

С 448
В-17

Talanta, 1966, v. 13, n. 3, def. 457
P. 471-476.

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

2249



Ван Тун-сен, К.А. Гаврилов, Е. Гвездь, И. Стары

ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СВОЙСТВ
КАЛИФОРНИЯ, ФЕРМИЯ И МЕНДЕЛЕВИЯ

ЛАБОРАТОРИЯ РАДИОХИМИИ

1965

245/3 ар.

2249

Вак Тун-сен, К.А.Гаврилов, Е.Гвуэдь, И.Стары

ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СВОЙСТВ
КАЛИФОРНИЯ, ФЕРМИЯ И МЕНДЕЛЕВИЯ

Направлено в "Talanta"

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

Первые работы Сехерского и Фиделлс^{/1,2/} по разделению редкоземельных элементов экстракционной хроматографией в ТБФ указали на возможность применения этого метода и для разделения трехвалентных трансурановых элементов.

Результаты исследований^{/3,4/} подтвердили преимущество экстракционной хроматографии, особенно для тяжелых транскюрчевых элементов, количества которых пока все еще очень ограничены.

Однако в последнее время в литературе появился ряд работ по применению алкилфосфорных кислот для разделения лантанидов и легких трансурановых элементов с помощью экстракционной хроматографии^{/5-9/}. Интерес к этим кислотам обусловлен тем, что они позволяют разделять лантаниды и актиниды более селективно, чем органические комплексообразователи, используемые в ионном обмене. Особенно широкое применение для экстракционного выделения трехвалентных металлов получила ди-(2-этилгексил) ортофосфорная кислота (HDEHP)^{/10/}.

В настоящей работе изучалась статическая и динамическая экстракция калифорния, фермия и менделевия в системе ди-(2-этилгексил) ортофосфорная кислота - соляная кислота с целью определения констант экстракции и нахождения условий для их разделения.

Теоретическая часть

Ди-(2-этилгексил) ортофосфорная кислота находится в органических растворителях в виде димера^{/11/}. Экстракция следовых количеств лантанидов и трехвалентных актинидов протекает по следующей реакции:



Равновесная константа этой реакции (константа экстракции) выражается следующим уравнением:

$$K = \frac{[M(HA_2)_3]_{орг} [H^+]^3}{[M^{+3}] [H_2A_2]_{орг}^3} = q \frac{[H^+]^3}{[H_2A_2]_{орг}^3} \quad (2)$$

где q - коэффициент распределения металла.

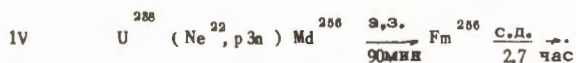
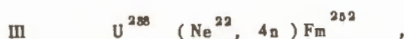
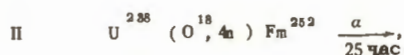
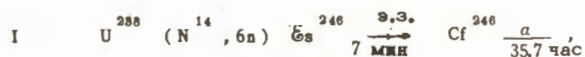
Из уравнения (2) следует, что определяя значение q при разных концентрациях водородных ионов, можно легко рассчитать константу экстракции. Фактор сепарации отдельных трансурановых элементов определяется отношением их констант экстракции.

Многочисленное повторение актов экстракции в экстракционной хроматографии позволяет селективно разделить трансплутониевые элементы в количестве даже нескольких десятков или сотен атомов. При таком количестве элемента в растворе ($< 10^{-15}$ М) исключительно важным является проблема концентрирования изучаемого элемента в максимально малом объеме и без посторонних примесей.

Вместе с этим экстракционная хроматография дает возможность определять по выходным пикам коэффициенты распределения таких элементов, как менделевий, что практически невозможно в условиях статической экстракции.

Экспериментальная часть

Синтез изотопов калифорния-248, фермия-252 и менделевия-258 осуществлялся на 300 см ускорителе многозарядных ионов Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ по следующим реакциям:



Реакция I идет с сечением $\sim 10^{-29}$ см², реакция III - $2 \cdot 10^{-31}$ см². Очень малым оказывается сечение IV реакции - $2 \cdot 10^{-33}$ см^{2/12/}. Облучение закись-окиси урана (U₃O₈), нанесенной на медную подложку с внутренним водяным охлаждением, проводилось на внутреннем пучке ускорителя. Энергия ускоряемых ионов азота, кислорода, неона составляла $\sim 110, 128$ и 140 мэв соответственно. Для повышения выхода Md²⁵⁶ использовался Ne²² с 75-85% обогащением. В одном сеансе облучения

получалось около $\sim 10^7$ атомов калифорния-248; 10^5 атомов фермия-252 и 10^2 атомов менделевия-256.

Обработка облученных мишеней и выделение трансплутониевых элементов проводилась по методике, описанной в предыдущих работах ^{/13,14/}.

Статическая экстракция

Эксперименты по статической экстракции проводились следующим образом:

Смесь трансплутониевых элементов растворялась в соляной кислоте (известной концентрации) в кварцевом стаканчике. Один миллилитр этого раствора переносился в кварцевую пробирку с притертой пробкой и затем прибавлялись 0,5 мл толуола и 0,5 мл ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты. После встряхивания фаз в течение 1-4 часов (экстракционное равновесие устанавливается за несколько минут) отбиралось 0,8 мл водной фазы и переносилось на родиевую подложку.

Для получения тонкого равномерного слоя нанесение раствора производилось малыми порциями. После высушивания и прокаливании подложки при $\sim 300^\circ\text{C}$ образец поступал на измерение α -активности. Из-за трудностей, связанных с разложением органической фазы, трансураниевые элементы после пятикратного разбавления экстракта толуолом количественно реэкстрагировались в 1,00 мл 3-4 М соляной кислоты. 0,90 мл реэкстракта обрабатывалось для измерения активности описанным выше способом. Коэффициенты распределения отдельных трансураниевых элементов определялись из α -спектра водной фазы и реэкстракта. Такая постановка опыта позволила не только определить константы экстракции нескольких трансплутониевых элементов в одном эксперименте, но и точно определить факторы сепарации этих элементов.

Экстракционная хроматография

Опыты по разделению трансплутониевых элементов проводились в стеклянной колонке с притертым шлифом. Диаметр колонки 2,5 мм, высота слоя силикагеля марки NuFlo - Super cell, гидрофобизированного диметилдихлорселаном, составляла 100 мм. Величина зерен $\sim 12-18$ мк.

Силикагель насыщался раствором ди-(2-этилгексил) ортофосфорной кислоты в толуоле (1 : 1). Количество экстрагента на колонке составляло $\sim 15\%$ веса силикагеля.

Выделенная смесь трансплутониевых элементов вместе с редкоземельными метками и Cs^{137} растворялась в 3-4 каплях соляной кислоты определенной концентрации. После нанесения на колонку проводилось вымывание соляной кислотой такой же

концентрации (HCl предварительно насыщалась рабочим раствором экстрагента). Скорость вымывания - одна капля за 25 секунд. Температура колонки 64°C. Большая скорость вымывания выбиралась в связи с коротким периодом полураспада менделевия-256, хотя в этих условиях пики отдельных элементов становятся более размытыми, чем при меньших скоростях вымывания. Отдельные капли собирались на стеклянные подложки. После высушивания капель на торцовом счетчике измерялась β -активность редкоземельных элементов и цезия-137 (как показателя свободного объема колонки). Альфа-активность калифорния-248 и фермия-252 измерялась с помощью ионизационной камеры с 2π-геометрией и 100-канального амплитудного анализатора "Радуга".

Регистрация менделевия-256 проводилась по дочернему фермию-256, спонтанно-делящемуся с периодом полураспада 2,7 часа. Осколки деления фермия-256 регистрировались стеклом по методике, приведенной в работе^{/4,15/}

Результаты и обсуждения

Зависимость коэффициентов распределения калифорния и фермия совместно с америцием, кюрием, прометием, европием и гадолинием от концентрации соляной кислоты приведена на рис. 1.

Из рисунка видно, что коэффициент распределения всех изученных элементов уменьшается с кубом концентрации соляной кислоты, т.е. экстракция этих элементов проходит по уравнению (1).

В таблице 1 даны результаты определения констант экстракции калифорния и фермия. Среднее значение логарифма константы экстракции калифорния равно - 0,17 и фермия +0,49, т.е. фактор сепарации (F) этих элементов равен ~4,5. Эта величина не только значительно превышает фактор сепарации пары калифорний-фермий при использовании наиболее селективных комплексообразователей в ионно-обменной хроматографии (для альфа-гидроксизомасляной кислоты $F = 3,2$)^{/16/}, но и фактор сепарации этих элементов, полученный при экстракции трибутилфосфатом ($F = 1,45$)^{/3/}, теноилтрифторацетоном ($F = 2,0$)^{/17/}, и 2-этилгексилфенилфосфониевой кислоты ($F = 3,1$)^{/18/}.

Определенная нами константа экстракции калифорния находится в хорошем согласии с данными Пеппарда^{/19/} ($\log K = 0,0$).

Константа экстракции фермия до сих пор не была определена.

Из значений константы экстракции америция ($\log K = -1,67$ по Пеппарду^{/20/} $\log K = -1,53$) и кюрия ($\log K = -1,43$ по Пеппарду^{/19/} $\log K = -1,4$) следует, что с помощью ди-(2-этилгексил) ортофосфорной кислоты можно легко отделить кали-

форний и более тяжелые трансплутониевые элементы от америция и кюрия (фактор сепарации больше 20, в то время как для разделения этих элементов в ионо-обменной хроматографии с помощью альфа-гидрооксизомасляной кислоты он равен 4,5)^{18/}.

Результаты по разделению калифорния, фермия и менделевия экстракционной хроматографией приведены в таблице № 2. В этой таблице даны положения пиков разделяемых элементов, выраженные в свободных объемах колонки при различной концентрации соляной кислоты. При уменьшении концентрации соляной кислоты увеличиваются значения коэффициента распределения, что приводит к позднему вымыванию отдельных элементов и общее время разделения увеличивается. Из этих соображений следует, что оптимальная концентрация соляной кислоты для разделения пары Cf - Fm равна 0,7-0,9M, для Fm и Md 0,9-1,0 M (см. рис. 2). При такой концентрации соляной кислоты фактор сепарации Fm -Md равен 2,5-3, что значительно превышает факторы сепарации этой пары в ионо-обменной хроматографии. Некоторые расхождения в факторах сепарации, полученные в статических и динамических условиях, можно объяснить тем, что в малых колонках определение свободного объема недостаточно точное. Вторым влияющим фактором является частичное вымывание экстрагента при продолжительном пропускании соляной кислоты через колонку.

Использование экстракционной хроматографии позволяет получать разделенные трансплутониевые элементы в соляно-кислой среде без органических комплексообразователей, что очень важно для последующей обработки элемента и для измерения его альфа-активности.

В ы в о д ы

1. Определены константы экстракции америция, кюрия, калифорния и фермия в системе (ди-(2-этилгексил) ортофосфорной кислоты - толуол - соляная кислота.
2. Найдены условия для селективного разделения калифорния, фермия и менделевия экстракционной хроматографией. Факторы сепарации в этой системе значительно выше, чем в ионо-обменном методе.

В заключение авторы считают своим долгом выразить благодарность члену-корреспонденту АН СССР профессору Г.Н.Флерову за постоянное внимание и интерес к работе, А.Н.Филипсону за помощь в проведении облучений на ускорителе, В.П.Перелыгину и С.П.Третьяковой за обработку стеклянных детекторов.

Т а б л и ц а 1

Определение констант экстракции калифорния и фермия с ди(2-этилгексил) ортофосфорной кислотой (растворитель - толуол)

Элемент log [HCl]	Калифорний		Фермий	
	log q	log K	log q	log K
0,18	-1,03	-0,13	-0,42	0,49
0,09	-0,83	-0,19	-0,11	0,53
0,06	-0,67	-0,12	-0,08	0,47
-0,01	-0,55	-0,22	0,12	0,48
-0,09	-0,19	-0,09	0,38	0,48
-0,10	-0,26	-0,20		
-0,13	-0,14	-0,17		
-0,24	0,26	-0,10		
-0,32	0,44	-0,16		
	ср.	-0,17	ср.	0,49

Т а б л и ц а 2

Положение пиков европия, тербия, калифорния, фермия и менделевия (в свободных объемах колонки) в зависимости от концентрации соляной кислоты).

[HCl]	Eu	Tb	Cf	Fm	Md
1,15	2,2	6	-	3,9	-
1,02	2,7	8,0	2,7	4,3	10-13
0,93	3,3	11	4,0	7,7	-
0,86	3,7	15	-	7,8	17-19
0,79	5,2	19	7	-	-
0,74	5,7	22	8	12	-

Л и т е р а т у р а

1. S.Siekierski, I.Fidelis. J. Chromatogr., 4, 60 (1960).
2. I.Fidelis, S.Siekierski. J. Chromatogr., 5, 161 (1961).
3. И. Брандштетт, Ван Тун-сен, К.А. Гаврилов, Е. Гвуэдь, Я. Малы, М. Таубе. Радиохимия, 6, № 1, 26 (1964).
4. К.А. Гаврилов, Я. Миккульски, В. Кноблох. Препринт ОИЯИ 1775, Дубна, 1964.
5. E.Cerra, C.Testa. J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 1045 (1963).
6. J.Bosholm, H.Grosse-Ruyken. J. Prakt. Chem., 26, 83 (1964).
7. S.Siekierski, R.J.Sochacka. J.Chromatogr., 16, 376 (1964).
8. T.V.Pierce, R.F.Peck. Nature, 195, 596/ 1062/.
9. J.Kooi, R.Boden, J.Wijkstra. J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 2300 (1964).
10. K.Kimura. Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1038 (1960).
11. D.F.Peppard, G.W.Mason, J.L.Maier, W.J.Driscoll. J.Inorg. Nucl. Chem., 4, 334 (1957).

12. В.А. Друин. Диссертация ОИЯИ, Дубна, 1962.
13. Г.Бэранова, И.Брандштетт, В.А.Друин, В.А.Ермаков, Т.С.Зварова, М.Крживанек, Я.Малы, С.М.Поликанов, Су Хун-гуй. Nucleonika, 9, 7/8, 465 (1962).
14. Я.Миккульски, К.А.Гаврилов, В.Кноблох. Nucleonika, IX, No. 10, 786 (1964).
15. В.П.Перелыгин, С.П.Третьякова, И.Звара. ПТЭ, № 4, 78 (1964).
16. И.Брандштетт, Т.Зварова, М.Крживанек, Я.Малы. Препринт ОИЯИ 908, Дубна, 1962.
17. В.А.Ермаков, И.Стары. Препринт ОИЯИ Р - 2224, Дубна (1965).
18. R.D.Vaubyarz. ORNL - 3273 (1962).
19. D.F.Peppard, G.W.Mason, I.Hucher. J.Inorg. Nucl. Chem., 18, 245 (1961).
20. D.F.Peppard, G.W.Mason, W.J.Driscoll, R.J.Sironen. J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 276 (1958).

Рукопись поступила в издательский отдел
26 июня 1965 г.

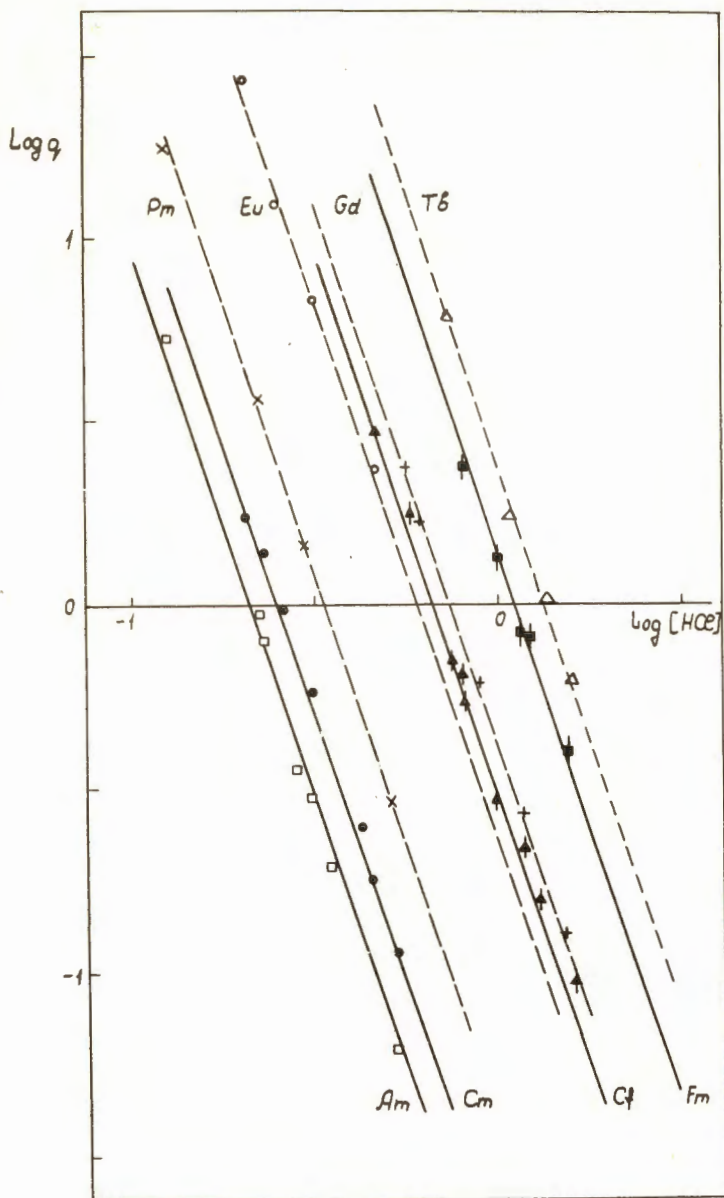


Рис. 1. Коэффициенты распределения q америция ($\log K = -1,53$), юрия ($\log K = -1,42$), калифорния ($\log K = -0,17$), фермия ($\log K = 0,49$), прометия ($\log K = -1,05$), европия ($\log K = -0,36$), гадолия ($\log K = -0,03$) и тербия ($\log K = 0,74$) в зависимости от концентрации соляной кислоты.

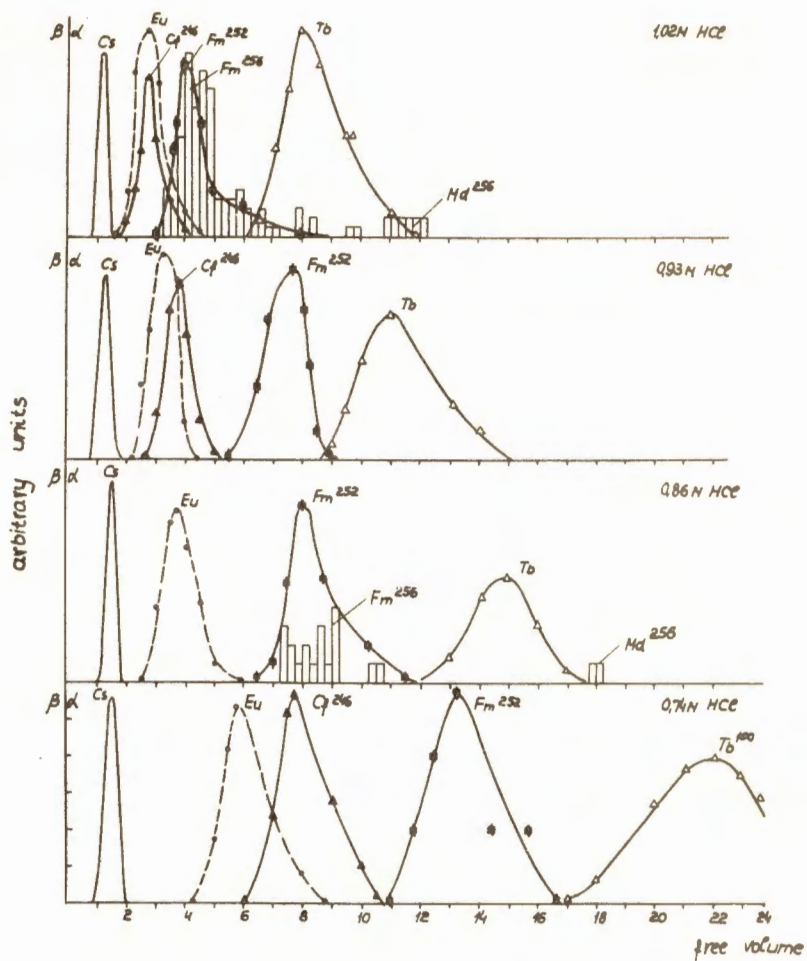


Рис. 2. Разделение калифорния, фермия и менделевия экстракционной хроматографией (концентрация соляной кислоты 0,74 -1,02 М).