

Г-256

23/IV-69

6 - 4351

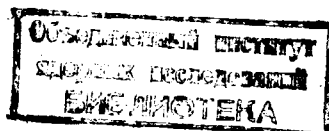
Б.А.Гвоздев, З.Г.Гритченко, Т.П.Макарова,  
Ю.Ц.Оганесян, А.В.Степанов

ПРИМЕНЕНИЕ  
ЭЛЕКТРОМИГРАЦИОННОГО МЕТОДА  
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫХОДОВ НЕКОТОРЫХ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РЕАКЦИЯХ  
 $U(^{12}C, f)$ ,  $U(^{22}Ne, f)$  И  $U(^{40}Ar, f)$

6 - 4351

Б.А.Гвоздев, З.Г.Гритченко, Т.П.Макарова,  
Ю.Ц.Оганесян, А.В.Степанов

ПРИМЕНЕНИЕ  
ЭЛЕКТРОМИГРАЦИОННОГО МЕТОДА  
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫХОДОВ НЕКОТОРЫХ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РЕАКЦИЯХ  
U ( $^{12}\text{C}, f$ ), U ( $^{22}\text{Ne}, f$ ) и U ( $^{40}\text{Ar}, f$ )



Реакции деления ядер тяжелыми ионами интересны с двух точек зрения. Во-первых, они важны для теоретической трактовки процесса деления сильно возбужденных ядер, так как только с помощью ускоренных тяжелых ионов можно получать компаунд-ядра с вполне определенными  $Z$  и  $A$  и высокой энергией возбуждения в широком интервале значений  $Z^2/A$ . Во-вторых, эти реакции открывают практическую возможность синтеза новых элементов и изотопов /1/ благодаря тому, что ширина кривых массового и изотопного распределений осколков растет с увеличением энергии возбуждения ядра /2/.

Для экспериментального определения ширины кривых изотопного распределения необходимо определить относительные выходы возможно большего числа изотопов данного элемента. Ввиду того, что ширина изотопного распределения в узких пределах изменения атомного номера остается приблизительно постоянной, то для определения ширины изотопного распределения можно использовать группу соседних элементов. Для этой цели наиболее удобной группой являются редкие земли.

В данной работе изучалось изотопное распределение редкоземельных осколков деления для элементов от La до Cd, полученных при делении урана ионами углерода, неона и аргона.

При определении относительных выходов изотопов редких земель возникает необходимость выделения их в радиохимически чистом состоянии. Использувавшиеся ранее для аналогичных целей методы ионообменной хроматографии /3-4/ имели существенный недостаток - большую продолжительность одного цикла разделения, доходящую до нескольких часов.

Поэтому в данной работе для разделения редкоземельных элементов было решено применить электромиграционный метод, использованный ранее для разделения редкоземельной группы осколков фотоделения урана /5/.

### Экспериментальная часть

Толстая мишень ( $\approx 20 \text{ мг/см}^2 \text{ U}_3\text{O}_8$ ) облучалась в течение нескольких часов на внутреннем пучке 300-сантиметрового циклотрона Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ ионами  $^{12}\text{C}$ ,  $^{22}\text{Ne}$  или  $^{40}\text{Ar}$  с энергиями соответственно 120, 200 и 300 Мэв. После растворения облученной мишени в  $\text{HNO}_3$  и внесения носителя  $\approx 50 + 100 \text{ мкг La}^{+3}$  осаждались фториды лантана и редких земель. После перевода фторидов в гидроксиды осадок растворялся в 7,5 N HCl. Раствор пропускался через колонку, заполненную анионитом Dowex - I в  $\text{Cl}^-$  - форме, для удаления четырехвалентных элементов, захваченных осадком  $\text{LaF}_3$ . Фильтрат, содержащий все РЗЭ и трехвалентные актиниды, высушивался досуха, а затем поступал на электромиграционное разделение. Выход суммы редкоземельных элементов по данной методике составлял  $\approx 80\%$ .

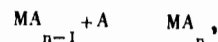
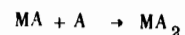
### Электромиграционное разделение редкоземельных элементов

#### а) Механизм электромиграционного разделения

Разделение смеси ионизированных веществ методом электромиграции возможно при условии, что разделяемые ионы различаются либо по величине заряда, либо по величине радиуса в гидратированном состоянии. Для осуществления электромиграционного разделения наиболее удобны приборы для электрофореза на инертном пористом наполнителе. Разделяемая смесь должна быть внесена в пористый наполнитель в виде узкой зоны. Различная подвижность ионов приводит к ее расщеплению и появлению новых зон, соответствующих числу компонентов в смеси. Роль пористого наполнителя сводится в данном случае к предотвращению размывания зон.

Для эффективного разделения близких по химическим свойствам элементов в состав электролита необходимо ввести комплексообразующие вещества. Неодинаковая устойчивость образующихся при этом комплексных ионов является причиной появления различий в величине среднего заряда, а, следовательно, и скорости миграции ионов разделяемых элементов.

Как известно, скорость электромиграции металла в растворе, в котором устанавливается быстрое равновесие между всеми комплексными формами:



(1)

описывается уравнением /6/:

$$U_c = \frac{U_k + \sum_i^n \beta_i U_i [A]^i}{1 + \sum_i^n \beta_i [A]^i}, \quad (2)$$

где  $U_c$  - средняя скорость миграции элемента,  $U_k$  - подвижность его катионной формы,  $U_i$  - подвижность  $i$ -ой комплексной формы,  $[A]$  - равновесная концентрация лиганда,  $n$  - максимальное число лигандов, связанных в комплекс,  $\beta_i$  - константа устойчивости  $i$ -го комплекса.

Уравнение (2) выведено в предположении, что скорость установления равновесия между комплексными ионами (см. уравнение (1)) значительно превосходит скорость электромиграционного переноса. В этом случае узкая зона, содержащая все ионные формы данного элемента, в процессе миграции не будет расщепляться на зоны, соответствующие индивидуальным комплексам. Скорость перемещения такой зоны, находящейся в динамическом равновесии, будет определяться вкладом отдельных ионных составляющих.

Уравнение (2) определяет разность между величинами скорости электромиграции разделяемых элементов при любой заданной равновесной

концентрации лиганда. Если предположить, что в растворе протекает только одноступенчатый процесс комплексообразования, т.е.  $n = 1$ , то разность скоростей электромиграции  $\Delta U_c$  для двух элементов выразится следующим образом:

$$\Delta U_c = U'_c - U''_c = \frac{U'_k + U'_1 \beta_1 [A]}{1 + \beta_1 [A]} - \frac{U''_k + U''_1 \beta_1 [A]}{1 + \beta_1 [A]}, \quad (3)$$

где  $\beta_1'' > \beta_1'$ .

Функция  $\Delta U_c([A])$  проходит через максимум. Концентрация лиганда, при которой эффект разделения максимален, равна

$$[A] = (\beta_1' \beta_1'')^{-1/2}. \quad (4)$$

Для близких по свойствам элементов (лантаниды и трансактиноиды) можно принять, что подвижности катионов и комплексных ионов одинаковы:

$$U'_k = U''_k = U_k; \quad U'_1 = U''_1 = U_1.$$

В этом случае эффект разделения будет целиком определяться неодинаковой устойчивостью комплексных ионов данной разделяемой пары. Подстановка (4) в уравнение (3) приводит к следующему выражению для  $\Delta U_{\text{макс}}$ :

$$\Delta U_{\text{с макс}} = \frac{\sqrt{\beta_1''/\beta_1'} - 1}{\sqrt{\beta_1''/\beta_1'} + 1} (U_k - U_1). \quad (5)$$

Чем больше различия в устойчивости комплексов, тем выше эффект разделения. Отсюда следует, что наилучшими комплексообразующими веществами при разделении смесей редкоземельных и трехвалентных трансактиноидов являются комплексоны и, в частности, этилендиаминтетрауксусная и 1,2-диаминциклогексантетрауксусная кислоты.

Увеличение градиента потенциала пропорционально сокращает продолжительность разделения до тех пор, пока скорость электромиграционного переноса не станет сравнимой по величине со скоростью установления равновесия между комплексными ионами разделяемых элементов. При большой скорости переноса, т.е. при высоких градиентах потенциала, динамическое равновесие внутри зоны нарушится вследствие того, что каждая из форм (см. уравнение (1)) за время своего существования успеет пройти под действием поля заметное расстояние. Это приведет к размыванию зоны или даже к ее расщеплению на отдельные компоненты, и разделение станет невозможным [7].

Таким образом, кинетика реакций комплексообразования в растворе устанавливает естественный предел роста скорости разделения смеси. Нужно отметить, что по сравнению с ионообменной хроматографией электрофорез является более быстрым методом разделения, поскольку реакции в растворе протекают с большей скоростью, чем ионный обмен между жидкой и твердой фазами (раствор - смола).

#### б) Методика электромиграционного разделения

Для разделения смеси редкоземельных элементов, выделенных из урана после облучения его тяжелыми ионами, использовался прибор для прерывного электрофореза на бумаге.

Разделение смеси РЗЭ производилось на полосках хроматографической бумаги ватман - 31 размером 55 x 1 см. Конструкция прибора показана на рис. 1. Методика разделения заключалась в следующем. Смесь радиоактивных изотопов редкоземельных элементов, содержащая до 50 мкг лантана, высушивалась досуха на фторопластовой подложке. Затем сухой остаток растворялся в 0,05 мл электролита. Этот раствор с помощью капилляра наносился на предварительно смоченную электролитом полоску хроматографической бумаги. После этого бумага помещалась в прибор для электрофореза под слой керосина, что необходимо для поддержания нужной температуры и предотвращения испарения воды из электролита, пропитывающего бумагу. В качестве электролита использовались 0,01% растворы двуназиевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты. Величина рН растворов устанавливалась в пределах от 1,77 до 1,91. Разделение

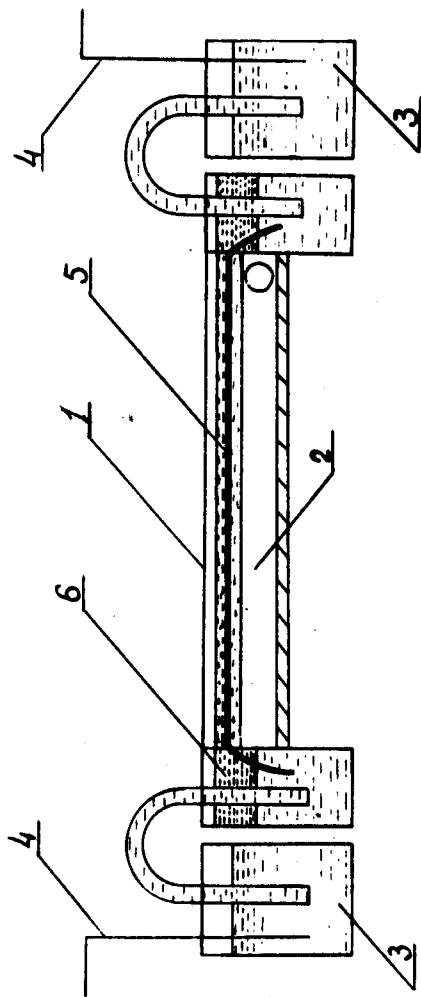


Рис. 1. Прибор для электрофореза на бумаге. 1 - кювета, 2 - воляная рубашка, 3 - электродные камеры, 4 - электроды, 5 - полоска хроматографической бумаги, 6 - керосин.

осуществлялось при градиенте потенциала 24 в/см в течение 70 минут. По окончании разделения бумага высушивалась, и с помощью радиометра с торцовым счетчиком определялось распределение активности вдоль бумажной полоски. Лантан во всех случаях имел наибольшую подвижность, что позволяло легко идентифицировать зоны остальных элементов. Изотопный состав каждой зоны определялся с помощью  $\gamma$ -спектрометра с  $\text{Ge}(\text{Li})$  - дрейфовым детектором и 4096-канальным анализатором /8/. Разрешение спектрометра было не хуже 4 кэв.

Продолжительность всей радиохимической процедуры, начиная с растворения облученной мишени и до получения фракций чистых редкоземельных элементов, составляла  $\approx 2$  час.

С целью выяснения возможности сокращения продолжительности разделения смеси редкоземельных элементов был проведен ряд опытов по разделению равновесной смеси  $^{144}\text{Ce} - ^{144}\text{Pr}$  ( $T_{1/2} = 17$  мин) в 0,02% растворе трилона Б при  $\text{pH} = 1,96$ . Величина градиента потенциала была повышена с 24 до 100 в/см, а температура - с 50 до 70-80°C. Разделение проводилось на полосках бумаги ватман-31 размером 15 x 1 см (рис. 2).

Чистота выделенного  $^{144}\text{Pr}$  проверялась путем измерения периода полураспада в течение времени  $> 5 T_{1/2}$ . Примесей  $^{144}\text{Ce}$  обнаружено не было.

На рис. 3 показан пример одного из разделений смеси редкоземельных осколков деления, полученных по реакции  $^{238}\text{U} (^{22}\text{Ne}, f)$ . Аналогичные результаты получены при облучении урана ионами углерода и аргона.

Взаимное загрязнение редкоземельных элементов, определенное по  $\gamma$ -спектру, не превышало 0,1%.

Каждый из выделенных редкоземельных элементов содержал большой набор изотопов с весьма сложным  $\gamma$ -спектром.  $\gamma$ -спектрометрический анализ позволил идентифицировать следующие изотопы (см. табл.).

Для подсчета активности отдельных изотопов каждого редкоземельного элемента были использованы фотопики полного поглощения, для которых известны квантовые выходы /9/. Расчет производился по формуле:

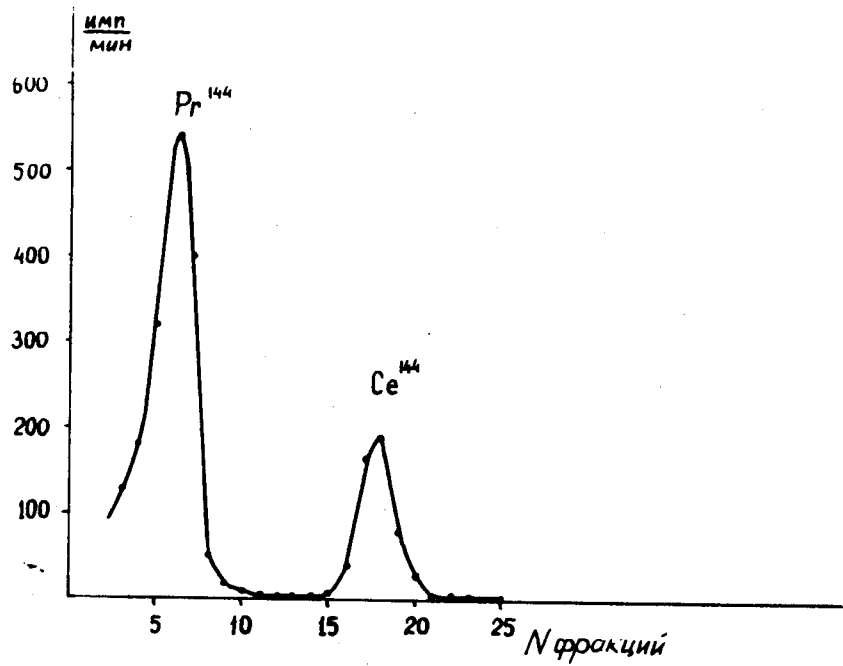


Рис. 2. Разделение равновесной смеси  $Ce^{144} - Pr^{144}$  в 0,02% растворе трилона Б, рН = 1,96,  $E=100$  в/см,  $\tau = 5$  мин.

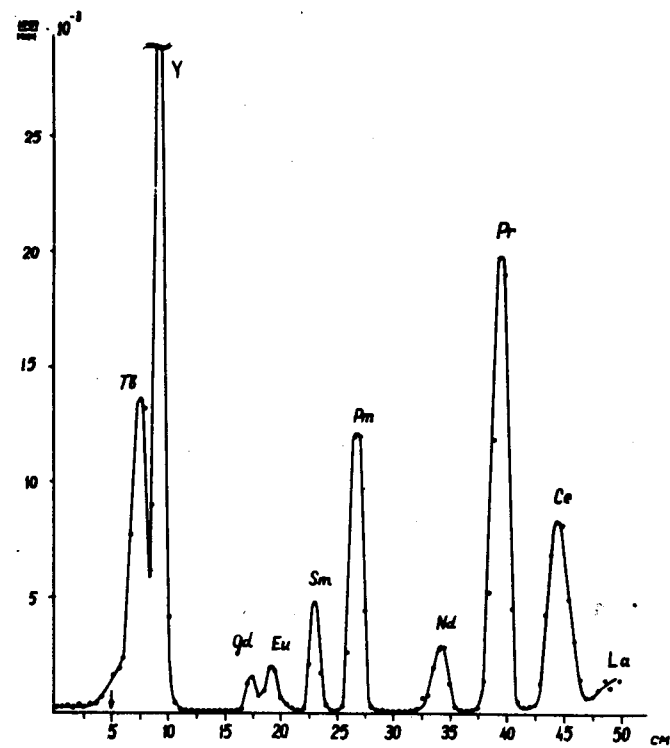


Рис. 3. Разделение РЗЭ, полученных по реакции  $U(^{22}Ne, f)$ ;  $E=24$  в/см,  $\tau = 70$  мин.

Таблица

Квантовые выходы, относительные интенсивности и энергии  $\gamma$ -излучения отдельных изотопов от лантана до гадолиния, получаемых при облучении урана многозарядными ионами

| Изотоп             | Период полураспада | Энергия $\gamma$ -излучения в кэВ | Квантовый выход в % | Относительные интенсивности |
|--------------------|--------------------|-----------------------------------|---------------------|-----------------------------|
| I                  | 2                  | 3                                 | 4                   | 5                           |
| La <sup>140</sup>  | 40,22 час          | 329                               | 20                  |                             |
|                    |                    | 487                               | 40                  |                             |
|                    |                    | 815                               | 19                  |                             |
|                    |                    | 926                               | 10                  |                             |
|                    |                    | 1596 <sup>x</sup>                 | 96                  |                             |
| La <sup>141</sup>  | 3,87 час           | 1370 <sup>x</sup>                 | 2                   |                             |
| La <sup>142</sup>  | 9,25 мин           | 650 <sup>x</sup>                  | 48                  |                             |
|                    |                    | 900                               | 9                   |                             |
|                    |                    | 1010                              | 3                   |                             |
|                    |                    | 1060                              | 4                   |                             |
|                    |                    | 1550 <sup>x</sup>                 | 5                   |                             |
| Ce <sup>135</sup>  | 17 час             | 208                               |                     | 17                          |
|                    |                    | 265 <sup>x</sup>                  |                     | 100                         |
|                    |                    | 300                               |                     | 56                          |
|                    |                    | 518                               |                     | 30                          |
|                    |                    | 571                               |                     | 29                          |
|                    |                    | 606                               |                     | 44                          |
|                    |                    | 783                               |                     | -                           |
|                    |                    | 829                               |                     | -                           |
| Ce <sup>137</sup>  | 9,0 час            | 446 <sup>x</sup>                  | 2,3                 |                             |
| Ce <sup>137m</sup> | 34,4 час           | 255 <sup>x</sup>                  | 11                  |                             |
| Ce <sup>138</sup>  | 140 дней           | 165 <sup>x</sup>                  | 80                  |                             |
|                    | 32,5 дней          | 145 <sup>x</sup>                  | 48                  |                             |
| Ce <sup>143</sup>  | 33 час             | 57                                | 11                  |                             |
|                    |                    | 293 <sup>x</sup>                  | 46                  |                             |
|                    |                    | 493                               | 2,4                 |                             |
|                    |                    | 668                               | 7                   |                             |
|                    |                    | 725                               | 8                   |                             |

| I                  | 2         | 3                 | 4   | 5   |
|--------------------|-----------|-------------------|-----|-----|
| Ce <sup>144</sup>  | 285 дней  | 134 <sup>x</sup>  | 11  |     |
| Pr <sup>137</sup>  | 1,5 час   | 511               | 54  |     |
| Pr <sup>138</sup>  | 2,10 час  | 298 <sup>x</sup>  | 77  |     |
|                    |           | 511 <sup>x</sup>  | 46  |     |
|                    |           | 790 <sup>x</sup>  | 100 |     |
|                    |           | 1040 <sup>x</sup> | 100 |     |
| Pr <sup>139</sup>  | 4,5 час   | 511               | 18  |     |
| Pr <sup>142</sup>  | 19,2 час  | 1570 <sup>x</sup> | 3,7 |     |
| Pr <sup>145</sup>  | 5,98 час  | 680               |     | 100 |
|                    |           | 750               |     | 85  |
|                    |           | 980               |     | 35  |
| Nd <sup>147</sup>  | 11,06 дня | 91 <sup>x</sup>   | 28  |     |
|                    |           | 319               | 3   |     |
|                    |           | 430 <sup>x</sup>  | 4   |     |
|                    |           | 533 <sup>x</sup>  | 13  |     |
| Nd <sup>149</sup>  | 1,8 час   | 114 <sup>x</sup>  | 18  |     |
|                    |           | 156 <sup>x</sup>  | 4   |     |
|                    |           | 210 <sup>x</sup>  | 27  |     |
|                    |           | 270 <sup>x</sup>  | 26  |     |
|                    |           | 327               | 5   |     |
|                    |           | 424 <sup>x</sup>  | 9   |     |
|                    |           | 541 <sup>x</sup>  | 10  |     |
|                    |           | 654               | 9   |     |
| Pm <sup>148</sup>  | 5,4 дня   | 551               | 27  |     |
|                    |           | 914               | 15  |     |
|                    |           | 1465 <sup>x</sup> | 23  |     |
| Pm <sup>148m</sup> | 41,8 дня  | 289 <sup>x</sup>  | 13  |     |
|                    |           | 413 <sup>x</sup>  | 17  |     |
|                    |           | 551               | 95  |     |
|                    |           | 630 <sup>x</sup>  | 87  |     |
|                    |           | 727 <sup>x</sup>  | 36  |     |
|                    |           | 916               | 21  |     |
|                    |           | 1015              | 20  |     |
| Pm <sup>149</sup>  | 53,1 час  | 286 <sup>x</sup>  | 2   |     |



| I                 | 2          | 3   | 4   | 5 |
|-------------------|------------|---|---|---|
| Pm <sup>150</sup> | 2,68 час   | 334 X<br>402<br>710<br>831 X<br>880 X<br>1165 X<br>1330 X<br>1750 X | 71<br>7<br>8<br>18<br>12<br>23<br>22<br>10                    |   |
| Pm <sup>151</sup> | 27,8 час   | 70<br>100<br>170 X<br>240 X<br>275<br>340 X<br>450 X<br>660<br>720  | 5<br>7<br>18 (сложн.)<br>5<br>6<br>21<br>5 (сложн.)<br>3<br>6 |   |
| Sm <sup>153</sup> | 46,8 час   | 70<br>103 X   | 5,4<br>28   |   |
| Sm <sup>156</sup> | 9,4 час    | 88 X<br>166 X<br>204 X<br>250<br>291                                | 30<br>10<br>20<br>5 (сложн.)<br>3                             |   |
| Eu <sup>147</sup> | 21,5 дней  | 122<br>198 X<br>600 X   | 20<br>24<br>7   |   |
| Eu <sup>148</sup> | 54 дня     | 551 X<br>620  | 120<br>90   |   |
| Eu <sup>150</sup> | 12,55 час  | 334 X<br>406 X  | 4<br>3  |   |
| Eu <sup>153</sup> | 1,811 года | 87<br>105   | 32<br>20  |   |
| Eu <sup>156</sup> | 15,4 дня   | 89<br>646 X<br>724<br>812 X<br>1070 X<br>1150                       | 8<br>7<br>6<br>9<br>11<br>14 (сложн.)                         |   |

| I                 | 2        | 3   | 4                                      | 5         |
|-------------------|----------|---|--|-----------|
| Eu <sup>157</sup> | 15,1 час | 64<br>320 X<br>370 X<br>413 X<br>477 X<br>623 | 27<br>5<br>14 (сложн.)<br>27<br>5<br>6 |           |
| Gd <sup>147</sup> | 35 час   | 229 X<br>395 X                                |  | 150<br>85 |
| Gd <sup>148</sup> | 9,5 дня  | 150 X<br>299 X<br>347 X                       | 48<br>23<br>21                         |           |
| Gd <sup>159</sup> | 18 час   | 58<br>363                                     | 3<br>9                                 |           |

X - линии удобные для расчета активности

$$A_i = S_{\ell,i} K_{\ell,i} \cdot \epsilon_{\gamma\ell,i} \cdot x_i \quad (6)$$

где  $A_i$  - абсолютная активность  $i$  - изотопа в измеряемой пробе;  $S_{\ell,i}$  - площадь фотопика  $\ell$  - линии  $i$  - изотопа;  $K_{\ell,i}$  - квантовый выход  $\ell$  - линии  $i$  - изотопа.

Число образовавшихся атомов каждого изотопа было пересчитано затем на момент их возникновения в ядерных реакциях. После учета вклада генетических цепочек строился нормированный график массового распределения изотопов редкоземельной группы элементов. На рис. 4 в качестве примера представлены массовые распределения изотопов редкоземельных элементов от La до Gd при облучении урана многозарядными ионами неона и аргона. Из представленной на этом рисунке картины видно, что массовое распределение изотопов редкоземельных элементов претерпевает значительное расширение с ростом параметра  $Z^2/A \sim 10$ .

### Выводы

1. Разработана методика электромиграционного разделения редкоземельных осколков деления урана тяжелыми ионами.
2. Измерены относительные выходы изотопов La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu и Gd при делении урана ионами углерода, неона и аргона. Построены кривые массового распределения изотопов редкоземельных элементов.

### Л и т е р а т у р а

1. Флеров Г.Н. Препринт ОИЯИ Р7-3617, Дубна 1967.
2. Флеров Г.Н. Препринт ОИЯИ Д7-3623, Дубна 1967.
3. Брандштетр И., Зварова Т.С., Крживанек М., Малы Я. Радиохимия, 5, 6, 694 (1963).

4. Брандштетр И., Крживанек М., Малы Я., Сун Хун-Гуй. Радиохимия, 2, №6, 699 (1963).
5. Шведов В.П., Петржак К.А., Седлецкий Р.В., Степанов А.В. Радиохимия, 2, №6, 711-714 (1960).
6. Шведов В.П., Степанов А.В. Радиохимия, 1,6, 668 (1959).
7. Ogston A.Q. Nature 157, 193 (1946).
8. Гвоздев Б.А., Карамян С.А., Мальцева Н.С., Оганесян Ю.Ц., Пениожкевич Ю.Э., Сухов А.М., Фефилов Б.В., Шегловский З. Препринт ОИЯИ 13-3771, Дубна, 1967.
9. Lederer M., Hollander J., Perlman J., Table of Isotopes 6th ed J. Wiley and Sons, inc., New-York-London-Sydney.
10. Оганесян Ю.Ц. Доклад на международном симпозиуме по структуре ядра, Дубна, июль 1968 г.

Рукопись поступила в издательский отдел  
11 марта 1969 года.

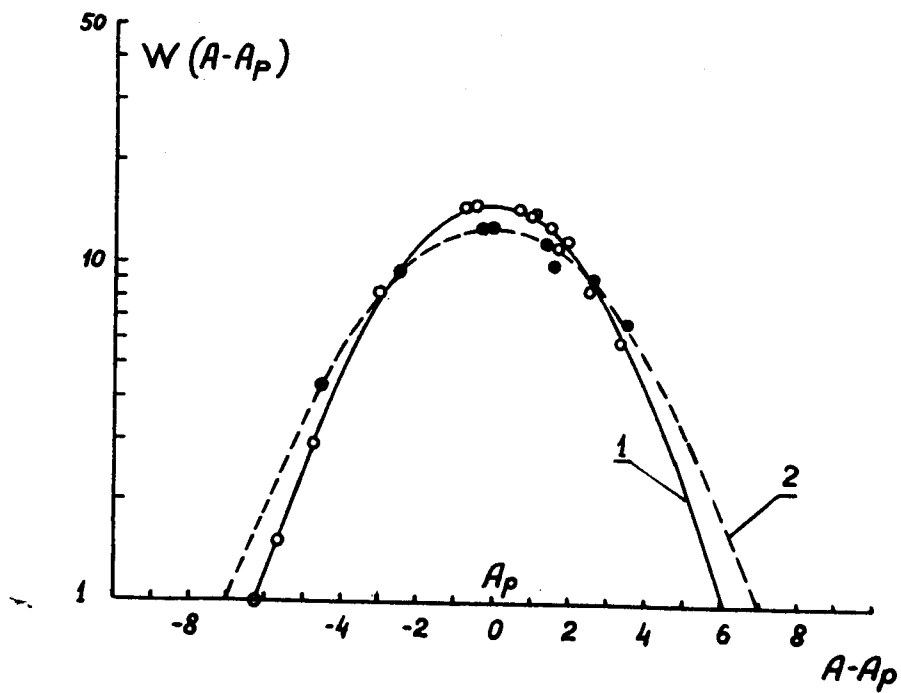


Рис. 4. Кривые изотопного распределения осколков в реакциях  $U(^{22}\text{Ne}, f)$  - (1) и  $U(^{40}\text{Ar}, f)$  - (2).