

С 413  
Г-12



**ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**  
ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

---

К.А. Гаврилов, В. Кноблох, Я. Микульский

1569

РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
В СИСТЕМЕ ТЕТРАБУТИЛГИПОФОСФАТ -  
- ТЕТРАБУТИЛПИРОФОСФАТ -  
- АЗОТНАЯ КИСЛОТА

Дубна 1964

К.А. Гаврилов, В. Кноблех, Я. Микульский

1569

2328/1 38"

РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
В СИСТЕМЕ ТЕТРАБУТИЛГИПОФОСФАТ -  
- ТЕТРАБУТИЛПИРОФОСФАТ -  
- АЗОТНАЯ КИСЛОТА

Направлено в 'Nukleonika'

Дубна 1984

## В в е д е н и е

Первые работы по изучению экстракции редкоземельных и транскюриевых элементов проводились обычно при помощи статической экстракции. Но так как коэффициенты распределения этих элементов оказались близки друг к другу, то для их разделения лучше всего использовать распределительную хроматографию. При использовании трибутилфосфата в качестве органического экстрагента Секерский и Фиделиус<sup>/1/</sup> разделили при помощи распределительной хроматографии отдельные редкоземельные элементы. Используя метод Секерского, М.Таубе и И.Брандштетр с сотрудниками<sup>/2,3/</sup> смогли отделить америций и кюрий от транскюриевых элементов.

В последнее время в литературе появился ряд работ<sup>/4,5/</sup> по изучению экстракции редкоземельных и трансурановых элементов при помощи других фосфорно-органических реагентов, содержащих в своей молекуле группу  $\begin{matrix} \text{P} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix} - \text{O} - \begin{matrix} \text{P} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix} <$  или  $\begin{matrix} \text{P} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix} - \text{CH}_2 - \begin{matrix} \text{P} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix} >$ . Проведенные нами эксперименты по статической экстракции редкоземельных элементов показали, что новый экстрагент - тетрабутилгипофосфат<sup>/6/</sup> можно использовать для разделения близких по химическим свойствам элементов. Эти предварительные результаты были использованы для предсказания оптимальных условий разделения редкоземельных а, возможно, и тяжелых трансурановых элементов методом распределительной хроматографии с обращенными фазами.

## Экспериментальная часть

Реактивы: тетрабутилгипофосфат - ТБГФ (50%) и 50% тетрабутилпирофосфат (ТБПФ) ( $t^\circ$  кипения смеси 115-121 $^\circ$  при давлении 0,03 мм рт.с., показатель преломления 1,4340).

Силикагель - дважды гидрофобизированный демитилдихлорсиланом. Азотная кислота, х.ч.

В работе использовались следующие радиоактивные изотопы:

$\text{Pm}^{147}$  ( $T_{1/2} = 2,64$  л)

$\text{Eu}^{152}$  ( $T_{1/2} = 12,7$  г)       $\text{Eu}^{154}$  ( $T_{1/2} = 16$  л)

$\text{Tb}^{161}$  ( $T_{1/2} = 6,75$  дн),  $\text{Tm}^{170}$  ( $T_{1/2} = 120$  дн)

$Am^{241}$  ( $T_{1/2} = 458$  л)

$Cm^{242}$  ( $T_{1/2} = 162,5$  дн)      $Cm^{244}$  ( $T_{1/2} = 19$  л)

$Cf^{246}$  ( $T_{1/2} = 35,6$  час)

$Fm^{252}$  ( $T_{1/2} = 27$  час)

$Fm^{256}$  ( $T_{1/2}$  спонт. дел. = 180 мин)

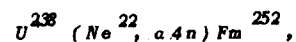
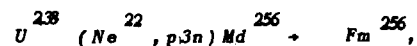
$Md^{256}$  ( $T_{1/2} = 90$  мин).

Калифорний получался по реакциям<sup>/2,3/</sup>:

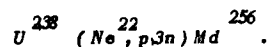


на циклотроне  $Y = 150$ . Количество атомов калифорния, получающегося в каждом опыте, составляло  $\sim 10^7$ .

Фермий в количестве нескольких десятков тысяч атомов был получен при облучении урановой мишени ионами неона на циклотроне  $Y = 300$ , согласно следующим реакциям<sup>/2,3/</sup>:



Менделевий в количестве нескольких сотен атомов получался в результате реакции<sup>/2,3/</sup>:



#### Обработка облученной мишени

Облученная окись урана ( $U_3O_8$ ) суспендировалась в 3-4 каплях дистиллированной воды и переносилась в стеклянную пробирку, содержащую 1 мл горячей конц.  $HNO_3$ , 300 мкг  $La^{140}$  и  $\sim 200$  имп./мин  $Am^{241}$  для определения химического выхода. После растворения  $U_3O_8$  раствор центрифугировался и отделялся от остатка графитизированного урана, образовавшегося при интенсивном облучении. После охлаждения раствор разбавлялся до 2 мл дистиллированной водой, переносился в плексигласовую пробирку и производилось осаждение фторида лантана 0,5 мм 40%-ной  $NH_4F$ . Осадок фторидов переводился в гидроксид, растворялся в разбавлен-

ной соляной кислоте (0,05M) и полученный раствор (2-3 капли) наносился на ионообменную колонку со смолой *Dowex* 50x12 (зерниение 12-15 мк). Разделение трансурановых элементов производилось 0,52M лактатом аммония ( $pH = 4,5$ ) при температуре  $80^\circ C$ . Во фракциях  $Fm$  и  $Md$  лактат аммония разрушали упариванием с хлорной кислотой для получения тонкого слоя.

#### Методика работы

##### Экстракция в статических условиях

В стеклянные пробирки с притертой пробкой вносили 1,00 мл смеси тетрабутилгипофосфата и тетрабутилпирофосфата и 1,00 мл азотной кислоты, определенной концентрации, содержащей активные изотопы редкоземельных и трансурановых элементов. Встряхивали в течение 10 минут и после разделения фаз отбирали по 0,010 мл органической и водной фазы для измерения активности.

##### Распределительная хроматография

В стеклянную колонку диаметром 2,5 мм и длиной 150 мм было введено 150 мг силикагеля. На слой силикагеля наносили 0,25 мл смеси тетрабутилгипофосфата и тетрабутилпирофосфата, избыток которого удалялся промывкой колонки водой. Колонка предварительно калибровалась радиоактивными изотопами редкоземельных элементов и  $Cs^{137}$  для определения свободного объема. Разделяемая смесь изотопов (1-2 капли) наносилась на колонку, и, спустя несколько минут, под давлением элюировалась раствором азотной кислоты определенной концентрации, насыщенной тетрабутилгипофосфатом, и тетрабутилпирофосфатом. Скорость элюции 2 капли в минуту. Капли с  $Fm$  и  $Md$  собирались на стеклянные пластинки, которые служили детектором спонтанного деления.

Все опыты проводились при комнатной температуре.

##### Радиометрические измерения

Радиоактивность редкоземельных изотопов измерялась торцевым счетчиком МСТ-17, альфа-активность изотопов америция, кюрия и калифорния - сцинтилляционным счетчиком. Местоположение  $Cf^{246}$  и  $Fm^{252}$  во фракциях определялось с помощью ионизационной камеры, сопряженной с 100-канальным анализатором типа АИ-100.

бутилгипофосфата, В.П.Перелыгина за помощь в освоении метода счета осколков деления стеклом.

Значение  $\text{Log } D$  в системе ТБФГ-ТБПФ- $\text{HNO}_3$

Т а б л и ц а 1

Конц. $\text{HNO}_3$	Eu	Tb	Tm	Am	Cm	Cf	Fm + Md
14,0	0,38					0,23	
14,4	0,50 (0,58 <sup>x</sup> )	0,77	1,28	0,19 (0,23 <sup>x</sup> )	0,29	-	0,42
14,5				0,23			
14,7	0,66						
15,0						0,48	
15,3	0,77 (0,77 <sup>x</sup> )	1,07 (0,99 <sup>x</sup> )	(1,51 <sup>x</sup> )	0,38 0,38		-	0,73 0,78
17,0	1,3			0,97			

x) Данные по статической экстракции.

Л и т е р а т у р а

1. S.Siekierski, I.Fidelis, J.Cromatogr. 4, 60 (1960).  
J.Fidelis, S.Siekierski. J.Chromatogr. 5, 161 (1961).
2. М. Таубе, Е.Гвуздь, К.А.Гаврилов, Я. Малы, И.Брандштетр, Ван Тун-сен. Nukleonika 7/8, 467 (1962).
3. И.Брандштетр, Ван Тун-сен, К.А.Гаврилов, Е.Гвуздь, Я. Малы, М. Таубе. Препринт ОИЯИ Р-1075 (1962).
4. T.V.Healy, J.Kennedy, J.Inorg. Nucl. Chem. 10, 128 (1959).
5. T.H.Siddall, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 883 (1962).
6. J.Michalski, T.Modro. Roczniki Chem 36, 483 (1962).
7. В.П.Перелыгин, С.П.Третьякова, И.Звара. Препринт ОИЯИ 1323 (1963).
8. R.Consden, A.H. Gordon, A.J.P.Martin Biochem. J. 38, 224 (1944).
9. D.F.Perrard, S.W.Mason, J. Inorg Nucl. Chem. 12, 141 (1959).
10. S.H.Best, D.E.Hesford, H.A.C. Mc Kay. J. Inorg. Nucl. Chem. 12, 136 (1959).
11. D.E.Hesford, E.Jackson, H.A.C.Mc. Kay. Inorg. Nuclear Chem. 9, 279 (1959).

Рукопись поступила в издательский отдел  
20 февраля 1964 г.

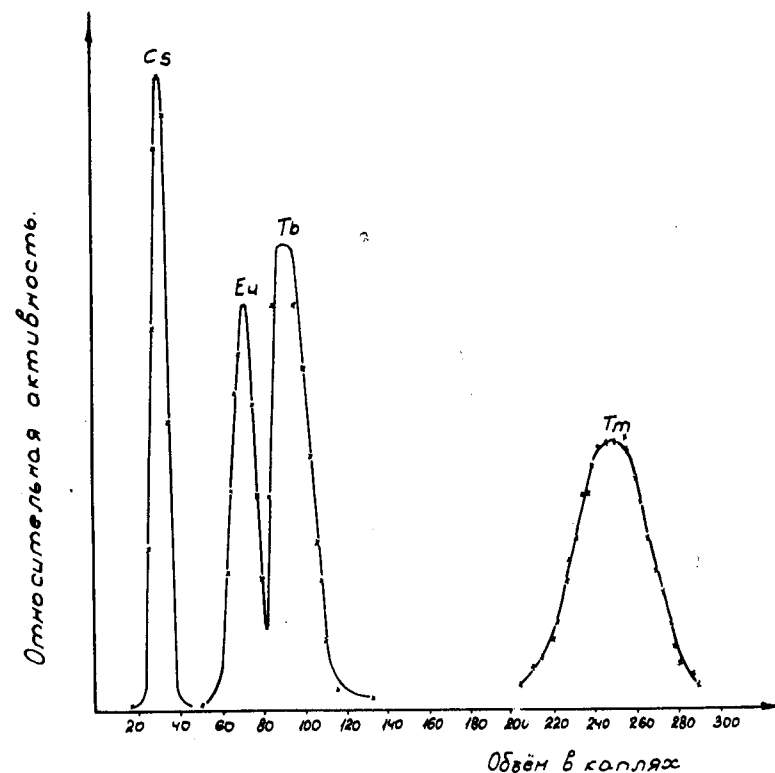


Рис. 1. Разделение Eu, Tb и Tm в системе тетрабутилгипофосфат - тетрабутилпирофосфат - азотная кислота 14,5 М.

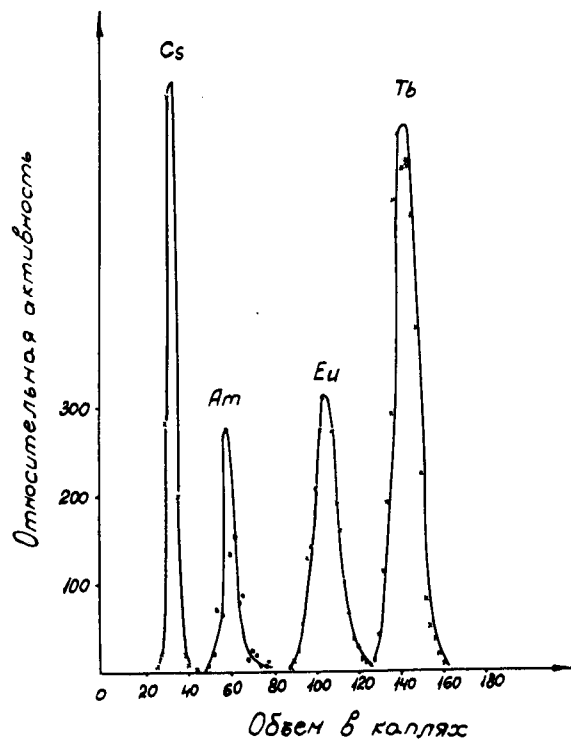


Рис. 2. Разделение  $Am$ ,  $Eu$  и  $Tb$  в системе ТБГФ-ТБПФ-15,3М  $HNO_3$ .

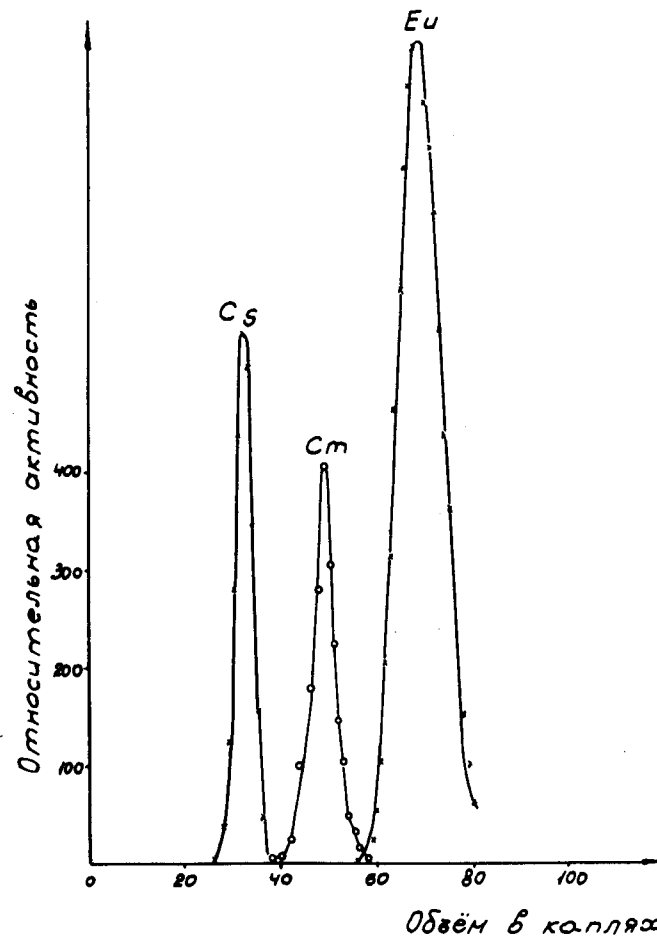


Рис. 3. Определение  $Cm$  от  $Eu$  в системе ТБГФ-ТБПФ -14,5М  $HNO_3$ .

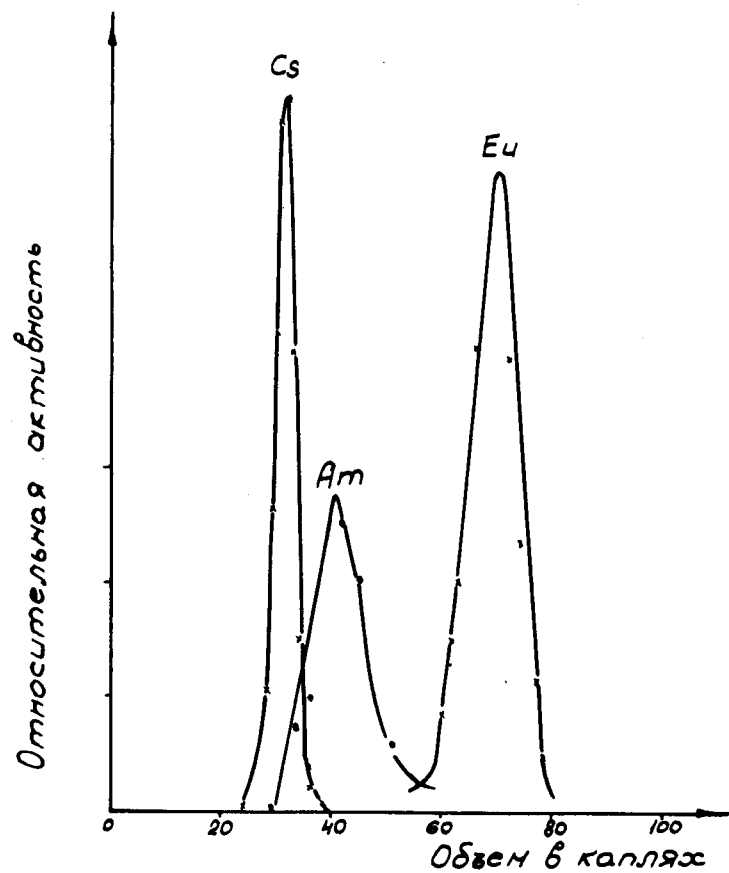


Рис. 4. Отделение Am от Eu в системе ТВГФ-ТВПФ - 14,5М HNO<sub>3</sub>.

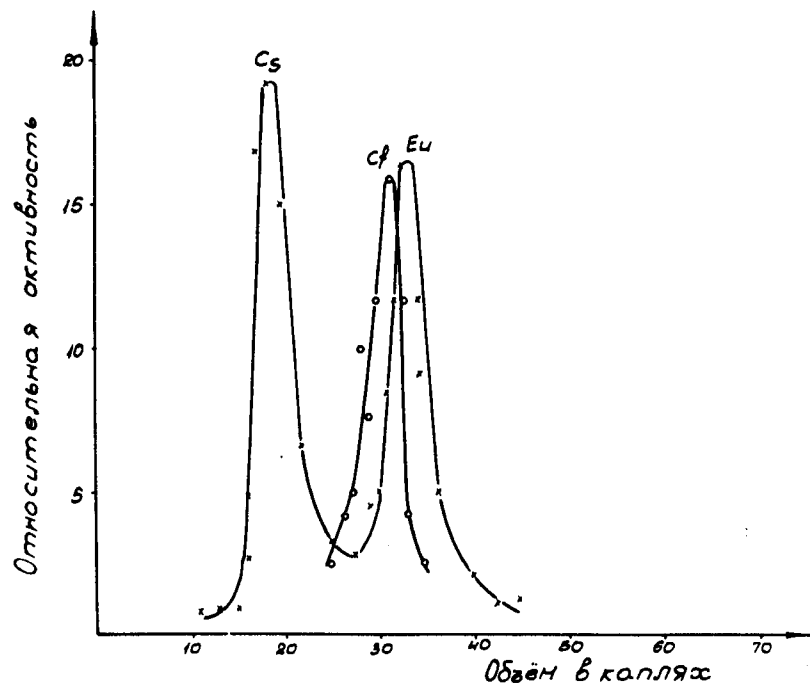


Рис. 5. Положение пика Cf на хроматограмме в системе ТВГФ-ТВПФ - 14,0М HNO<sub>3</sub>.

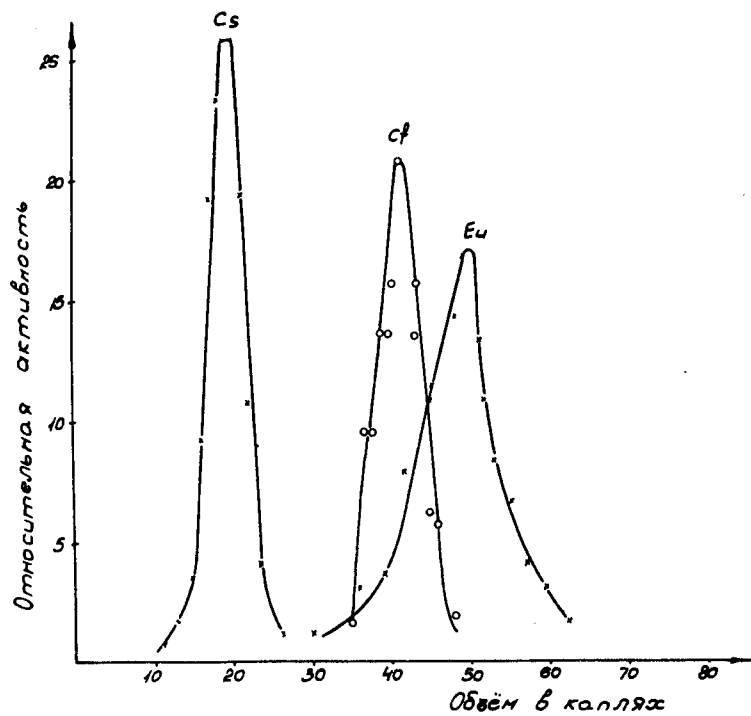


Рис. 6. Положение пика Cf на хроматограмме в системе ТВГФ-ТБПФ-15М  $HNO_3$

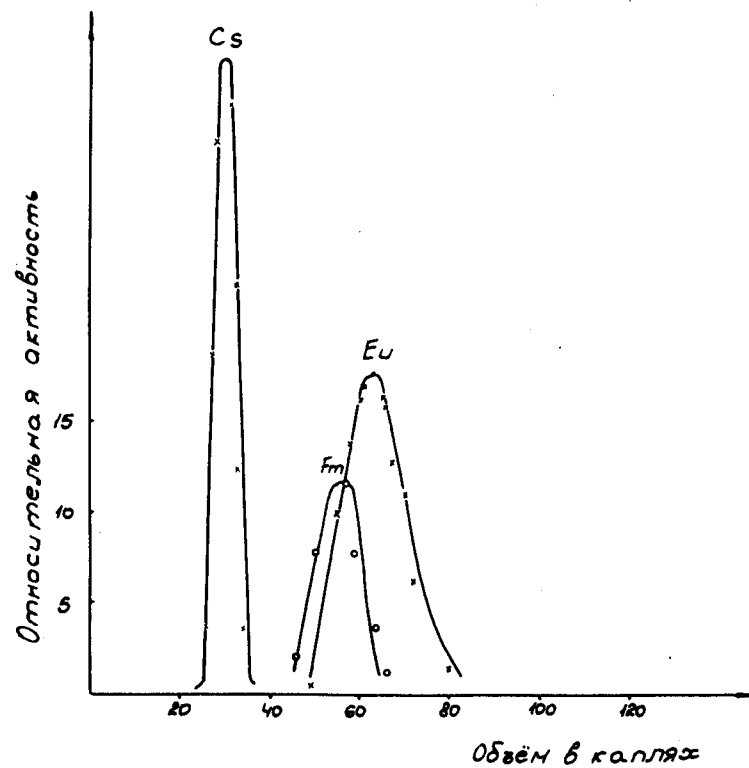


Рис. 7. Положение пика  $Fm^{252}$  на хроматограмме в системе ТВГФ-ТБПФ-14,4М  $HNO_3$ .



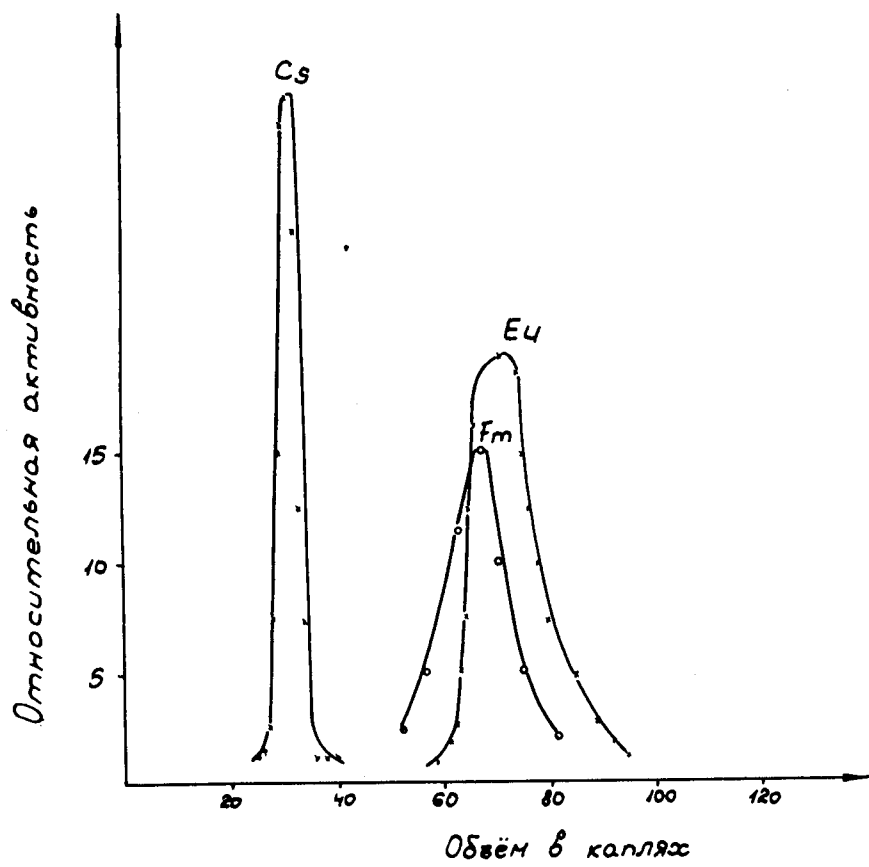


Рис. 8. Положение пика  $Fm^{252}$  на хроматограмме в системе ТВГФ-ТВПФ-15,3М  $HNO_3$ .

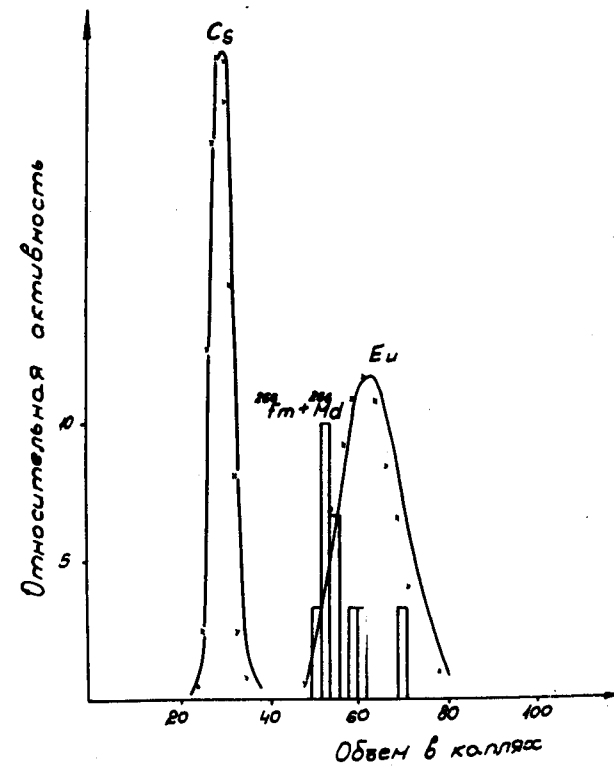


Рис. 9. Положение пика  $Md^{256} + Fm^{256}$  на хроматограмме в системе ТВГФ-ТВПФ-14,4  $HNO_3$ .

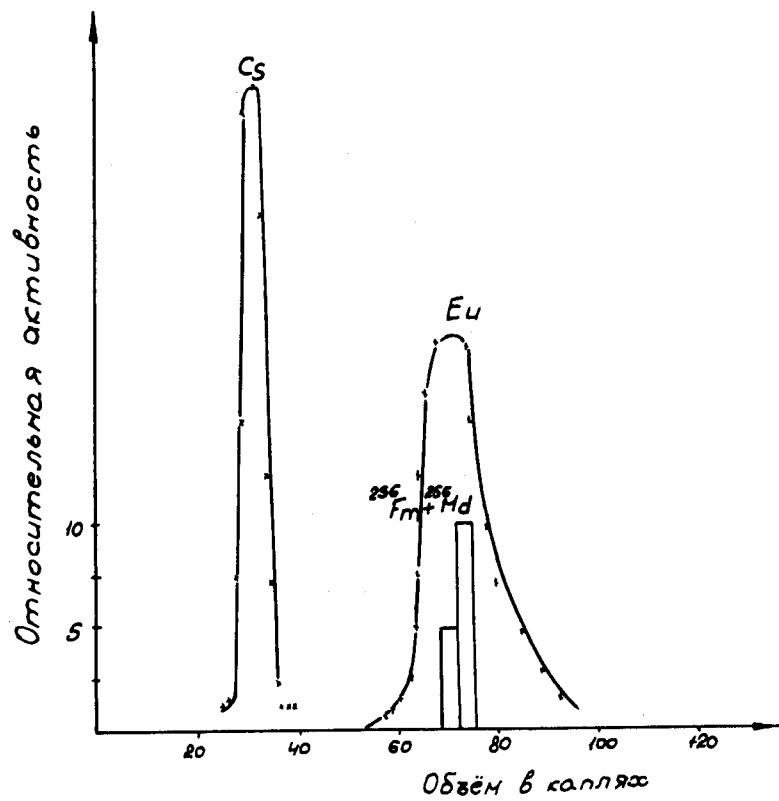


Рис. 10. Положение пика  $Md + Fm$  на хроматограмме в системе ТБГФ-ТБПФ - 15,3М  $HNO_3$ .

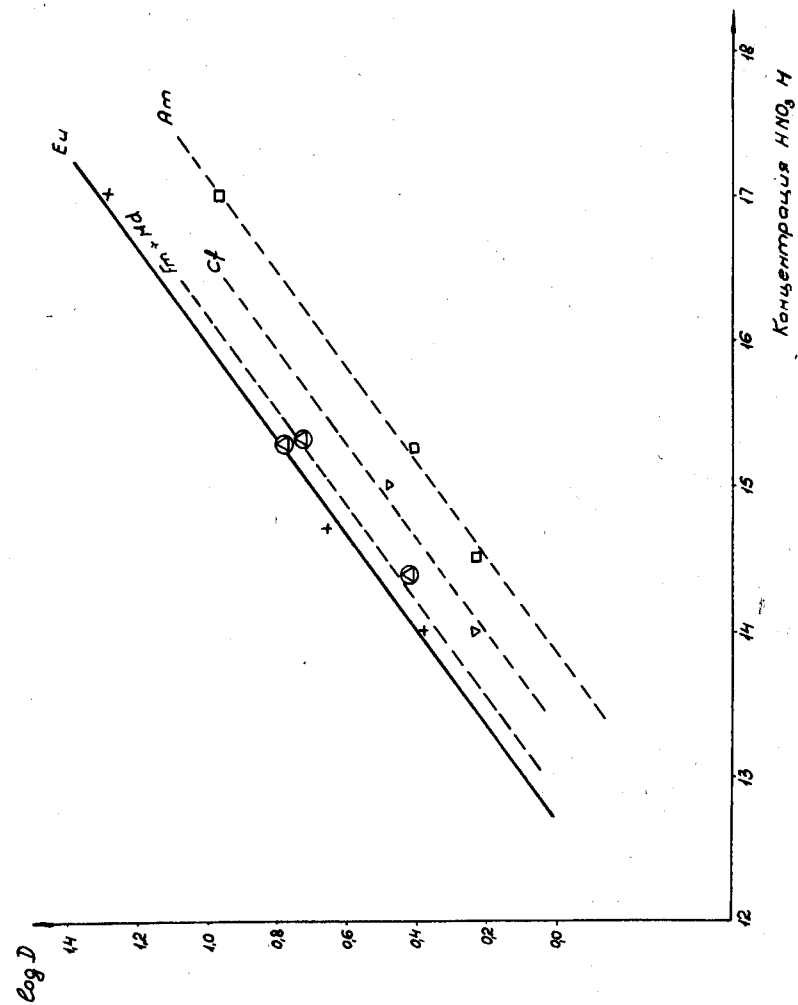


Рис. 11. Зависимость  $\log D$  от концентрации азотной кислоты в системе ТБГФ-ТБПФ- $HNO_3$  для  $Fm$ ,  $Am$ ,  $Cf$ ,  $Fm$  и  $Md$ .

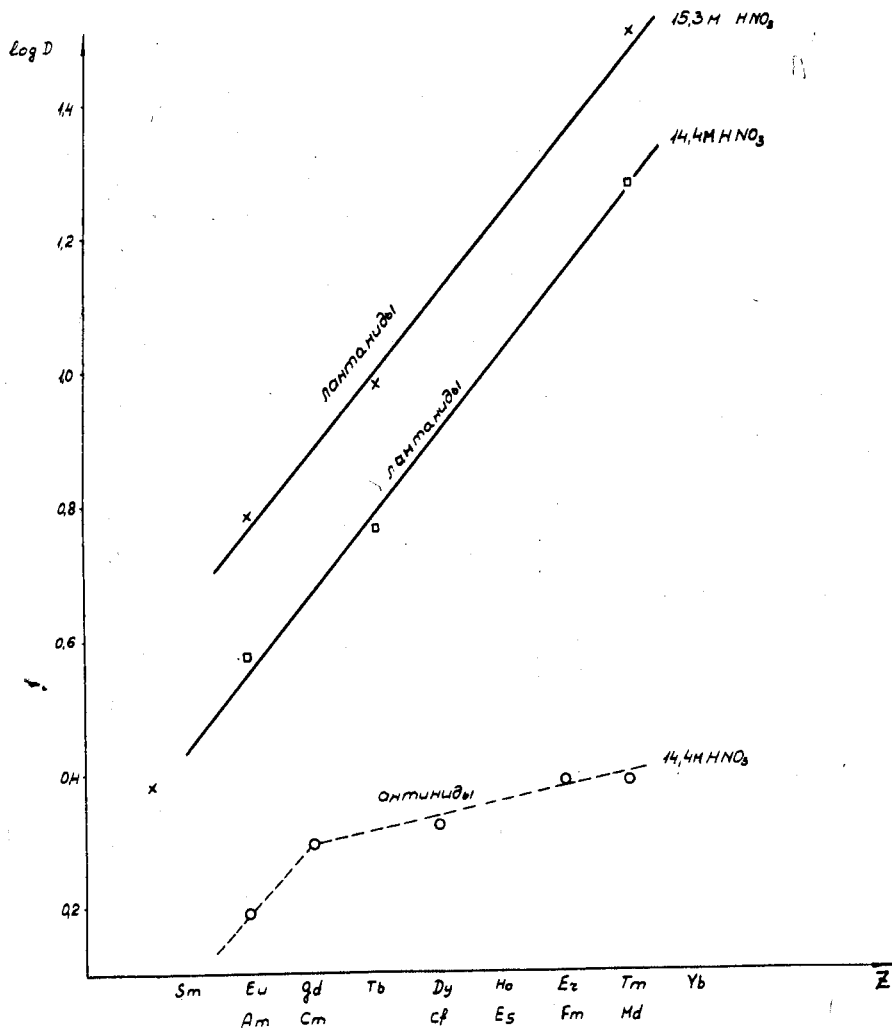


Рис. 12. Зависимость  $\log D$  от  $Z$  для редкоземельных и трансураниевых элементов в системе ТБГФ-ТБПФ- $\text{HNO}_3$ .