



ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

И. Брандштетр, Т. Зварова, М. Крживанек, Я. Малы

908

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
И НЕКОТОРЫХ АКТИНИДОВ
НА КАТИОНИТАХ
В ПРИСУТСТВИИ РАДИОИЗОТОПОВ,
СООСАЖДАЮЩИХСЯ С LaF_3

Дубна 1962

И. Брандштетр, Т. Зварова, М. Крживанек, Я. Малы

908

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
И НЕКОТОРЫХ АКТИНИДОВ
НА КАТИОНИТАХ
В ПРИСУТСТВИИ РАДИОИЗОТОПОВ,
СОСОЗДАЮЩИХСЯ С LaF_3

А н н о т а ц и я

Проведено сравнение разделительных свойств смол дауэкс- 50 x 12 / *U. J. Miller* , Лондон/, дауэкс- 50 x 12 /США/, катекс С x 8 /Чехословакия/.

Получены гадолиниевые числа для лантанидов и ряда актинидов при вымывании лактатом, α -оксиизобутиратом и цитратом аммония при температуре 87° на смолах дауэкс-50 x 12 и катекс С x 8. Показано, что гадолиниевые числа не являются неизменной характеристикой смолы данной марки.

Определено место вымывания при хроматографическом разделении ряда α -активных элементов, которые могут мешать определению трансураниевых элементов.

Последней операцией при химической обработке тяжелых мишеней, облученных многозарядными ионами, является хроматографическое разделение редкоземельных элементов и актинидов на ионообменной колонке. Для точной идентификации образовавшихся радиоэлементов необходимо знать разделительные коэффициенты для каждой делительной системы. Кроме того, при облучении U и Th многозарядными ионами возникают альфа-активные изотопы элементов $Ac, Ra, Pa, Th, Bi, Pb, Np, Pu$ и продукты их распада, которые могут мешать определению актинидов, так как частично или полностью соосаждаются с LaF_3 . Поэтому при хроматографическом разделении надо также знать место их вымывания.

В наших опытах мы наблюдали, что коэффициенты разделения на смоле дауэкс-50x12 отличаются от коэффициентов, приведенных в литературе ^{/1,2,3,9,10/}.

В литературе также имеются данные о том, что на смоле одной и той же марки, но разных лет производства получаются различные результаты ^{/4/}.

Мы определяли гадолиниевые числа и коэффициенты разделения редких земель, актинидов и α -активных элементов, которые могут моделировать актиниды, на смолах, применяемых в нашей работе.

Экспериментальная часть

Использованные смолы и изотопы

Применялись сильнокислотные катионообменные смолы дауэкс- 50 x 12 *H.J. Miller*, Лондон/, дауэкс - 50 x 12 /США/, и катекс С x 8 /Чехословакия/. Последняя смола изготовлена в соответствии с технологией получения смолы советской марки КУ-2.

Удельная емкость этих смол определялась титрованием HCl , выделившейся после 48-часового контакта навески смолы с раствором KCl .

Полученные значения удельных емкостей приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

С м о л а	Удельная емкость в мг-экв. на 1 г сухой смолы	Влажность применяе- мой смолы, %
Катекс С /ЧССР/	5,6	51,7
Дауэкс 50 x 12 /США/	4,8	27,3
Дауэкс 50 x 12 / П. J. Miller , Лондон /	3,0	19,0

Во всех опытах применялась смола с величиной зерен в 12 мк, величина столба 2 x 90 мм. Колонки обогревались приблизительно 15% водным раствором этилового спирта /температура кипения 87°/. Применяемая скорость вымывания /регулировалась давлением ртути/ - одна капля за время от 40 секунд до 1 минуты. Объем одной капли приблизительно 0,05 мл. Свободный объем колонки 4 капли. Для разделения брались разные смеси, приготовленные из изотопов Y^{91} , Eu^{152} , Pm^{143} , Am^{241} , Cm^{242} , Ce^{144} , Pa^{233} , Bi^{210} , Po^{210} или смеси лантанидов и актинидов, полученных при облучении на циклотроне Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ мишеней из U^{238} и Th^{232} ионами Ne^{22} , O^{18} , O^{16} , N^{14} и в некоторых случаях - смеси редкоземельных элементов, образующихся при облучении Ta протонами с энергией 600 Мэв на синхроциклотроне ОИЯИ анидов. Методика выделения лантанидов и актинидов из мишеней подробно описана в работе /7/.

Основой этой методики было осаждение носителя La^{3+} в форме нерастворимого фторида из раствора облученной мишени в разбавленной HNO_3 . В случае обработки облученного тория, перед осаждением фторидов, торий устранился в виде нерастворимого иодата.

При осаждении LaF_3 в среде $2NH_4F$ наряду с лантанидами и трехвалентными актинидами полностью соосаждаются Np^{IV} , Pu^{IV} , Th^{IV} и в большей или меньшей степени - изотопы Pa^V , Np^V , Zr , Ra , Pb , присутствующие в индикаторных количествах. К этой смеси элементов, которая образуется при облучении тяжелых мишеней многозарядными ионами, нужно еще добавить ряд дочерних продуктов / U , Po , Fr , Rn , At и др./, которые образуются в осажденных фторидах после их выделения. Осадок фторида лантана, содержащий указанную смесь радиозотопов, переводился в гидроксид и после растворения наносился

на колонку в растворе 0,05М HCl методом прямой адсорбции на верхний слой смолы в колонке. Идентификация пиков на хроматограмме проводилась измерением периодов полураспада и энергий излучений.

Так как при определении Fm^{250} мешают дочерние продукты Th^{226} / Th^{226} вымывается лактатом из Ac^{226} /, при измерении Fm^{250} мы отделяли Ac , Th , Bi , Pb элюированием HCl на отдельной колонке 2 x 30 мм со смолой дауэкс- 50 x 12^{17/}, а затем уже разделяли трансурановые элементы и лантаниды на колонке 2 x 90 мм с той же смолой лактатом или α -оксиизобутиратом.

Использованные элюенты

В качестве элюента применялись молочная, α -оксиизомасляная и лимонная кислоты. Из них готовились 1М растворы, которые нейтрализовались газообразным аммиаком до $pH = 4,5-5,0$ - для молочной и α -оксиизомасляной кислот и до $pH = 3,55$ - для лимонной кислоты. Разбавлением этого основного раствора готовились рабочие растворы. Альфа-оксиизомасляная кислота была получена нами из технического ацетонциангидрина - промежуточного продукта производства метакриловой кислоты. Синтез проведен на основе работы^{18/}, но значительно сокращено время реакции, а также изменено соотношение реагирующих веществ. Опыт показал, что полученная из этого сырья кислота обладает высокой чистотой, т.е. удовлетворяет требованиям работы на ионнообменниках.

Для получения чистой кислоты к 250 мл ацетонциангидрина /уд.в. = 0,93, содержание ацетонциангидрина = 93 %/ постепенно приливалось 35 мл HCl /уд.в. = 1,175/ при перемешивании под обратным холодильником и при охлаждении в водяной бане. После окончания бурной реакции, смесь нагревалась на кипящей водяной бане приблизительно 1 час. После отфильтрования NH_4Cl , раствор помещался в колонку для непрерывной экстракции эфиром в течение 20-25 часов. Экстракт после отгонки эфира закристаллизовывается при охлаждении в твердую массу. Перекристаллизацией из бензола получалось с выходом

64% ватообразное белое кристаллическое вещество с т. пл. $79-80^{\circ}$, содержащее следы Cl^- -ионов. Титрование щелочью давало содержание кислоты $100,0 \pm 0,2\%$.

Распределительный коэффициент α -оксиизомаляной кислоты в системе HCl , насыщенная NH_4Cl , -эфир изменяется с изменением концентрации HCl . При 18% HCl он равен $= 0,2$, при 5% HCl $- 0,6$.

Результаты и их обсуждение

1. В качестве элюента для сравнения смол применялся 0,315М лактат. Результаты можно сравнить по приводимым ниже кривым на рис. 1.

В таблице № 2 приведены коэффициенты разделения α , вычисленные из вышеприведенных кривых в сравнении с литературными данными^{/10/}.

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты разделения α для пар элементов	Дауэкс-50x12 / H.J.Miller Лондон /	Катекс Сx8	Дауэкс-50 x12 /США/	Дауэкс-50 x12 литерат /10/.
$\alpha Y/Eu$	3,2	2,36	3,76	3,8
$\alpha Eu/Pm$	1,7	1,58	1,78	1,69

В таблице 3 сравнивается полуширина пиков в пересчете на одинаковую каплю, вычисленная из тех же экспериментов. Пересчет проводился по формуле $\Delta = k \sqrt{v}^{/6/}$, где Δ - полуширина пика, v -номер пиковой капли, k - константа, зависящая от применяемой системы. Значения k были рассчитаны из многочисленных экспериментов для разных элюентов и совпадали с точностью $\pm 20\%$. Для лактата аммония $k = 0,6$, для α -оксиизобутирата - 0,7, для цитрата - 1,18.

Т а б л и ц а 3

Марка смолы	Полуширина пика, в каплях		
	на 16 капле	на 45 капле	на 74 капле
Дауэкс-50x12 / Н. J. Miller Лондон/	1	3	7
Катекс С /Чехословакия/	2,1	3,7	5,1
Дауэкс-50x12 /США/	4	8,9	14

Из приведенных данных видно, что наилучшие результаты дает дауэкс-50x12 / Н. J. Miller, Лондон/. Катекс С дает узкие пики, но меньшие коэффициенты разделения, что и следовало ожидать, т.к. он имеет меньший процент дивинилбензола при большей удельной емкости по сравнению с дауэкс-50x12 / Н. J. Miller, Лондон/.

Дауэкс-50x12 /США/ имеет почти такие же коэффициенты разделения, как и английская смола, но значительно шире пики, т.е. его диффузионные свойства хуже. В дальнейшей работе применялись дауэкс-50x12 / Н. J. Miller, Лондон/ и катекс С .

Далее было проведено сравнение полуширины пика при вымывании разными элюентами на смоле дауэкс-50x12 / Н. J. Miller , Лондон/. С этой целью полуширины пиков были пересчитаны на одну и ту же каплю.

В таблице 4 приведены полученные результаты, из которых видно, что свойства лактата и α -оксиизобутирата приблизительно одинаковы, в то время как цитрат дает пики значительно шире.

Т а б л и ц а 4

Э л е м е н т	Номер капли	Э л ю е н т	Полуширина пика в каплях
У	25	Лактат 0,35М	3,6
		Изобутират 0,22М	3,5
		Цитрат 0,19М	5,6
Eu	50	Лактат 0,35М	3,4
		Лактат 0,3М	3,6
		Изобутират 0,3М	4,1
		Изобутират 0,2М	4,1
		Цитрат 0,19М	8,8

2. Сравнение полученных разделительных коэффициентов для дауэкс-50x12 с литературными данными для смолы этой марки /1,2,3,9/ показывает, что они различаются, т.е. не являются постоянной характеристикой даже для смолы одной и той же марки, и при экспериментальной работе необходимо каждую новую партию смолы калибровать.

Нами были определены гадолиниевые числа и коэффициенты разделения для редких земель и некоторых актинидов при вымывании лактатом, α -оксиизобутиратом и цитратом аммония на смоле дауэкс-50x12 и при вымывании лактатом на смоле катекс С. Гадолиниевые числа Md и Fm были измерены методикой, описанной в работе /7/. Гадолиниевые числа Ac определялись приблизительно пересчетом относительно положения лантана, т.к. актиний с лантаном обычно вымывались более концентрированным раствором элюента после вымывания всех редких земель до Pr . При расчете предполагалось, что разделительный коэффициент лантана и актиния с изменением концентрации элюента остается постоянным.

Полученные значения приведены в таблице 5 и 6.

Т а б л и ц а 5

Gd -числа и коэффициенты разделения редкоземельных элементов и некоторых актинидов на смоле дауэкс-50x12 / П. J. Miller, Лондон/

Элемент	Лактат аммония 87°		Оксиизобутират аммония, 87°		0,18M цитрат аммония, 87°, pH = 3,55	
	Gd -число	α	Gd число	α	Cd число	α
Lu	0,083		0,057			
Yb	0,106	1,28	0,07	1,23		
Tu	0,145	1,36	0,1	1,43		
Er	0,21	1,44	0,14	1,4		
Ho	0,30	1,42	0,20	1,43		
Y	0,36	1,20	0,26	1,30	0,50	
Dy	0,42	1,16	0,31	1,19		
Tb	0,61	1,45	0,56	1,8	0,716	
Gd	1,0	1,62	1,0	1,79	1,0	1,4
Eu	1,18	1,17	1,38	1,38	1,06	1,06
Sm	1,50	1,27	2,25	1,88	1,12	1,06
Pm	2,05	1,36	4,0	1,65		
Nd	2,7	1,32	5,4	1,33		
Pr	3,8	1,40	7,8	1,4		
Ce	6,5	1,70	13,7	1,71		
La	9,7	1,49	30,0	2,14		
Md	0,27	1,3	0,17	1,43	0,383	1,18
Fm	0,35	2,14	0,24	3,25	0,45	1,44
Cf	0,75	2,4	0,78		0,65	
Cm	1,8	1,16				
Am	2,09					
Ac	17 ± 0,8					

Т а б л и ц а 6

Коэффициенты разделения редкоземельных и некоторых актинидных элементов на смоле катекс. С

Э л е м е н т	Лактат аммония 86°	
	Gd -число	α
Y	0,44	1,50
Tb	0,68	1,52
Gd	1,0	1,05
Eu	1,05	1,24
Sm	1,30	1,26
Pm	1,64	1,34
Na	2,20	1,41
Pr	3,10	1,54
Ce	4,77	
Cf	0,70	2,07
Cm	1,45	1,13
Am	1,64	

О гадолиниевых числах для цитрата можно говорить применительно к конкретным условиям вымывания, т.к. у цитрата в зависимости от концентрации и pH раствора не только изменяются коэффициенты распределения /отношение концентрации вещества в смоле к концентрации в растворе/ отдельных элементов, но изменяется, иногда очень сильно^{/5/}, и отношение этих коэффициентов, т.е. гадолиниевые числа не могут быть постоянными.

Из приводимых значений видно, что коэффициенты разделения во всех случаях несколько отличаются от приводимых в литературе.

3. Положение вымывания α -активных изотопов $Ac, Ra, Th, Bi, Pb, Np, Pu, Po$ на катионите дауэкс-50x12 при использовании в качестве элюента лактата показано на рис. 2. Положение Ra взято из^{/10/}. По месту вымывания Cs

можно предположить, что Fr будет вымываться еще дальше. Изотопы Rn и At по всей вероятности не будут сорбироваться катионитами.

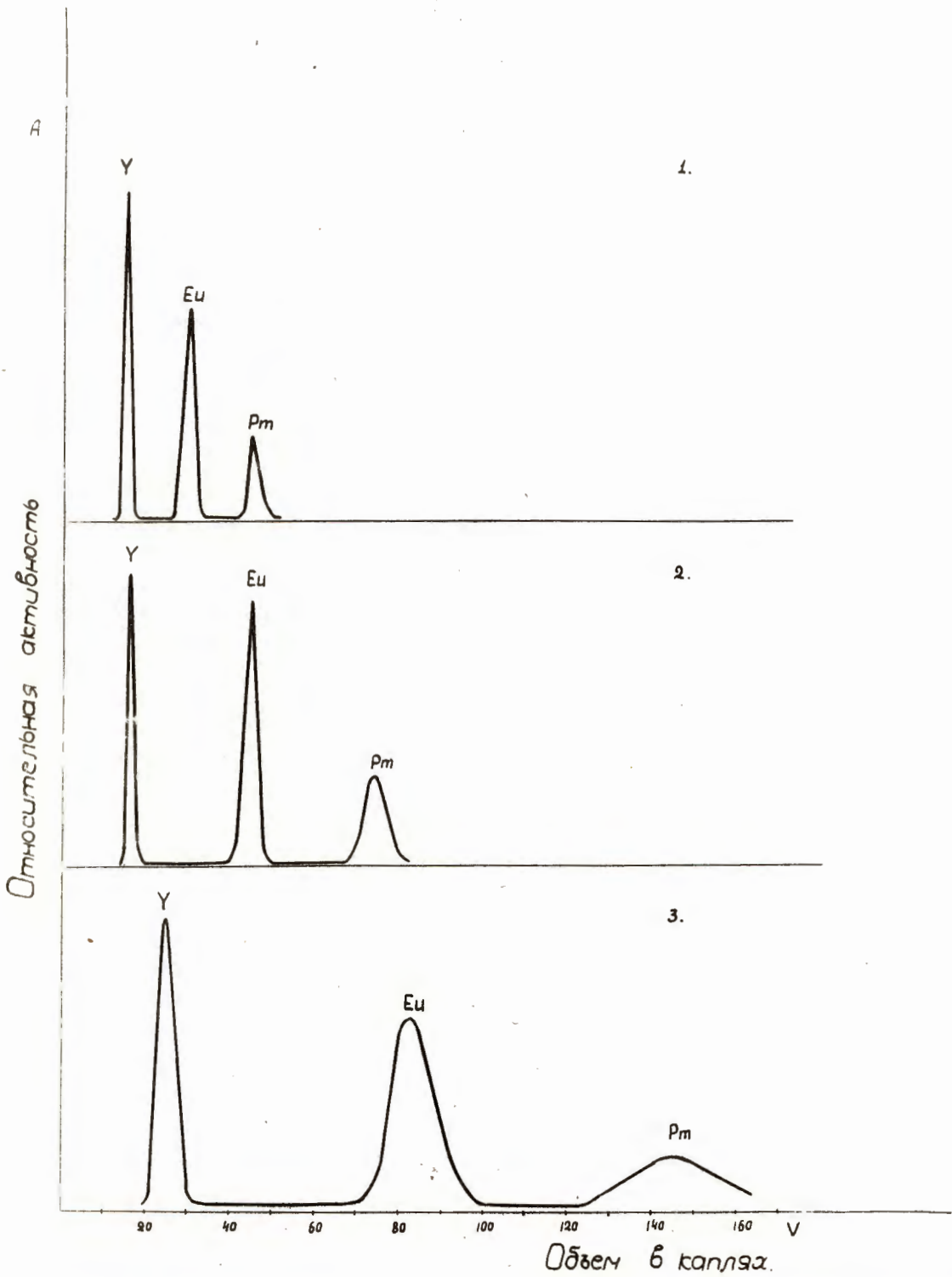
Более точно указать место вымывания этих элементов нельзя, т.к. большинство из них не является трехвалентными элементами, т.е. комплексобразование с изменением концентрации элюента подчиняется другим зависимостям, чем для трехвалентных элементов, что может привести к смещениям места вымывания этих элементов относительно лантанидов. В наших опытах в пределах концентраций лактата 0,2-0,4М при $pH \approx 5$ существенных изменений в положении их вымывания не наблюдалось.

В заключение авторы выражают благодарность В.А. Ермакову и Су Хун-гую за помощь, оказанную при проведении экспериментов.

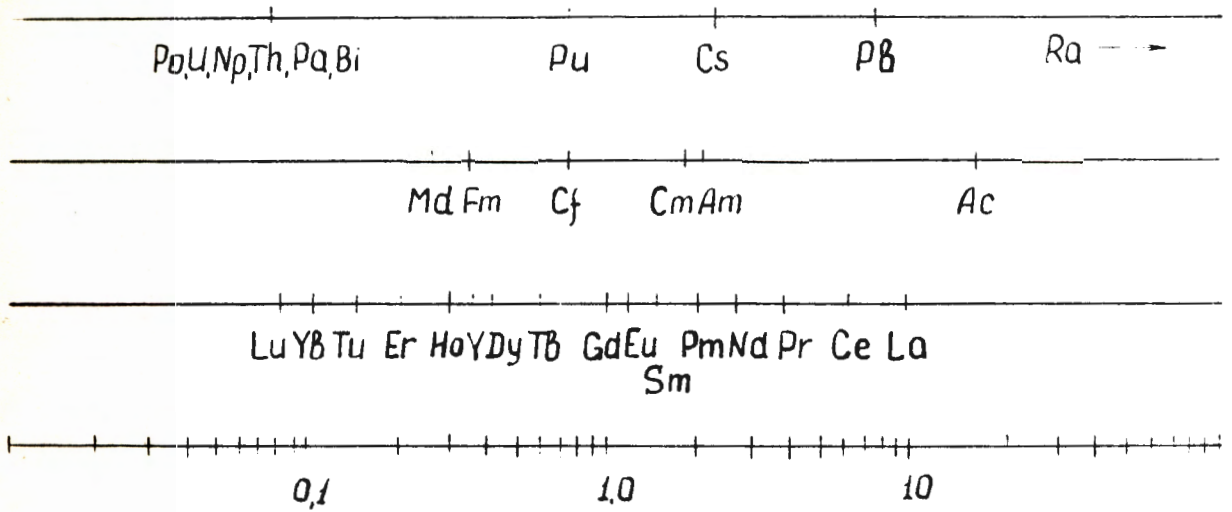
Л и т е р а т у р а

1. G.R.Choppin, B.G.Harvey, S.G.Thompson. J. Inorg. Nucl. Chem. 2,66 (1956).
2. G.R.Choppin, R.J.Silva. J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 143 (1956).
3. L.Wish, E.C.Freiling, L.R.Bunney. J. Am. Chem.Soc. 76, 3444 (1954).
4. G.R.Choppin, A.Chatham-Strode. J. Inorg. Nucl. Chem. 15, 377 (1960).
5. E.R.Tompkins, S.W.Mayer. J. Am. Chem. Soc. 60 69, 2859 (1947).
6. С.Е. Бреслер. "Радиоактивные элементы". Гос. издат. тех.теор.лит., Москва 1957 г.
7. Г. БэрANOва и другие. Препринт ОИЯИ Р-866, 1961.
8. Rule, Hattower. J. Chem. Soc. 2326 (1930).
9. Р. Пеннемен, Г. Кинен. Радиохимия амерИция и кюрия. Изд.иностр.лит. Москва 1961 г.
10. А.Н. Мурин, В.Д. Нефедова, В.П. Шведова. Радиохимия и химия ядерных процессов, Госхимиздат, Москва 1960 г. стр.,406.

Рукопись поступила в издательский отдел
1 февраля 1962 г.



Р и с. 1. Разделение Y, Eu, Pm 0,315 М лактатом аммония при температуре 87° , скорость вымывания 1 капля за 60 сек на смолах с зернением 12 мк 1-катекс С, 2- дауэкс-50х12/ Н.Миллер, Лондон/, 3-дауэкс-50х12/США/.



Р и с. 2. Положение редкоземельных элементов, некоторых актиноидов и α -активных изотопов, соосаждающихся с LaF_3 при вымывании лактатом на смоле дауэкс 50 x 12 при температуре 87° .