

1045

16
587

2.3



ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

И. Брандштетр, Ван Тун-сен, К.А. Гаврилов,
Е. Гауэдь, Я. Малы, М. Таубе

P-1075

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФЕРМИЯ
И МЕНДЕЛЕВИЯ
(ТБФ-ННО, , ТБФ-НС1)

Радио химия, 1964, т 6, в 1, с 26-34

И. Брандштетр, Ван Тун-сея, К.А. Гаврилов,
Е. Гвуэдь, Я. Малы, М. Таубе

P-1075

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФЕРМИЯ
И МЕНДЕЛЕВИЯ
(ТБФ- HNO_3 , , ТБФ- HCl)

Объединенный институт
экспериментальных исследований
Библиотека

Дубна 1982 год

А н н о т а ц и я

Была исследована хроматографическая экстракция тяжелых актинидов менделевия (Md^{286}), фермия (Fm^{286} , Fm^{282}) и калифорния (Cf^{246}) три-н-бутилфосфатом (ТБФ) из водных растворов 11,9–14,5 М азотной кислоты и 12,3 М соляной кислоты.

Полученные коэффициенты распределения располагаются в следующем порядке:

$$D_{Cf}^{HNO_3} < D_{Fm}^{HNO_3} \leq D_{Eu}^{HNO_3} < D_{Md}^{HNO_3} \ll D_{Gd}^{HNO_3}$$

$$D_{Cf}^{HCl} < D_{Tb}^{HCl} < D_{Fm}^{HCl} < D_{Md}^{HCl} \leq D_Y^{HCl}$$

Коэффициенты разделения в системе ТБФ- HCl выше, чем в системе ТБФ- HNO₃.

EXTRACTION OF FERMIUM AND MENDELEVium / TBP - HNO₃ AND TBP - HCl SYSTEMS /

SUMMARY

The chromatographic extraction of the heaviest actinides: mendelevium / Md^{286} /, fermium / Fm^{286} and Fm^{282} / and californium / Cf^{246} / with tri-n-butylphosphate / TBP / from aqueous solutions of nitric acid / 11,9M < C^{HNO₃} < 14,5M / and hydrochloric acid / C^{HCl} = 12,3M / has been investigated.

The obtained distribution ratios may be regarded in following series:

$$D_{Cf}^{HNO_3} < D_{Fm}^{HNO_3} \leq D_{Eu}^{HNO_3} < D_{Md}^{HNO_3} \ll D_{Gd}^{HNO_3}$$

$$D_{Cf}^{HCl} < D_{Tb}^{HCl} < D_{Fm}^{HCl} < D_{Md}^{HCl} \leq D_Y^{HCl}$$

The separation factors for TBP - HCl system are higher than for TBP - HNO₃ system.

Химия транскалифорниевых элементов, в том числе экстракция, пока мало изучена. Для исследования экстракции Cf , Es и Fm были применены ди-2-этилгексил-фосфорная и дифенил-фосфорная кислоты ^{/1/}.

Эксперименты, в которых исследовались до настоящего времени химические свойства менделевия, ограничивались, главным образом, исследованием его ионообменных свойств на анионите или катионите ^{/2,3,4,5/}.

Учитывая, что единственное стабильное состояние менделевия - это трехвалентное, можно предполагать, что пока количества этого элемента, получаемые в одном опыте, не будут превышать тысячи атомов, а период жизни получаемого изотопа будет порядка часов, исследование химических свойств менделевия будет, вероятно, возможно только в жидкой среде. Исходя из необходимости концентрирования исследуемых количеств менделевия в минимальном объеме, можно показать, что лучшим методом эксперимента является хроматографический метод ^{/6/}.

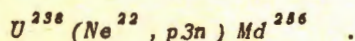
В настоящей работе впервые исследуются экстракционные свойства фермия и менделевия методом распределительной хроматографии в системе ТБФ- HNO_3 , и ТБФ- HCl разработанным для лантанидов Секерским ^{/7/}. Экстракция лантанидов в приведенных системах уже хорошо изучена (например, 7,8). Представляет интерес дополнить эти работы данными экстракционных свойств самых тяжелых актинидов ^{/9/}.

Для сопоставления наших результатов с ранее полученными данными статической экстракции ^{/8/} одновременно с Fm и Md изучался и калифорний.

Синтез изучаемых тяжелых актинидов

М е н д е л е в и й

В нашей Лаборатории менделевий получался в результате следующей реакции ^{/5/}:



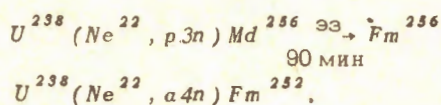
Ионы неона-22 (70% Ne^{22}) ускорялись до энергии ~ 140 Мэв на 300 см циклотроне Лаборатории ядерных реакций при токе от 0,2 до 50 мка. С целью увеличения поверхности мишени и уменьшения тепловой нагрузки применялась наклонная мишень ^{/10/} с внутренним водяным охлаждением. Облучалась окись урана U_3O_8 в виде тонкого слоя на наклонной мишени.

Принимая, что для ионов Ne^{22} максимум сечения образования менделевия равняется $2 \times 10^{-33} \text{ см}^2$ ^{/11/}, количество атомов, получаемых в одном облучении, продолжительностью в несколько часов, равняется сотням атомов.

Количество менделевия, зарегистрированное в отдельных опытах, доходило до 80 атомов. Учитывая распад менделевия с момента окончания облучения до начала регистрации, а также потери в подготовительных операциях, можно считать, что максимальное количество менделевия в мишени в конце облучения равнялось 200-250 атомам.

Фермий

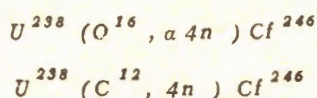
В настоящих опытах мы работали с двумя изотопами фермия, получаемых согласно следующих реакций^{/5,10/}:



Количество Fm^{252} , получаемого в наших опытах, составляло несколько сотен тысяч атомов. Количество Fm^{256} было несколько сотен атомов. В каждом из опытов регистрировалось до 80 атомов Fm^{256} .

Калифорний

Калифорний был получен в результате двух основных реакций:



Облучение ионами кислорода происходило на 300 см циклотроне, а облучение ионами углерода - на 150 см циклотроне нашей Лаборатории.

Количество калифорния в одном опыте доходило до 10000 альфа-распадов в минуту (что соответствует получению $\approx 10^7$ ядер Cf^{246}).

Радиометрические измерения

Менделевий ($Md^{256} \xrightarrow{\text{ЭЭ}} Fm^{256}$) измерялся путем регистрации осколков деления дочернего продукта Fm^{256} , спонтанно делящегося с периодом полураспада 160 минут. Для регистрации осколков деления были применены два метода.

1. Полупроводниковый Si - Au детектор с регистрирующей установкой, по ранее опубликованным схемам^{/11/}. Фон установки даже в присутствии сильных альфа-излучателей в течение 12-15 часов оставался на нулевом уровне. Эффективность счета около 90%.

2. Фотографическая эмульсия со специальной методикой проявления^{/12/}. Эффективность счета около 80%. Фон эмульсии для осколков деления равен нулю. Облучение происходило путем прямого контакта подложки с упаренным раствором Fm^{256} с эмульсией в течение 12 час.

Существенным фактором в данной методике счета является выбор подложки. Применение сильно смачивающихся материалов увеличивает след капли, а, следовательно, и поле просмотра. Это замедляет поиски треков осколков деления под микроскопом. Для уменьшения следа капли до нескольких квадратных миллиметров была применена тефлоновая подложка.

Фермий регистрировался по осколкам спонтанного деления Fm^{256} (согласно выше указанной методике) и по Fm^{252} ($E_{\alpha} = 7,04$ Мэв, $T_{1/2} = 27$ часов) путем измерения альфа-активности при помощи ионизационной камеры, сопряженной с 100-канальным анализатором типа АИ-100. В качестве эталона энергии альфа-частиц применялись:

Am^{241} ($E_{\alpha} = 5,65$ Мэв) Cm^{242} (6,18 Мэв).

Калифорний-246 ($E_{\alpha} = 6,75$ Мэв, $T_{1/2} = 35,7$ час) также регистрировался вышеуказанным альфа-спектрометром.

Методика экстракционных исследований

Выделение фракций изучаемых актинидов

Облученная в циклотроне мишень обрабатывалась согласно методике, описанной в работе /5/.

В результате разделения на хроматографической колонке со смолой дауэкс-50x12 (вымывание проводилось лактатом аммония) получены следующие фракции: фракция Md (вместе с фракцией соответствующих лантанидов, т.е. No и Y , являющихся продуктами деления урана), фракция Fm (вместе с Y) и фракция Cf (вместе с Tb).

Р е а г е н т ы

Три-*n*-бутилфосфат (ТБФ), применяемый как экстрагент, был предварительно очищен обычным способом и дистиллирован в вакууме. Перед опытом дальнейших очисток не производилось, кроме многократной промывки водой и соответствующей крепкой кислотой (HNO_3 или HCl).

Силикагель, применяемый как носитель ТБФ, был подготовлен и гидрофобизирован по методике, приведенной в работе /7/.

Азотная и соляная кислоты, применяемые как растворители и элюенты, очищались путем дистилляции.

Изотопы Cs^{137} , $Eu^{152+154}$, Tm^{170} , Tb^{160} , Am^{241} , Cm^{242} применялись для калибровки экстракционной колонки.

М е т о д и к а

В стеклянную колонку диаметром ≈ 2 мм и длиной ≈ 140 мм введено 160 мг гидрофобизированного силикагеля. Длина слоя силикагеля 90 мм. На этот слой наносилось 125мкл ТБФ. Затем колонка тщательно промывалась дистиллированной водой для удаления пузырьков воздуха, а потом соответствующей крепкой кислотой (HNO_3 или HCl) до полного насыщения три-*n*-бутилфосфата.

Каждая колонка калибровалась при помощи цезия, как показателя свободного объема колонки и европия (для связи относительных результатов экстракции из растворов HNO_3) или тулия (для растворов HCl).

Колонка работала при комнатной температуре.

Свободный объем колонки составлял от 15 до 21 капли (объем капли около 30 мкл). Скорость элюции была 4 капли в минуту для растворов азотной кислоты и 2 капли в минуту для соляной кислоты.

На экстракционных колонках исследовались отдельно фракции Fm и Md , получаемые

с ионообменной колонки со смолой дауэкс-50. Эти фракции были предварительно переведены из лактатного раствора в нитратный 3-х кратным выпариванием с крепкой азотной кислотой.

Результаты для системы ТБФ - HNO_3

К а л и ф о р н и й

Калифорний и эйнштейний являются самыми тяжелыми трансурановыми элементами, для которых изучены экстракционные свойства в исследуемой системе^{/8/}.

Ввиду большой эффективности синтеза калифорния-246 на циклотроне при облучении тяжелыми ионами, и трудностей синтеза подходящего изотопа эйнштейния, в качестве калибрирующего актинидного элемента был принят калифорний.

Результаты экстракции калифорния на колонке из раствора азотной кислоты показаны на рис. 1. Количество калифорния в одной капле составляло ≈ 1000 распадов в минуту.

Экстракция калифорния была изучена в пределах концентрации азотной кислоты с 12,4 до 14,5 М. Выбор нижнего предела обусловлен тем, что для более низких концентраций HNO_3 величина коэффициента распределения между органической фазой и водным раствором азотной кислоты для калифорния меньше единицы.

Такой результат не давал возможности работать на экстракционной колонке, ввиду того, что элемент с малым коэффициентом распределения вытекал недалеко от первого свободного объема. Верхний предел был обусловлен нестабильностью колонки из-за повышения взаимной растворимости ТБФ и HNO_3 .

Пример такого явления для калифорния и 14,1 М - HNO_3 указан на рис. 1, для менделевия и 14,3 М - HNO_3 на рис. 4, где после нескольких экстракций свободный объем колонки изменился, но взаимное расположение этих элементов оставалось без изменения. Для всего изучаемого предела концентрации азотной кислоты (12,4-14,5М) отношение коэффициентов распределения Cf и Eu была следующим:

$$\frac{D_{Cf}^{HNO_3}}{D_{Eu}^{HNO_3}} = 0,95 \pm 0,05$$

Эти данные достаточно хорошо совпадают с данными Беста и Гесфорда^{/8/}, у которых $D_{Cf}^{HNO_3} \approx D_{Eu}^{HNO_3}$.

На рис. 2 приведены результаты экстракции калифорния в единицах свободного объема экстракционной колонки, как функции концентраций азотной кислоты. На этом же рисунке показаны результаты хроматографической экстракции европия, полученные в наших опытах.

Одновременно указаны кривые зависимости $D_{Cf}^{HNO_3}$ и $D_{Eu}^{HNO_3}$, полученные методом статической экстракции^{/8/}. Таким образом получена связь между приведенными результатами.

Ф е р м и й

Исходя из зависимости коэффициента распределения европия от концентрации азотной

кислоты, указанной на рис. 2, можно увязать результаты хроматографической экстракции фермия с результатами экстракции европия.

Рис. 3 представляет результаты хроматографической экстракции фермия и европия.

Максимальное количество Fm^{252} в одной капле элюента из экстракционной колонки составляло ≈ 30 а-распадов в минуту. Из этих данных вытекает, что для 12,4 - 14,3 М HNO_3 ,

$$\frac{D_{Fm}^{HNO_3}}{D_{Eu}^{HNO_3}} = 1 \pm 0,05$$

Менделевий

Оценка коэффициентов распределения для менделевия проведена по области, где α -счет Fm^{252} не перекрывается со счетом Fm^{256} .

Результаты хроматографической экстракции менделевия приводятся на рис. 4. Количество атомов менделевия в одной капле элюента из экстракционной колонки доходило до 10.

Следует обратить внимание на то, что кривые элюции с экстракционной колонки для менделевия отличаются присутствием небольшого "хвоста" (рис. 4-14,3 М и 12,3 М, рис.5) а кривые вымывания бета-излучателей (Cs , Eu , Gd , Tb , Tm), а также альфа-излучателей (Am , Cm , Cf и Fm^{252}) не имеют такого "хвоста". Такой эффект для менделевия требует дополнительного рассмотрения.

Как видно из рис. 4, для предела 11,9-14,5 М HNO_3 получено

$$\frac{D_{Md}^{HNO_3}}{D_{Eu}^{HNO_3}} = 1,2 \pm 0,05$$

если отбросить влияние "хвоста" на результаты.

Результаты для системы ТБФ-НСІ

Была также исследована хроматографическая экстракция тяжелых актинидов из растворов соляной кислоты. Отрицательной стороной системы ТБФ-НСІ является то, что пределы возможной концентрации соляной кислоты в условиях экстракции тяжелых актинидов очень узки.

Для 12М-НСІ получается $D_{Cf}^{НСІ} = 0,913^{13/}$. Это затрудняет применение калифорния, как точки сравнения, для результатов хроматографической экстракции Fm и Md . С другой стороны, для концентрации НСІ выше, чем 12,5 М, работа в условиях нашего опыта очень затруднительна ввиду сильного газирования такой кислоты (появление пузырьков в колонке), а также слишком большой взаимной растворимости НСІ и ТБФ.

На рис. 5 приведены результаты экстракции калифорния, фермия и менделевия при помощи ТБФ из растворов соляной кислоты около 12,3 М.

Обсуждение результатов

На рис. 6 собраны результаты наших экспериментов для эталонных элементов, т.е. европия и калифорния, а также для изучаемых тяжелых актинидов, т.е. фермия и менделевия. Из рисунка следует, что в изучаемом пределе концентрации азотной кислоты логарифм коэффициента распределения, в зависимости от концентрации, хорошо аппроксимируется прямой.

Экстракция тяжелых актинидов из растворов азотной кислоты имеет некоторые особенности: зависимость коэффициентов распределения от атомного числа для тяжелых лантанидов (в области концентраций, выше, чем 11М) имеет вид прямой с относительно большим наклоном к оси Z (рис. 7). Мерой наклона кривой может служить коэффициент разделения

$$S = \frac{D_{z+1}}{D_z},$$

величина которого для вышеуказанной кривой лантанидов равняется $S = 2$.

Для изучаемого предела концентраций азотной кислоты для тяжелых актинидов коэффициент разделения имеет значение $S = 2$ для $95 \leq Z \leq 97$ и для трансберклиевых $98 \leq Z \leq 101$ значение около $S = 1,15$ (рис. 7).

Надо отметить, что похожий ход кривой для экстракции лантанидов имеется для 5М HNO_3 /7/.

Зависимость коэффициентов распределения тяжелых лантанидов /7/ для системы ТБФ - HCl по отношению к тербию, принимая $D_{Tb}^{HCl} = 1$ (так называемые тербиевые числа), приведена на рис. 8. Здесь же приведены наши результаты относительно тяжелых лантанидов и актинидов.

При сравнении результатов экстракции тяжелых актинидов в системе ТБФ - HCl с системой ТБФ - HNO_3 , замечается ряд особенностей:

коэффициенты сепарации равны

$$\text{для } 14,5\text{М} - HNO_3 : D_{Fm} / D_{Cl} = 1,15, \quad D_{Md} / D_{Fm} = 1,1$$

$$\text{для } 12,3\text{М} - HCl : D_{Fm} / D_{Cl} = 1,45, \quad D_{Md} / D_{Fm} = 1,4.$$

Следовательно, можно сказать, что при хроматографической экстракции из растворов соляной кислоты, сепарация тяжелых актинидов будет лучше, чем из растворов азотной кислоты.

На экстракционной колонке тяжелые актиниды ведут себя как аналоги следующих лантанидов:

В HNO_3 : Fm является аналогом европия, Md находится между Eu и Gd ;

В HCl : Fm является аналогом Dy , Md находится между Ho и Dy .

Из этого следует, что при экстракции из растворов HNO_3 актиниды передвинуты на 5 позиций, а из растворов HCl на 2 позиции по отношению к лантанидам, имеющим аналогичную подболочку f электронов.

Авторы приносят благодарность проф. Г.Н. Флерову за постоянное внимание и дискуссию результатов, Я. Вархолу и З. Борковской, В.П. Перелыгину и А.С. Тишиной за по-

мощь в выполнении экспериментов, группам эксплуатации циклотронов за проведение облучений, Я. Микульскому за любезно предоставленный силикагель .

Л и т е р а т у р а

1. Peppard D.F., G.W.Mason, J.Inorg. Nucl. Chem. 12, 141 (1959).
2. A.Ghiorso, B.G.Harvey, B.R.Choppin, S.G.Thomson, G.T.Seaborg, Phys. Rev. 98, 1518 (1955).
3. R.C.Gatti, L.Phillips, T.Sikkeland, M.L.Muga, S.G.Thomson, J.Inorg. Nucl. Chem. 11, 252 (1959).
4. G.R.Choppin, B.G.Harvey, S.G.Thomson, J.Inorg. Nucl. Chem. 2, 66 (1956).
5. Г. Беранова, И. Брандштетр, В. Друин, В. Ермаков, Т. Зварова, М. Коживанек, Я. Малы, С. Поликанов, Св-Хун-Гуй, Nukleonika 7, №7-8, (1962).
6. M.Taube, Nukleonika 9, (1962).
7. S.Siekierski, I.Fidells, J.Chromatogr. 4, 60 (1960); I.Fidells, S.Siekierski, J.Chromatogr. 5, 161 (1961).
8. G.H.Best, D.E.Hesford, H.A.C.Mckay, J.Inorg. Nucl. Chem. 12, 136, (1959); E.Hesford, E.Jackson, H.A.C.Mckay, J.Inorg. Nucl. Chem. 9; 273 (1959).
9. М. Таубе, Е. Гвездь, К. Гаврилов, Я. Малы, И. Брандштетр, Ван-Тун-Сен. Nukleonika 7; №7-8 (1962).
10. В.А. Друин, И. Брандштетр, Я. Малы. Препринт ОИЯИ, Р-875. Дубна 1962.
11. В.А. Друин. Nukleonika 7; №7-8. (1962).
12. С. Алмазова, В. Перелыгин. Препринт ОИЯИ, Р-979. Дубна 1962 г.
13. N.M.Isaak, J.W.Wilkins, P.R.Fields, J.Inorg. Nucl. Chem. 15, 151 (1960).

Рукопись поступила в издательский отдел
23 августа 1962 года.

Cf^{246} в системе ТБФ- HNO_3

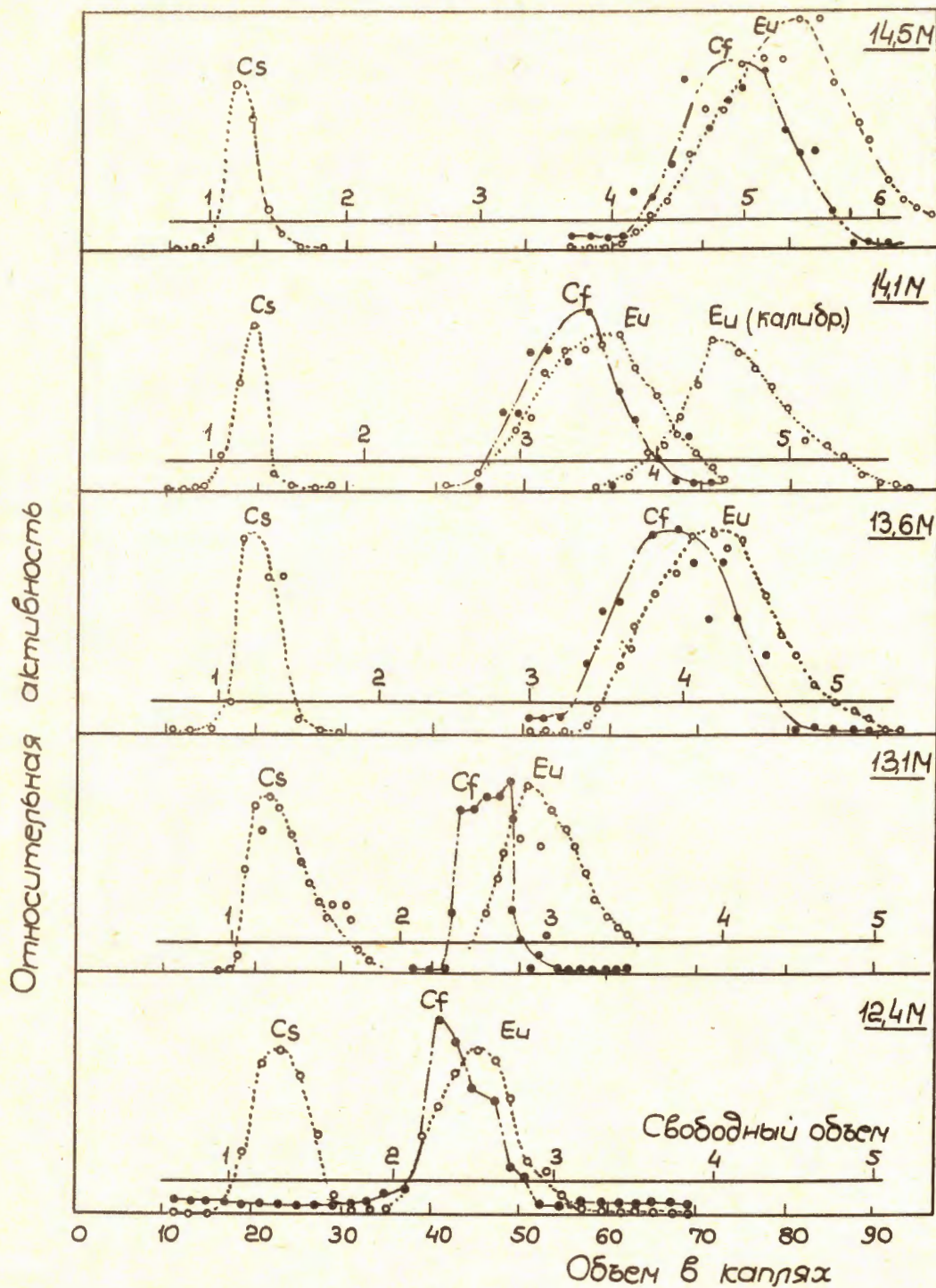


Рис. 1

C_f и E_u в системе ТБФ- HNO_3

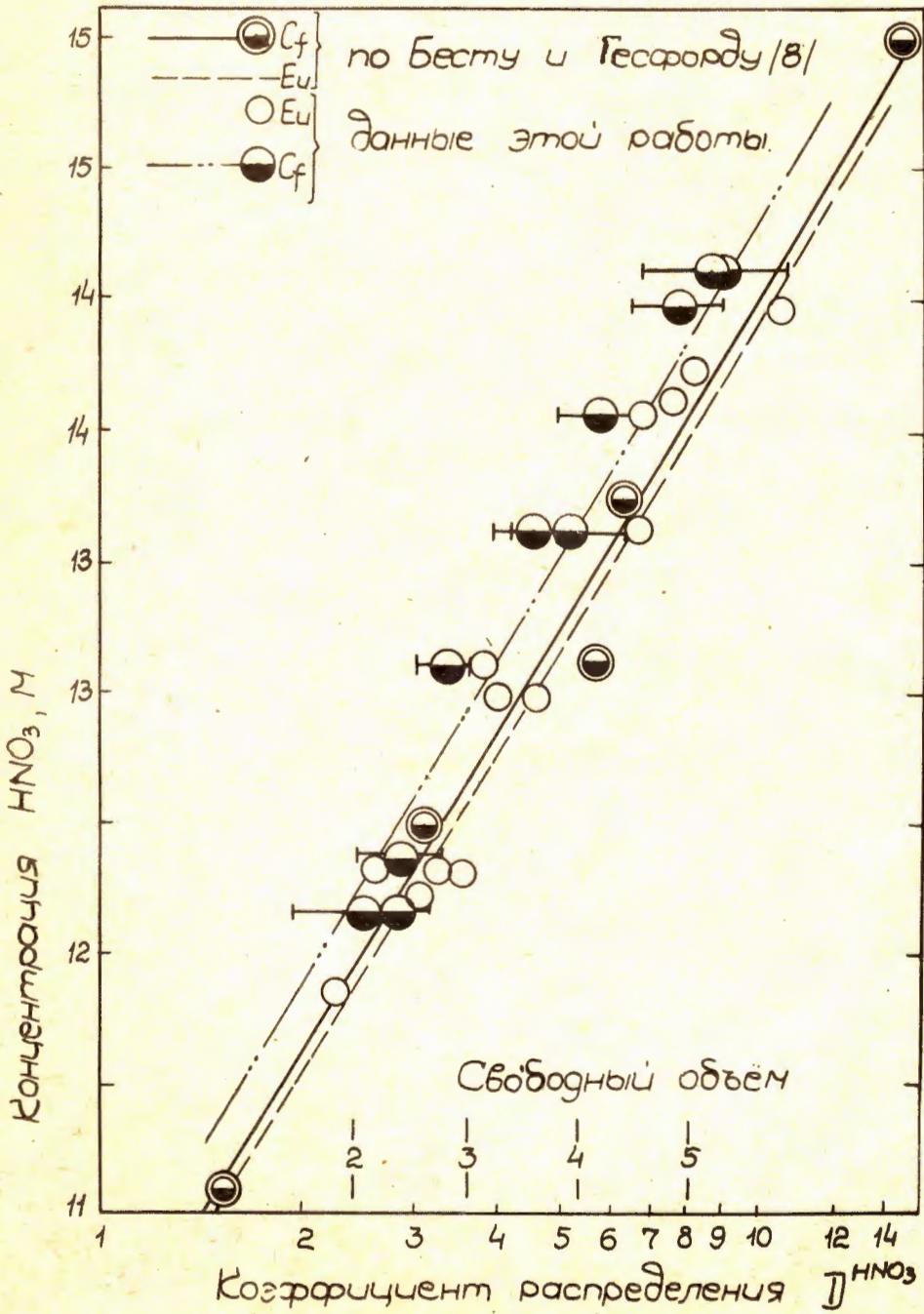
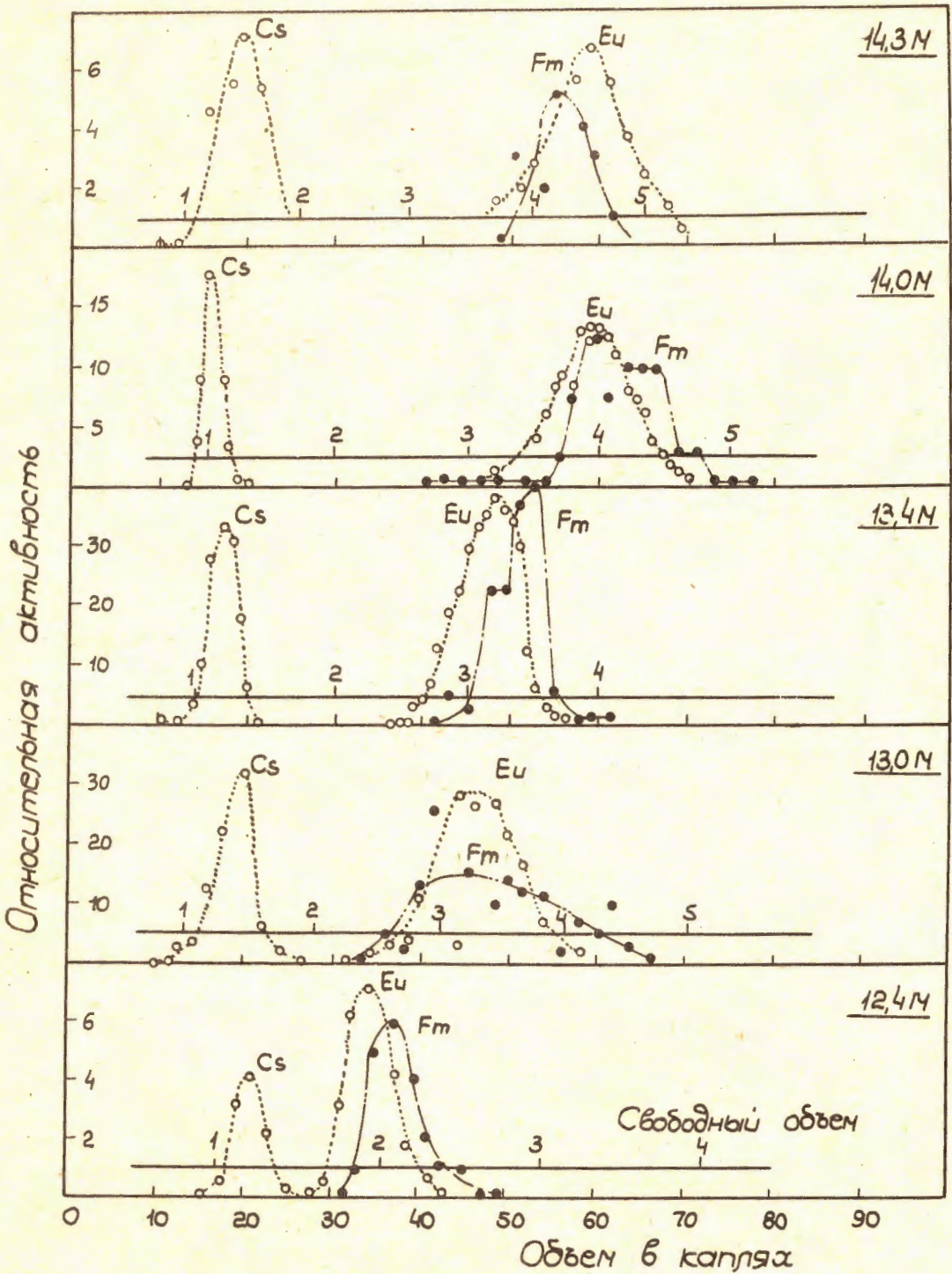


Рис. 2

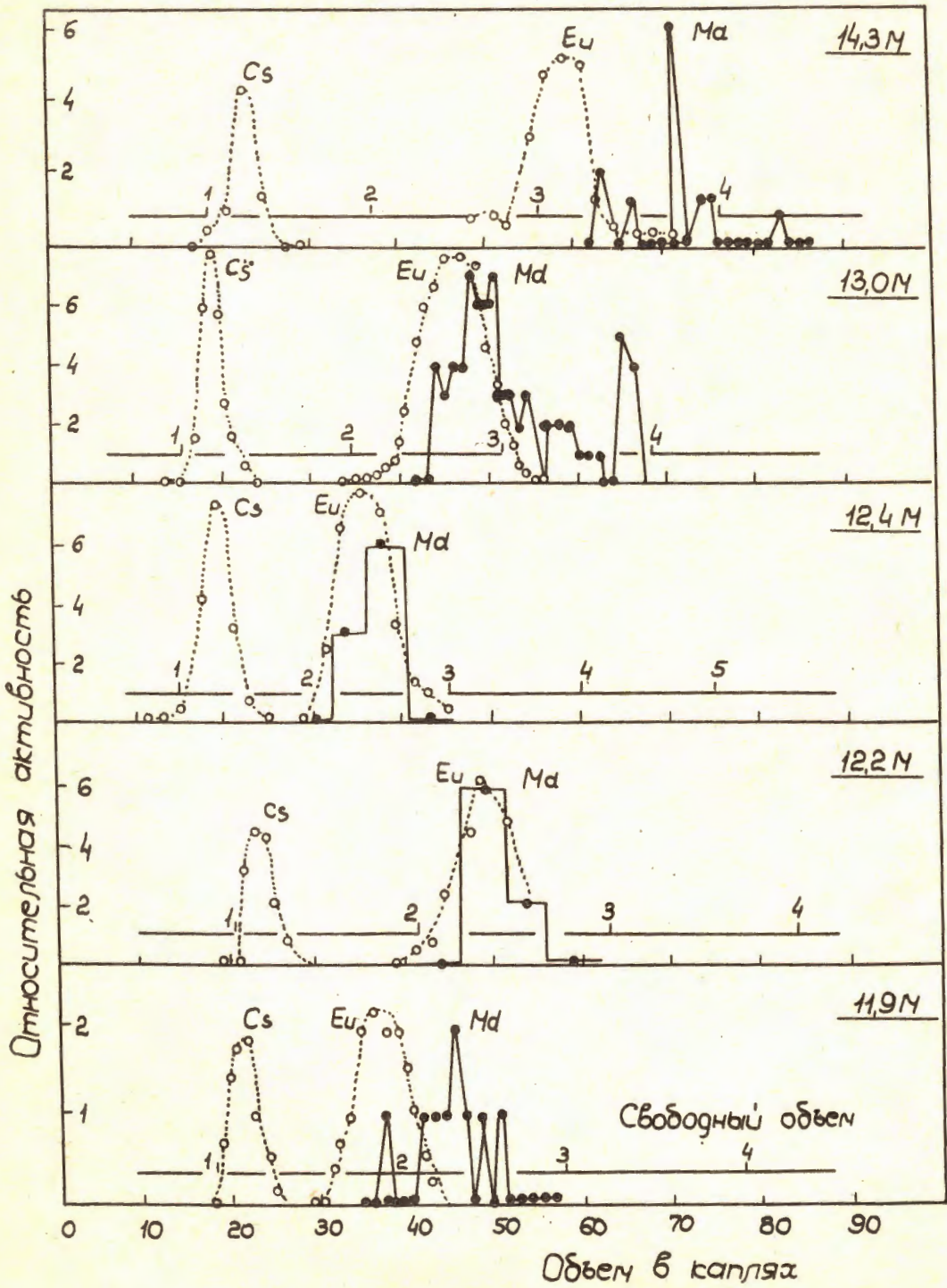
Fm^{252} в системе ТБФ- HNO_3



Р и с. 3.

По ординате отложено количество α -импульсов Fm^{252} за 10 минут.

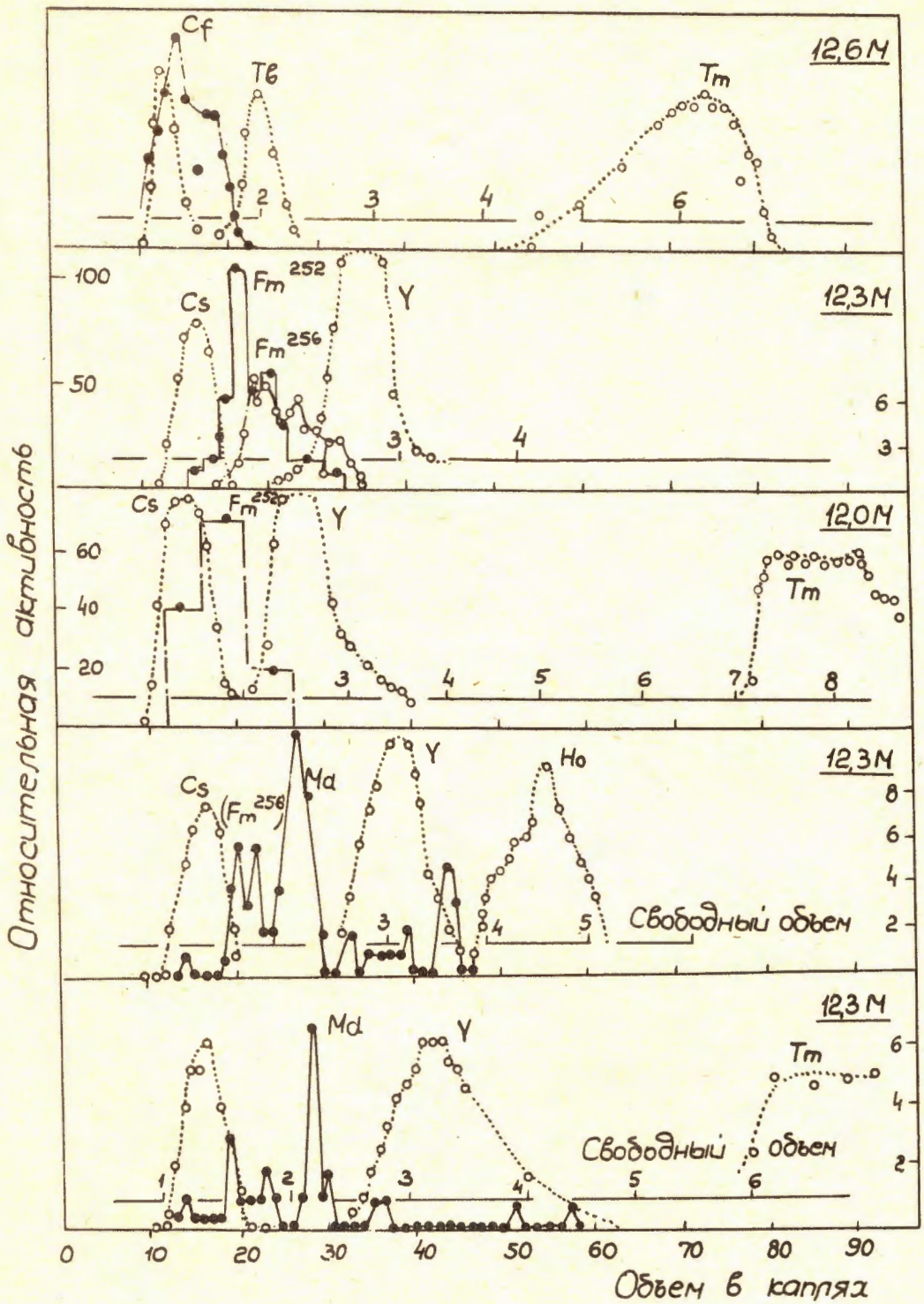
Fm^{256} и Md^{256} в системе ТБФ- HNO_3



Р и с. 4.

По ординате отложено количество зарегистрированных актов деления Fm^{256} .

Cf, Fm и Md в системе ТБФ-НСС



Р и с. 5.

По ординате слева отложено количество a -импульсов $Fm^{252}/10$ мин; справа - количество зарегистрированных актов деления Fm^{256} .

C_f, F_m, Md и Eu в системе ТБФ- HNO_3

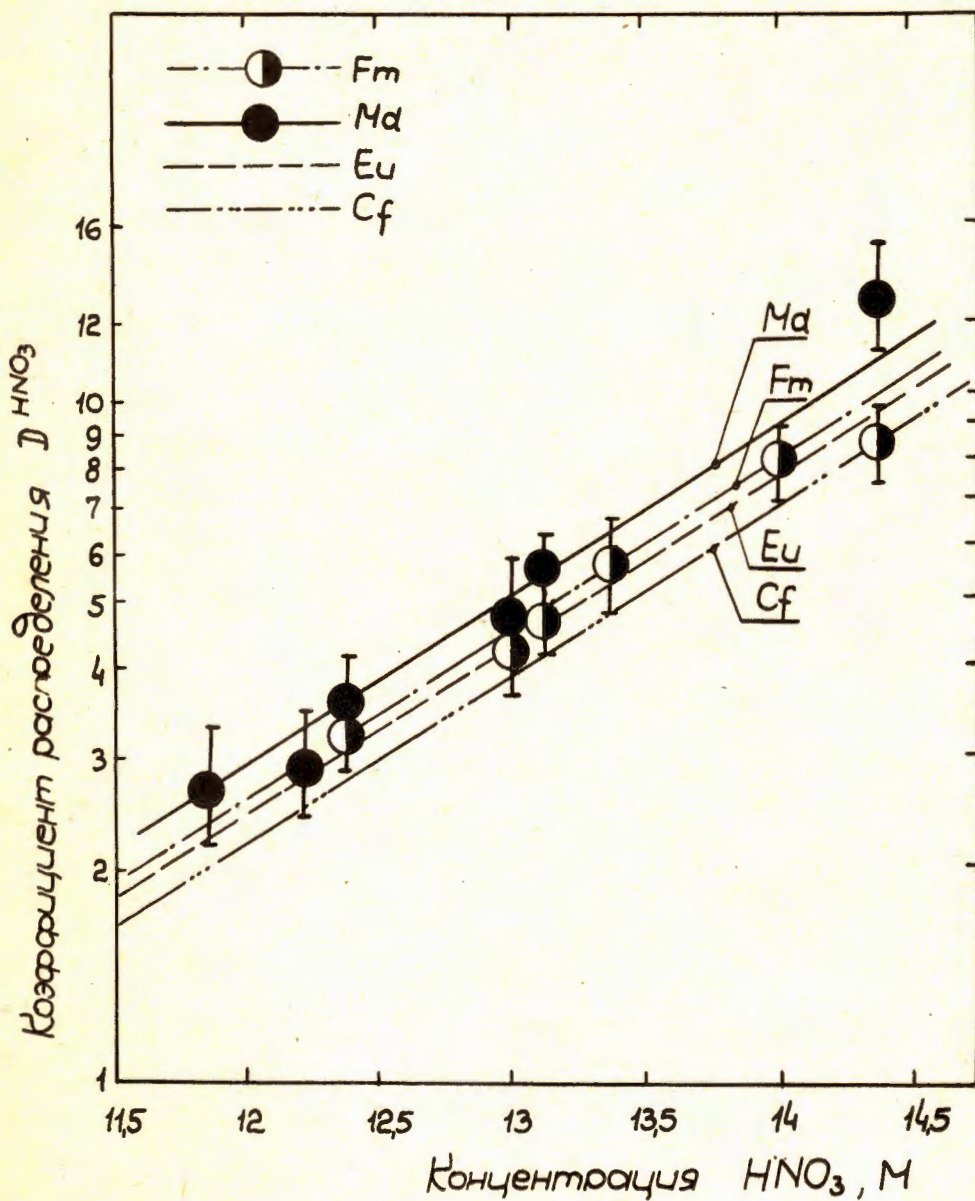


Рис 6.

Лантаниды и актиниды в системе ТБСР-13,1М,ННО

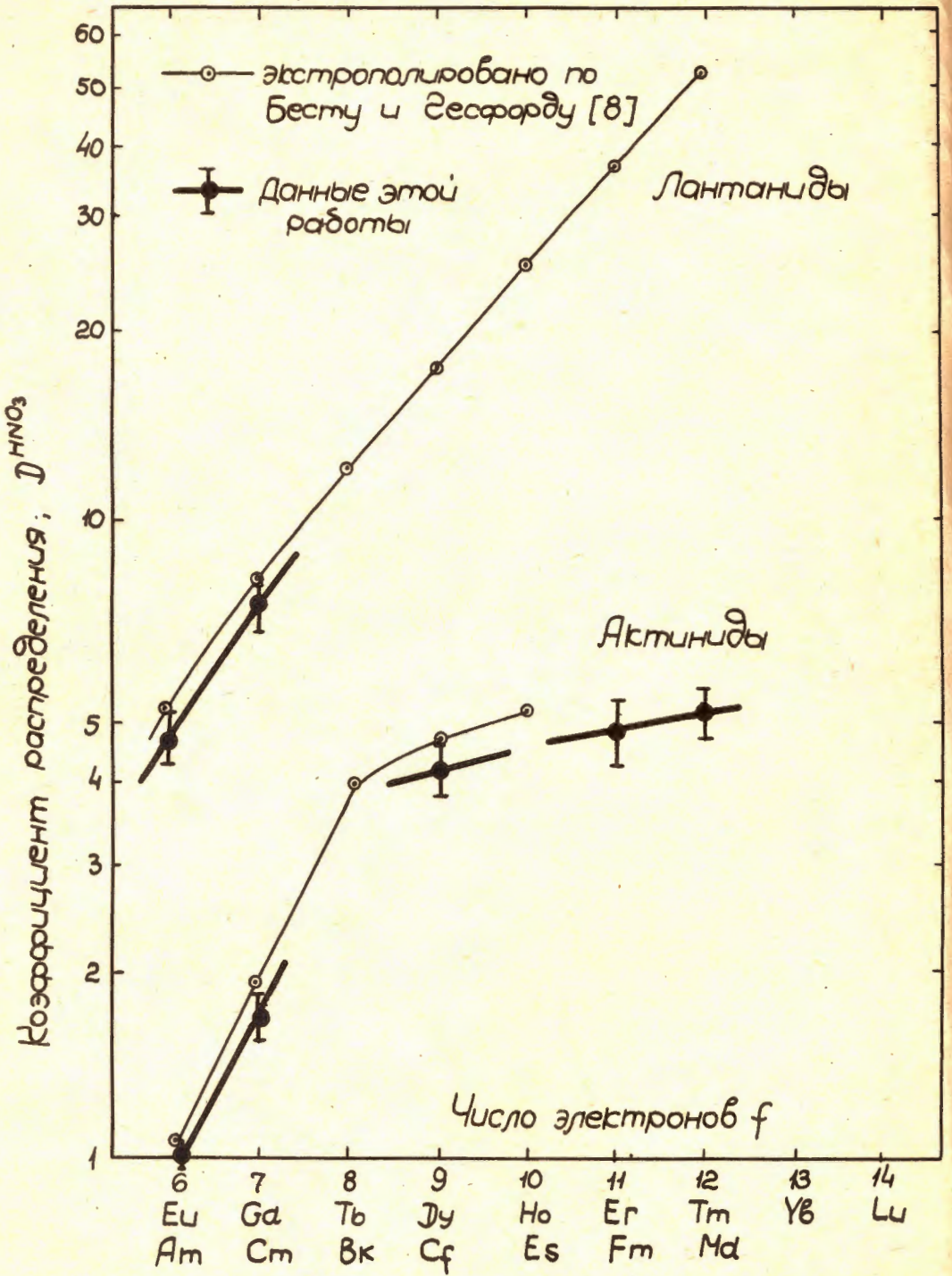


Рис. 7

Лантаниды и актиниды в системе ТБФ-12,3М НСБ

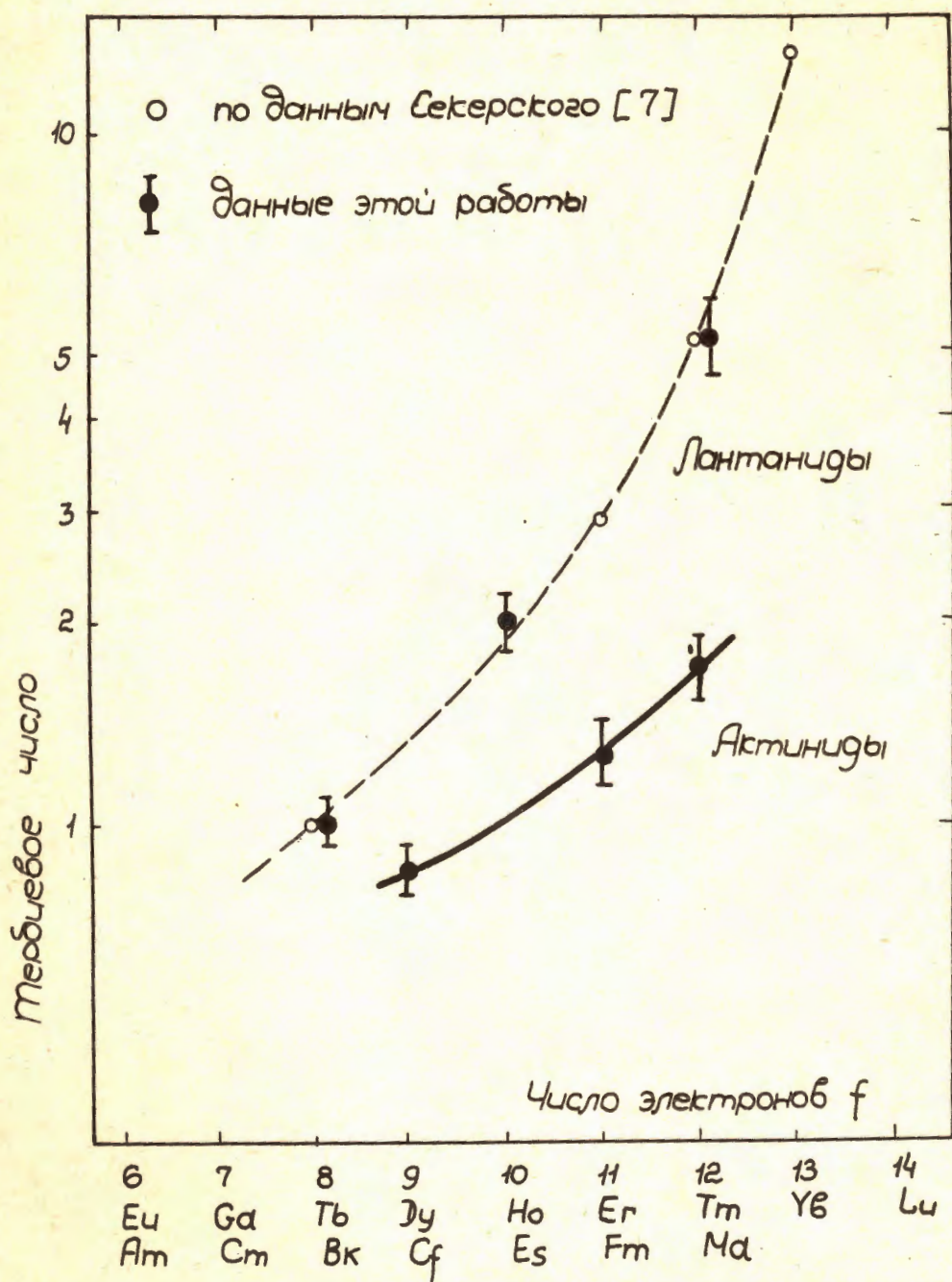


Рис 8