

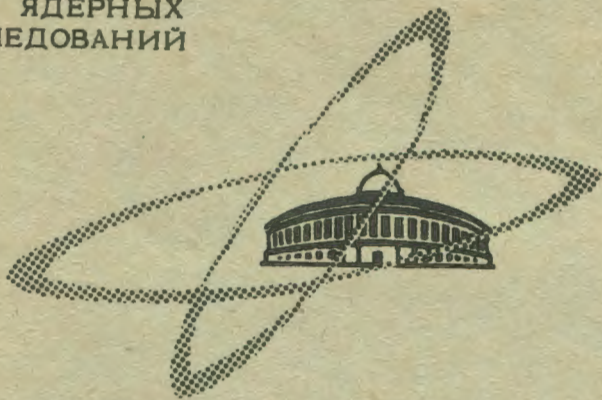
18/IX-6

M-753

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

6 - 3955



Ф.Молнар, Н.А.Лебедев

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОЦЕССОВ

ПОЛУЧЕНИЕ НЕЙТРОНОДЕФИЦИТНЫХ ИЗОТОПОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ИЗ ГАДОЛИНИЕВОЙ И НЕОДИМОВОЙ
МИШЕНЕЙ, ОБЛУЧЕННЫХ ПРОТОНАМИ
С ЭНЕРГИЕЙ 680 МЭВ

1968

6 - 3955

Ф.Молнар, Н.А.Лебедев

ПОЛУЧЕНИЕ НЕЙТРОНОДЕФИЦИТНЫХ ИЗОТОПОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ИЗ ГАДОЛИНИЕВОЙ И НЕОДИМОВОЙ
МИШЕНЕЙ, ОБЛУЧЕННЫХ ПРОТОНАМИ
С ЭНЕРГИЕЙ 680 МЭВ

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

Выделение редкоземельных элементов (р.з.э.) без носителя из редкоземельных мишеней, облученных протонами высокой энергии, является одной из наиболее трудных хроматографических методик. Так как обычный катионный обмен и экстракционная хроматография не позволяют решить поставленную задачу, то был разработан метод, основанный на анионообменной адсорбции р.з.э. из водно-метанольных растворов нитратов/1-5/. Этот метод успешно использовался также для очистки и анализа элементов цериевой подгруппы (образцов и мишеней)/6,7/. Разделение суммы р.з.э., выделенных из мишени, - задача несложная и может быть выполнена обычными методами катионного обмена/8,9/.

Экспериментальная часть

Материалы

В экспериментах использовали химически чистые реактивы. Окиси редкоземельных элементов очищали так, как описано в работе/6/. Для отделения микроколичеств редкоземельных продуктов ядерных реакций от материала мишени использовали колонку, схематически изображенную на рис. 1, заполненную анионитом Дауэкс 1 x 8 (1,5 см² x 25 см, 400 меш, NO₃ - форма, свободный объем - 15 мл).

Выбор оптимальных условий для анионообменных разделений и калибровку колонки осуществляли как в работе/6/. Калибровочные кривые, показанные на рис. 2, были применены для определения количества элюента, необходимого для полного вымывания материала мишени и для определения выхода отделяемых продуктов.

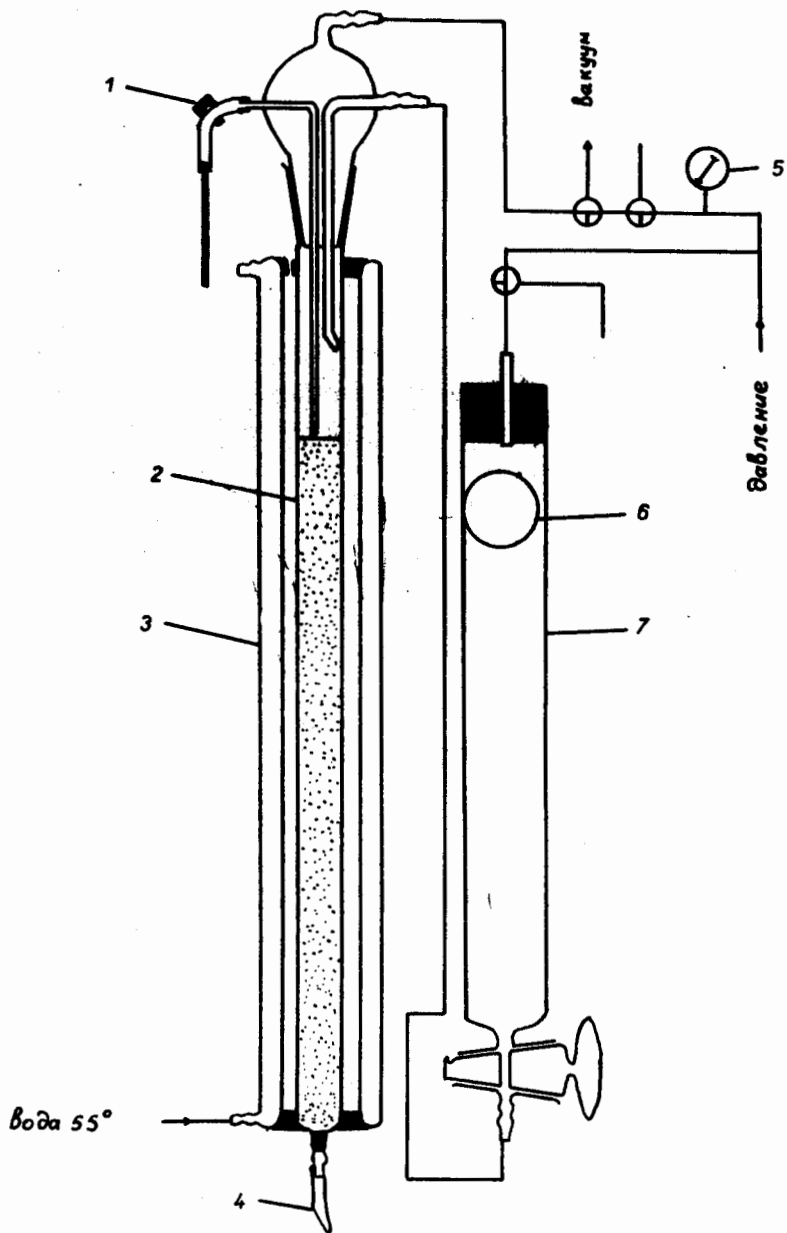


Рис. 1. Хроматографическая колонка. 1 - электромагнитный кран; 2 - столб смолы; 3 - обогревная рубашка; 4 - полиэтиленовый шланг; 5 - манометр; 6 - поплавок; 7 - резервуар.

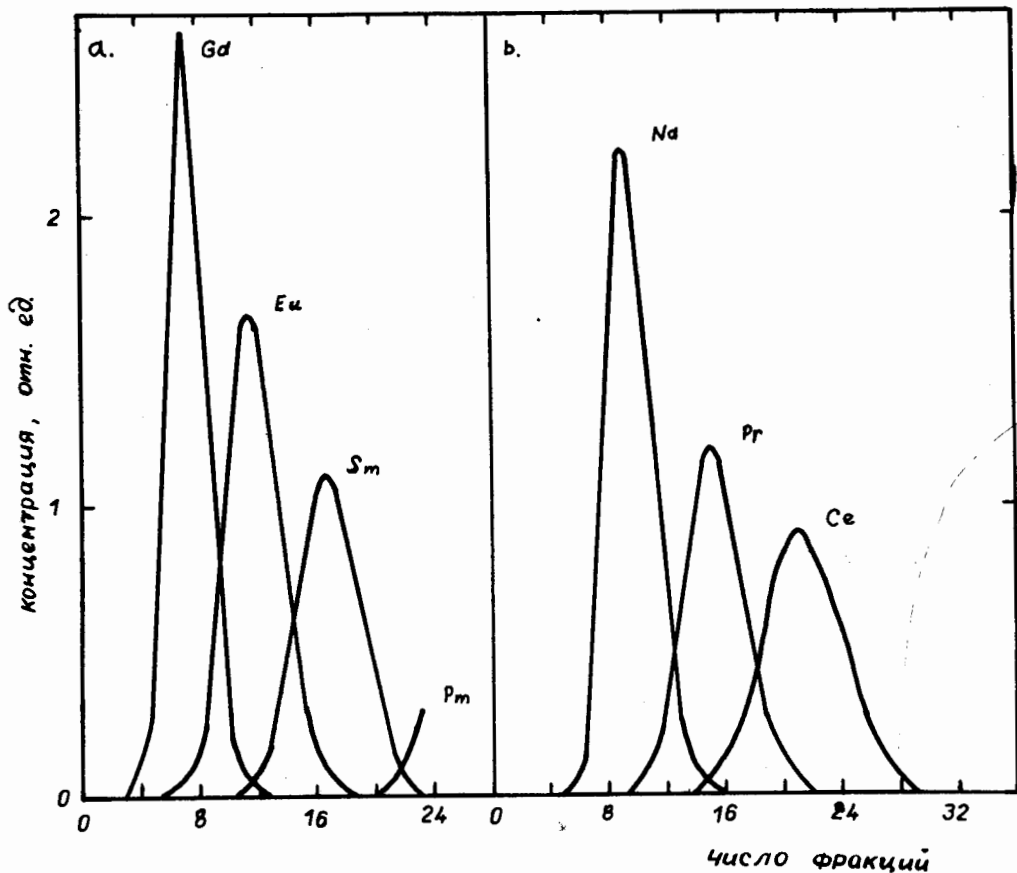


Рис. 2. Калибровочная кривая для анионообменной колонки. Столб смолы: 14 мм x 250 мм Дауэкс 1 x 8 (200 - 400 меш, нитратная форма). Поток элюента: 2,5 мл/см² мин. Температура: 50°C.
 а - 300 мг Gd₂O₃ микропримеси Eu, Sm Pm и элюент: 80% CH₃OH -
 - 0,01M HNO₃ - 0,3M NH₄NO₃
 в - 300 мг Nd₂O₃ микропримеси Pr и Ce. Элюент: 70% CH₃OH -
 - 0,01M HNO₃ - 0,4M NH₄NO₃.

Приготовление и облучение мишени

Очищенные окиси прессовали под давлением 10^4 кг/см² в виде пластинок размером 7,5 x 12,5 мм². Полученные пластинки весом 300 мг имели толщину около 0,5 мм и были ровными, блестящими и достаточно механически прочными.

Металлические мишени готовили из пластинок толщиной 0,3 - 0,5 мм, полученных путем прокатки на валках. Вес мишени составлял = 260 мг. Образцы укрепляли на держателе мишени с помощью танталовой или медной фольги и облучали протонами с энергией 680 Мэв на внутреннем пучке синхротронного ускорителя с интенсивностью тока около 2 мка. Время облучения варьировалось от 10 мин до 10 часов в зависимости от периода полураспада получаемых изотопов. В основном оно составляло 30 мин и 2 часа.

Обработка гадолиниевой мишени

Облученную мишень помещали в защитную камеру с копирующими манипуляторами, снимали с держателя и растворяли в 1,5 мл горячей 5M HNO₃. К полученному раствору добавляли 3 мл 4 M раствора LiNO₃ в метаноле. Смесь через сифонирующую трубку вводили в анионообменную колонку, предварительно нагретую до 55°C и промытую элюентом (3-4 свободных объема колонки), и пропускали со скоростью 0,5 мл/см² мин. Затем стакан из-под раствора мишени, сифонирующую трубку и часть колонки над смолой промывали 1 мл 4M раствора LiNO₃ в метаноле, который также пропускали через колонку. Этим достигался более полный перенос вещества в колонку.

После сорбции объем колонки над смолой промывали элюентом, который через сифонирующую трубку удалялся. Для вымывания гадолиния использовали 150 мл раствора состава: 80% CH₃OH - 0,01M HNO₃ - 0,3M NH₄NO₃. Скорость элюирования устанавливали 2,5 мл/см² мин. Редкоземельные элементы, оставшиеся на колонке после удаления гадолиния, элюировали раствором 0,02M HNO₃.

Эффлюент, содержащий основную часть радиоактивных редкоземельных продуктов, переносили в центрифужную пробирку подходящего размера и добавляли к нему 25–30 мкл смолы Дауэкс 50 x 8 (400 меш, NH_4^+ – форма), взятой из катионообменной колонки (диаметр 2 мм). Сорбцию р.э.э. проводили в течение 2–3 мин при постоянном перемешивании. Из 15–20 мл раствора на смоле сорбировалось около 95% активности. Затем смолу промывали 0,1M NH_4Cl , водой (по 5 мл) и переносили в микроколонку. Разделение редких земель производили с помощью α – оксибутирата аммония. Концентрация элюента возрастала экспоненциально. Использовалась смесительная система, состоящая из двух смесительных камер, расположенных одна над другой, и резервуара.

Эффлюент собирали по каплям на тефлоновые с углублением диски диаметром 20 мм. Относительную радиоактивность капель измеряли на сцинтилляционном гамма-детекторе.

Обработка неодимовой мишени

Обработку неодимовой мишени осуществляли по аналогичной методике с тем лишь отличием, что для анионообменного разделения использовали 175 мл раствора следующего состава: 70% CH_3OH – 0,01M HNO_3 – 0,4M NH_4NO_3 . Для микрохроматографического разделения использовали методику ступенчатого изменения концентрации.

Результаты и обсуждение

Как видно из рис. 2, при пропускании 150 мл элюента в случае с гадолиниевой мишенью и 175 мл – в случае с неодимовой на колонке остается около 10% европия, 85% самария, полностью все более легкие и, соответственно, 15% празеодима, 95% церия и 100% лантана, которые далее вымываются 0,02 M HNO_3 .

Необходимо отметить, что если уменьшить вымывающую способность применяемых элюентов, например, увеличением концентрации нитрата аммония, то выход элементов, соседних с материалом мишени, можно заметно увеличить. Но это также увеличивает время, необходимое для разделения.

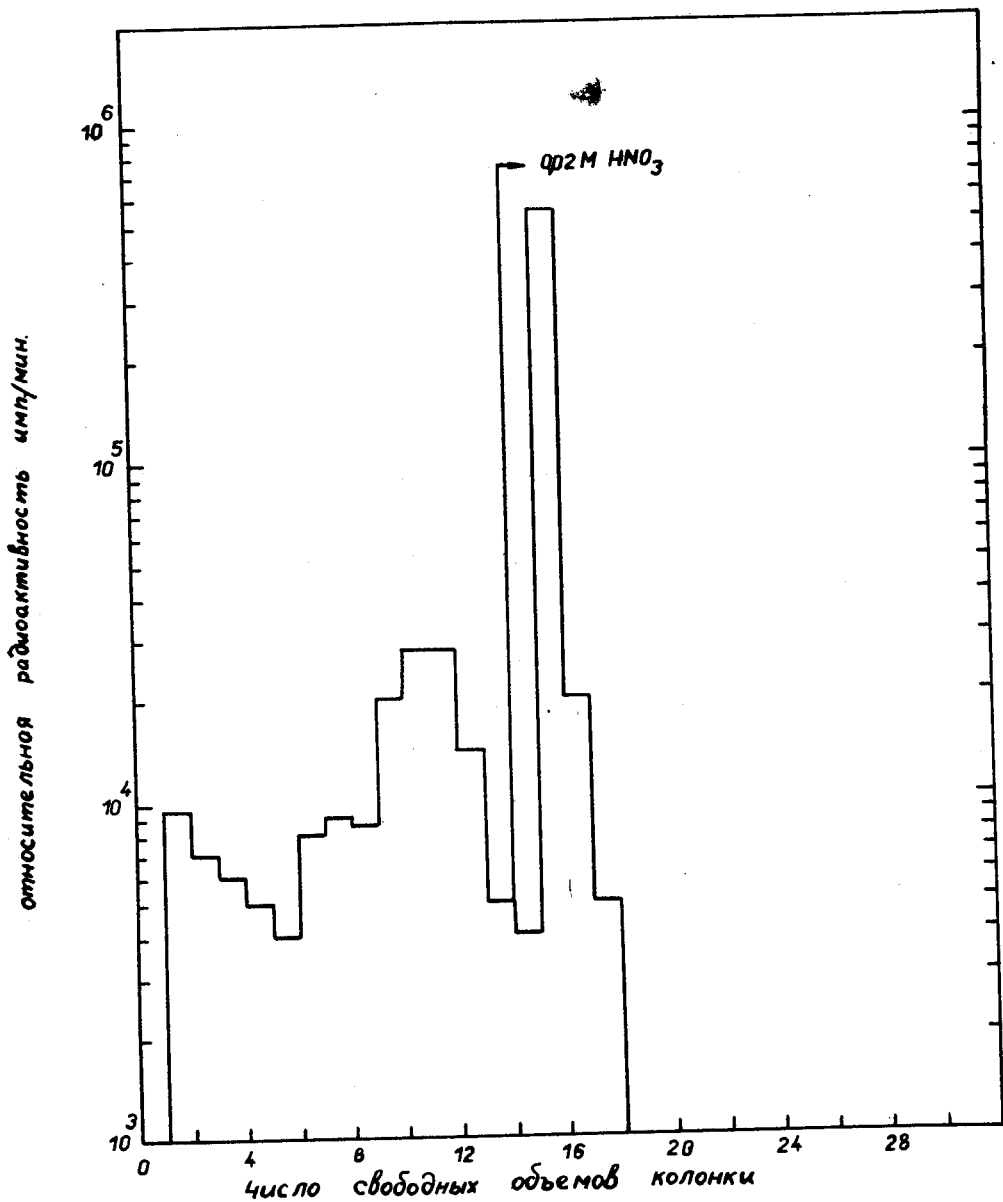


Рис. 3. Кривая элюирования облученной гадолиниевой мишени (260 мг металлического гадолия). Элюент: 80% CH_3OH - 0,01M HNO_3 - 0,3M NH_4NO_3 . Скорость 2,6 мл/см² мин. Температура 50°С.

Анионообменная кривая элюирования для гадолиниевой мишени показана на рис. 3. Видно, что радиоактивные продукты ядерных реакций появляются сразу после первого свободного объема эфлюента и вымываются с уменьшением удельной активности.

После 6-ой фракции, когда начинают элюироваться тербий и гадолиний, активность последующих фракций возрастает снова. Относительно большой максимум между 9-ой и 13-ой фракциями определяется, главным образом, радиоактивностью изотопов гадолиния и европия. Небольшая часть европия и основная часть самария и более легких элементов содержится в азотнокислом растворе (фракции 16-18).

Хроматограммы катионообменного разделения редкоземельных продуктов показаны на рис. 4 и 5. Частичное перекрытие пиков отдельных элементов обусловлено образованием короткоживущих дочерних изотопов.

Хроматограммы не показывают присутствия ни следов материала мишени, ни нежелательных примесей продуктов ядерных реакций, образующихся при облучении протонами высокой энергии. Это говорит о высокой эффективности и селективности метода анионообменного разделения.

Из известных функций распределения поперечных сечений образования изотопов можно сделать вывод, что не интересующие нас продукты глубокого расщепления находятся в интервале атомных номеров от 20 до 56.

Из них катионы Rb, Cs, Ca, Ba, Sc, Y, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ag, Zn, Cd, Ga и In при анионообменном разделении вымываются до выхода материала мишени. Поведение других элементов еще не было подробно исследовано, но как следует из большого числа экспериментов, они не загрязняют основные продукты и не накапливаются на анионитных или катионитных колонках.

Время, необходимое для выполнения отдельных операций, в методиках распределяется следующим образом:

Операции	Гадолиниевая	Неодимовая
	мишень	мишень
Растворение мишени	5 мин	5 мин
Сорбция и промывка	4 мин	4 мин
Элюирование мишени	40 мин	47 мин
Элюирование продуктов	6 мин	6 мин

	55 мин	62 мин
Сорбция на катионите и загрузка	15 мин	15 мин
Катионообменное элюиро- вание	80 мин	35 мин
	95 мин	50 мин

Больше всего времени идет на катионообменное разделение продуктов из гадолиниевой мишени. Однако 80 мин требуется для элюирования лантана, который вымывается из колонки последним. Элементы с порядковым номером, близким к гадолинию, элюируются гораздо быстрее.

Следует отметить, что если время, необходимое для анионообменного разделения, нельзя значительно сократить без уменьшения химического выхода отделяемых продуктов, то продолжительность катионообменного разделения можно заметно уменьшить использованием элюента с большей начальной концентрацией и с более быстрым ее нарастанием, чем это указано выше (рис. 4). Например, при начальных концентрациях α -оксиизобутирата аммония в смесительных камерах и резервуаре 0,25М - 1,30М - 1,75М соответственно, вымывание элементов от E_{61} до L_{61} происходит в объеме 75-80 капель за 50-55 мин. При этом ширина линий элементов тоже уменьшается, так что качество разделения снижается незначительно. Экономия 30 минут положительно сказывается на интенсивности препаратов короткоживущих изотопов.

Увеличение радиоактивности препаратов может быть достигнуто за счёт более эффективного использования протонного пучка путем увеличения веса мишени. Но это привело бы к пропорциональному увеличению анионообменной колонки, объема раствора, в котором вымываются искомые продукты, и необходимости их концентрирования перед сорбцией на катионите. Чтобы избежать затрат на этот процесс, были проведены опыты с повышенной удельной загрузкой колонки. Было установлено, что при увеличении количества нанесенного на колонку гадолиния в 2,5 раза для его вымывания расходуется элюента на 10-15% больше. Выход E_{61} при этом составляет около 5%, S_{61} - 75%. Остальные элементы отделяются полностью и их радиоактивность возрастает приблизительно пропорционально увеличению веса мишени.

В условиях повышенной загрузки на колонке $2,5 \text{ см}^2 \times 25 \text{ см}$ (свободный объем около 25 мл) можно обрабатывать мишень весом 1 г. При этом радиоактивные продукты вымываются в 30–35 мл $0,02\text{M HNO}_3$ и более чем на 90% могут быть адсорбированы на катионите.

При облучении 1 г гадолиния в течение 2–4 часов радиоактивность выделенных продуктов составляет около 0,5 г-экв радия. Поэтому для катионообменного разделения была использована установка для разделения высокоактивных препаратов, описанная в работе/10/.

Авторы благодарят канд.хим.наук В.А.Халкина за интерес к работе и полезные обсуждения.

В ы в о д ы

Описан метод выделения редкоземельных элементов без носителя из редкоземельных мишеней, облученных протонами высокой энергии, основанный на анионообменной адсорбции р.з.э. из воднометанольных растворов нитратов.

Метод позволяет выделить продукты ядерных реакций из мишеней в виде суммы за относительно короткое время и с хорошим выходом.

Разделение элементов может быть выполнено по известной катионообменной методике.

Л и т е р а т у р а

1. J.Korkisch., F.Tera. *Anal.Chem.* 33, (1961) 1265.
2. J.P.Faris, J.W.Warton. *Anal. Chem.* 34, (1962) 1077.
3. R.A.Edge. *Anal. Chem. Acta*, 29, (1963) 321.
4. Ф.Молнар, А.Хорват, В.А.Волков. *Радиохимия*, 8, (1966) 183; Препринт ОИЯИ Е-1921, Дубна 1964.
5. Ф.Молнар, А.Хорват, В.А.Халкин. Препринт ОИЯИ, 2669, Дубна 1966; *J.Chromatogr.* 26 (1967) 215.
6. Ф.Молнар, А.Хорват, В.А.Халкин. Препринт ОИЯИ, 2670, Дубна 1966. *J.Chromatogr.* 26 (1967) 225.

7. Ф.Молнар, А.Хорват, В.А.Халкин. Авторское свидетельство на изобретение № 191505 (1967) СССР.
8. G.R.Choppin, B.G.Harvey, S.G.Thompson. *J.Inorg. Nucl.Chem.* 2, (1956), 66
9. M.Vobecky, A.Mastalka. *Coll.Czech.Chem.Commun.* 28, (1963) 709.
10. Н.А.Лебедев, Н.С.Толстой. Препринт ОИЯИ, 6-3696, Дубна 1968.

Рукопись поступила в издательский отдел

28 июня 1968 года.

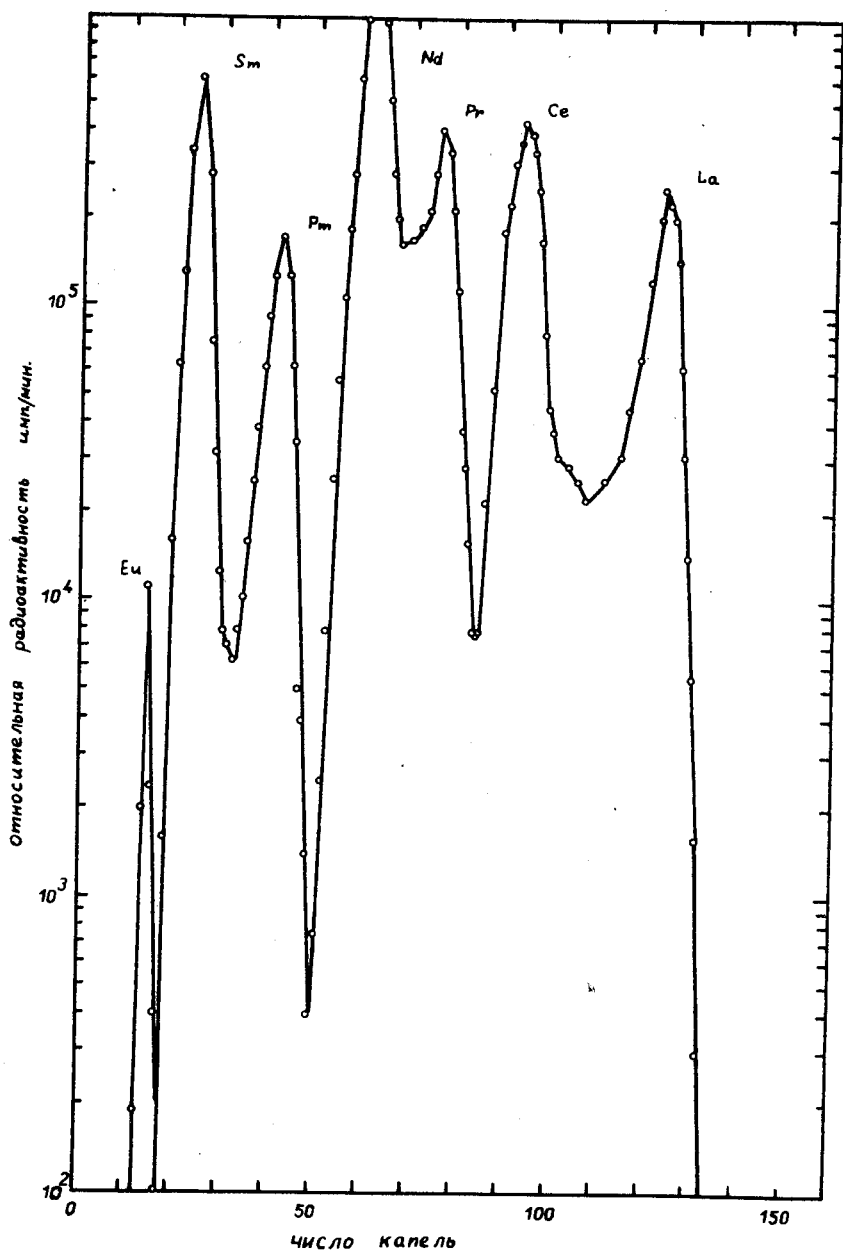


Рис. 4. Катионообменная хроматограмма редкоземельных продуктов без носителя. Смола: 2 мм x 110 мм Дауэкс 50 x 8 (400 меш, аммонийная форма). Элюент: α -оксиизобутират аммония, pH = 4,75, градиентное элюирование (начальные концентрации в нижней и верхней смесительных камерах и резервуаре соответственно 0,18M, 0,40M, 1,75M). Объем нижней и верхней смесительных камер соответственно 6,9 мл и 7,4 мл. Температура - 20°C.

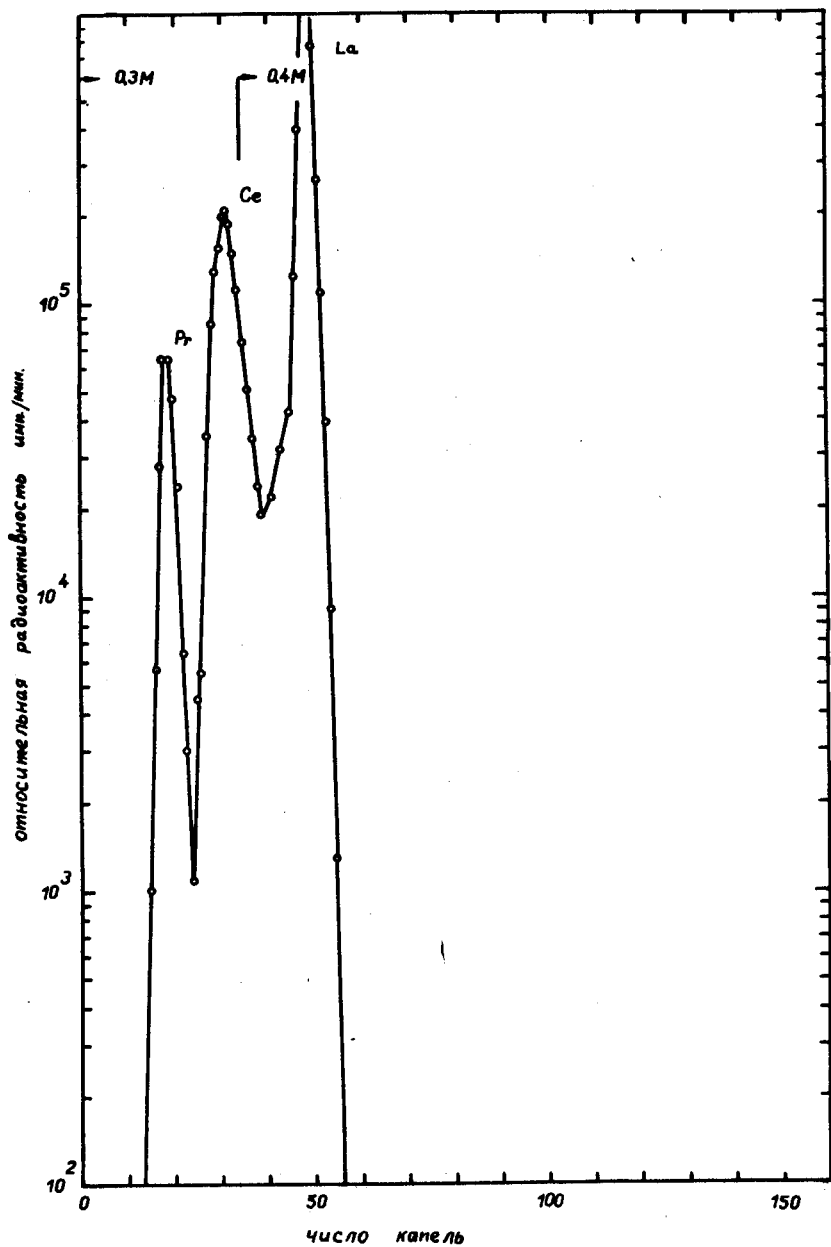


Рис. 5. Катионообменная хроматограмма безносительных редкоземельных продуктов. Смола: 2 мм x 110 мм Дауэкс 50 x 8 (400 меш, аммонийная форма. Элюент: а - оксизобутират аммония, $b_{\text{РН}} = 4,75$, ступенчатое изменение концентрации. Температура - 20°С.