

4624

Экз. чит. зала

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна



6 - 4624

Г.Пфреппер , Р.Пфреппер

ИССЛЕДОВАНИЕ  
РАСТВОРИМОСТИ ФОСФАТОВ Р.З.Э.  
И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ  
В КАЧЕСТВЕ МИШЕНИ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ  
НА СИНХРОЦИКЛОТРОНЕ

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

1969

6 - 4624

Г.Пфреппер\*, Р.Пфреппер \*

ИССЛЕДОВАНИЕ  
РАСТВОРИМОСТИ ФОСФАТОВ Р.З.Э.  
И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ  
В КАЧЕСТВЕ МИШЕНИ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ  
НА СИНХРОЦИКЛОТРОНЕ

Направлено в журнал "Kernenergie"

---

\* Институт прикладной радиоактивности АН ГДР, Лейпциг.

В предыдущих работах было показано, что при облучении водных суспензий малорастворимых соединений протонами энергии 660 Мэв большая доля продуктов, образовавшихся в реакциях глубокого расщепления, вследствие их высокой энергии отдачи переходит в водную фазу. Их отделение от материала мишени удается осуществить с помощью простой фильтрации /1-4/.

Нас интересовали короткоживущие нейтронодефицитные изотопы Gd, Eu, Sm и Pm, для получения которых в качестве мишени нужно использовать р.э.э.

При облучении фталоцианинов р.э.э. факторы обогащения достигают из-за небольшой радиационной устойчивости этих комплексов только значения  $20^{/2/}$ . При использовании в качестве мишени более стабильных комплексов были найдены факторы обогащения от 300 до  $450^{/5/}$ . Однако надо отметить, что в случае больших навесок мишени ( $> 1$  г) ионы  $\text{NH}_4^+$ , которые содержит комплекс, мешают количественной сорбции продуктов отдачи на катионите. Мы поэтому исследовали возможность применения суспензий малорастворимых соединений р.э.э. в качестве мишени для получения нейтронодефицитных изотопов легких р.э.э. с хорошим выходом и большой удельной активностью.

Р.э.э. образуют ряд малорастворимых соединений, как например, фториды, гидроксиды, нодаты, оксидаты и фосфаты <sup>/6/</sup>. Подходящими для нашей цели являются соединения со следующими свойствами:

- 1) большое содержание р.э.э.;
- 2) небольшое содержание тяжелых элементов, образующих в реакции глубокого расщепления радиоактивные примеси;
- 3) незначительная растворимость в минеральных кислотах;
- 4) большая устойчивость при облучении;
- 5) малая сорбируемость для ионов р.э.э.

По нашему мнению, фосфаты р.э.э. лучше всего соответствуют этим требованиям. Однако растворимость фосфатов р.э.э. мало изучена <sup>/7-9/</sup>, и о сорбции на них, кроме одной работы по  $\text{Ce(IV)}$  - фосфату, вообще нет данных <sup>/10/</sup>. Мы исследовали в настоящей работе растворимость  $\text{CePO}_4$ ,  $\text{DyPO}_4$  и  $\text{YbPO}_4$  в  $\text{HCl}$  и сорбцию микроколичеств  $^{144}\text{Ce}$  на этих фосфатах.

### Экспериментальная часть

Получение препаратов.  $\text{CePO}_4$ , кислый, кристаллический: к горячей разбавленной фосфорной кислоте прибавляют медленно раствор  $\text{CeCl}_3$  в воде. Выпадает кристаллический осадок, который отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции и сушат при  $120^\circ\text{C}$ .

$\text{DyPO}_4$ , кислый:  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  растворяют в  $\text{HCl}$  и прибавляют к горячему раствору небольшой избыток  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Дают постоять 2 дня, фильтруют осадок, промывают водой и сушат при  $120^\circ\text{C}$ .

$\text{CePO}_4$ , нейтральный: к горячему раствору  $\text{CeCl}_3$  в воде прибавляется избыток  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  до рН9. Осадок фильтруют, промывают водой, ацетоном и эфиром и сушат при  $120^\circ\text{C}$ .  $\text{DyPO}_4$  и  $\text{YbPO}_4$  нейтральные получают таким же методом, как  $\text{CePO}_4$ .

Часть препаратов прокаливалась в течение 2-х дней при  $800^{\circ}\text{C}$ .  $\text{CeO}_2$ : растворяют в воде  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ; полученный раствор нагревают до кипения и прибавляют к нему избыток аммиака; осадок фильтруют, промывают водой, сушат при  $120^{\circ}\text{C}$  и прокаливают в течение 2 дней при  $800^{\circ}\text{C}$ .

Анализ. Определение фосфора. Навеска фосфата растворялась в избытке азотной кислоты. В полученном растворе осаждался фосфор в виде фосформolibдата аммония. Осадок взвешивался после нагревания при  $160^{\circ}\text{C}$ . В некоторых случаях он растворялся и переосаждался в виде  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$ . Результаты, полученные этими двумя методами, совпадали.

Определение р.з.э. Фосфаты растворялись, как выше описано, в азотной кислоте. Раствор выпаривался почти досуха, остаток растворялся в воде и фильтровался через колонку, заполненную катионитом Воф КПС. Сорбированные на катионите р.з.э. элюировались  $5\text{N HNO}_3$ . После удаления избытка  $\text{HNO}_3$  р.з.э. титровались  $0,1\text{N EDTA}$  с индикатором арсеназо III. Содержание воды определялось по потере веса при прокаливании фосфатов в течение 2 дней при  $800^{\circ}\text{C}$ .

Определение растворимости. Растворимость определялась радиометрическим методом.  $\text{CePO}_4$  и  $\text{CeO}_2$  были мечены изотопом  $^{144}\text{Ce}$ , а  $\text{YbPO}_4$  и  $\text{DyPO}_4$  - изотопом  $^{32}\text{P}$ .

Исследование сорбции. 50-100 мг фосфата р.з.э. и 5 мл раствора перемешивались интенсивно 1ч в присутствии микроколичеств  $^{144}\text{Ce}$ . После установления равновесия сорбент центрифугировался и в растворе определялась активность индикатора.

Коэффициент распределения  $k_d$  рассчитывался по формуле

$$k_d = \frac{\% \text{ сорбции}}{\% \text{ в растворе}} \times \frac{\text{объем раствора}}{\text{навеска сорбента}} \quad \text{мл/г.}$$

Облучения, определение выхода. Суспензии из фосфатов р.з.э. или  $\text{CeO}_2$  и  $0,28 \text{ HCl}$  облучались на синхроциклотроне ОИЯИ протонами энергии 660 Мэв. Сразу после конца облучения материал мишени отделялся от раствора фильтрацией. Радиоактивность р.з.э. определялась в осадке и в растворе с помощью сцинтилляционного  $\gamma$ -счётчика.

### Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведен список всех использованных фосфатов. Как следует из таблицы, состав всех фосфатов, кроме кислого  $\text{CePO}_4$ , соответствует составу ортофосфата.

Таблица 1

Список всех использованных фосфатов

И	Материал	Темпер. суш. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Содержание р.з.э. (%)	(%) Р	Отнош. р.з.э./Р	$\text{H}_2\text{O}$ (%)
1	$\text{CePO}_4$ , кислый	120	53,1	12,5	1:1,067	9,5
2	$\text{CePO}_4$ , кислый	800	59,9	13,4	1:1,01	-
3	$\text{CePO}_4$ , нейтральн.	800	59,15	12,76	1:0,975	-
4	$\text{DyPO}_6$ , нейтральн.	800	62,7	11,6	1:0,97	-
5	$\text{DyPO}_4$ , кислый	120	60,3	11,51	1:1,003	5,2
6	$\text{YbPO}_4$ , нейтральн.	120	57,3	10,5	1:1,02	9,8
7	$\text{YbPO}_4$ , нейтральн.	800	64,4	11,53	1:1,00	-

В табл. 2 приведены данные по растворимости. Из таблицы следует, что растворимость повышается с концентрацией HCl в ряду  $\text{CePO}_4 < \text{DyPO}_4 < \text{YbPO}_4$ .

Таблица 2  
Растворимость фосфатов р.з.э. в HCl при 25°C

HCl		$\text{CePO}_4$		$\text{DyPO}_4$		$\text{YbPO}_4$	
мол/л	мг Ce/мл	мол/л	мг Dy/мл	мол/л	мг Yb/мл	(мол/л)	
0,0106	0,019	$1,35 \cdot 10^{-4}$	0,0935	$5,75 \cdot 10^{-4}$	0,125	$7,25 \cdot 10^{-4}$	
0,0375	0,0927	$6,61 \cdot 10^{-4}$	0,458	$2,82 \cdot 10^{-3}$	0,599	$3,46 \cdot 10^{-3}$	
0,0695	0,185	$1,32 \cdot 10^{-3}$	0,98	$6,02 \cdot 10^{-3}$	1,25	$7,19 \cdot 10^{-3}$	
0,096	0,293	$2,09 \cdot 10^{-3}$	1,38	$8,51 \cdot 10^{-3}$	1,99	$1,15 \cdot 10^{-2}$	
0,28	1,14	$8,12 \cdot 10^{-3}$	5,02	$3,09 \cdot 10^{-2}$	7,22	$4,17 \cdot 10^{-2}$	
0,565	2,32	$1,66 \cdot 10^{-2}$	11,24	$6,92 \cdot 10^{-2}$	15,1	$8,71 \cdot 10^{-2}$	
0,965	5,71	$4,07 \cdot 10^{-2}$	18,2	$1,12 \cdot 10^{-1}$	26,8	$1,55 \cdot 10^{-1}$	

Данные по растворимости  $\text{ErPO}_4$  из работы /7/ не находятся в хорошем согласии с данными табл. 2.

Из полученных нами результатов мы определили произведения растворимости:

$$PR_{\text{CePO}_4} = (1,13 \pm 0,36) \cdot 10^{-24},$$

$$PR_{\text{DyPO}_4} = (3,6 \pm 1,3) \cdot 10^{-23},$$

$$PR_{\text{YbPO}_4} = (8,2 \pm 1,2) \cdot 10^{-23}.$$

Так как при исследовании короткоживущих изотопов время облучения в общем составляет 10 мин и мишень быстро обрабатывается, то

интересна не только растворимость, но и кинетика растворения. Результаты по кинетике растворения двух препаратов  $\text{CePO}_4$ , прокаленных при  $800^\circ\text{C}$  и  $120^\circ\text{C}$ , приведены в табл. 3.

Таблица 3  
Кинетика растворения  $^{144}\text{CePO}_4$  в  $0,1\text{NHCl}$  при  $25^\circ\text{C}$

№	Время (мин)	$\text{CePO}_4$ ( $120^\circ\text{C}$ )		$\text{CePO}_4$ ( $800^\circ\text{C}$ )	
		$J_t/J_\infty$	мг Се /мл	$J_t/J_\infty$	мг Се /мл
1	5	0,22	0,0645	$1,36 \cdot 10^{-2}$	$3,98 \cdot 10^{-3}$
2	10	0,38	0,111	$1,82 \cdot 10^{-2}$	$5,34 \cdot 10^{-3}$
3	15	0,542	0,159	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$4,02 \cdot 10^{-3}$
4	20	0,65	0,190	$1,76 \cdot 10^{-2}$	$5,15 \cdot 10^{-3}$
5	30	0,762	0,224	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$3,98 \cdot 10^{-3}$
6	40	0,85	0,249	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$3,46 \cdot 10^{-3}$
7	50	0,95	0,278	$1,39 \cdot 10^{-2}$	$4,07 \cdot 10^{-3}$
8	60	1,00	0,293	$1,42 \cdot 10^{-2}$	$4,16 \cdot 10^{-3}$

Из табл. 3 видно, что в случае воздушно-сухого  $\text{CePO}_4$  равновесие достигается через час после начала перемешивания суспензии, а за это время прокаленный  $\text{CePO}_4$  растворяется незначительно. Этот факт очень существенен для применения суспензий прокаленных фосфатов р.з.э. в качестве мишени на синхроциклотроне. Соответствующие данные о растворимости  $\text{CeO}_2$  в  $\text{HCl}$  собраны в табл. 4. Из-за своей малой растворимости  $\text{CeO}_2$  является подходящим материалом для мишени. Доля продуктов глубокого расщепления, покидающих мишень, зависит



существенно от сорбции микроколичества р.э.э. на материале мишени. В качестве модельного иона для изучения поведения р.э.э. мы выбрали  $^{144}\text{Ce(III)}$  и исследовали его сорбцию на различных фосфатах и  $\text{CeO}_2$  в зависимости от концентрации  $\text{HCl}$ . Результаты показаны на рис. 1.

Таблица 4  
Растворимость  $^{144}\text{CeO}_2$  в  $\text{HCl}$  при  $25^\circ\text{C}$

№	HCl мол/л	Количество Ce в растворе		
		$^{144}\text{Ce}$ имп/мин	Ce (мг/мл)	Ce (мол/л)
I.	0,019	254	$1,62 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$
2.	0,096	359	$2,29 \cdot 10^{-2}$	$1,63 \cdot 10^{-4}$
3.	0,28	462	$2,95 \cdot 10^{-2}$	$2,10 \cdot 10^{-4}$
4.	0,565	557	$3,55 \cdot 10^{-2}$	$2,53 \cdot 10^{-4}$
5.	0,965	932	$5,95 \cdot 10^{-2}$	$4,25 \cdot 10^{-4}$
6.	2,86	2321	$1,48 \cdot 10^{-1}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$
7.	4,85	4219	$2,69 \cdot 10^{-1}$	$1,92 \cdot 10^{-3}$
8.	6,70	5078	$3,24 \cdot 10^{-1}$	$2,31 \cdot 10^{-3}$
9.	9,20	7843	$5,00 \cdot 10^{-1}$	$3,56 \cdot 10^{-3}$
10.	11,25	9134	$5,80 \cdot 10^{-1}$	$4,13 \cdot 10^{-3}$
II.	Эталон 1	1337	$8,60 \cdot 10^{-2}$	$6,14 \cdot 10^{-4}$
12.	Эталон 2	1563	$9,32 \cdot 10^{-2}$	$6,65 \cdot 10^{-4}$

Найденные высокие коэффициенты распределения порядка  $10^4$  мл/г при концентрации  $0,01N$   $HCl$  подчеркивают, что фосфаты р.э.э. являются ионообменниками. В своем поведении они соответствуют подробно исследованным в литературе фосфатам  $Zr$ ,  $Sn$ ,  $Ti$ ,  $Ce$  и  $Th$ .

Результаты позволяют сделать следующие выводы:

1)  $k_d$  уменьшается с повышением концентрации  $HCl$  (см. рисунок);

2) фосфаты, полученные в кислой среде, меньше сорбируют микроколичества  $Ce(III)$ , чем нейтральные фосфаты;

3) сорбция микроколичества  $Ce(III)$  на нейтральных фосфатах не меняется после прокаливания при  $800^\circ C$ ;

4) сорбционные свойства нейтральных  $CePO_4$ ,  $DyPO_4$  и  $YbPO_4$  практически одинаковы.

На слабокислом  $CeO_2$  наблюдается только незначительная сорбция из кислых растворов. Из результатов, характеризующих растворимость и сорбцию р.э.э., следует, что нужная концентрация  $HCl$  для суспензий  $\geq 0,28N HCl$ . Поэтому мы провели ряд облучений суспензий разных фосфатов р.э.э. и  $CeO_2$  с  $0,28 N HCl$ . Данные этих облучений приведены в табл. 5.

Как видно из табл. 5, выход меняется в диапазоне  $12,3\% + 43,7\%$ . Для  $CeO_2$  выход не зависит от содержания твердой фазы в суспензии до  $2$  г/мл. Подобные выходы мы раньше наблюдали при облучении суспензий малорастворимых окисей и фталоцианина диспрозия <sup>1,2/</sup>. Объективно сравнить разные методы облучения позволяет фактор обогащения

$F$ , который является отношением полученной удельной активности элемента мишени к удельной активности эталона, облученного в тех же самых условиях.

Таблица 5

Выход продуктов глубокого расщепления при облучении суспензий малорастворимых соединений р.э.э. Условия: время облучения 5 мин, объем раствора 0,25 мл; HCl - 0,28 мол/г .

Н	Мишень	Темп. сушки (°C)	Навеска (мг)	Сод. р.э.э. (%)	Выход (%)	Растворимость (мг/мл)	F	F <sub>эф</sub>
I	CePO <sub>4</sub> кисл.	120	163	53,1	19,4	1,14	5,90.10 <sup>1</sup>	2,68.10 <sup>2</sup>
2	CePO <sub>4</sub> кисл.	800	138,2	59,9	16,4	1,14	4,80.10 <sup>1</sup>	3,34.10 <sup>3</sup>
3	CePO <sub>4</sub> нейтр.	800	122,4	59,2	32,4	1,14	8,20.10 <sup>1</sup>	5,70.10 <sup>3</sup>
4	DyPO <sub>4</sub> "	800	100	62,7	27,8	5,02	1,35.10 <sup>1</sup>	9,45.10 <sup>2</sup>
5	DyPO <sub>4</sub> "	120	97,8	60,3	43,7	5,02	2,05.10 <sup>1</sup>	9,31.10 <sup>1</sup>
6	YbPO <sub>4</sub> "	120	150	57,3	27,9	7,22	1,33.10 <sup>1</sup>	6,05.10 <sup>1</sup>
7	YbPO <sub>4</sub> "	800	72	64,4	27,2	7,22	6,98.10 <sup>0</sup>	4,88.10 <sup>2</sup>
8	YbPO <sub>4</sub> "	800	100	64,4	25,9	7,22	9,24.10 <sup>0</sup>	6,45.10 <sup>2</sup>
9	CeO <sub>2</sub>	800	231	81,4	12,3	0,0295	3,14.10 <sup>3</sup>	-
10	CeO <sub>2</sub>	800	200,5	81,4	14,9	0,0295	3,29.10 <sup>3</sup>	-
II	CeO <sub>2</sub>	800	500,2	81,4	14,5	0,0295	7,99.10 <sup>3</sup>	-

F зависит при облучении суспензий от растворимости и радиоллиза материала мишени, от состава суспензии и ретенции продуктов в мишени. Особое значение имеет фактор обогащения при выделении короткоживущих изотопов р.э.э., так как для быстрого отделения радиохимически чистых фракций р.э.э., например методом хроматографии, количество носителя не должно быть больше чем 2-3 мг.

Если мы предположим, что выходом облучения является доля продуктов глубокого расщепления, которые покидают мишень вследствие большой энергии отдачи и, которые можно отделить от мишени фильтрацией, тогда

$$F = \frac{\text{выход \%} \times \text{навеска}}{100 \times (\text{объем раствора}) \cdot (\text{растворимость})}$$

Как показывает табл. 5, факторы обогащения имеют значение для фосфатов в условиях равновесной растворимости от 7 до 82. При коротких облучениях (до 5 минут) можно исходить из того, что растворимость для высушенных фосфатов составляет 22% от равновесной, а для прокаленных фосфатов < 1,5%. С учётом этих результатов были получены так называемые практические факторы обогащения, приведенные в колонке 8 табл. 5. Они составляют для прокаленных фосфатов до  $5,7 \cdot 10^3$ . Эти значения лежат на два порядка выше, чем при облучении фталоцианинов, и на порядок выше, чем при облучении ДТРА - комплексов. Кроме того, надо иметь в виду, что в случае ДТРА - комплексов факторы обогащения нельзя использовать полностью, так как ионы  $\text{NH}_4^+$  комплекса мешают сорбции р.э.э. на катионите. В случае фосфатов только растворимостью ограничивается количество материала мишени, которое можно использовать для облучения в одном опыте. Благодаря этому, суспензии прокаленных фосфатов р.э.э. в растворе 0,28 ННС являются очень перспективными мишенями для изучения нейтронодефицитных изотопов легких р.э.э.

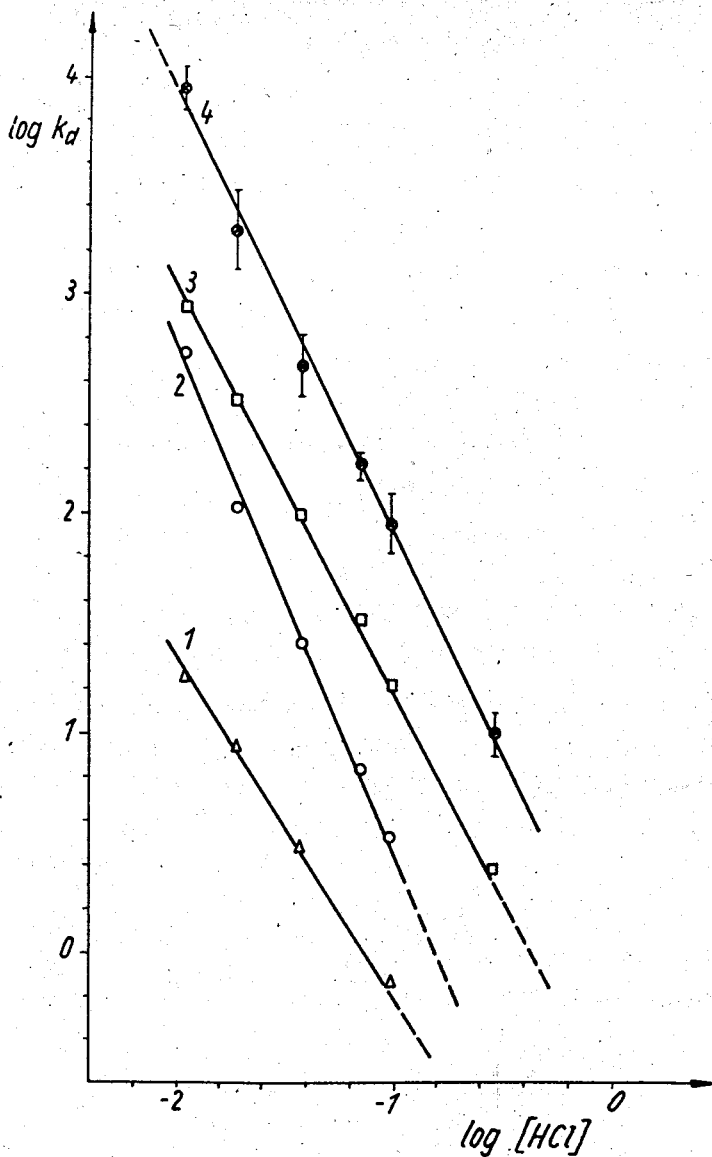
Авторы выражают благодарность В.А.Халкину за интерес к работе и обсуждение результатов.

## Л и т е р а т у р а

1. З.Малек, Г.Пфреппер. Препринт ОИЯИ, 12-4013, Дубна, 1968.
2. Г.Пфреппер, Д.Христов, Э.Херрманн. Препринт ОИЯИ, 6-4623, Дубна, 1969.
3. Р.Арльт, Г.Ю.Байер, Г.Музюль, Л.К.Пекер, Г.Пфреппер, Г.Штрусный, Д.Христов. Препринт ОИЯИ, Р6-3540, Дубна, 1967.
4. К.Я.Громов, Ж.Желев, В.Г.Калинников, З.Малек, Н.Ненов, Г.Пфреппер, Г.Штрусный. Препринт ОИЯИ, Р6-3945, Дубна, 1968.
5. Г.Ю.Байер, В.А.Халкин, Х.Гроссе-Рюкен, Г.Пфреппер. Препринт ОИЯИ, Р12-3887, Дубна, 1968.
6. Д.И.Рябчиков, В.А.Рябухин. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. Москва, 1966.
7. Н.С.Вагина. Ж. неорг. химии., 10 (8), 1938 (1965).
8. В.Н.Свешникова, В.Л.Гинзбург. Ж. неорг. хим., 7 (5), 1169 (1962).
9. И.В.Тананаев, С.М.Петушкова. Ж.неорг. хим., 9 (5), 1094 (1964).
10. К.-Н. König, E.Meun. J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1153, 1519 (1967).
11. Г.Шарло. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Москва-Ленинград, 1966, стр. 870.
12. С. Амфлетт. Неорганические иониты, Москва, 1966.
13. S.C.Churms. South African Ind. Chemist. 19, 48 (1965).

Рукопись поступила в издательский отдел

25 июля 1969 года.



Сорбция  $Ce^{III}$  на фосфатах р.э.э. и на  $CeO_2$  в зависимости от концентрации  $HCl$ . Кривая 1 -  $CeO_2$ ; кривая 2 -  $CePO_4$ , кислый, высушенный при  $120^\circ C$ ; кривая 3 -  $DyPO_4$ , кислый; кривая 4 -  $YbPO_4$ ,  $CePO_4$  и  $DyPO_4$ , нейтральные, высушенные при  $120^\circ C$  и  $800^\circ C$ .