

Г-124

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА



9/11-74

4755/2-74

12-8151

**К.А.Гаврилов, Ким Дэ Ен, Г.В.Букланов**

**ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕТИЛПИРИДИНРОДАНИДА ДЛЯ  
ВЫДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ ТРАНСУРАНОВЫХ  
И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ  
РОДАНИДНЫХ РАСТВОРОВ**

**1974**

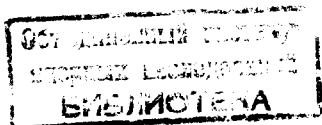
**ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ**

12-8151

**К.А.Гаврилов, Кям Дэ Ен, Г.В.Букланов**

**ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕТИЛПИРИДИНРОДАНИДА ДЛЯ  
ВЫДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ ТРАНСУРАНОВЫХ  
И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ  
РОДАНИДНЫХ РАСТВОРОВ**

Направлено на 4 польскую конференцию  
по аналитической химии. Варшава, 1974 г.



Гаврилов К.А., Ким Дэ Ен, Букланов Г.В.

12-8151

Применение цетилпиридинроданида для выделения и разделения трансурановых и редкоземельных элементов из роданидных растворов

Исследованы условия эффективного группового разделения актинидных и лантанидных элементов на колонке с кизельгуром, насыщенным 0,2М раствором цетилпиридинроданида. Полное разделение достигается вымыванием редкоземельных элементов 4-6М растворами  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , с последующей десорбцией актинидов 0,1М раствором  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

Препринт Объединенного института ядерных исследований.  
Дубна, 1974

## ВВЕДЕНИЕ

В экстракционных процессах, связанных с выделением продуктов ядерных реакций, все большее внимание в настоящее время привлекает применение четвертичных аммониевых оснований. Исследование свойств этих оснований перспективно для использования их в химической технологии трансурановых элементов, радиохимическом анализе облученных многозарядными ионами мишеней из актинидов и других задач аналитической химии.

Экстракционная способность аминов в значительной мере зависит от их структуры и состояния в растворе. Влияние этих факторов на экстракцию элементов рассмотрено в основном для соединений с длинными цепочками алкильных радикалов <sup>/1/</sup>. В нашей лаборатории были проведены исследования некоторых экстракционных свойств высокомолекулярного гетероциклического амина - цетилпиридинбромида /СРВ/. Нами была показана возможность использования растворов СРВ в хлороформе для экстракции четырех- и шестивалентных элементов <sup>/2/</sup>. Добавление изоамилового спирта предотвращает образование в экстракционной системе устойчивой эмульсии. Значения коэффициентов разделения некоторых пар соседних трансплутониевых или редкоземельных элементов для системы СРВ -  $\text{LiNO}_3$  - 0,01 М  $\text{HNO}_3$  позволяют в определенных условиях провести их четкое разделение <sup>/3/</sup>.

По имеющимся данным <sup>/4-6/</sup> весьма эффективными экстрагентами для трехвалентных элементов являются четвертичные аммониевые соли в  $\text{SCN}^-$  форме. Системы четвертичная аммониевая соль - тиоционат могут исполь-

зоваться для группового разделения трехвалентных трансураниевых и редкоземельных элементов. Правда, для большинства исследованных систем коэффициенты распределения лантанидов сильно возрастают с увеличением порядкового номера элемента и наиболее низкий фактор межгруппового разделения сравнительно невысок, поэтому полное разделение групп достигается лишь методом противоточной экстракции, либо методом экстракционной хроматографии. Для нас естественный интерес представило выяснение возможности применения для этих целей цетилпиридинроданида, являющегося солью гетероциклического основания, свойства которых для роданидных систем в настоящее время еще недостаточно изучены.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. В первой части настоящей работы исследовалось поведение некоторых трансураниевых и редкоземельных элементов при экстракции их растворами цетилпиридинроданида в смеси 94% хлороформа и 6% изоамилового спирта.

Рабочие растворы экстрагента приготавливались, как и в работах /2,3/, из цетилпиридинбромида фирмы "CHEMAPOL"/Чехословакия/.

В некоторых опытах экстрагент предварительно переводился в роданидную форму, однако, как показали результаты параллельных опытов с бромидом, исходная солевая форма амина не играет существенной роли при экстракции трехвалентных элементов из роданидных растворов.

Эксперименты проводились при комнатной температуре. Общий объем экстракционной системы составлял 2 мл. Соотношение фаз - 1:1. Перемешивание растворов производилось в течение нескольких минут в стеклянных конических пробирках с притертыми пробками. Предварительно было установлено, что экстракционное равновесие достигается в системе за время меньше 1,5 мин.

В работе использовались следующие радиоактивные изотопы:  $^{91}\text{Y}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{147}\text{Nd}$ ,  $^{155}\text{Eu}$ ,  $^{160}\text{Tb}$ ,  $^{169}\text{Yb}$ ,  $^{170}\text{Lu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ .

Для определения коэффициентов распределения (D), выражаемых как отношение концентрации исследуемого элемента в органической фазе к его концентрации в водной, из обеих фаз отбирались аликвоты, которые после подсушивания поступали на радиометрические измерения. Как правило, измерялась  $\gamma$ -активность препаратов редкоземельных элементов и америция и  $\alpha$ -активность кюрия-244.

Сравнение результатов, полученных при исследовании влияния концентрации экстрагента и концентрации роданида аммония на поведение исследуемых элементов, свидетельствует об одинаковом механизме процесса экстракции трехвалентных лантанидов и актинидов.

На рис. 1 приведена зависимость коэффициентов распределения  $A_m$  и  $E_{II}$  от концентрации CPSCN в органической фазе. Наклон полученных прямых равен 2, поэтому состав экстрагирующихся соединений может быть представлен как  $(\text{CP})_2 \text{M}(\text{SCN})_5$ .

На рис. 2 показано влияние концентрации роданида аммония в водной фазе на экстракцию некоторых редкоземельных и трансураниевых элементов. Экстракция проводилась 0,2М раствором CPSCN. Логарифм коэффициента распределения линейно возрастает с ростом концентрации  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Некоторое заметное нарушение характера этой зависимости для америция и кюрия при концентрации  $\text{NH}_4\text{SCN}$  выше 5М, обусловлено, по-видимому, конкурирующей экстракцией роданида аммония раствором цетилпиридинроданида. Из рисунка видно, что степень экстракции лантанидов существенно увеличивается с ростом атомного номера элемента /соответственно, с уменьшением ионного радиуса/. При этом, в отличие от нитратной системы /2/, в роданидной системе коэффициенты распределения трансураниевых элементов выше, чем редкоземельных, что связано, вероятно, с более высокими константами устойчивости роданидных комплексов ТУЭ.

2. На основании полученных данных нами были поставлены опыты по разделению трехвалентных актинидов и лантанидов методом экстракционной хроматографии.

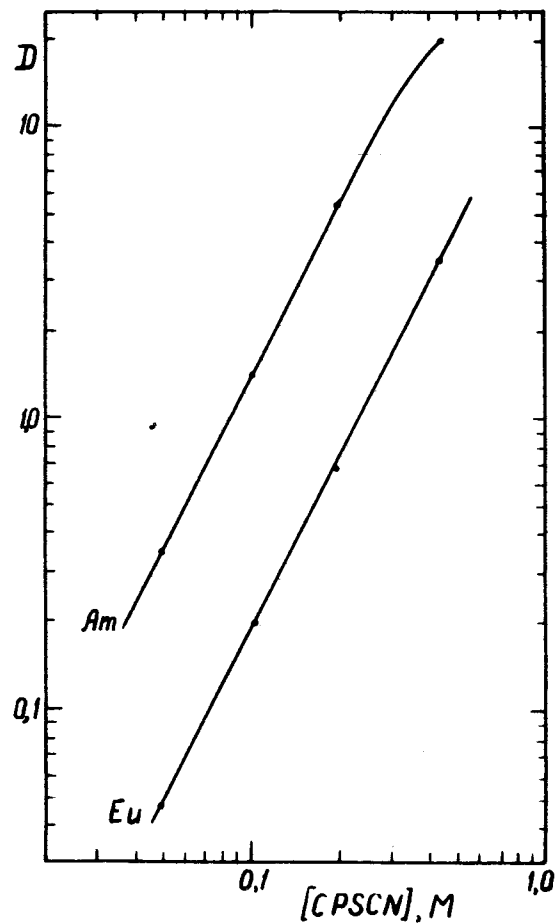


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения Am и Eu от концентрации CPSCN в органической фазе. Водная фаза - 5M  $NH_4SCN$ .

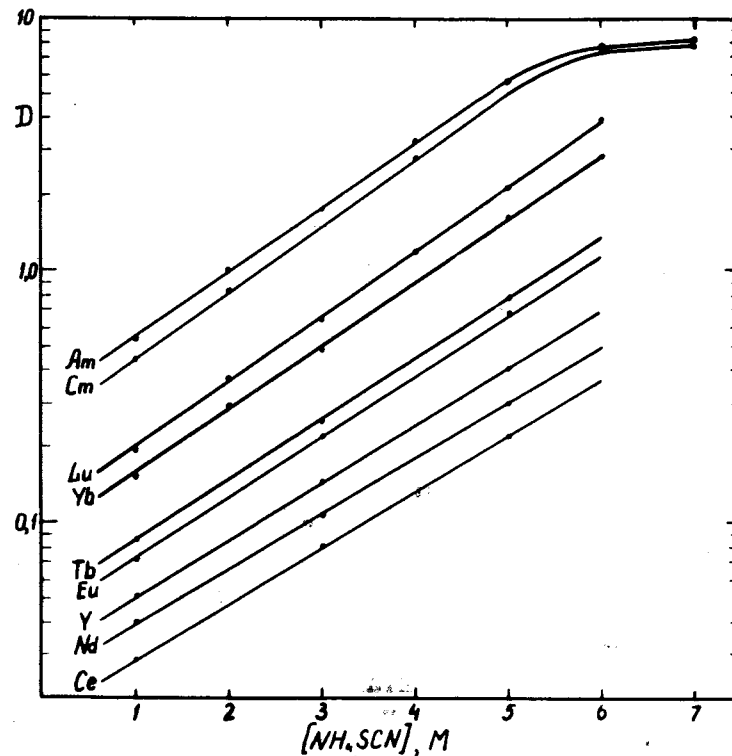


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения PЗЭ и ТУЭ от концентрации роданида аммония в водной фазе. Концентрация CPSCN в органической фазе - 0,2M.

В качестве неподвижной органической фазы использовался 0,2 M раствор CPSCN на порошке кизельгура.

Для приготовления сорбента 0,5 г кизельгура /размер зерен - 30 $\mu$  / тщательно перемешивали с 2-3 мл экстрагента. Полученную суспензию вносили в стеклянную колонку с внутренним диаметром 4 мм и высотой 80 мм. Избыток экстрагента удалялся промыванием колонки под давлением 0,5M раствором  $NH_4SCN$ .

Приготовленная таким образом колонка хранилась во избежание испарения растворителя в рабочем растворе

роданида аммония. На одной колонке можно проводить 6-10 разделений, без существенного уменьшения емкости сорбента и ухудшения воспроизводимости результатов.

Опыты ставились при комнатной температуре. Перед работой колонка промывалась 2-3 мл 5М раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , после чего производилась сорбция элементов из 0,2-0,3 мл этого же раствора.

При пропускании через колонку 5М раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в первую очередь вымываются редкоземельные элементы, в то время как ТУЭ количественно остаются на сорбенте и вымываются лишь большим объемом этого элюента. На рис. 3 показано в качестве примера отделение 1 мг  $^{243}\text{Am}$  от 5 мг  $\text{Eu}$  ( $^{155}\text{Eu}$ ) элюированием их 5М раствором  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

Более удобно для вымывания ТУЭ применение разбавленных растворов роданида аммония. На рис. 3 и 4 приведены хроматограммы сложных смесей лантанидных и актинидных элементов. В первом случае /рис. 3/ специально приготавливалась смесь радиоактивных изотопов  $\text{Y}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Lu}$ ,  $\text{Am}$  и  $\text{Sm}$ , взятых в индикаторных количествах.

В другом опыте /рис. 4/ разделялась смесь трехвалентных актинидов и лантанидов, выделенных соосаждением с фторидом лантана /~ 2 мг  $\text{La}$ / из раствора урановой мишени, облученной ионами аргона на циклотроне У-200 ЛЯР ОИЯИ.

В обоих случаях ТУЭ вымывались из колонки 0,1М раствором роданида аммония после полного элюирования редкоземельных элементов 5М раствором  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

Хроматограмма снималась путем измерения интенсивности  $\gamma$ - и  $\alpha$ -излучения отдельных капель элюата. Отобранные фракции его подвергались  $\gamma$ - и  $\alpha$ -спектрометрическому анализу, в результате которого были идентифицированы элементы, показанные на приведенных рисунках.

Иттрий, как и следовало ожидать, в соответствии с его коэффициентом распределения /см. рис. 2/, вымывается раньше европия, что позволяет отделять  $\text{Y}$  не только от ТУЭ, но и от тяжелых редкоземельных элементов. Следует отметить поведение актиния, который

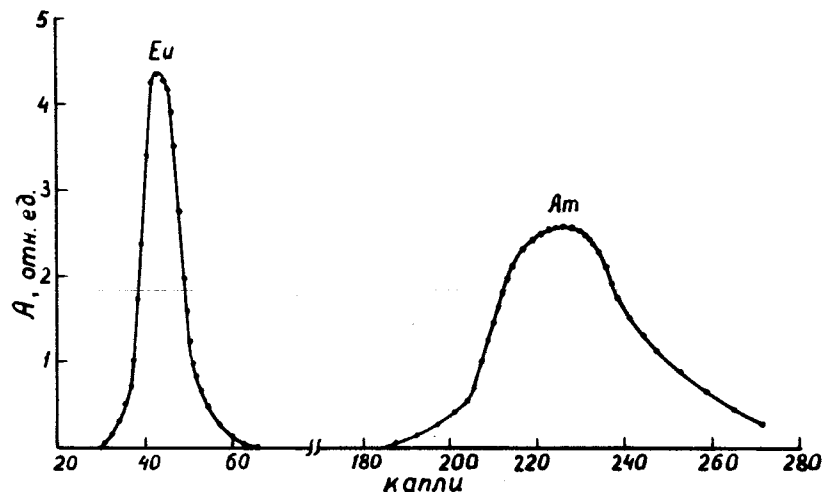


Рис. 3. Разделение 1 мг  $\text{Am}$  и 5 мг  $\text{Eu}$ . Колонка 4 x 80 мм. Неподвижная фаза - 0,2М CPSCN на порошке кизельгура. Элюент - 5М  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Скорость элюирования - 2 капли/мин.

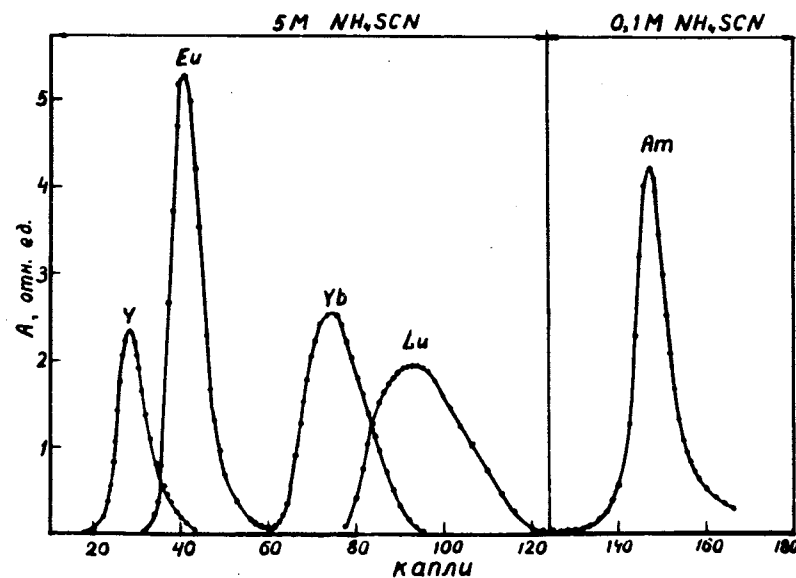


Рис. 4. Хроматограмма разделения смеси  $\text{Y}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Lu}$ ,  $\text{Am}$  и  $\text{Sm}$ . Колонка - 4 x 80 мм. Неподвижная фаза - 0,2М CPSCN на порошке кизельгура. Скорость элюирования - 2 капли/мин.

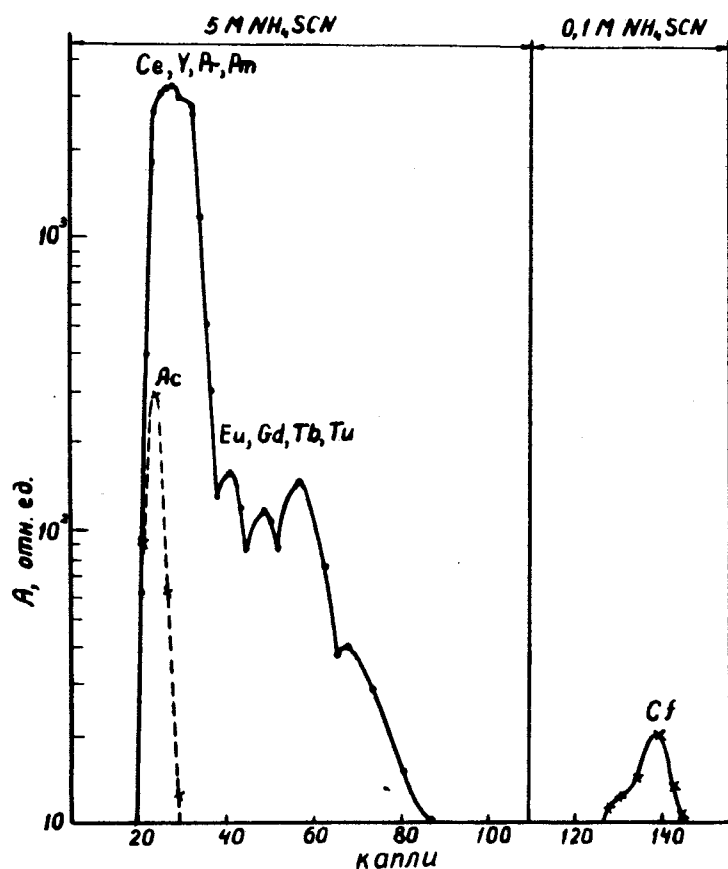


Рис. 5. Хроматограмма разделения смеси лантанидов и актининов - продуктов ядерной реакции  $^{233}\text{U} (40\text{Ar}, f)$ . Колонка  $4 \times 80$  мм. Неподвижная фаза -  $0,2 \text{ M CPSCN}$  на порошке кизельгура. Скорость элюирования - 4 капли/мин. — — — — —  $\gamma$  - активность, — x — x —  $\alpha$  - активность.

вымывается вместе с легкими лантанидами и полностью отделяется от ТУЭ.

Из полученных результатов настоящей работы видно, что цетилпиридинроданидная система может успешно применяться для решения ряда радиохимических задач по выделению и разделению трансурановых и редкоземельных элементов.

### ВЫВОДЫ

1. Исследованы основные закономерности экстракции некоторых лантанидов и актининов в системе цетилпиридинроданид - роданид аммония.
2. Выбраны условия для эффективного группового разделения трансурановых и редкоземельных элементов методом экстракционной хроматографии с применением  $0,2 \text{ M}$  раствора CPSCN в качестве неподвижной органической фазы.
3. Показана возможность отделения ТУЭ и тяжелых РЗЭ от иттрия и актиния.

### Литература

1. В.С.Шмидт. Экстракция аминами. М., Атомиздат, 1970.
2. З.Щегловски, К.А.Гаврилов, Ким Юн-Бон, Ом Сан-Ик, Я.Микульски. Препринт ОИЯИ, 5-5589, Дубна, 1971.
3. З.Щегловски, Я.Микульски, К.А.Гаврилов, Ким Юн-Бон, Ом Сан-Ик. *Nukleonika*, 17, 12, 631 (1972).
4. F.L.Moore. *Anal. Chem.*, 33, 748 (1961).
5. F.L.Moore. *Anal. Chem.*, 36, 2158 (1964).
6. E.A.Huff. *J.Chromatography*, 27, 229 (1967).

Рукопись поступила в издательский отдел  
25 июля 1974 года.