

M-185

Radiochimica Acta

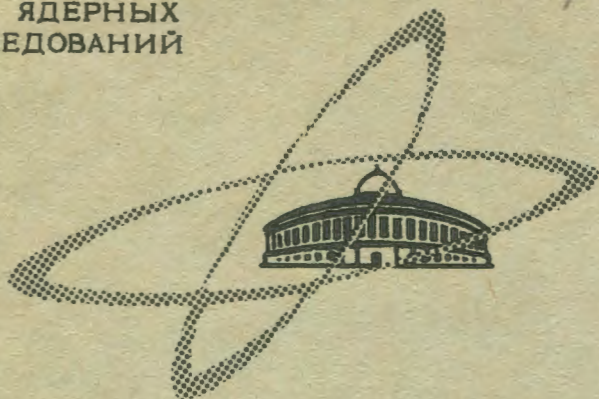
30/IX-68

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

1969 5.12 N 1, с. 26-29

Дубна

12 - 4013



З.Малек, Г.Пфреппер

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

БЫСТРОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ  
ГЛУБОКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ  
ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ  
ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ ОКИСЕЙ  
НА ВНЕШНЕМ ПУЧКЕ СИНХРОЦИКЛОТРОНА

1968

12 - 4013

З.Малек, Г.Пфреппер

7500/2 мр.

БЫСТРОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ  
ГЛУБОКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ  
ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ  
ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ ОКИСЕЙ  
НА ВНЕШНЕМ ПУЧКЕ СИНХРОЦИКЛОТРОНА

Направлено в журнал Radiochemica Acta

СОБОЛЕВСКИЙ ИНСТИТУТ  
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
БИБЛИОТЕКА

## В в е д е н и е

При облучении ядер тяжёлых элементов протонами с энергией 660 Мэв в результате реакции глубокого расщепления образуется сложная смесь нейтронодефицитных ядер. Для измерения ядерных спектров короткоживущих изотопов необходимо быстрое выделение требуемого элемента. Химическое разделение происходит, как правило, по следующей схеме:

- 1) удаление материала мишени,
- 2) выделение микрокомпоненты,
- 3) радиохимическая очистка.

Удаление материала мишени представляет самую большую часть химической обработки, поэтому методы, позволяющие быстрое отделение материала мишени, заслуживают особого внимания. Удобным для выделения компоненты из материала мишени является использование эффекта Сцилларда-Чалмерса.

В литературе описан <sup>1/</sup> способ применения комплексонов металлов для этой цели, но он оказывается удобным не всегда, в основном из-за малой радиационной устойчивости соединений, содержащих органический лиганд.

Эффект Сцилларда-Чалмерса дает большие возможности при реакциях деления и глубокого расщепления ввиду большой энергии отдачи, которая для продуктов глубокого расщепления может доходить до 10 Мэв, что соответствует пробегу  $\leq 1,5$  мкм в твердой фазе<sup>2,3,4</sup> (в зависимости от типа реакции, плотности мишени и атомного номера частицы<sup>5-10</sup>).

Таким образом, при облучении мишени в виде суспензии с размером частиц твердой фазы той же величины, что и средний пробег продуктов реакции глубокого расщепления, значительная часть образующихся ядер должна перейти в водную фазу. Количество ядер, перешедших в жидкую фазу, зависит в основном от размера частиц материала мишени. Удаление этого материала можно осуществить простой фильтрацией, для чего требуется меньше одной минуты. Для фталоцианинового комплекса диспрозия (размер зерен 0,5-1,5 мкм) был получен средний выход 20%. Недостатком применения фталоцианиновых комплексов является их малая радиационная устойчивость и относительно низкое содержание металла<sup>11</sup>. В настоящей работе представлены результаты опытов, при которых в качестве мишеней использовались прокаленные окислы W, Ta и Hf, пригодные для указанной цели ввиду их малой растворимости в разбавленных растворах кислот и относительно большого содержания металла.

Образующиеся в результате ядерных реакций с протонами высоких энергий нейтронодефицитные изотопы Hf, Lu, Yb, Tm и т.д. представляют значительный интерес для ядерной спектроскопии.

#### Экспериментальная часть

Реактивы. Гидроокиси гафния и тантала были приготовлены путем осаждения азотнокислых и фторидных солей аммиаком при 80°C. Полученные осадки промывались водой, ацетоном и эфиром и прокаливались

24 часа при температуре 800°C. Трехокись вольфрама (марки х.ч.) прокаливалась 24 часа при 800°C. Размер зерен прокаленных окисей определялся под микроскопом и составлял 0,5-2 мкм.

Изотопы. Для изучения сорбции на поверхности окисей в качестве радиоактивных индикаторов применялись  $^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$  и  $^{181}\text{Hf}$  высокой удельной активности.

Облучение протонами проводилось на выведенном пучке синхротрона ОИЯИ (Дубна) (энергия протонов 660 Мэв). Для быстрой транспортировки облученной мишени использовалась пневматическая почта. Суспензии облучались в цилиндрических ампулах из тефлона (объем 2мл).

#### Определение сорбции на поверхности окиси металла

50-500 мкг окиси металла контактировались при перемешивании в течение 5 часов с 2 мл соляной кислоты разных концентраций в присутствии микроколичеств радиоактивных индикаторов  $^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$  и  $^{181}\text{Hf}$ .

Коэффициент распределения металла между осадком и раствором определялся путем измерения активности водной фазы до и после контактирования.

#### Определение перехода ядер отдачи в водную фазу при облучении суспензии

Суспензия, состоящая из 100-200 мкг окиси тантала или вольфрама в HCl (0,1н HCl в случае  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и 0,57н HCl -  $\text{WO}_3$ ) - соотношение фаз 0,5 г/мл, облучалась 5 минут протонами на выведенном пучке синхротрона. Немедленно после конца облучения твердая фаза отделялась фильтрацией через стеклянный фильтр №4.

Определение редкоземельных элементов в фильтрате производилось путем осаждения лантана (10 мг  $\text{La}^{3+}$ ). Для определения редкоземельных элементов в твердой фазе часть  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  растворялась в смеси

HF-HNO<sub>3</sub> и соосаждалась с LaF<sub>3</sub>. Трехокись вольфрама растворялась в горячем растворе NaOH, прибавлялись HF и HNO<sub>3</sub>, носитель La<sup>3+</sup>, и осаждался LaF<sub>3</sub>.

### Результаты и обсуждения

Общее количество ядер отдачи, перешедших в результате реакции ядерного расщепления в водную фазу, зависит как от размера зерен материала мишени, так и от стремления образующихся ионов сорбироваться на поверхности окиси металла.

Сорбция ионов на окиси металла, в свою очередь, меняется в зависимости от её относительной основности и условий получения, от концентрации H<sup>+</sup>-ионов, заряда ионов, присутствующих в растворе, и т.д. Ввиду того, что емкость окисей и коэффициент распределения уменьшается в зависимости от температуры прокаливания, окиси прокаливались 24 часа при 800°C. Чтобы подобрать подходящую среду, в которой потери за счёт сорбции были бы незначительны, мы исследовали сорбцию <sup>144</sup>Ce + <sup>144</sup>Pu и <sup>181</sup>Hf на WO<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и HfO<sub>2</sub> в зависимости от концентрации соляной кислоты.

Результаты, приведенные в таблице 1, позволяют сделать следующие выводы:

- 1). Сорбция CeIII в кислой среде увеличивается в ряду HfO<sub>2</sub> < Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> < WO<sub>3</sub>
- 2). Коэффициент распределения обратно пропорционален концентрации HCl.
- 3). HfIV сорбируется больше, чем CeIII.
- 4). Присутствие шавелевой кислоты уменьшает сорбцию HfIV.

Из первого пункта выводов вытекает, что, во-первых, HfO<sub>2</sub> надо включить в группу основных окисей, таких как TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> и ThO<sub>2</sub>, которые имеют в кислой среде свойства анионита, и, во-вторых, что трехокись вольфрама в области pH 1-2 является катионитом /12, 13, 14/.

Таблица 1  
Сорбция CeIII и HfIV на прокаленных WO<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и HfO<sub>2</sub> в зависимости от концентрации HCl

HCl н	Коэффициент распределения K <sub>d</sub> мл/г			
	WO <sub>3</sub> - CeIII	WO <sub>3</sub> - HfIV	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - CeIII	HfO <sub>2</sub> - CeIII
1. 0,0106	7,94.10 <sup>2</sup>	н.о.	1,88.10 <sup>I</sup>	≤ 0,1
2. 0,0186	1,99.10 <sup>2</sup>	н.о.	4,07.10 <sup>0</sup>	≤ 0,1
3. 0,0375	8,91.10 <sup>I</sup>	н.о.	1,22.10 <sup>0</sup>	≤ 0,1
4. 0,0695	3,54.10 <sup>I</sup>	н.о.	0,4	≤ 0,1
5. 0,0965	1,26.10 <sup>I</sup>	4,95.10 <sup>3</sup>	≤ 0,1	≤ 0,1
6. 0,28	1,26	н.о.	≤ 0,1	≤ 0,1
7. 0,57	0,5	3,42.10 <sup>I</sup>	≤ 0,1	≤ 0,1
8. 1,0	≤ 0,1	2,74.10 <sup>I</sup>	н.о.	н.о.
9. 5,0	≤ 0,1	7,05.10 <sup>0</sup>	≤ 0,1	н.о.
10. 0,1M(COOH) <sub>2</sub>	н.о.	1,26.10 <sup>I</sup>	н.о.	н.о.

н.о. - не определялось

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> занимает среднее место между обеими группами окислов /13, 15/. Уменьшение значений K<sub>d</sub> с повышением концентрации H<sup>+</sup> доказывает, что сорбция носит характер ионного обмена. Два последних пункта подтверждают исследования о сорбции HfIV, ZrIV и ионов редких земель на силикагеле /16, 17/.

Из опытов по сорбции можно заключить, что суспензии WO<sub>3</sub> - ≥ 0,57н HCl, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> или HfO<sub>2</sub> - 0,1 н HCl вполне пригодны для получения

редкоземельных элементов и  $Ta_2O_5-0,5 M(COOH)_2$ , а также для получения гафния при условии, что отношение веса мишени к раствору будет 1:2. При таком отношении фаз и  $K_d = 0,1$  (мг/л) сорбируется на поверхности материала мишени всего 5% ядер, образующихся в результате ядерной реакции. В таблице II представлены практические выходы облучений разных суспензий.

Таблица II

Выход редкоземельных элементов при облучении суспензий  $Ta_2O_5 - HCl$ ,  $WO_3 - HCl$  протонами 660 Мэв

	Мишень	Раствор	Выход %
1.	$Ta_2O_5$	0,1 н HCl	44,5
2.	$Ta_2O_5$	0,1 н HCl	34,7
3.	$Ta_2O_5$	0,1 н HCl	48,3
4.	$Ta_2O_5$	0,1 н HCl	38,1
5.	$WO_3$	0,1 н HCl	27,3
6.	$WO_3$	0,1 н HCl	23,5

Средние выходы - 41% для  $Ta_2O_5$  и 25% - для  $WO_3$  находятся в полном согласии с результатами облучения фталоцианиновых комплексов диспрозия /11/. Полученные данные согласуются и с результатами облучения порошков, где потери из-за сорбции не играют роли. Разброс величин выходов обусловлен отклонениями среднего размера зерен материала мишени /18/. Для выделения короткоживущих ядер выход 20-40% вполне удовлетворителен, если учитывать, что увеличение веса мишени не влечет за собой принципиально никаких ограничений для быстроты обработки.

Рассмотренную технику работы мы приняли при исследованиях короткоживущих нейтронодефицитных изотопов Hf, Lu и Th. Для получения изотопов Hf облучалась суспензия  $Ta_2O_5-0,5M$  - шавелевая кислота. После конца облучения она определялась фильтрацией через стеклянный фильтр №4 и промывалась раствором 0,25 HCl в таком количестве, чтобы концентрация фильтрата составляла 0,1 M  $(COOH)_2$  - 0,2 M HCl. Hf из раствора экстрагировался на 99,5% 0,1 M три-н-октиламинол в бензоле. Для очистки гафниевой фракции проводились две промывки 0,1 M  $(COOH)_2$  - 0,2 н HCl. Чистая фракция Hf была получена через 3,5 минуты после конца облучения.

Для быстрого выделения редкоземельных элементов использовалась в качестве мишени суспензия  $Ta_2O_5-0,1 M HCl$ . После фильтрации и промывки редкоземельные элементы сорбировались из 0,1 M HCl на катионите Дауэкс 50x8, наносились на хроматографическую колонку с тем же катионитом и элюировались  $\alpha$ -оксиизобутиратом аммония. Радиохимически чистые фракции Lu, Yb и Th в этом случае были получены через 18-20 минут после конца облучения. Пример такого разделения показан на рис. 1.

Указанным методом были открыты новые короткоживущие ядра  $^{167}Hf$ ,  $^{166}Hf$ ,  $^{166}Lu$  и проведены ядерноспектроскопические измерения  $^{166}Lu$  ( $T_{1/2} = 7$  мин) /19/.

Изложенное применение суспензий не ограничено окислами W, Ta и Hf. В принципе можно использовать все труднорастворимые неорганические соединения, из которых особенно подходящими могут оказаться окиси Ti, Zr, Sn IV, Th, U или Mo, металлы в мелкодисперсном состоянии или фосфаты и сульфиды переходных металлов.

Перспективным этот метод может оказаться и для быстрого выделения продуктов деления, когда ввиду большой энергии отдачи образующихся ядер (до 100 Мэв) выходы их могут быть значительно

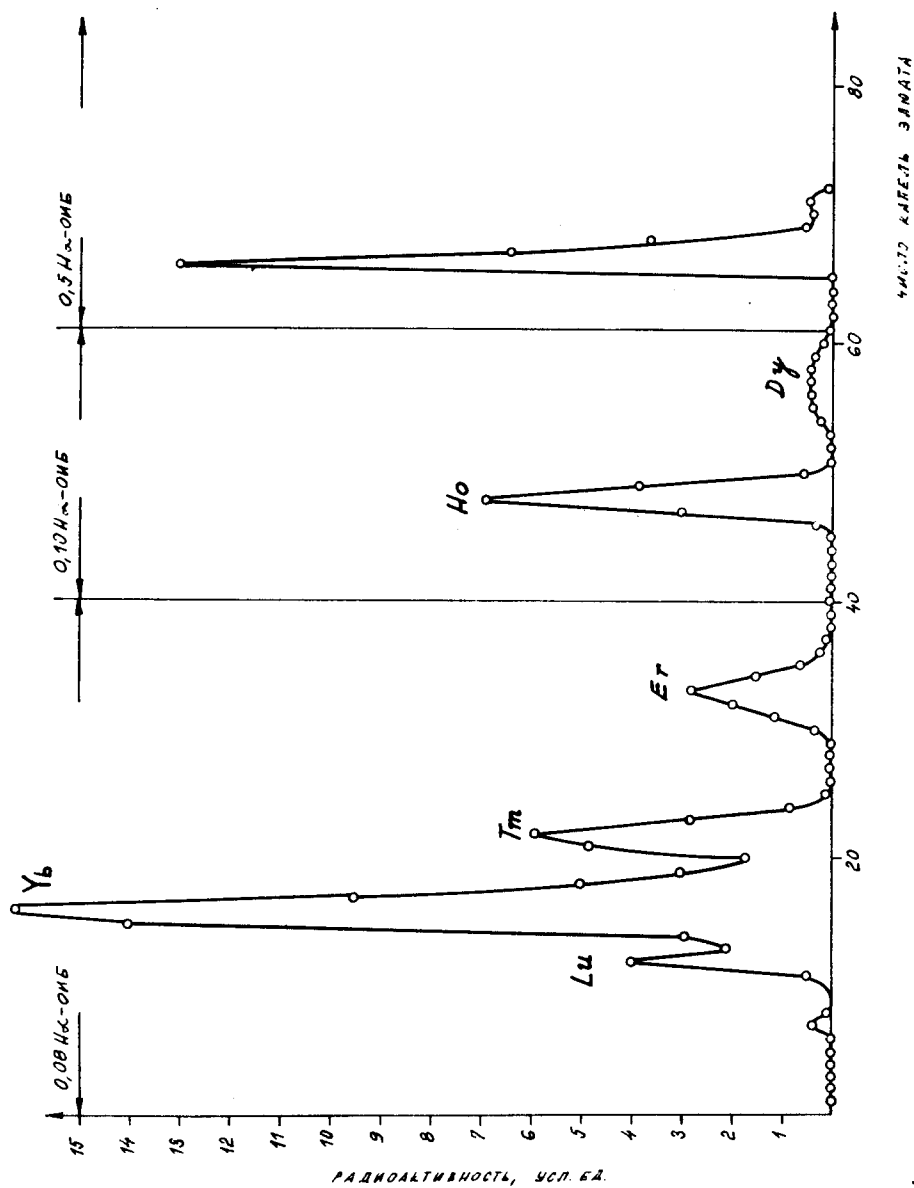


Рис. 1. Разделение тяжелых редкоземельных элементов раствором  $\alpha$ -оксиизобутирата аммония (катионит Дауэкс 50X8).

РИС. 1

больше, <sup>15.20/</sup>, чем в случае реакций глубокого расщепления.

### Выводы

Разработан метод быстрого выделения продуктов реакции глубокого расщепления из мишени, облученной протонами высокой энергии (660 Мэв), основанный на применении в качестве мишени мелкодисперсной суспензии. Часть образующихся ядер отдачи выходит в водную фазу, и от материала мишени отделяется простой фильтрацией.

Исследование сорбции Се III и Hf IV на прокаленные  $WO_3$ ,  $Ta_2O_5$  и  $WO_3$  показало, что суспензии  $WO_3$  -  $>0,57$  н HCl,  $Ta_2O_5$  или  $NiO_2$  - 0,1M HCl пригодны для получения тяжелых редкоземельных элементов, а суспензия  $Ta_2O_5$  - 0,5M  $(COOH)_2$  - для получения гафния. Эффективные выходы при облучении составляют 41% для  $Ta_2O_5$  и 25% для  $WO_3$  (размер зерен окиси - 0,5-2 мкм). Гафний получен через 3,5 минуты, Lu, Yb и Tm - через 13-20 минут после облучения. Указанным методом удалось исследовать новые короткоживущие ядра  $^{167}Hf$ ,  $^{166}Hf$ ,  $^{166}Lu$ ,  $^{168}Lu$ .

Авторы выражают благодарность В.А.Халкину за интерес к работе.

### Литература

1. Cathers G.J., Proc. of Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1955, 7 490 /1956/.
2. Batzel R.F., Seaborg G.T. Phys. Rev. 82 /5/ 607 /1951/.
3. Борисова Н.И. Кузнецова М.Я., Курчатова Л.Н., Мехедов В.Н., Чистяков Л.В. ЖЭТФ 37 372 /1958/.
4. Sugarman N., Campos M., Wielgoz K. Phys. Rev. 101 388/1956/.
5. Alexander J.M., Sisson D.H. Phys. Rev. 128, 2288 /1962/.
6. Porille N.T. Phys. Rev. 135 A 1115 /1964/.

7. Kaplan M., Fink R.D. Phys. Rev 134 B 30 /1964/.
8. Brown F., Ball G.C., Channing D.A., Howe L.M., Pringle J.P.S., Whitton J.L. Nucl. Instr. and Methods 38 249 /1965/.
9. Hazan J.P., Blann M. Phys. Rev 137 B 1202 /1965/.
10. Subrahmanyam V., Kaplan M., Phys. Rev 142 174 /1966/.
11. Г.Ю.Байер, В.А.Халкин, Х.Гроссе-Рюкен, Г.Пфреппер. Препринт P12-3887, Дубна (1968).
12. Kraus K.A., Phillips H.O. J.Americ. Chem. Soc. 78 249 /1956/.
13. Kraus K.A., Phillips H.O., Carlson T.A., Johnson J.S. Proc. Sec. Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 28 3 /1958/.
14. Amphlett C.B., McDonald L.A., Redman M.J. J.Inorg. Nucl.Chem. 6 236 /1958/.
15. Childey B.E., Parker F.L., Talbot E.A., AERE - R5220 /1966/.
16. Rydberg J., Acta Chem. Scand. 9 1252 /1955/.
17. Ahrland St., Grenthe J., Noren B., Acta Chem. Scand. 14 1059 1077 /1960/.
18. Andersson G., Rudstam G., Stenstrom T., Nucl. Instr. & Methods 7 73 /1960/.
19. Арльт Р., Малек З., Музиоль Г., Штрусный Г., Пфреппер Х. Материалы X совещания по ядерной спектроскопии нейтронодефицитных изотопов и теории деформированных ядер, Дубна, 1968.
20. Selig O., Sizman R., Nucleonik 8 303 /1966/.

Рукопись поступила в издательский отдел

29 июля 1968 года.