerini iyon değiştirme ve sıvı ekstraksiyonuna ve daha sonra da ekstraksiyon kromatografiye bırakmıştır.

2. ÇÖZÜNÜRLÜK KATSAYISI (SOLUBILITY PRODUCT)

- Kısmi çözünen bileşikler oluşturan radyonüklitlerde, radyokimyasal ayırma işlemi olarak çökme kullanılır. Çökmenin olması için çözünürlük katsayısının $[K_s]$ sınırı geçmesi (exceed) gerekir.

A_xM_y bileşiğinin katsayısı:

$$K_s = [A]^x [M]^y$$

$[A]$, $[M]$ = Anyon ve Katyonun Çözeltideki konsantrasyonları

x , y = yükleri

$[K_s]$ ↓ bileşiğin konsantrasyonu ↓

Sadece anyon ve katyon yükleri aynı olan bileşiklerin çözünürlük ürünlerinin direkt karşılaştırılması olasıdır.

ÇÖKTÜRMEİNİN AMAÇLARI

- Amacına uygun olarak çöktürme işlemi 5 kategoriye ayrılır:
 - radyonüklite özgü çöktürmeler;
 - hedef nükliti zenginleştirmek için grup çöktürmeleri;
 - karışan radyonüklitlerin ve kararlı elementlerin uzaklaştırılması için grup çöktürmeleri;
 - sayım kaynaklarının hazırlığı için mikrobirlikte çöktürme (micro-coprecipitation);
 - aktinit oksidasyon hallerinin belirlenmesi için çöktürmeler.

3. İYON DEĞİŞİMİ

İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELER

- Radyokimyasal analizlerde kullanılan hemen bütün iyon değiştiriciler, yaygın organik katyon ve anyon değiştirici reçinelerdir.
- Reçineler divinilbenzen (DVB) ile çapraz bağlanmış polistrenden hazırlanmıştır (Şekil 4.3). Gözenekli polimerin benzen halkalarına bir fonksiyonel grup eklenir:
 - ya sulfonik asit grubu $-SO_3H$: sulfonik asit grubunun hidrojen iyonunun dağılmasına dayalı reçinenin katyon değiştirici olarak çalışması
 - ya da 4 bileşenli (quarternary) amonyum iyonu $-N(CH_3)_3OH$: hidroksit grubunun dağılmasına dayalı anyon değiştirici olarak çalışması
- Her ikisi de güçlü iyon değiştiricilerdir; yani kolayca iyonlarına ayrılırlar ve bütün pH aralığında ve güçlü asitlerde iyon değiştirici olarak fonksiyon gösterirler.

AKTİNİT AYIRMADA İYON DEĞİŞİMİ

- Radyokimyadaki iyon değiştirme uygulamalarında en önemli alan aktinit ayırımlarıdır. Bu ayırımlarda řu özellikler en uygulanabilir olanlarıdır:
 - Uranyum 9 M HCl’de anyon değiştirici reęinede etkili bir şekilde tutulur.
 - Toryum 8 M HNO₃’de anyon değiştirici reęinede tutulur, HCl ortamında hiř toryum kalmaz.
 - 3 değerli aktinitler anyon değiştirici reęinelerde genelde tutulmaz.
 - Plutonyumun diğer aktinitlerden ayrılması oksidasyon halinin ayarlanması ile başarılıdır.
 - Lantanitlerden amerikyumun ayrılması tiyosiyanat ile farklı kompleksleme davranışı olmasının avantajı nedeni ile olur.
- İyon değiştirme ile aktinit ayrılmasına örnek şekil 4.7’de verilmiştir.

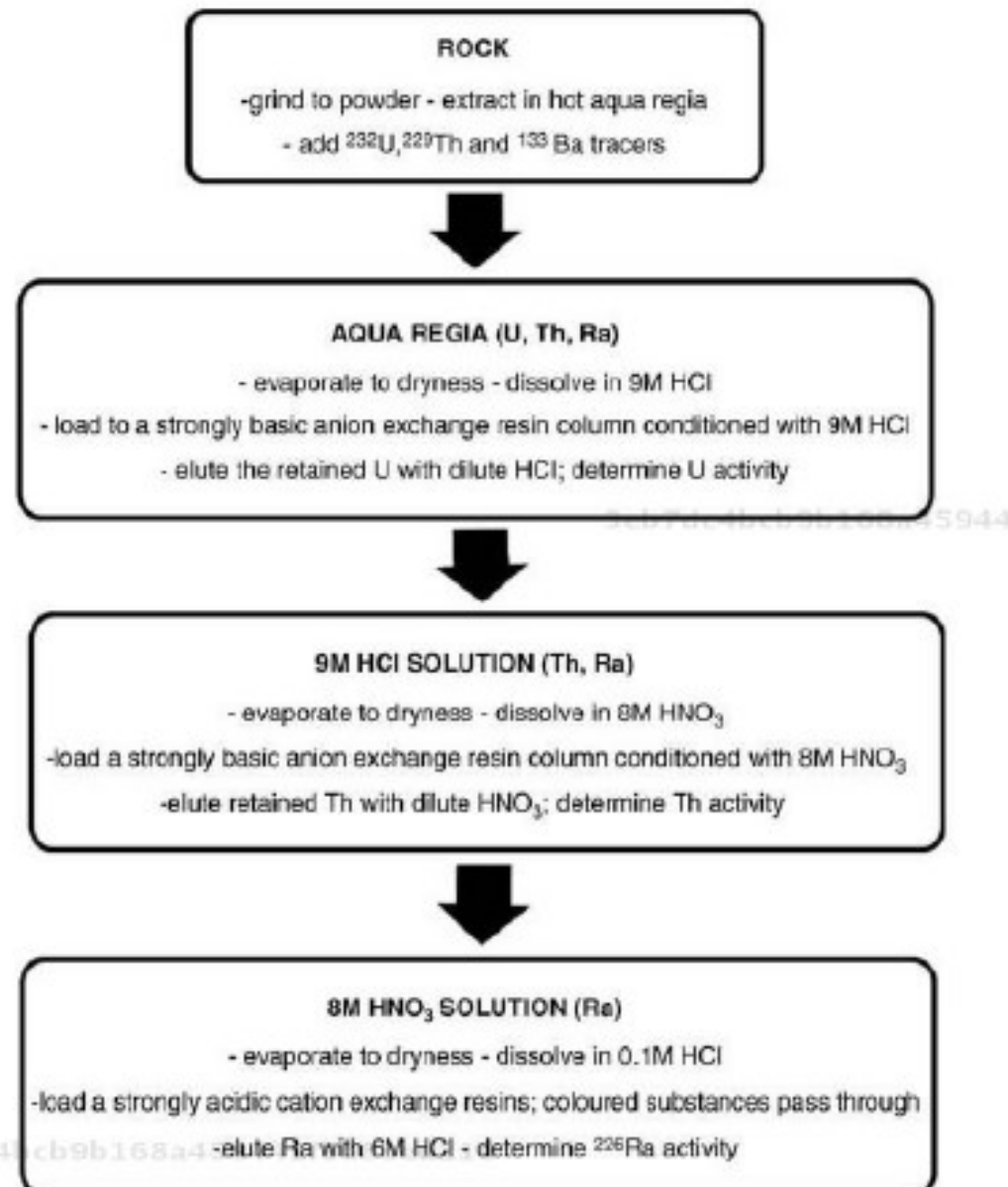


Figure 4.7 Separation of uranium, thorium, and radium by ion exchange chromatography from the acid used in extracting rock samples (Juntunen, P., Ruutu A., and Suksi, J. (2001) Determination of ²²⁶Ra from Rock Samples

using LSC, Proceedings of the International Conference on Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, Karlsruhe, Germany, May 7–11, 2001, pp. 299–302).

4. SOLVENT (ÇÖZÜCÜ) EKSTRAKSİYONU

- Solvent ekstraksiyonu incelenen bileşenin, genelde bir metalin, iki karışmayan fazda birinden diğerine transferini içerir.
- Radyonüklitlerin analizinde tipik olarak metal sulu fazdadır ve organik faza ekstrakte olur. Karışan bileşen sulu fazda kalır.
- Bütün karışan bileşenler çözücü ekstraksiyonu ile uzaklaştırılmaz; aksine çözücü ekstraksiyonu birçok analitik basamak halkasında bir basamaktır.
- Ekstraksiyondan sonra, radyonüklit sulu faza geri ekstrakte olur ve analiz devam eder.

5. EKSTRAKSİYON KROMOTOGRAFI

EKSTRAKSİYON KROMOTOGRAFİNİN PRENSİPLERİ

- Ekstraksiyon kromatografisi ya da katı faz ekstraksiyon radyokimyasal ayırımlar için geliştirilmiştir ve sıkça uygulanmaktadır. Temelinde olan ayırma işlemi solvent ekstraksiyonudur. Bu da kromatografik kolonda gerçekleştirilir.
- Solvent ekstraksiyonunda kullanılan reaktifler, durgun faz olarak görev yapar. Bunlar, silika jel ya da organik polimer gibi gözenekli inert desteğe empenye edilir. Tanelerin arasındaki boşluk, ayrılacak radyonüklitleri içeren nitrik ya da hidroklorik asit gibi mobil fazın geçmesine müsaade eder.
- Ekstraksiyon kromatografisinde, iyon değişirme kromatografisinde olduğu gibi, numunenin küçük bir hacmi kolona dökülür. Durgun faza geçmeyen nüklitler kolondan atılır. Durgun fazda tutulan elementler, yıkama çözeltisinin (eluent) kompozisyonu ayarlanarak yıkanır: asit konsantrasyonunda değişim, kompleksleştirici ajan eklenmesi ya da reçine içindeki oksidasyon halinin ayarlanması ile.
- Ekstraksiyon kromatografisi reçineleri özellikle aktinit ve lantanitlerin ayrılmasında kullanışlıdır. Ek olarak, belirli radyonüklitler için tasarlanmış ticari reçineler de vardır: ^{63}Ni için Ni reçine, ^{90}Sr için Sr reçine ve ^{210}Pb için Pb reçine.

AKTİNİT AYIRMADA EKTRAKSİYON KROMOTOGRAFİNİN KULLANILMASI

- Ekstraksiyon kromatografisinin esas uygulama alanı aktinit ayırımlarıdır. Bu amaç ile, Tablo 4.5'deki son üç ürün esasen kullanılır: TEVA, TRU ve UTEVA. Esas olarak nitrik asit çözeltilerinde kullanılır. Özel karakteristikleri:
 - TEVA reçine sadece 4 değerli aktinitleri bağlar: Th^{4+} , U^{4+} , Np^{4+} , Pu^{4+}
 - TRU reçine hem 3 hem 4 değerli aktinitleri bağlar: Th^{4+} , U^{4+} , Np^{4+} , Pu^{4+} , Pu^{3+} , Am^{3+} , 6 değerli uranyum UO_2^{2+}
 - UTEVA reçine 4 değerli aktinitleri bağlar: Th^{4+} , U^{4+} , Np^{4+} , Pu^{4+} , 6 değerli uranyum UO_2^{2+}
- Bu farklılıklar sayesinde çoğu aktinit birbirinden ayrılır. Amerikyum diğer aktinitlerden TEVA ve UTEVA reçineleri ile etkili bir şekilde ayrılır. Amerikyum tutulmaz.