

С 475
П-124

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. В. И. ВЕРНАДСКОГО

К. А. Гаврилов

2847

ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СВОЙСТВ
КАЛИФОРНИЯ, ФЕРМИЯ И МЕНДЕЛЕВИЯ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

С413
П-124

К. А. Гаврилов

2847

ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СВОЙСТВ
КАЛИФОРНИЯ, ФЕРМИЯ И МЕНДЕЛЕВИЯ^{x)}

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

^{x)} Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований.

3825 бг.

Интенсивное развитие ядерной физики и радиохимии за последние двадцать пять лет ознаменовалось открытием двенадцати трансурановых элементов. Этот процесс был обусловлен главным образом, во-первых, применением в экспериментальных ядерных исследованиях ускорителей, способных ускорять не только легкие заряженные частицы (дейтроны, ионы гелия), но и такие тяжелые многозарядные ионы, как бор, углерод, азот, кислород, неон, аргон, и, во-вторых, разработкой такого мощного химического метода разделения, каким является ионный обмен. Применение органических реагентов для разделения трансурановых элементов явилось тем необходимым дополнением к ионному обмену, которое, в конечном итоге, позволяет в настоящее время выделять в чистом состоянии любой радиоактивный элемент. При комбинации этих методов были выделены и изучены химические свойства большинства трансурановых элементов. Однако химия транскюриевых элементов, в том числе и экстракция, остается все еще мало изученной.

Заметим, что самым тяжелым элементом, который может являться объектом крупномасштабного производства и исследования, длительное время, по-видимому, будет оставаться пока калифорний и, возможно, в будущем фермий. Это объясняется трудностью синтеза тяжелых транскюриевых элементов и рядом ограничений, связанных с их радиоактивными свойствами.

Несмотря на большую химическую аналогию между лантанидами и актинидами, изучение химических свойств, и в частности экстракционного поведения отдельных транскюриевых элементов, представляет значительный интерес с аналитической точки зрения в связи с положением, которое занимают эти элементы в периодической системе Д.И. Менделеева, и для решения ряда задач по ядерной технологии.

До настоящего времени проводимые эксперименты с фермием и менделевием ограничивались в основном исследованием их ионообменных свойств на ионообменных смолах. Так как количества синтезированных транскюриевых элементов обычно исчисляются десятками, сотнями и тысячами атомов, что вызывает необходимость их концентрирования в минимальном объеме, то для изучения химических свойств транскюриевых элементов в работе использовался метод экстракционной хроматографии.

Накопленный многолетний опыт Лаборатории ядерных реакций по работе со считанными количествами атомов транскюриевых элементов давал основание для выполнения этой тонкой задачи при наличии чувствительных методов регистрации их радиоактивных излучений.

Основной целью работы явилось определение коэффициентов распределения и разделения Cf, Fm и Md в системах трибутилфосфат (ТБФ) – азотная и соляная кислоты; смеси (1 : 1) тетрабутилгипофосфат (ТБГФ) – тетрабутилпирофосфат (ТБПФ) – азотная и хлорная кислоты; ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота – соляная кислота. В качестве объектов исследования были выбраны: калифорний-246, фермий-252, фермий-256 и менделевий-256, ввиду относительной простоты их синтеза на ускорителе многозарядных ионов при облучении урана тяжелыми ионами.

В первой главе дается краткий обзор методов синтеза транскюриевых элементов при облучении тяжелых мишеней $Sm^{242-244}$, Bk^{249} , $Cf^{249-252}$, $Es^{253,254}$ ионами гелия с энергией ≈ 40 Мэв; облучения урана и сравнительно легких трансурановых элементов (Pa, Am, Cm, Cf) различными многозарядными ионами; облучения плутония или смеси тяжелых изотопов (Am^{243} , Cm^{244}) в мощных нейтронных потоках.

Рассматриваются радиоактивные свойства изотопов Cf, Fm и Md. Большое внимание уделено рассмотрению методов выделения и разделения транскюриевых элементов (ионный обмен, экстракция).

Вторая глава посвящена описанию эксперимента по синтезу изучаемых изотопов на ускорителях Лаборатории ядерных реакций по следующим ядерным реакциям:

1. $U^{238}(N^{14}, 6n)Cf^{246}$
2. $U^{238}(O^{16}, \alpha n)Cf^{246}$
3. $U^{238}(C^{12}, 4n)Cf^{246}$
4. $U^{238}(Ne^{22}, \alpha 4n)Fm^{252}$
5. $U^{238}(O^{16}, 4n)Fm^{252}$
6. $U^{238}(Ne^{22}, p3n)Md^{258}$

Здесь же приведена методика переработки облученной мишени из закиси-оксида урана и выделения Cf, Fm и Md, включающая процесс соосаждения и ионного обмена.

В качестве метода исследования экстракционных свойств калифорния, фермия и менделевия впервые применена экстракционная хроматография. Колонка для экстрак-

ционной хроматографии представляет собой стеклянную трубку с буферным объемом в ее верхней части и заканчивается капилляром. Длина трубки 150 мм, диаметр 2 мм. В качестве носителя органической фазы служили силиконовый силикагель марки "NuFlo Supercel" или фторпласт-4 (тефлон). Подготовка и гидрофобизация силикагеля проводилась по методу Секерского ^{2a/}. Сухой порошок силиконованного силикагеля обрабатывался соответствующим экстрагентом или сразу, или после заполнения им колонки. Так, количество трибутилфосфата бралось из расчета $\approx 0,125$ мл на 160 мг силикагеля. При использовании ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты в толуоле (при соотношении 1:1) количество данного экстрагента составляло $\approx 15\%$ от веса силикагеля. Наполнение колонок силикагелем проводилось последовательно небольшими порциями. Высота слоя силикагеля или фторпласта-4 составляла до 150 мм. После обработки колонок (промывание бидистиллятом и соответствующей кислотой) последние калибровались при помощи цезия-137, как показателя свободного объема колонки и редкоземельных радиоактивных изотопов. Наполнение колонок растворами известной кислотности, содержащими смесь радиоактивных изотопов цезия-137, редкоземельных и транскюриевых элементов, проводилось в один прием. Объем вносимого раствора радиоактивной смеси не превышал 2-3 капель.

Эксперименты с трибутилфосфатом, смесью тетрабутилгипофосфата – тетрабутилпирофосфата проводились при комнатной температуре, а с ди-(2-этилгексил) фосфорной кислотой при температуре 64°C. Элюирование выполнялось растворами соответствующих кислот известной концентрации при давлении 1-2 атм.

Сбор фракций из колонок осуществлялся на тефлоновые или стеклянные подложки. После высушивания капель под инфракрасной лампой проводилось радиометрическое измерение подложек.

При проведении радиохимических исследований на отдельных атомах исключительную важную роль играют радиометрические измерения. Известно, что преимущественным типом распада транскюриевых элементов является электронный захват, α -распад и спонтанное деление.

Регистрация собственного излучения изотопов, испытывающих K-захват очень неудобна из-за малой эффективности детекторов (рентгеновское излучение при K-захвате) и наличия довольно заметного фона.

Для измерения α -излучения некоторых трансурановых элементов, имеющих малую интенсивность, необходимы α -спектрометры с большой эффективностью регистрации α -частиц, с достаточно хорошим разрешением и низким уровнем фона.

В данной работе для регистрации α -излучения калифорния-246 и фермия-252 использовалась ионизационная камера со сферическим электродом. Сигнал после усилителя и экспандера подавался на стокавалный анализатор импульсов типа АИ-100-1.

Регистрация актов спонтанного деления фермия-256 осуществлялась тремя методами: с использованием 1) ядерных фотоэмульсий, 2) полупроводниковых Si - Au детекторов, 3) стеклянных детекторов.

Применение столь чувствительных методов регистрации с двойным независимым контролем практически дало возможность получить очень точную картину распределения радиоизотопа в процессе экстракционной хроматографии при нулевом фоне детекторов спонтанного деления.

В третьей главе диссертации изложены результаты опытов и проводится их обсуждение.

Полученные методом экстракционной хроматографии данные по экстракции Am, Cm, Cf практически совпадают с литературными данными по статической экстракции 100%-ным раствором ТБФ из азотнокислых растворов для этих элементов. Небольшое расхождение в значениях коэффициентов распределения этих элементов может быть объяснено экспериментальными ошибками, имеющими место при измерениях обоими методами. Данные по коэффициентам распределения фермия и менделевия установлены впервые. Исследование экстракционного поведения тяжелых актинидов в системе ТБФ- HNO₃ показало, что в изученном пределе концентраций азотной кислоты (11,9-12,4M) коэффициент распределения соседних элементов имеет значение, равное ~ 2 для 95 ≤ Z ≤ 97, а для трансбэрклиевых, т.е. при 98 ≤ Z ≤ 101, - значение, близкое к ~ 1,15. Сравнение данных по экстракции Cf, Fm, Md в системе ТБФ- HNO₃ с данными, полученными в системе ТБФ- HCl показывает, что значение коэффициентов распределения в последнем случае несколько выше. В опытах по экстракционной хроматографии с ТБФ тяжелые актиниды ведут себя как аналоги следующих лантанидов: в азотной кислоте фермий является аналогом европия, а менделевий находится между европием и гадолинием. В солянокислых средах фермий является аналогом диспрозия, а менделевий находится между гольмием и диспрозием. На рис. 1 показана зависимость логарифма коэффициента распределения актинидов и лантанидов от Z в 13,1 M HNO₃, полученная в экстракционной хроматографии из 100%-ного ТБФ.

Результаты по экстракции из азотнокислых и хлорнокислых растворов Cf, Fm, Md смесью ТБГФ-ТБПФ показали, что хорошее разделение достигается только для легких трансплутониевых элементов. На рис. 2 приведена такая же зависимость логарифма коэффициента распределения актинидов и лантанидов от Z, полученная методом экстракционной хроматографии из смеси ТБГФ-ТБПФ- HNO₃.

Применение в качестве экстрагента ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты позволило получить коэффициенты разделения намного выше, чем при использовании ионообменного метода. Так, коэффициент разделения пары Cf - Fm, определенный в настоя-

щей работе, равен ~ 4,5, тогда как для альфа-гидроксиизомасляной кислоты на катионите он равен ~ 2,79. На рис. 3 представлена зависимость логарифма коэффициента распределения актинидов и лантанидов от концентрации HCl. Экстрагент - ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота.

Установленная в настоящей работе с HDEHP константа экстракции для калифорния находится в хорошем согласии с данными Пенпарда (log K = 0,0). Константа экстракции фермия впервые определена в данной работе.

Оптимальная концентрация соляной кислоты для разделения пары Cf - Fm равна 0,7-0,9M; для Fm - Md она равняется 0,9-1,0M.

При такой концентрации соляной кислоты коэффициент разделения пары фермий-менделевий равен ~ 2,5-3,0, что также значительно превышает коэффициент разделения этой пары в ионообменной хроматографии. На рис. 4 показаны элюционные кривые Cf, Fm и Md по отношению к Eu и Tb для различных концентраций HCl.

Основные результаты диссертации состоят в следующем:

1. Рассмотрены возможности синтеза тяжелых трансурановых элементов для изучения их химических свойств.
2. Рассмотрены методы выделения и разделения трансурановых элементов при облучении тяжелых мишеней многозарядными ионами.
3. Впервые изучена возможность применения метода экстракционной хроматографии для разделения трансурановых элементов.
4. Определены коэффициенты распределения и разделения Cf, Fm, Md в системах ТБФ- HNO₃, ТБФ- HCl.
5. Проведена проверка возможности применения бидентатных фосфорноорганических реагентов (тетрабутилгипофосфат-тетрабутилпирофосфат) для разделения актинидов и лантанидов. Определены коэффициенты распределения америция, юрия, калифорния, фермия и менделевия в системах ТБГФ-ТБПФ- HNO₃, ТБПФ-ТБГФ- HClO₄ и найдены оптимальные условия для их разделения.
6. Изучена зависимость коэффициентов распределения америция, юрия, калифорния, фермия и некоторых редкоземельных элементов от концентрации соляной кислоты с ди-(2-этилгексил) ортофосфорной кислотой в толуоле. Рассчитаны константы экстракции для этих элементов.
7. Найдены оптимальные условия для их разделения. Показано, что применение экстракционной хроматографии с использованием диалкилфосфорных кислот, таких, как

ди-(2-этилгексил) ортофосфорная кислота, позволяет селективно разделять трансурано-
вые элементы с более высокими факторами разделения, чем в других методах.

Основные результаты диссертации докладывались на Совещании по экстракции при Госкомитете по мирному использованию атомной энергии в Москве в 1963 году, на Совещании по ядерной химии 25 марта в 1964 году в Москве, на семинаре в Институте ядерных исследований в Варшаве в 1962 году, на семинаре в Институте ядерных исследований в Бухаресте в 1964 году и опубликованы в следующих статьях:

1. М. Таубе, Е. Гвуздь, К.А. Гаврилов, Я. Малы, И. Брандштетр, Ван Тун-сен. *Nukleonika*, 7, № 7-8, 479 (1962).
2. И. Брандштетр, Ван Тун-сен, К.А. Гаврилов, Е. Гвуздь, Я. Малы, М. Таубе. *Радиохимия*, 9, № 1, 26 (1964).
3. Я. Микульски, К.А. Гаврилов, В. Кноблех. *Nukleonika*, 9, 10 (1965).
4. Я. Микульски, К.А. Гаврилов, В. Кноблех. *Nukleonika*, 10, 2 (1965).
5. К.А. Гаврилов, Е. Гвуздь, И. Стары, Ван Тун-сен. *Talanta*, 13, 471 (1966).

Дополнительная литература

- 1а. G.F. Vest, E. Hesford and M.A.C. McKay. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 12, 136 (1959).
- 2а. S. Siekiercki, J. Fidelis. *J. Chromatography*, 4, 60 (1960).

Рукопись поступила в издательский отдел
1 августа 1966 г.

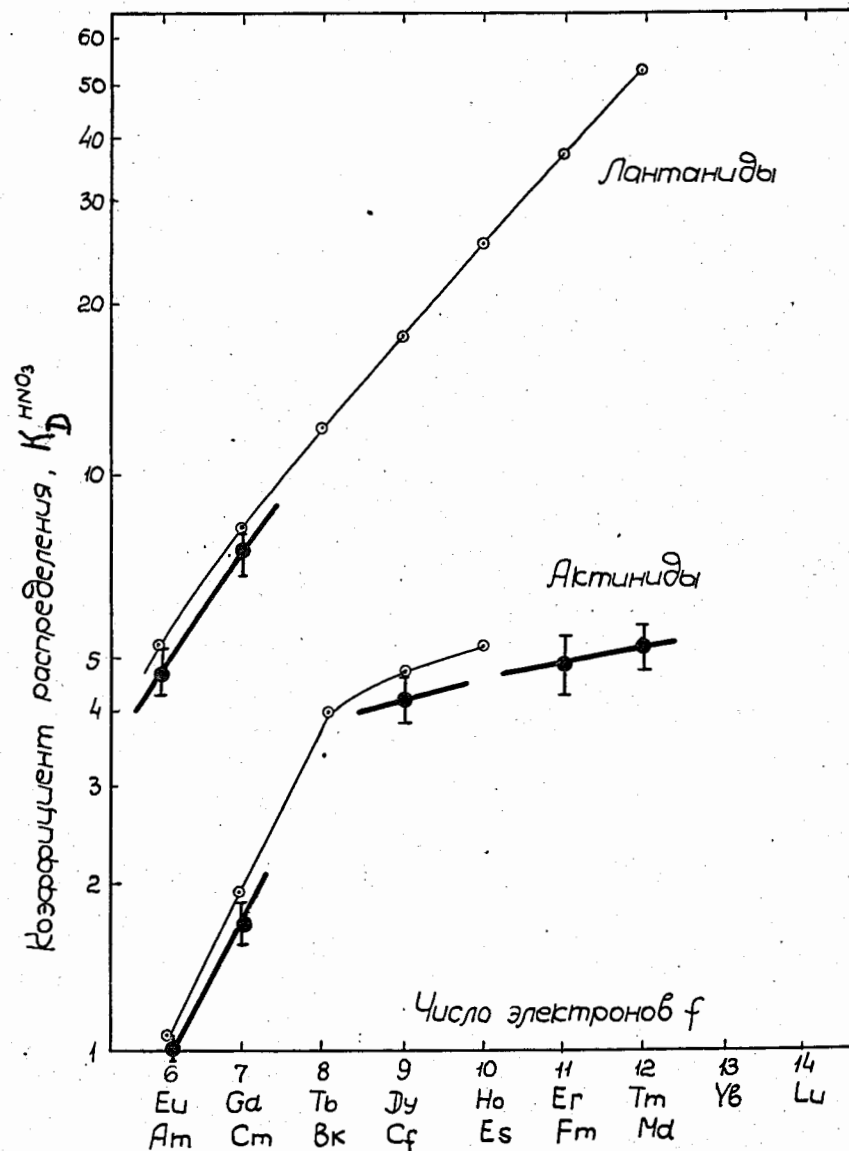


Рис. 1. Зависимость логарифма коэффициента распределения от Z для лантанидов и актинилов в 13,1 M HNO₃. • - данные настоящей работы, O - данные работы [1а].

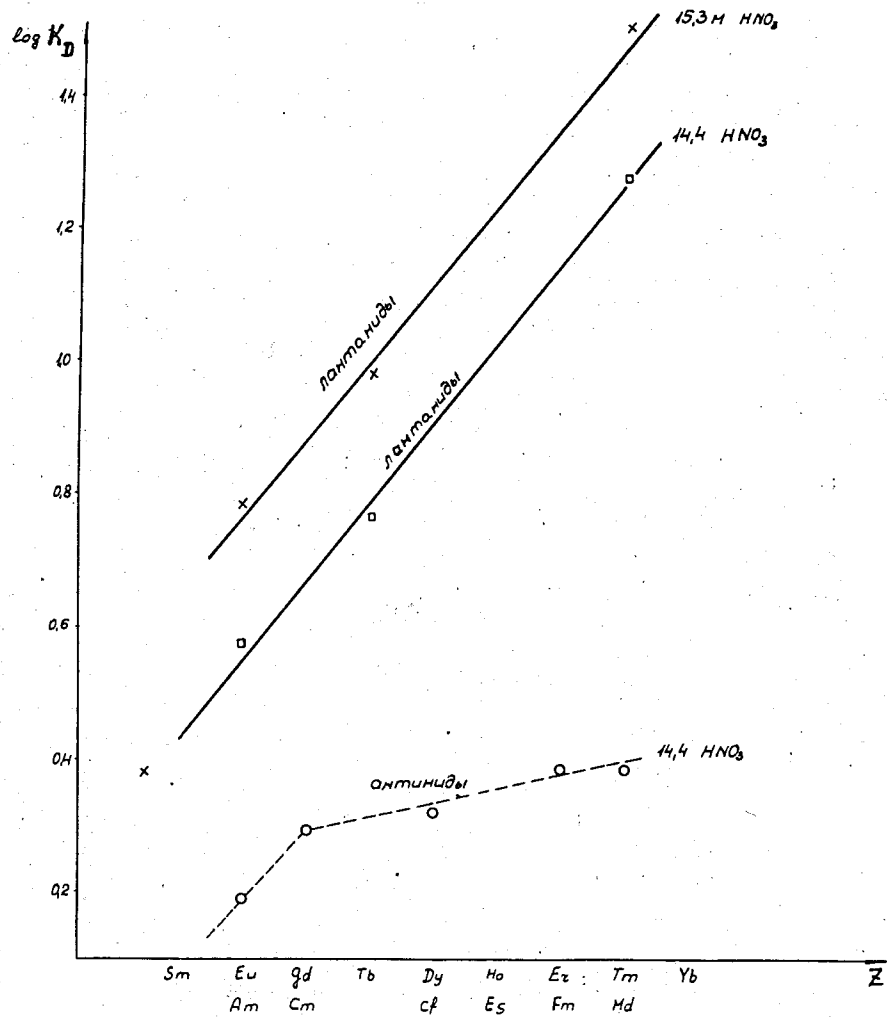


Рис. 2. Зависимость логарифма коэффициента распределения лантанидов и актинидов от Z . Экстрагент-смесь ТБГФ-ТБПФ (1:1). Колонка с SiO_2 , 150x2,5 мм. Элюент-15,3М HNO_3 и 14,4М HNO_3 .

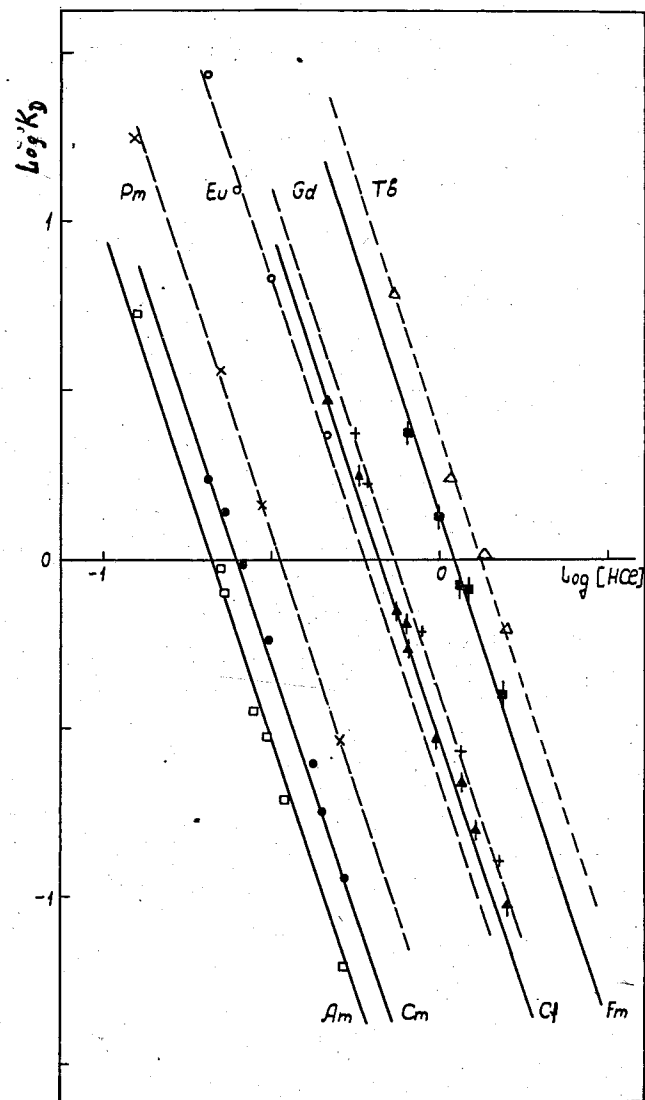


Рис. 3. Зависимость логарифма коэффициентов распределения от логарифма концентрации HCl для лантанидных и актинидных элементов. Экстрагент - ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота - толуол (1:1).

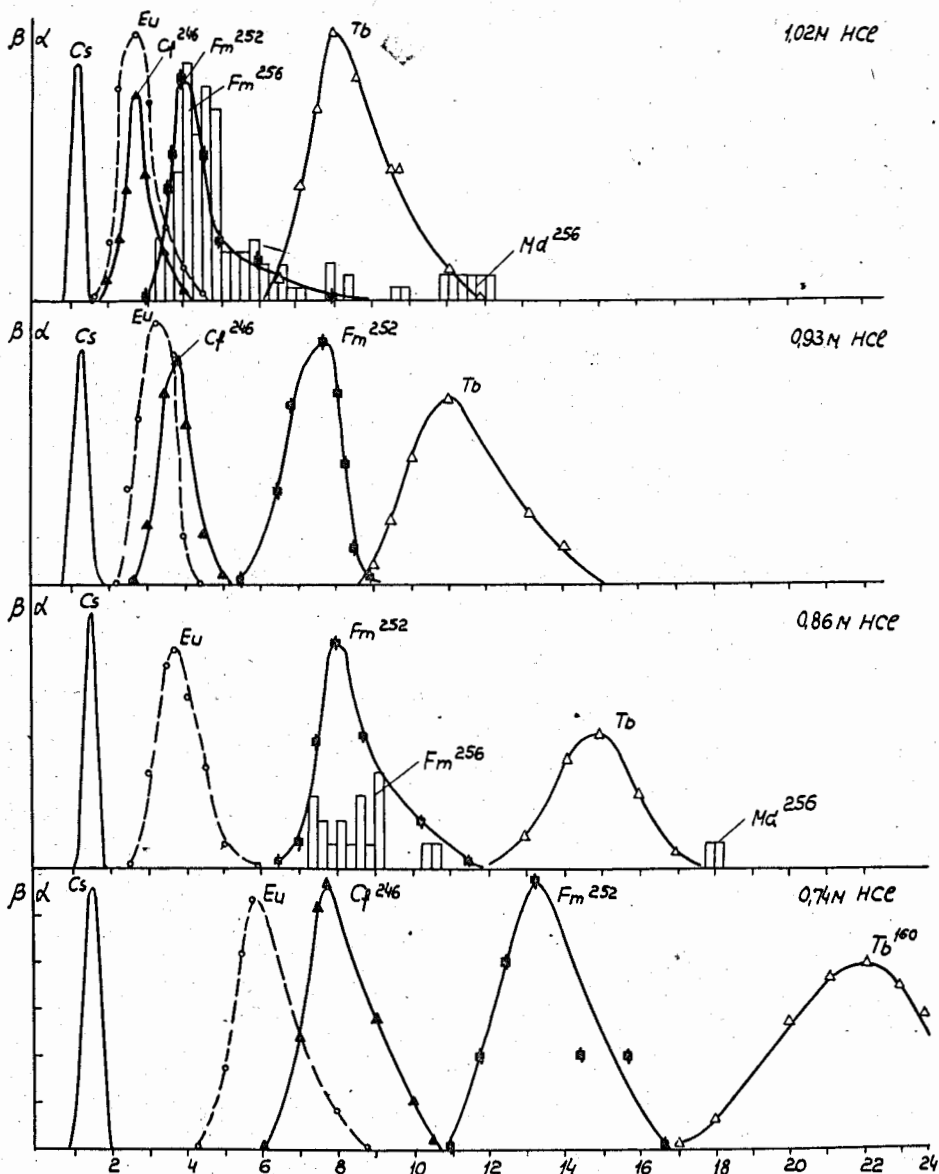


Рис. 4. Элюционные кривые Cf^{246} , Fm^{252} , Fm^{256} , Md^{256} , Eu^{152} , Tb^{160} . Колонка с SiO_2 , 100x2,5 мм. Экстрагент - ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота - толуол (1:1). Элюент - соляная кислота 0,74M - 1,02M.