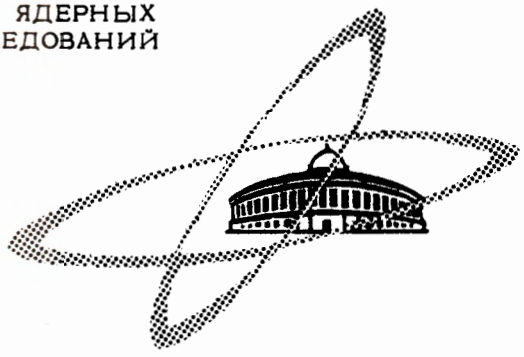


С 448
M-599

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

1775



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

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ
ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В СИСТЕМЕ ТБГФ-ТБПФ-НСЮ(II)

*Нуклеоника, 1965, т 10, № 2,
р. 81-87.*

1964

1775

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

РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ
ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В СИСТЕМЕ ТБГФ-ТБПФ-НСЮ(II)

Направлено в "Nucleonica"

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

2684/2 48.

В в е д е н и е

Настоящее сообщение является продолжением цикла работ по изучению экстракционных свойств трансурановых элементов при помощи распределительной хроматографии с обращенными фазами^{/1,2,3/}. В качестве экстрагента была использована смесь тетрабутилгипофосфата (ТБГФ) и тетрабутилпирофосфата (ТБПФ) в отношении 1:1. В молекуле этих алкилфосфатов имеется по две активных группы $P=O$. Однако между ними существует некоторое различие в структуре молекул. Если в ТБПФ связь между группами $P=O$ осуществляется через кислородный мостик, то в ТБГФ эта связь прямая, т.е.



На основании предварительных опытов можно сделать заключение, что при помощи 0,1M раствора этого экстрагента в хлороформе из соответствующих сред экстрагируются хлориды и нитраты следующих металлов: Fe(III), Zr(IV), Nb(V), Mo(VI), Sb(V), Hf(IV), Ta(V), W(VI)^{/4/}, Th(IV), Pa(V), U(IV, VI), Np(IV, VI), Pu(IV, VI) и др.

В первой части работы^{/3/} была исследована зависимость коэффициентов распределения некоторых редкоземельных (Pr, Eu, Tb, Tm) и трансурановых (Am, Cm, Cf, Fm и Md) элементов от концентрации азотной кислоты. В работе Пирса^{/5/} приведены данные по коэффициентам разделения редкоземельных элементов в системе ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота - $HCIO_4$, равные 2,44+1,15. Поэтому представлялось интересным сравнить коэффициенты разделения для некоторых трансурановых элементов в системе ТБГФ-ТБПФ- $HCIO_4$ с данными, полученными в первой части работы^{/3/}.

В качестве твердого носителя органической фазы в данных экспериментах использовался фторпласт - 4. Выбор фторпласта -4 связан с тем, что при длительной работе на колонке, заряженной гидрофобизированным силикагелем, не исключена возможность сорбции элементов, что особенно важно при работе со считанным количеством атомов. Это можно объяснить тем, что при длительной работе в сильно концентрированных кислотах нарушается полимерная пленка диметилдихлорсилана, закрепленная на зернах силикагеля. При этом образуются активные адсорбционные центры.

Экспериментальная часть

В опытах использовались следующие реактивы и радиоактивные изотопы: смесь тетрабутилгипофосфата и тетрабутилпрофосфата в отношении 1:1, хлорная кислота (х.ч.) и радиоактивные изотопы $\text{Eu}^{152, 154}$, Am^{241} , Cm^{244} , Fm^{252} , Fm^{256} , Md^{256} . Синтез изотопов фермия и менделевия осуществлялся на 300-сантиметровом циклотроне Лаборатории ядерных реакций. Облучалась закись-окись урана (U_3O_8) ионами неона-22. Параметры облучения (энергия, ток, время), а также количество используемых в опытах атомов фермия и менделевия были такими же, как и в предыдущей работе ^{/3/}.

Методика работы

Стеклообразная колонка диаметром 2,5 мм и длиной 150 мм наполнялась порошкообразным фторпластом -4 (размер зерен порядка = 1 микрона), суспендированным в четыреххлористом углероде. После заполнения колонка промывалась этиловым спиртом, а затем водой для удаления следов CCl_4 . Высота столба фторпласта-4 составляла 100 мм. На верхнюю часть носителя наносилось 0,25 мл смеси ТБГФ-ТБПФ. Спустя несколько минут колонка промывалась водой для удаления пузырьков воздуха и избытка экстрагента.

Перед каждым опытом проводилась калибровка колонки при помощи радиоактивных изотопов цезия или натрия для определения свободного объема. В некоторых случаях величина свободного объема проверялась методом титрования азотной кислоты, суть которого состояла в следующем. Подготовленная к разделению радиоактивных изотопов колонка промывалась дистиллированной водой. Затем в нее вносилось определенное количество азотной кислоты известной концентрации и проводилась ее элюция. Отдельные капли титровали раствором NaOH . При применении в качестве экстрагента смеси ТБГФ-ТБПФ величина свободного объема совпадала в пределах ошибки опыта с величиной, определенной при помощи радиоактивного цезия.

Последующие операции по разделению смеси радиоактивных изотопов и радиометрические измерения проводились способом, описанным в предыдущей работе ^{/3/}.

Обсуждение результатов

Основные результаты, полученные в настоящей работе, приведены на рис. 1-5. На рис. 1-2 показано местоположение пиков америция и кюрия по отношению к калибровочному элементу для тяжелых актинидов. Видно, что коэффициент разделения для пары $\text{Am} - \text{Cm}$ равен единице. На рис. 3-5 приведены положения пиков Fm^{252} и

$Fm^{256} + Md^{256}$ по отношению к европию при концентрации хлорной кислоты от 6,3М до 6,9М. При увеличении концентрации хлорной кислоты фермий и менделевий вымываются позже, что указывает на возрастание их коэффициентов распределения.

В таблице 1 представлены результаты статической и динамической экстракций для америция, кюрия и европия, фермия и менделевия в зависимости от концентрации хлорной кислоты.

Расчет величин D проводился по формуле /3/:

$$D = D_{Eu} \frac{P-s}{P_{Eu}-s}$$

где s – свободный объем колонки, P – местоположение пика в каплях.

В таблице 2 представлены коэффициенты разделения для следующих пар элементов: $Eu - Am$, $Eu - (Fm, Md)$, $(Fm, Md) - Am$ в области концентраций хлорной кислоты от 6,3 М до 6,9М. Эта область (6,3–6,9М) концентрации хлорной кислоты была выбрана в связи с тем, что при более низких концентрациях кислоты $HClO_4$ D_{Am} и $D_{Cm} \leq 1$, при концентрации выше 6,9М $Fm + Md$ выходят размытым пиком.

На основании результатов по разделению и исследованию экстракционных свойств трансурановых элементов (Am , Cm , Cf , Fm и Md) методом распределительной хроматографии с обращенными фазами в системах ТБГФ–ТБПФ– HNO_3 ; ТБГФ–ТБПФ– $HClO_4$ можно сделать следующие выводы.

1. Наибольшие коэффициенты распределения получены в системе ТБГФ–ТБПФ– $HClO_4$. Однако коэффициенты разделения в системе ТБГФ–ТБПФ– HNO_3 несколько больше, чем в системе ТБГФ–ТБПФ– $HClO_4$.

2. На основании многочисленных опытов по разделению следовых количеств трансурановых элементов можно сделать следующий вывод: лучшим твердым носителем для органической фазы является гидрофобизированный силикагель. Это обуславливается практически одинаковым размером зерен SiO_2 и равномерной упаковкой по всей длине колонки. Однако при разделении макро–макро– или макро–микроколичеств наилучшим носителем является фторпласт-4.

Авторы приносят благодарность члену–корреспонденту АН СССР профессору Г.Н.Флерову за постоянное внимание и обсуждение результатов, доктору химических наук Иржи Стары, В.А.Ермакову за помощь при обработке результатов, З.Кноблоховой и В.Бочкову за помощь в выполнении экспериментов, группе эксплуатации циклотрона за проведение облучений, а также благодарят доктора химических наук тов. Модро за любезное предоставление экстрагента, В.П.Перельгина за помощь в освоении метода счета осколков деления стеклом.

Л и т е р а т у р а

1. М. Таубе, Е. Гвуздь, К.А.Гаврилов, Я. Малы, И.Брандштетр, Ван Тун-сен. Nucleonika, 7-8, 479 (1962).
2. И.Брандштетр, Ван Тун-сен, К.А.Гаврилов, Е.Гвуздь, Я.Малы, М.Таубе. Препринт ОИЯИ, Р-1075, Дубна, 1962.
3. К.А.Гаврилов, В.Кноблех, Я.Микульский. Препринт ОИЯИ, 1569, Дубна, 1964.
4. I. Mikulski, T. Modro. Kernenergie (в печати).
5. T. V. Pierce, R. S. Hobbs. AERE-R4358 (1963).

Рукопись поступила в издательский отдел
27 июля 1964 г.

Т а б л и ц а 1

log C	Log D _{Eu}	Log D _{Am}	log D _{Fm + Md}
0,80	0,65 (0,67) ^x	0,45 (0,459) ^x	0,525
0,81	0,80 (0,78) ^x	(0,525) ^x	0,750
0,84	1,45 (1,43) ^x	(1,125) ^x	1,225

x) Данные по статической экстракции.

Т а б л и ц а 2

β - коэф. разделения	Конц. HClO ₄ 6,3M	Конц. HClO ₄ 6,5M	Конц. HClO ₄ 6,9M
$\frac{D_{Eu}}{D_{Am}}$	1,44	1,54	1,3
$\frac{D_{Eu}}{D_{Fm + Md}}$	1,25	1,06	1,16
$\frac{D_{Fm + Md}}{D_{Am}}$	1,18	1,44	~ 1,1

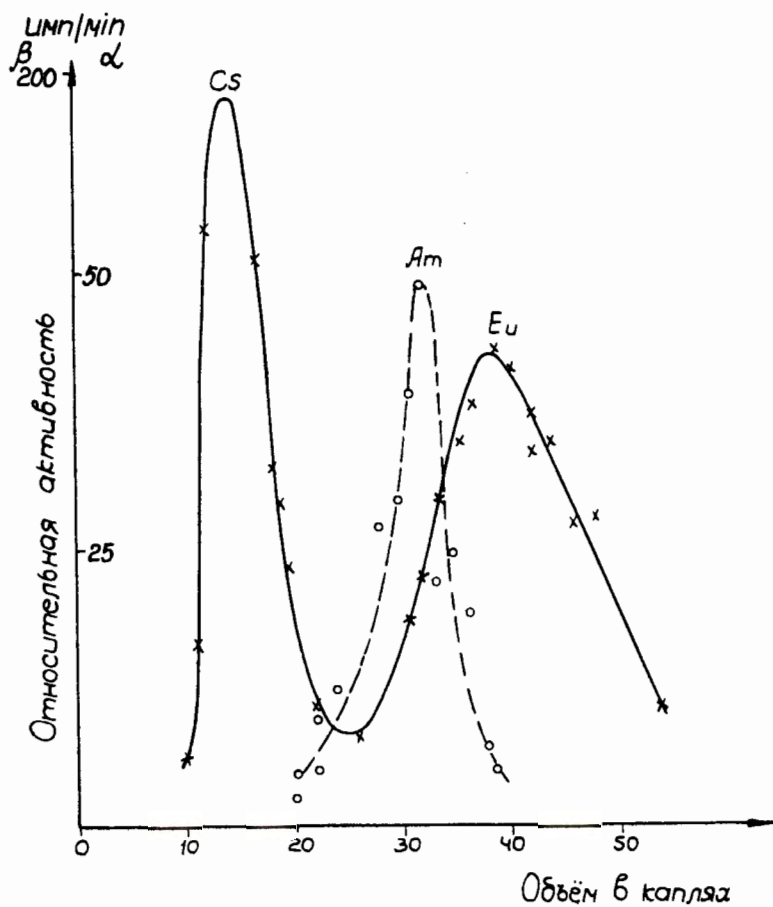


Рис. 1. Положение пика Am^{241} на хроматограмме в системе ТБГФ-ТБПФ-6,3М HClO_4 .

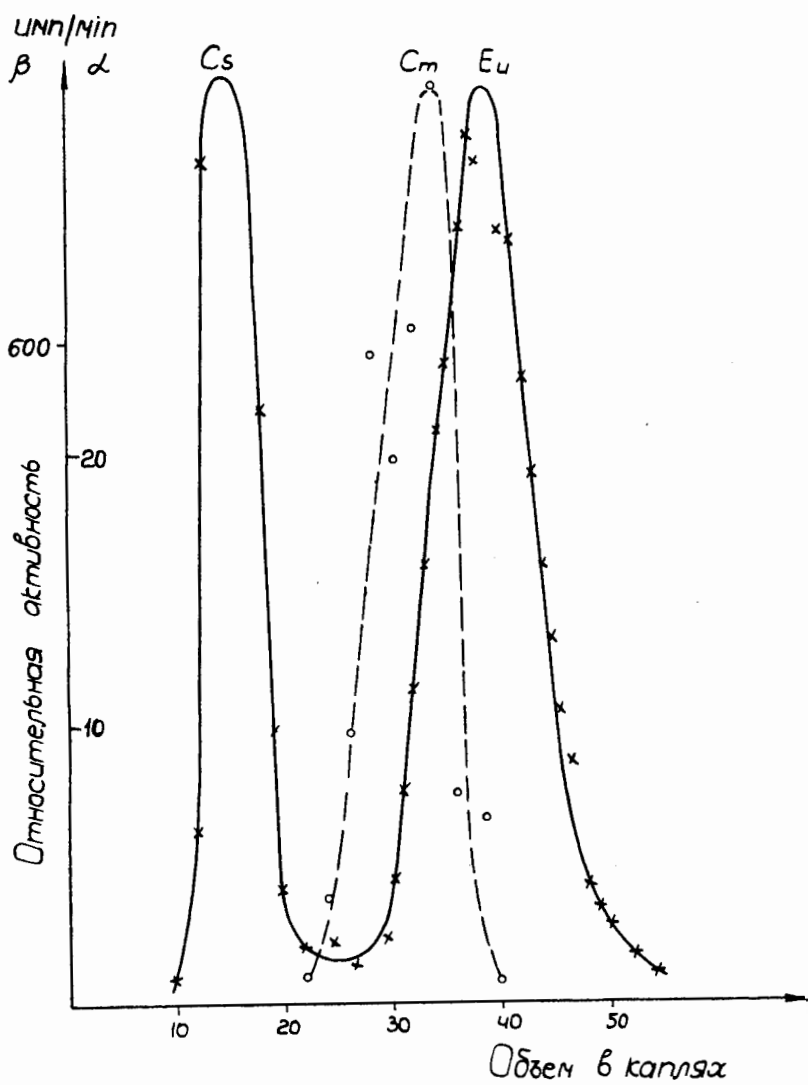


Рис. 2. Положение пика Cm^{244} на хроматограмме в системе ТБГФ-ТБПФ-6,3М $HClO_4$.

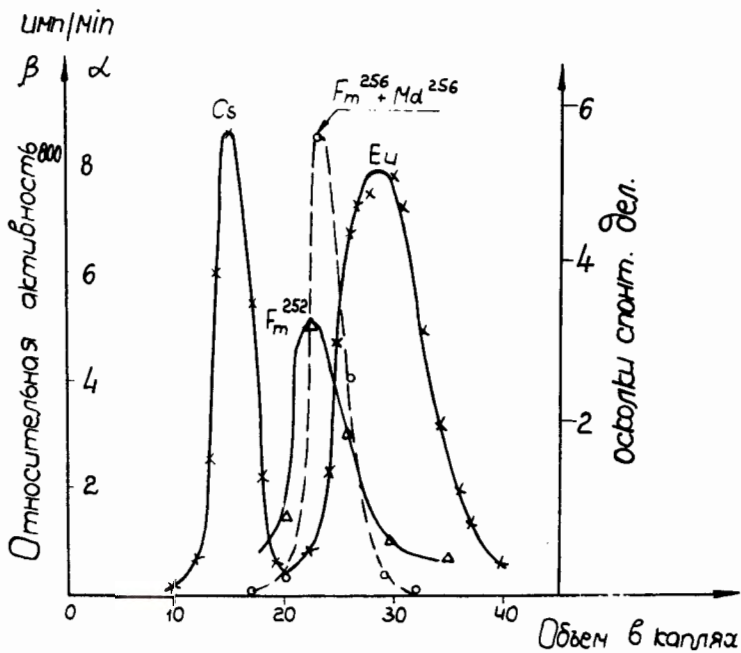


Рис. 3. Положение пиков Fm^{252} и $Fm^{256} + Md^{256}$ на хроматограмме в системе ТБГФ-ТБПФ- 6,3М $HClO_4$.

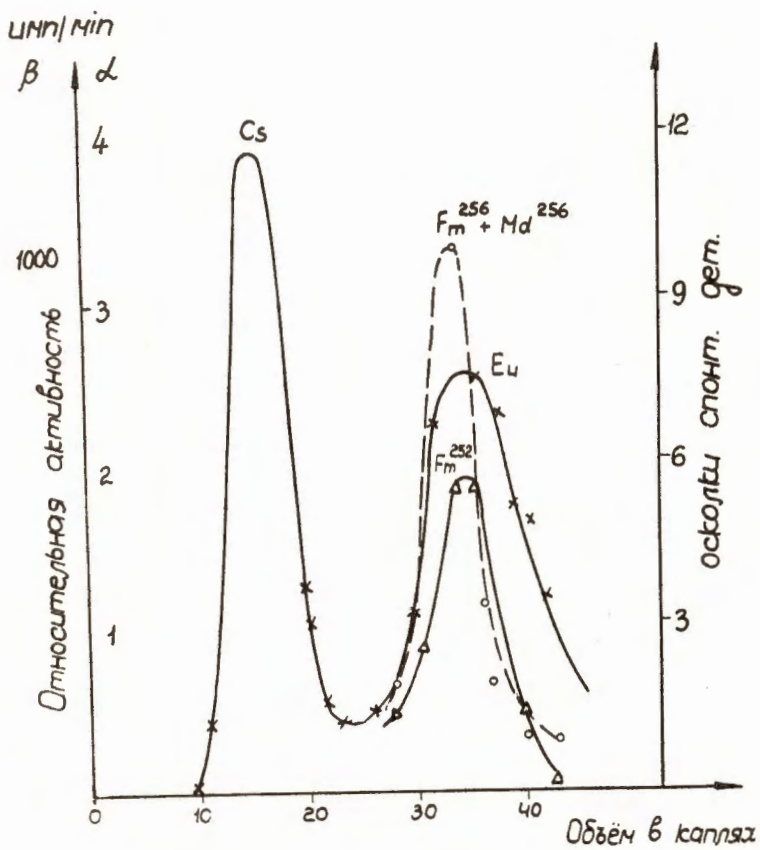


Рис. 4. Положение пиков Fm^{252} и $Fm^{256} + Md^{256}$ на хроматограмме в системе ТВГФ-ТВПФ-6,5М НСЮ₄.

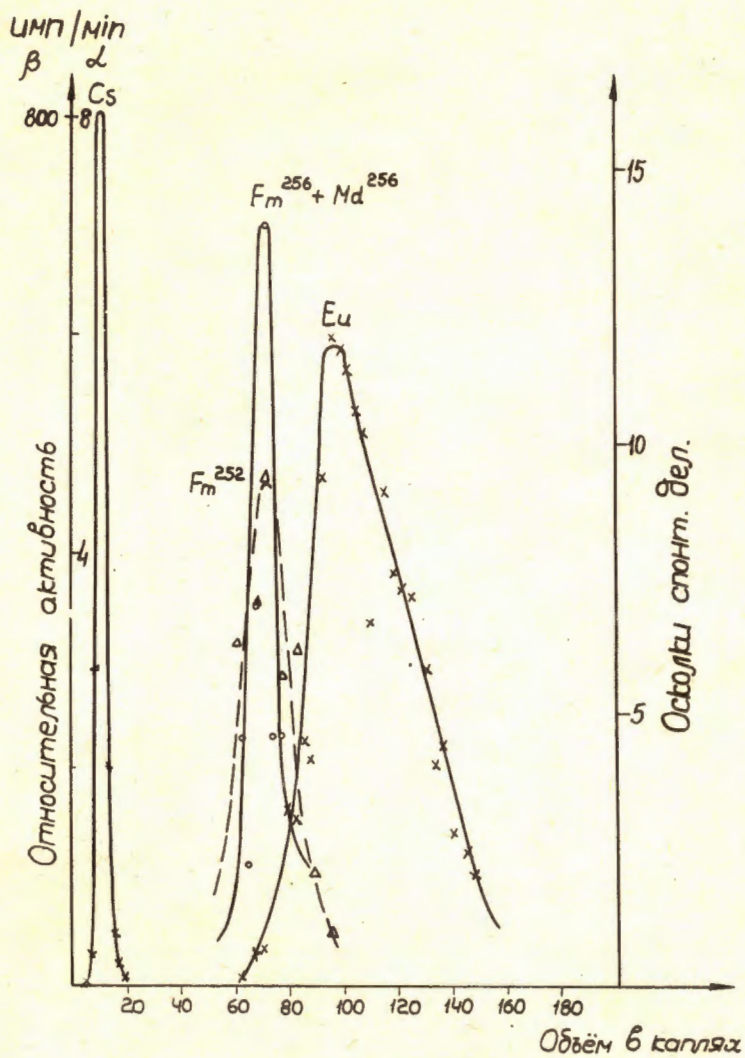


Рис. 5. Положение пиков Fm^{252} и $Fm^{256} + Md^{256}$ на хроматограмме в системе ТБГФ-ТБПФ-6,9М. $НСЮ_4$.

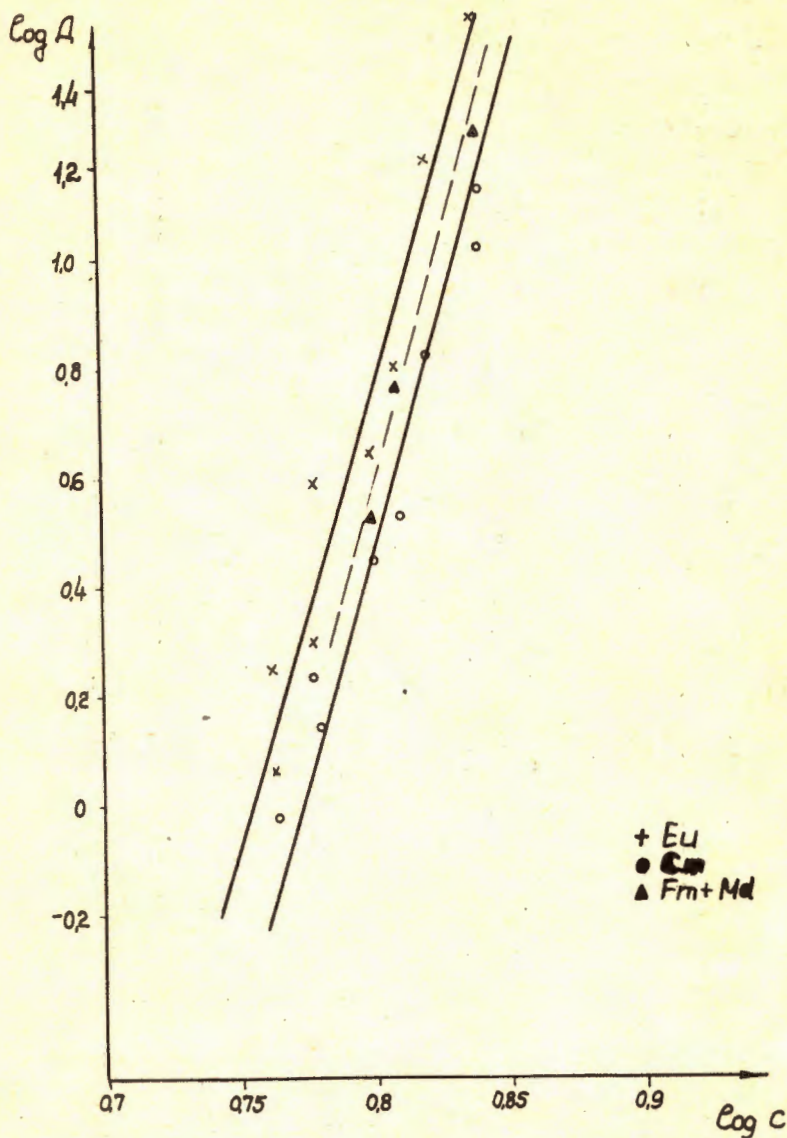


Рис. 6. Зависимость $\log D$ от $\log C$ для Eu, Cm, Fm + Md в системе ГВФ-ТВФ-НСЮ₄.