

С 4136
Г-258

22/XI-65

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

2318



Э.Гвудзь, Ван Туя-сен

ОБМЕН ФРАНЦИЯ НА ФЕРРОЦИАНИДЕ ЦИНКА

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

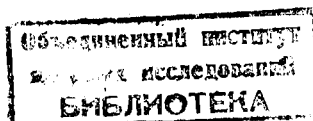
1965

2316

Э.Гвуэдь, Ван Тук-сен

ОБМЕН ФРАНЦИЯ НА ФЕРРОЦИАНИДЕ ЦИНКА

Направлено в "Журнал неорганической химии"



3721/3 48

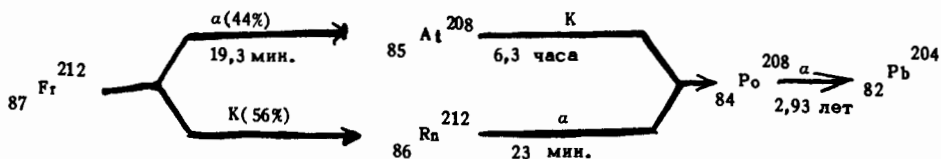
В последнее время широкое аналитическое применение нашли ферроцианиды тяжелых металлов^{/1/}. Избирательность ферроцианидов по отношению к щелочным металлам позволяет применить их в качестве неорганических ионообменников. Сорбируемость щелочных металлов резко увеличивается с повышением их атомного номера и падает с увеличением степени гидратации ионов.

Коужим и др.^{/2/} использовали различие в сорбируемости для разделения щелочных металлов на колонке, наполненной ферроцианидом цинка. Разделение проводилось вымыванием азотной кислотой, нитратными солями или смесью этих реагентов.

Наиболее сорбируемым щелочным металлом на ферроцианидах должен быть франций. До сих пор изучался ионный обмен франция только на других неорганических нонятах типа гетерополикислот. Родия и др.^{/3,4/} исследовали сорбируемость франция на фосфоровольфрамите аммония и на молибдене циркония и получили полное разделение пары рубидий-цезий, однако разделение пары цезий-франций в разных условиях эксперимента было незначительно (70% площади пиков перекрываются).

Целью настоящей работы явилась разработка метода разделения рубидия, цезия и франция на колонке, наполненной ферроцианидом цинка.

В настоящее время известно 16 изотопов франция, из которых наиболее долгоживущими являются Fr^{223} ($T_{1/2}=23$ мин, β^-) и Fr^{212} ($T_{1/2}=19,3$ мин, α -44%, К-56%).

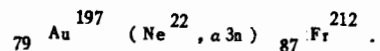


В работе использовался франций-212, который образуется при облучении золота ускоренными ионами неона-22. Сечение этой реакции существенно больше, чем в других исследованных реакциях с тяжелыми ионами (углерод-12, кислород-16, бор-11)^{/5/}. В качестве источника изотопов франция 212, 222 и 223 можно использовать также торий, облученный протонами с энергией 150 Мэв. Сечения образования изотопов франция

оценивались Симоновым^{/4/}. В методике, используемой в настоящей работе, большим преимуществом по сравнению с другими франциевыми источниками является низкая общая радиоактивность облученной мишени. Ввиду небольшого периода полураспада франция-212 (19,3 мин) длительность облучения золотой фольги была ограничена до 30 мин, что существенно снижало осколочную активность (сечение деления для золота порядка 10^2 миллибарнов).

Экспериментальная часть

В работе использовался изотоп ${}^{212}\text{Fr}$, который получался по реакции



Энергия ускоренных ионов неона-22 менялась в интервале 118–128 Мэв при интенсивности пучка ~ 4 мка. Золотая фольга толщиной 7 мк площадью ~ 4 см² облучалась на 300 см циклотроне У-300 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ (Дубна). Время облучения составляло ~ 30 мин. Количество ядер франция, получаемых в одном опыте, было порядка 10^8 .

Обработка облученной мишени.

Облученная золотая фольга растворялась в 2 мл горячей царской водки. К раствору прибавлялся цезий-137 без носителя для определения химического выхода. Раствор упаривался, разбавлялся до 1,5 мл конц. соляной кислотой и переносился на колонку (180 x 7 мм), содержащую трибутилфосфат, фиксированный на силикагеле. Золото полностью экстрагировалось трибутилфосфатом (его коэффициент распределения из солянокислых растворов 10^6). Франций, цезий и некоторые осколки деления вымывались 1МНСI после свободного объема колонки. К элюату, содержащему ${}^{212}\text{Fr}$ и ${}^{137}\text{Cs}$ (около 25 капель), прибавлялись нитраты железа и бария. После осаждения конц. аммиаком и карбонатом аммония осадок отделялся центрифугированием. Отдельный раствор во избежание потерь франция упаривался в тигле почти досуха с концентрированной HNO_3 для разложения карбонатов (нитрат франция менее летуч). В тигель прибавлялся рубидий-86 в качестве индикатора и смесь растворялась в 4 каплях 2М HNO_3 .

Методика работы

Подготовка колонки.

Колонка ферроцианида цинка готовилась по методике Коужима и Кртиля^{/2,7/}. Зерна ферроцианида цинка диаметром 0,3–0,5 мм, применяемые в опытах, отделялись седиментацией в 2М азотной кислоте. Длина колонки составляла 80 мм, диаметр 2,5 мм.

Элюирование проводилось при небольшом давлении из-за легкой разрешаемости зерен ферроцианида цинка при повышенном давлении.

Разделение на колонке.

Раствор Fr , Cs и Rb , полученный после химической обработки мишени, сорбировался на ферроцианидной колонке. Элюирование рубидия проводилось 4-молярной, цезия – 6-молярной и франция – 10-молярной азотной кислотой со скоростью 3 капли/1 мин. 10М HNO_3 разрушает ферроцианид цинка и поэтому не было возможности вымыть активность до уровня фона, не вымывая одновременно разрушенное вещество ионообменника.

Радиометрические измерения.

Бета-активность изотопов Rb-86 и Cs-137 измерялась торцевым счетчиком МСТ-17, альфа-активность франция и его дочерних продуктов – полупроводниковым кремниевым детектором, сопряженным со 100-канальным анализатором АИ-100. Для получения тонкослойных источников для измерения альфа-частиц капли, содержащие франций, собирались на платиновые подложки. В каждом опыте для точного определения количества ядер франция снимался его период полураспада.

Результаты и дискуссия

Результаты разделения индикаторных количеств рубидия, цезия и франция приведены на рис. 1. Получен высокий фактор сепарации для пары франций-цезий, так как найдено, что франций вовсе не вымывается 4–8 молярной азотной кислотой (см. рис. 1). Небольшой пик за пиком рубидия является долгоживущим γ -загрязнением препарата нитрата рубидия, который ввиду его низкой удельной активности вводили на колонку в весовом количестве.

Второй пик цезия вызван ускоренным вымыванием при повышенной концентрации азотной кислоты.

Метод Коужима с вымыванием отдельных щелочных элементов нитратом аммония, позволяющий избежать разрушения ферроцианида, не пригоден для отделения франция из-за трудностей, связанных с получением тонкослойных образцов для измерения его α -активности. По той же причине (из-за толстого слоя измеряемых образцов) нельзя было определить коэффициент распределения франция в статических условиях, так как ферроцианид цинка быстро разрушался. Приготовление тонкослойных источников франция по методике Хайда^{/8/} при большом количестве капель в хроматограмме ограничено периодом полураспада франция (длительностью этих операций). Полупроводниковый детектор позволял хорошо отличить основную α -линию 6,383 Мэв от дочерних

активностей, особенно Rn-212 (8, 24 Мэв). Измеренный период полураспада приводится на рис. 2^{х)}.

По подведенному балансу активностей из колонки вымывается около 85% цезия, что согласуется с наблюдениями Коужима^{/3/}.

Следы железа, попадая на колонку, резко ухудшали ее емкость и вызывали закупоривание колонки; поэтому все употребляемая азотная кислота предварительно очищалась от железа.

Выводы

1. Показана возможность полного отделения франция от рубидия и цезия методом ионного обмена на ферроцианиде цинка.

2. Подтверждено, что сорбируемость франция значительно выше, чем для других щелочных металлов и что степень гидратации уменьшается в ряду $Rb > Cs > Fr$.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность проф. Г.Н. Флерову за постоянное внимание и ценную дискуссию результатов, К.А. Гаврилову за помощь в проведении работы, д-ру И.Стару за ценные замечания, А.Н. Филиппову за проведение облучений, а также благодарят И.Кржиля за содействие и Ма Цзун Ченя за помощь в выполнении экспериментов.

Литература

1. С.З. Рогинский, М.И. Яновский, Е.В. Малкина, О.В. Альтшулер, А.Е. Морозов. *Радиохимия*, **2**, 438 (1980).
2. V.Kouřim, J.Rais, V.Million. *J.Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, III (1964).
3. В.Коужим, К.А. Лаврухина, С.С.Родни. *Докл. АН СССР*, **140**, 832 (1961).
4. С.С.Родни, К.А. Лаврухина. *Радиохимия*, **4**, 623, (1962).
5. R.D.Gifford, R.D.Mcfarlane. *Phys. Rev.* **133**, В 1373 (1964).
6. G.Simonoff. Report NP-13838
7. J. Krtil. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 233 (1965).
8. E.C. Hyde. *Phys. Rev.*, **94**, 1221 (1954).

Рукопись поступила в издательский отдел
2 августа 1965 г.

х) Из полученного α -спектра следует, что упаривание капель с последующим 30-секундным прокаливанием дает достаточно хорошие α -источники. Наблюдаемые потери при этой обработке несущественны.

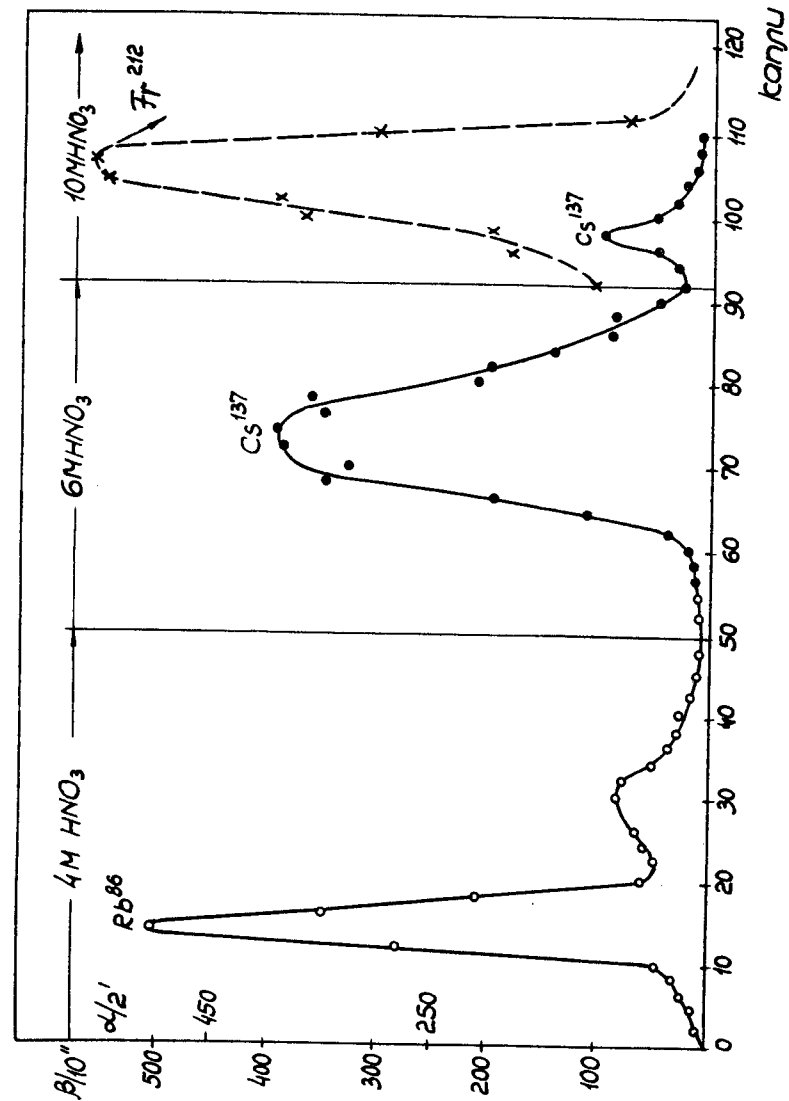


Рис. 1. Разделение рубидия, цезия и франция на ферроцианиде цинка.

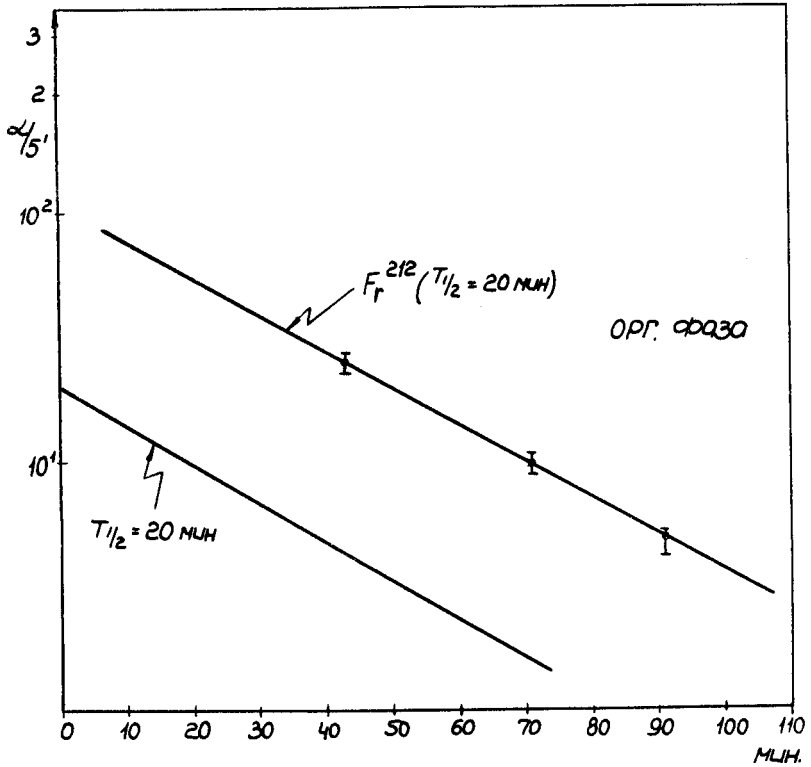


Рис. 2. Период полураспада франция-212.