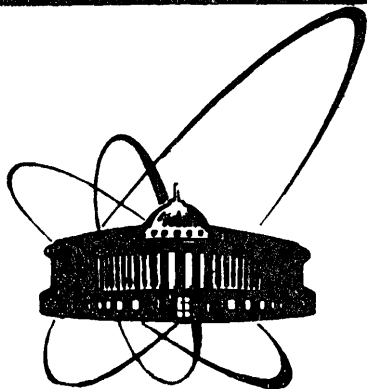


86-787



**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

12-86-787

Б.Горски, Ю.С.Короткин, В.Н.Косяков

**СЕЛЕКТИВНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ
ТРАНСПЛУТОНИЕВЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ ТРИОКТИЛФОСФИНОКСИДОМ**

Направлено в "Journal of Radioanalytical
and Nuclear Chemistry"

1986

1. Введение

При радиохимическом исследовании ядерных реакций с ускоренными тяжелыми ионами часто необходимо точное определение выхода изотопов трансплутониевых элементов (ТПЭ), которые образуются или в результате реакций передачи, или как дочерние продукты в цепочке последовательного радиоактивного распада короткоживущих составных (компаунд-) ядер. При этом ТПЭ необходимо отделить от макроколичеств материала мишени или сборника, а также от α - и β -радиоактивных продуктов ядерных реакций, которые образуются с выходом в 10^6 - 10^{10} раз большим, чем ТПЭ. Высокую степень очистки ТПЭ можно достичь, используя экстракционную хроматографию с триоктилфосфинокси́дом (ТОФО), который обладает высокими экстракционными свойствами относительно ряда элементов. Кроме того, фосфиноксиды обладают высокой радиационной и химической устойчивостью, что необходимо при переработке образцов с высокой удельной радиоактивностью. В литературе описана экстракция РЗЭ и ТПЭ разными фосфиноксидами /1,2/, причем ТОФО успешно используется для количественного выделения актинидов и лантанидов из концентрированных солевых растворов (обычно соли Li, Na, Al) при низкой концентрации кислоты. Известно также, что при добавлении в слабокислые солевые растворы сильных комплексообразователей, таких как диэтилтриаминопентаацетата (ДТПА) и молочной кислоты достигается высокая избирательность экстракции ТПЭ и РЗЭ по отношению к продуктам деления и другим элементам /3/.

В настоящей работе мы исследовали возможность использования материала самих циклотронных мишеней или сборников продуктов ядерных реакций (Pb, Bi, Al, Cu, Ni) в качестве высаливателя при экстракции ТПЭ и РЗЭ с помощью ТОФО из растворов, содержащих HNO_3 , ДТПА и молочную кислоту. Изучалось влияние концентрации нитратов этих элементов, азотной кислоты и ТОФО на коэффициенты распределения ТПЭ и РЗЭ.

2. Экспериментальная часть

В качестве экстрагента применяли раствор 0,1-0,4 моль/л ТОФО в бензоле. В работе использовали радиоактивные индикаторы ^{139}Ce , $^{140}\text{Ba}/^{140}\text{La}$, ^{153}Sm , ^{160}Tb , $^{168,170}\text{Tm}$, $^{95}\text{Zr}/^{95}\text{Nb}$, ^{241}Am , ^{249}Cf , ^{207}Bi . Порядок проведения опытов по экстракции следующий: к нитратам изучаемого элемента, меченного радиоактивным индикатором, и данного высаливателя добавляется 0,07М раствор ДТПА в 1М молочной кислоте и необходимое для установления кислотности количество HNO_3 . После полного

растворения всех компонентов приливали равный объем экстрагента и встряхивали при комнатной температуре 15 мин. Предварительными опытами было установлено, что равновесие достигается менее чем за 5 мин. Из водной и органической фаз отбирали аликвоты, f -активность которых измеряли в одинаковой геометрии.

В экстракционно-хроматографических экспериментах использовали стеклянные колонки диаметром 3 мм и высотой 60 мм. Носитель - фторопластовый порошок - смешивался с соответствующим количеством раствора ТОФО в бензоле, который затем испарялся. Отношение количества экстрагента (ТОФО) к количеству носителя составляло 15 вес.%. С одинаковым успехом можно применять 8 вес.% ТОФО на гидрофобизированном стеклянном порошке или 20 вес.% ТОФО на неионогенном макропористом сополимере стирола с дивинилбензолом Вофатит ЕР-60 (ГДР).

3. Результаты и обсуждение

Известно, что добавление нитрата Li^+ или Al^{3+} существенно увеличивает экстракцию РЗЭ или ТПЭ нейтральными фосфорорганическими соединениями из слабокислых растворов. Подобный эффект можно ожидать и в случае нитратов других металлов, в том числе и тех, которые используются в качестве мишени или сборника продуктов ядерных реакций при облучениях на циклотроне. Так как медные фольги наиболее часто применяются в качестве материала сборников, то мы подробно изучили высаливающее действие ионов меди на экстракцию ТПЭ и РЗЭ. Исследовалась экстракция Ce, Tb, Tm, Am раствором 0,1 моль/л ТОФО в бензоле из азотнокислых растворов в зависимости от концентрации нитрата меди и азотной кислоты в присутствии и в отсутствие комплексообразователя. Как видно из рис. 1 и 2, РЗЭ и Am экстрагируются при использовании нитрата меди в качестве высаливателя в отсутствие комплексообразователя достаточно эффективно, причем оптимальная концентрация меди равна 0,5-1,0 моль/л. Коэффициенты распределения в присутствии комплексообразователя (K_d^k) несколько уменьшаются ввиду образования комплексов, которые экстрагируются хуже, чем простые гидратированные ионы. Ранее было показано [3], что при экстракции Ce и Sm из растворов $Al(NO_3)_3$ в присутствии ДТПА и молочной кислоты в органической фазе образуется соединение $Sm(NO_3)_2 \cdot 3ТОФО$. Как видно из рис. 3, в случае экстракции Am из растворов $Cu(NO_3)_2$ (+ДТПА + молочная кислота) также извлекается триольват америция. Увеличение концентрации высаливателя по-разному влияет на величину K_d^k (в присутствии комплексообразователя) и K_d^o (в отсутствие его). С увеличением концентрации меди уменьшается pH раствора (рис. 1 и 2) и тем самым уменьшается закомплексованность РЗЭ и ТПЭ, что приводит к увеличению K_d^k . С другой стороны, K_d^o сильно

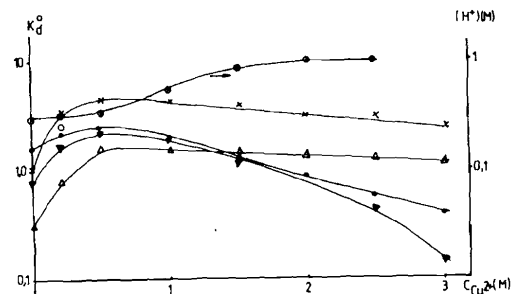


Рис. 1. Зависимость K_d^o РЗЭ и A_m от концентрации $Cu(NO_3)_2$ при экстракции 0,1 моль/л ТОФО в бензоле из растворов HNO_3

• - Am, ▼ - Ce, ○ - Sm, × - Tb, ▲ - Tm, ● - H^+ .

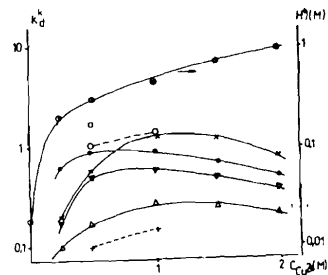


Рис. 2. Зависимость K_d^k РЗЭ, A_m и C_f от концентрации $Cu(NO_3)_2$ при экстракции 0,1 моль/л ТОФО в бензоле из растворов HNO_3 в присутствии 0,07 моль/л ДТПА и 1 моль/л молочной кислоты

● - Am, ■ - Cf, ▲ - La, ▼ - Ce, ○ - Sm, × - Tb, ▲ - Tm, ● - H^+ .

уменьшаются с уменьшением pH раствора. Таким образом, K_d^k / K_d^o увеличивается с ростом концентрации меди (таблица 1): Исходная концентрация азотной кислоты во всех растворах составляла 0,3 моль/л.

Таблица 1

Соотношение коэффициентов распределения РЗЭ и A_m в присутствии и в отсутствие комплексообразователя

C_{Cu} (моль/л)	$[H^+]^k$ (моль/л)	$[H^+]^o$ (моль/л)	K_d^k / K_d^o			
			Ce	Tb	Tm	Am
0,5	0,30	0,32	0,23	0,13	0,11	0,32
1,0	0,46	0,56	0,29	0,29	0,19	0,45
1,5	0,78	0,92	0,40	0,28	0,18	0,50
2,0	1,0	1,0	0,53	0,25	0,18	0,54

Растворы молочной кислоты обладают большой буферной емкостью, поэтому изменение концентрации HNO_3 в таких растворах незначительно сказывается на кислотности раствора, так что K_d^k значительно меньше зависит от исходной концентрации кислоты, чем K_d^o (таблица 2). Это обстоятельство важно в случае выделения ТПЭ из растворов, содержащих остатки азотной кислоты.

Далее на примере тулия исследовалась зависимость коэффициентов распределения от концентрации экстрагируемого элемента. Данные табли-

Таблица 2

Экстракция T_m и A_m 0,1М ТОФ0 в бензоле
в зависимости от исходной концентрации HNO_3

C_{HNO_3} ИСХОДН. (МОЛЬ/Л)	$C_{Cu(NO_3)_2} = 2$ (МОЛЬ/Л)				$C_{Cu(NO_3)_2} = 0,5$ (МОЛЬ/Л)				
	$K_{d,Tm}^O$	$[H^+]^O$ (МОЛЬ/Л)	$K_{d,Tm}^K$	$[H^+]^K$ (МОЛЬ/Л)	$K_{d,Am}^O$	$[H^+]^O$ (МОЛЬ/Л)	$K_{d,Am}^K$	$[H^+]^K$ (МОЛЬ/Л)	
0	61,60	$7,4 \cdot 10^{-3}$	0,77	1,40	0,60	56,3	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,88	0,11
0,01	141,70	$5,9 \cdot 10^{-2}$	0,76	1,60	0,66	44,7	$1,48 \cdot 10^{-2}$	0,91	0,12
0,1	67,81	0,55	0,46	1,21	0,80	22,5	0,13	0,84	0,17
0,2	5,62	0,82	0,31	0,65	0,92	7,70	0,22	0,74	0,25
0,3	1,42	1,0	0,26	0,51	1,0	2,66	0,32	0,86	0,30
0,4	0,33		0,28	0,22		1,25	0,42	0,67	0,37

Таблица 3

Изотерма экстракции тулия 0,1М ТОФ0/бензол из раствора
0,3М HNO_3 , 1,0М $Cu(NO_3)_2$, 0,07М ДТФА, 1М молочн.кислота

$C_{исх.}$ (МОЛЬ/Л)	$C_{орг.}$ (МОЛЬ/Л)	$C_{водн.}$ (МОЛЬ/Л)	K_d^K
$\leq 10^{-4}$			0,29
$5,4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	0,27
$1,08 \cdot 10^{-3}$	$0,22 \cdot 10^{-3}$	$0,86 \cdot 10^{-3}$	0,26
$5,4 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	0,26
$1,08 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	0,23
$5,3 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	0,23
$1 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$8,4 \cdot 10^{-2}$	0,19
$3 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$28,2 \cdot 10^{-2}$	0,07

цы 3 показывают, что вплоть до концентрации T_m 0,1 моль/л при экстракции 0,1М ТОФ0 значения K_d^K остаются практически постоянными.

Результаты исследования нитратов других элементов в качестве высаливателей представлены в таблице 4. Видно, что при одинаковой концентрации высаливателя K_d^K для РЗЭ, Am и Cf увеличиваются по ряду $Pb < Ni < Cu < Al$.

В литературе широко рассматривается высаливающее действие таких катионов-высаливателей, как $Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+$ или $Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+}$ /4,5,6/, причём высаливающее влияние зависит от заряда и радиуса катионов или от гидратации катионов. Эффективность высаливателя определяется способностью катионов к гидратации, которая увеличивается с уменьшением радиуса иона. Для тех ионов, которые рассматривались здесь, справедлива такая же закономерность (таблица 4).

Таблица 4

Экстракция РЗЭ, Am, Cf 0,1М ТОФ0 в бензоле из растворов
0,07М ДТФА, 1,0М молочн.к-та в присутствии разных
высаливателей

СОЛЬ	Высаливатель		$[H^+]$ (МОЛЬ/Л)	K_d^K						
	C (МОЛЬ/Л)	(A^O)		La	Ce	Sm	Tb	Tm	Am	Cf
$Al(NO_3)_3$	0,5	0,57	0,35	0,34	1,31	2,20	1,45	0,57	2,06	3,30
	1,0			0,91		4,41	2,80	1,30	2,58	
$Cu(NO_3)_2$	0,5	0,70	0,30	0,10	0,50	0,95	0,57	0,17	0,86	1,92
	1,0			0,15		1,25	1,24	0,29	0,90	
$Ni(NO_3)_2$	0,5				0,45	0,64	0,60	0,15	0,80	1,50
	1,0	0,78	0,20			2,52	1,40	0,44	1,70	
	2,0					3,19	2,10	0,98	2,30	
$Pb(NO_3)_2$	0,5				0,34	0,57	0,30	0,10	0,44	0,92
	1,0	1,32	0,17			0,95	0,47	0,13	0,97	
$Bi(NO_3)_3$	0,5	1,16	0,34		0,01	0,01	0,008	0,001	0,02	
	1,0						0,008	0,001	0,01	
$CsNO_3$	0,5	1,68	$2,24 \cdot 10^{-2}$			0,02	0,009		0,12	

Из полученных результатов также видно, что в растворах с комплексообразователем при всех использованных высаливателях сохраняется ранее найденная зависимость K_d от порядкового номера РЗЭ с максимумом у Pm, Sm /2/. Из всех изученных нами высаливателей (Cu, Pb, Ni, Al, Bi) лишь нитрат висмута не проявляет высаливающего действия. Было также найдено, что сам висмут экстрагируется из азотнокислых растворов в присутствии 0,5М $Cu(NO_3)_2$ с $K_d^O = 5,0$, в присутствии же комплексообразователя K_d^K висмута уменьшается до $2 \cdot 10^{-3}$. Хотя сам Bi в такой системе практически не экстрагируется, он тем не менее подавляет экстракцию РЗЭ даже из растворов с высокой концентрацией такого высаливателя как $Al(NO_3)_3$. Из данных таблицы 5 видно, что уже маленькие концентрации висмута (0,01 моль/л) заметно уменьшают значение K_d^K для Tb, а при концентрации Bi $\geq 0,5$ моль/л тербий практически не экстрагируется. Это обстоятельство нужно учитывать при выборе способа выделения ТПЭ в случае облученных мишеней из висмута. С другой стороны, индикаторные количества висмута не влияют на экстракцию РЗЭ и ТПЭ и успешно от них отделяются. Надо отметить, что очистка ТПЭ и РЗЭ от большого числа продуктов деления, а также от продуктов коррозии металлов и от других примесей /3/ происходит в процессе экстракции

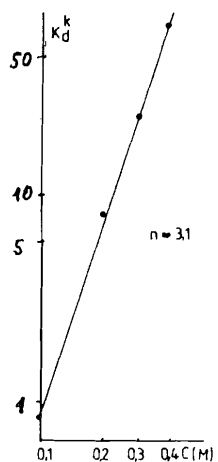


Рис.3. Зависимость K_d^k от концентрации ТОФО в бензоле в присутствии 1 моль/л $Cu(NO_3)_2$, 0,07 моль/л ДТПА и 1 моль/л молочной кислоты.

ТПЭ и РЗЭ. Очистка ТПЭ и РЗЭ от таких элементов, как U (VI), Pu (IV), Th, Zr, происходит в процессе рекстракции раствором 4-6 моль/л HNO_3 или HCl.

Особо следует отметить возможность эффективного отделения ТПЭ и РЗЭ от Sc используя экстракцию в ТОФО в присутствии ДТПА и молочной кислоты. Такие опыты проводились в режиме экстракционной хроматографии с использованием тefлонового порошка с ТОФО (15%). Сорбция проводится из раствора 0,07 моль/л ДТПА, 1 моль/л молочной кислоты и 0,5 моль/л $Cu(NO_3)_2$ или 1 моль/л $Al(NO_3)_3$. При этом РЗЭ, ТПЭ и ~90% исходного количества Sc сорбируются на колонке (примерно 10% Sc находится в фильтрате). После промывки колонки 4,5М раствором NH_4NO_3 и водой РЗЭ и ТПЭ элюируются 4М HNO_3 . Промывные растворы практически не содержат скандия, а во фракции ТПЭ и РЗЭ (4 моль/л HNO_3) Sc не обнаруживается совсем.

Описанный в настоящей работе метод использовался в хроматографическом варианте для выделения Am и Cm из смеси изотопов элементов, получающихся в реакции $^{242}Pu + ^{22}Ne$ (сборник А1), а также в реакции $^{235}U + ^{40}Ar$ (сборник Cu). Сорбцию на ТОФО проводили в первом случае из раствора, содержащего 1 моль/л Al, во втором случае 0,5 моль/л Cu. Далее опыты были проведены так же, как при отделении Sc от РЗЭ. В результате однократного процесса выделения достигается высокая (не менее $\sim 10^5 - 10^6$) степень очистки ТПЭ от большого числа продуктов деления, материала мишени и сборника.

Таблица 5

Экстракция Tb 0,1М ТОФО в бензоле из растворов 0,07М ДТПА, 1,0М молочн.к-та в присутствии $Bi(NO_3)_3$

C_{Bi} (МОЛЬ/Л)	K_d^k
1,0	0,02
0,5	0,03
0,1	0,15
0,05	0,75
0,01	2,16
0	2,80

Авторы благодарны проф. Ю.Ц.Оганесяну и И.Зваре за поддержку работы и полезные замечания, а также Шт.Шульц за помощь в проведении многочисленных экспериментов.

Л и т е р а т у р а

1. В.Н.Косьяков, Э.Г.Чудинов, И.К.Швецов. Радиохимия, 16 (1974) 734.
2. J.Goffart, G.Duyckaerts, Anal.Chim.Acta, 46, 1 (1969) 91-99.
3. V.N.Kosyakov, E.A.Yesin, V.M.Vitutnev. Journ. Radioanal. Chem., 56, 1-2 (1980) 83-92.
4. А.С.Соловкин. Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий. Атомиздат, М. 1969.
5. Э.Г.Чудинов, С.В.Пирожков. ИАЭ-1904, Москва, 1969.
6. В.А.Рабинович. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Ленинград, Химия 1985.

Рукопись поступила в издательский отдел
9 декабря 1986 года.

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

D2-82-568	Труды совещания по исследованиям в области релятивистской ядерной физики. Дубна, 1982.	1 р. 75 к.
D9-82-664	Труды совещания по коллективным методам ускорения. Дубна, 1982.	3 р. 30 к.
D3,4-82-704	Труды IV Международной школы по нейтронной физике. Дубна, 1982.	5 р. 00 к.
D11-83-511	Труды совещания по системам и методам аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1982.	2 р. 50 к.
D7-83-644	Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Алушта, 1983.	6 р. 55 к.
D2,13-83-689	Труды рабочего совещания по проблемам излучения и детектирования гравитационных волн. Дубна, 1983.	2 р. 00 к.
D13-84-63	Труды XI Международного симпозиума по ядерной электронике. Братислава, Чехословакия, 1983.	4 р. 50 к.
D2-84-366	Труды 7 Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1984.	4 р. 30 к.
D1,2-84-599	Труды VII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1984.	5 р. 50 к.
D17-84-850	Труды III Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1984. /2 тома/	7 р. 75 к.
D10,11-84-818	Труды V Международного совещания по проблемам математического моделирования, программированию и математическим методам решения физических задач. Дубна, 1983	3 р. 50 к.
	Труды IX Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1984 /2 тома/	13 р. 50 к.
D4-85-851	Труды Международной школы по структуре ядра, Алушта, 1985.	3 р. 75 к.
D11-85-791	Труды Международного совещания по аналитическим вычислениям на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1985.	4 р.
D13-85-793	Труды XII Международного симпозиума по ядерной электронике. Дубна 1985.	4 р. 80 к.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу:
101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79
Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований

Горски Б., Короткин Ю.С., Косяков В.Н.

12-86-787

Селективная экстракция трансплутониевых и редкоземельных элементов триоктилфосфиноксидом

При облучении различных мишеней ускоренными тяжелыми ионами часто необходимо определить выход ТПЭ. Триоктилфосфиноксид (ТОФО) обладает высокой селективностью по отношению к ТПЭ и РЗЭ. Исследовалась возможность использования материала мишени или сборника как высаливателей при экстракции ТПЭ с ТОФО из растворов, содержащих ДТПА и молочную кислоту. Изучалось влияние концентрации Pb, Bi, Cu, Ni, азотной кислоты и ТОФО на коэффициенты распределения. Метод можно применить в хроматографическом варианте для выделения ТПЭ и РЗЭ из смеси других элементов, получающихся в реакциях тяжелых ядер с тяжелыми ионами.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1986

Перевод авторов

Gorski B., Korotkin Yu.S., Kosyakov V.N.

12-86-787

Selective Extraction of Transplutonium and Rare Earth Elements by Trioctylphosphine Oxide

In the studies of nuclear reactions of heavy ions with heavy nuclei it is often necessary to determine the yields of TPE. Trioctylphosphine oxide (TOPO) has high selectivity towards trivalent TPE and rare earths. The possibility to use target or catcher metals as salting-out agents in the extraction of TPE with TOPO from solutions containing DTPA and lactic acid was studied. The influence of the concentration of Pb, Bi, Cu, Ni, nitric acid and TOPO on the distribution coefficients was determined. The advantage of application of the method for the extraction chromatographic separation of TPE and rare earths from other elements produced in the interaction of ions with heavy elements are shown.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1986