

16
X-39



ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

Э. Херрманн, Х. Гроссе-Рюкен, Н.А. Лебедев, В.А. Халкин

R-1455

ВЫДЕЛЕНИЕ НЕЙТРОНОДЕФИЦИТНЫХ ИЗОТОПОВ
ЭЛЕМЕНТОВ ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ
РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ ИЗ ЭРБИЯ,
ОБЛУЧЕННОГО ПРОТОНАМИ 680 МЭВ

*Радиохимия, 1964, т. 6, в. 6,
стр. 756-762.*

Э. Херрманн, Х. Гроссе-Рюкен, Н.А. Лебедев, В.А. Халкин

R-1455

2179/2 чф

ВЫДЕЛЕНИЕ НЕЙТРОНОДЕФИЦИТНЫХ ИЗОТОПОВ
ЭЛЕМЕНТОВ ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ
РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ ИЗ ЭРБИЯ,
ОБЛУЧЕННОГО ПРОТОНАМИ 680 МЭВ

Направлено в журнал "Радиохимия"

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

Дубна 1983

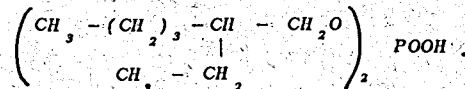
Annotation

Die sich bei der Bestrahlung von Erbium mit 680 MeV-Protonen bildenden leichten Lantanide werden schnell und einfach von 2 Gramm Erbium-Targetmaterial mit Hilfe der Methode der Verteilungschromatographie in Silikagel, das mit 2-Athylhexyl-Orthophosphorsäure belagen ist abgetrennt. Diese Methode ist bequem apparativ ausführbar, wenn alle Operationen aus einigem Abstand durchgeführt werden müssen, wie das der Fall ist beim Arbeiten mit Präparatstärken von einigen Grammäquivalent Radium. In Verbindung mit der Ionenaustauschchromatographie wurde die Methode zur Trennung der Fraktionen neutronen-defiziter Isotope der Elemente der Ce-Gruppe für kernspektroskopische Zwecke benutzt.

Нейтрондефицитные изотопы редкоземельных элементов (р.э.э.) интенсивно изучаются физиками, работающими в области ядерной спектроскопии. Одним из удобных методов получения этих изотопов является облучение металлического тантала протонами с энергией 680 Мэв на синхротронном ускорителе Лаборатории ядерных проблем Объединенного института ядерных исследований.

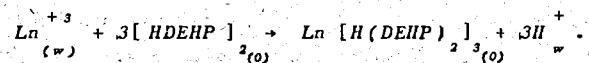
При облучении тантала с большими выходами образуются изотопы р.э.э. иттриевой группы и со значительно меньшими - цериевой^{/1/}. Это затрудняет детальное изучение схем распада легких лантанидов. Чтобы увеличить выходы нейтрондефицитных изотопов гадолиния, европия и более легких р.э.э. нужно облучать элемент с меньшим, чем у тантала, атомным номером - какой-нибудь металл иттриевой группы р.э.э. Заметная разница в свойствах элементов иттриевой и цериевой групп, при любом методе разделения облегчает задачу выделения невосомых количеств р.э.э. из двух-трехграммовой мишени. По ряду соображений, наиболее удобным в качестве материала мишени оказался эрбий. Приближенные расчеты, выполненные по схеме, предложенной Барановским и Муриным^{/1/}, показали, что сечения образования изотопов гадолиния и европия из эрбия должны в 10-50 раз быть выше, чем из тантала. Ознакомление с литературой, посвященной вопросам разделения смесей р.э.э. привело нас к заключению, что при выделении легких лантанидов из эрбия наиболее перспективны методы, основанные на распределительной хроматографии с алкилфосфорными кислотами в качестве экстрагентов^{/2-14/}.

Алкилфосфорные кислоты для экстракции и распределительной хроматографии обычно используют разбавленными неполярными растворителями: керосином, бензолом и т.д. Но в нашем случае на колонне необходимо поглотить два-три грамма эрбия. Поэтому, чтобы небольшая колонна обладала высокой емкостью, она должна содержать чистый экстрагент. Однако, если в данном случае использовать алкилфосфат с нормальной цепью, то коэффициенты распределения р.э.э. оказываются настолько велики, что осуществить реэкстракцию всех необходимых радиоактивных продуктов и отмыть колонну от материала мишени весьма трудно. Исходя из этих соображений, мы в качестве экстрагента выбрали ди-(2-этилгексил)-ортофосфорную кислоту:



Наименование этой кислоты обычно записывают сокращенно: ПДЕНР . ПДЕНР, как экстрагент, была предложена Пеппардом^{/9/}. По его данным^{/10/} в неполярных органических растворителях кислота димеризована. При избытке экстрагента трехвалент-

ные лантаниды переходят в органический слой в форме соединения $Ln [H(DEHP)]_2$. Если в органической фазе молярные отношения $[HDEHP]_2 / [Ln^{+3}] < 6$, то образуется плохо растворимая нормальная соль $Ln (DEHP)_3$, которая выпадает в осадок. Реакцию между Ln^{+3} и $HDEHP$ можно записать так:



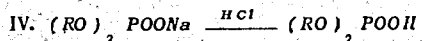
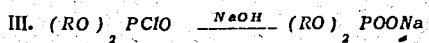
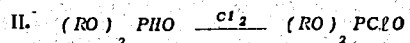
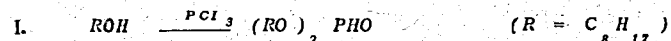
Следовательно, D - коэффициент распределения - будет равен

$$D = \frac{[Ln]_{(o)}}{[Ln]_{(w)}} = K \cdot \frac{[HDEHP]_{(o)}^3}{[H^+]_{(o)}^3}$$

Экспериментальная проверка зависимости D от кислотности для всех р.э.э. была выполнена с разбавленным экстрагентом как методом экстракции^{/8/}, так и методом распределительной хроматографии^{/14/}. По данным Босхольма^{/14/} нами были рассчитаны зависимости значений коэффициентов распределения от концентрации кислоты, при использовании 100% $HDEHP$ (рис. 1). При проверке, выполненной для Ea ; Tb , Dy и Y , совпадение экспериментальных и расчетных результатов было хорошим.

Экспериментальная часть

$HDEHP$ синтезировалась по методу, описанному в работе^{/15/}, через диалкилфосфат^{/16/} и диалкилхлорофосфат^{/17/}:



Для синтеза использовался "технический" (VEB Chemische Werke Buna), 2-этилгексанол, который перед работой подвергался дистилляции. Полученная кислота очищалась от моно- и триалкилпроизводных серией экстракций с бензолом и этиленгликолем^{/12/}. Чистая кислота почти бесцветная, только в толстом слое, больше 5 см, наблюдается слабая желтая окраска. Некоторые характеристики синтезированной нами кислоты приведены в таблице. 1.

Таблица № 1

Некоторые характеристики $HDEHP$: 1 - наш продукт, 2 - по данным работы^{/12/}

Коэффициент рефракции	$d_{20}^{\circ}C$	Средний эквивалентный вес	Коэффициент разделения $\beta, Er/Tb$
1. 1,447	1,00	349	8
2. 1,4489	0,975	322	7,4

Сорбент для заполнения колонны был приготовлен из силикагеля квалификации "технический" (VEB Feinchemie Eisenach) у которого после измельчения была отобрана фракция 0,08-0,1 мм. Селикагель высушивался при 120°C и гидрофобизировался диметилдихлорсиланом: к 100 г геля добавляется при энергичном перемешивании 10 г $(CH_3)_2Cl_2Si$. Избыток силана удалялся при повторном нагревании геля до 120°C. Силиконизированный гель просеивали, чтобы удалить мелочь и пропитывали $HDEHP$ из расчета 0,8 мл кислоты на 1 г геля. Кислота добавлялась по каплям при тщательном перемешивании. После пропитки сорбент должен быть сухой, порошкообразный. Для удаления из пор сорбента воздуха, его заливали водой и при 40°C оставляли на сутки при разрежении 10-15 мм рт.ст., создаваемом водоструйным насосом. Водную суспензию заливали в колонну и промывали последовательно одним-двумя литрами 3M и 0,1 M HCl . Чтобы свести к минимуму потери экстрагента, все растворы, проходящие через колонну, насыщались $HDEHP$. Подготовленный таким образом сорбент заметно не меняет своих свойства в течение долгого срока - более полугода - при проведении на нем нескольких десятков разделений. 100 г селикагеля, пропитанного 80 мл $HDEHP$, занимают в колонне 210-220 мл. Свободный объем сорбента 50-55%.

Разделительная колонна (1) (рис.2) диаметром 25 мм и высотой 600 мм заполняется сорбентом на две трети объема. Чтобы сорбент не взмучивался при подаче в колонну растворов, на поверхности сорбента укладывается тонкий слой стеклянной ваты и перфорированный тефлоновый диск. Колонна при помощи резиновых уплотнений вставляется в стеклянную нагревательную рубашку (8), через которую прогоняется вода из термостата с температурой 40°C. Зазор между колонной и рубашкой, заполненный водой, устроен для того, чтобы при случайной поломке колонны радиоактивность с током воды не уносилась в термостат, установленный вне бокса. Дистанционное обслуживание колонны в боксе обеспечивается системой электромагнитных захватов и стеклянных кранов (I-VIII). С их помощью, создавая в колонне разрежение или избыточное давление, можно загружать в верхнюю часть колонны из колбы (5) через головку (2) активный раствор, продавливать его через колонну, подавать из сосуда (4) через теплообменник (3) элюирующий раствор.

Контактные датчики (6), соединенные с электромеханическим счетчиком типа СБ-1 м/100 позволяют по числу капель точно ($\pm 0,1$ мл) определять объем прошедшего через колонну раствора. Последнее очень важно, так как из-за сложного элементарного и изотопного состава препарата, полученного после облучения эрбия протонами высоких энергий, нельзя радиометрически определить объем, в котором вымываются легкие лантаниды и момент начала вымывания эрбия.

Мишень для облучения протонами представляла собой таблетку диаметром 20 мм и толщиной 1,4-2 мм, спрессованную из Er_2O_3 . От возможных небольших загрязнений легкими лантанидами (~0,05%) эрбий очищался на разделительной колонне с $HDEHP$. Из колонны эрбий вымывался 2,2 М HCl . Первые фракции элюэнта, содержащего около 15% эрбия отбрасывались. Содержание легких лантанидов в оставшемся эрбии, по нашим оценкам, не превышало $10^{-4}\%$.

Модельные разделения выполнялись с 2 г эрбия, к которому добавлялись изотопы $Ce 144$, $Eu 152$ и 154 , $Gd 151$ и $Tb 160$ в свободном от носителя состоянии. В качестве неизотопного радиоактивного индикатора для эрбия использовался $Y 90$, поведение которого при распределительной хроматографии с $HDEHP$ почти аналогично поведению эрбия; при разделении макроколичеств эрбия и $Y 90$ коэффициент разделения $\beta = 1,17 \pm 0,1$. Несколько опытов было проведено с облученной тепловыми нейтронами окисью $Er 168 (\alpha, \gamma)$ $Er 169$. $\beta^- T_{1/2} = 9$. Окись эрбия растворялась в 8-10 мл концентрированной HCl , к которой добавлялась одна капля HF , чтобы ускорить растворение. При легком подогреве растворение занимает 10-15 минут. Раствор за это время упаривается в три-четыре раза. Суммарное содержание кислоты в этом растворе порядка 6 М. Раствор разбавляется до 60-100 мл. Объем исходного раствора желательно брать относительно большой, конечно, в разумных пределах. При небольших объемах и, следовательно, высоких концентрациях эрбия, из-за резкого нарастания концентрации H^+ -ионов перед эрбиевым фронтом, эрбий проскакивает во фракцию легких лантанидов, что делает невозможным их дальнейшее разделение на катионитной микрохроматографической колонке. При нанесении эрбия исходный раствор фильтруется через колонну со скоростью 7 мл/мин. Два грамма эрбия, если судить по розовой окраске слоя сорбента, занимают не больше одной четвертой части колонны. Если же исходить из предположения о том, что в колонне образуется $Er [H(DEHP)]_2$, должно заполняться 43% объема. Вероятно, большая часть эрбия находится в форме нормальной соли $Er (DEHP)_3$.

Нанесение на колонну граммовых количеств эрбия заметно не влияет на абсолютные значения коэффициентов распределения микроколичеств тербия, гадолиния и других элементов. Но ухудшаются коэффициенты разделения β между продуктами реакции и материалом мишени. В качестве примера на рис. 3 приведена зависимость β от количества Er на колонне, для случая разделения эрбия (иттрия) и тербия.

Оптимальные условия разделения эрбия и микроколичеств легких р.э.э. были выбраны, на основании результатов многочисленных модельных опытов. После нанесения эрбия на колонну, лантан, церий и другие элементы, включая тербий, элюировались 2,9 М HCl с температурой $40^\circ C$. Объем фракции, содержащей легкие лантаниды, 100 мл. Время, необходимое для их отделения от эрбия и для нанесения на колонну исходного препарата составляет 50 ± 10 мин. При прохождении элюэнта через колонну со скоростью $1,4$ мл/см² мин в 100 мл фракцию редкоземельные продукты ядерной реакции вымываются из колонны с различными выходами: Ce - количественно, Gd - на 76%, Tb - на 40%. Разделения микроколичеств отдельных р.э.э. и 2 г эрбия показано на рис. 4.

Очень важной особенностью метода разделения является то, что при выбранной концентрации кислоты в элюэнте начало вымывания эрбия, определявшееся радиометрически и спектрофотометрически с реактивом арсеназо I, всегда строго соответствовало одному и тому же объему. Выше уже отмечалось, что иным методом (не по объему вытекающего раствора) определить начало вымывания эрбия в условиях работы с высокорadioактивными препаратами практически невозможно. Общее количество эрбия во фракции легких р.э.э. никогда не превышало 300 мкг.

Разделение суммарного препарата на фракции, содержащие отдельные р.э.э., выполнялось на микрохроматографической колонке. Для нанесения на колонку микроколичества р.э.э. соосаждались с 4-5 мг LaF_3 , после добавления к 100 мл солянокислого раствора 20 мл концентрированной HF . С LaF_3 соосаждается более 80% радиоактивности. Фторид лантана растворялся в 5 мл насыщенного при $20^\circ C$ раствора H_3BO_3 , 0,15 М по HCl . Из раствора лантан и р.э.э. количественно сорбировались 20 мг катионита. Смола промывалась NH_4Cl (0,1 М), водой и переносилась в верхнюю часть колонки, заполненной Дауэкс 50x8. Размер зерен смолы 12-15 мкм, высота столбика катионита 100-120 мм, диаметр 2 мм. Фракции отдельных элементов вымывались из колонки α -оксизомасляной кислотой при $pH = 4,6$. Концентрация комплексообразователя в процессе элюирования нарастала от 0,18 до 0,5 М /18/. Разделения выполнялись при комнатной температуре.

На рис. 5 показана одна из хроматограмм разделения р.э.э. от Tb до Ce , полученных при облучении эрбия протонами с энергией 680 Мэв. Разделение на катионитовой колонке начато через два часа после конца облучения. Скорость элюирования 1 капля (0,03 мл) за 40 сек. Кажущееся плохое разделение Nd и Pr связано с образованием короткоживущих изотопов Pr из Nd . При измерении выделенных препаратов на магнитных β -спектрометрах и β -спектрографах в мягкой области (<100 кэв) не наблюдалось уширение линий конверсионных электронов. На этом основании можно сделать заключение, что очистка эрбия методом распределительной хроматографии позволяет практически полностью удалить легкие р.э.э.

З а к л ю ч е н и е

Легкие лантаниды, образующиеся из эрбия при облучении его протонами с энергией 880 Мэв, просто и быстро отделяются от двух граммов материала мишени методом распределительной хроматографии на силикагеле, пропитанном ди-(2-этилгексил)-ортофосфорной кислотой. Методика легко оформляется аппаратурно для дистанционного исполнения всех операций. Последнее очень важно при обработке материалов с радиоактивностью несколько грамм-эквивалентов радия. В сочетании с ионообменной хроматографией, методика была использована для получения нейтрондефицитных изотопов первой группы р.з.э., необходимых для целей ядерной спектроскопии.

Л и т е р а т у р а

1. В.И. Барановский, А.Н. Мурин. Известия АН СССР, сер. физ., 25, № 7, 882 (1961).
2. S.Siekierski, J.Fidelis. J.Chromatog., 4, No 1, 60 (1960).
3. S.Siekierski, J.Fidelis. J.Chromatog., 5, No 2, 161 (1961).
4. E.Cerai, C.Testa, Triulzi C. Energia Nucl. (Milan), 9, No. 7, 377 (1962).
5. E.Cerai, C.Testa, J.Inorg. Nucl. Chem., 25, No. 8, 1045 (1953).
6. T.V.Pierce, P.F.Peck. Nature, 195, No. 4841, 597 (1962).
7. T.V.Pierce, P.F.Peck. Nature, 194, No. 4823, 84 (1962).
8. T.V.Pierce, P.F.Peck. Analyst, 88, No 1044, 217 (1963).
9. D.F.Peppard, G.W.Mason, W.J.Driscoll, R.J.Sironen, J.Inorg. Nucl. Chem., 7, No. 3, 276 (1958).
10. D.F.Peppard, G.W.Mason, J.L.Maier, W.J.Driscoll, J.Inorg. Nucl. Chem., 4, No. 5/6, 334 (1957).
11. D.F.Peppard, J.R.Ferraro, G.W.Mason, J.Inorg. Nucl. Chem., 4, No. 5/6, 371 (1957).
12. D.F.Peppard, J.R.Ferraro, G.W.Mason, J.Inorg. Nucl. Chem., 7, No. 3, 231 (1958).
13. J.W.Winchester, J.Chrom., 10, No. 4, 502 (1963).
14. J.Bosholm. Dissertation. Technische Universitat, Dresden (1963).
15. H.Grosse-Raykon, K.Ulling, J.Park. Chemië, 18, 4 Reihe, 287 (1962).
16. H.McCombie, B.C.Sauders, G.J.Stacey. J.Chem. Soc., February, 381 (1945).
17. G.M.Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, J.Wiley, New York (1950).
18. M.Vobecky, A.Mastalka, Collection Czechoslov. ChemCommun, 28, No.3, 709 (1963).

Рукопись поступила в издательский отдел
12 ноября 1963 г.

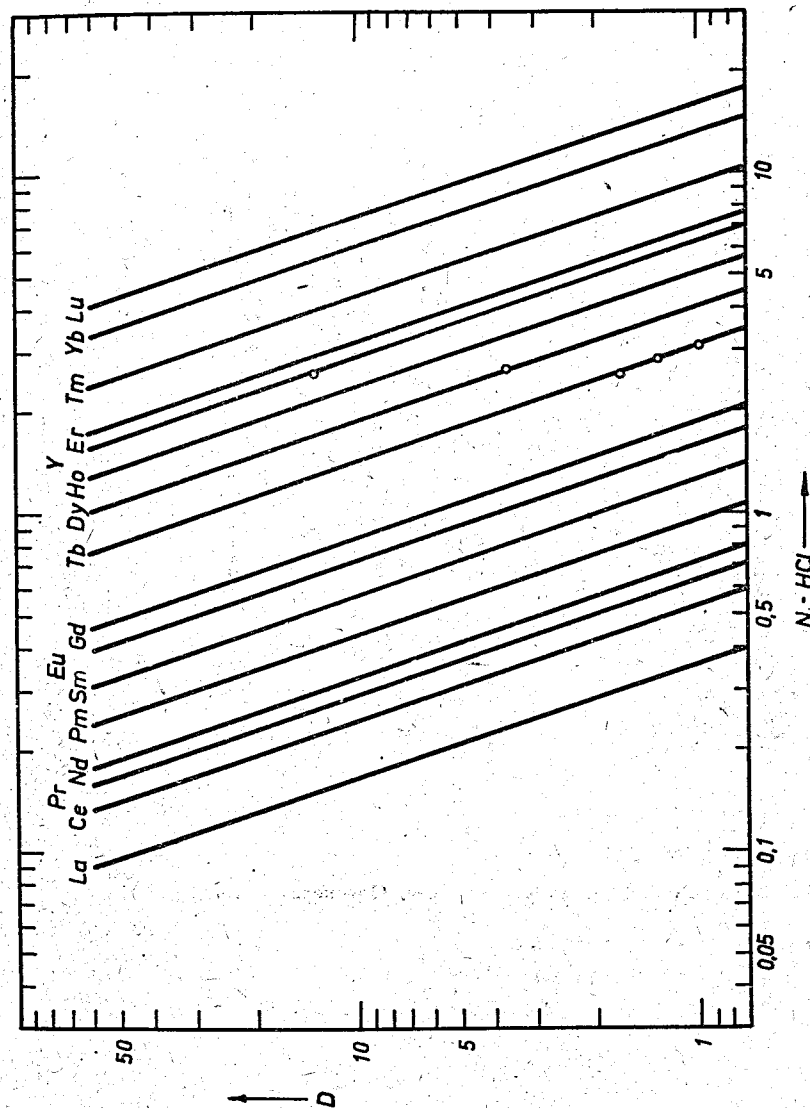


Рис. 1. Зависимости значений коэффициентов распределения (D) р.з.э. между водным раствором и 100% $HDEHP$ при различных концентрациях HCl . Зависимости рассчитаны по данным работы /13/. Точками обозначены значения, найденные нами экспериментально.

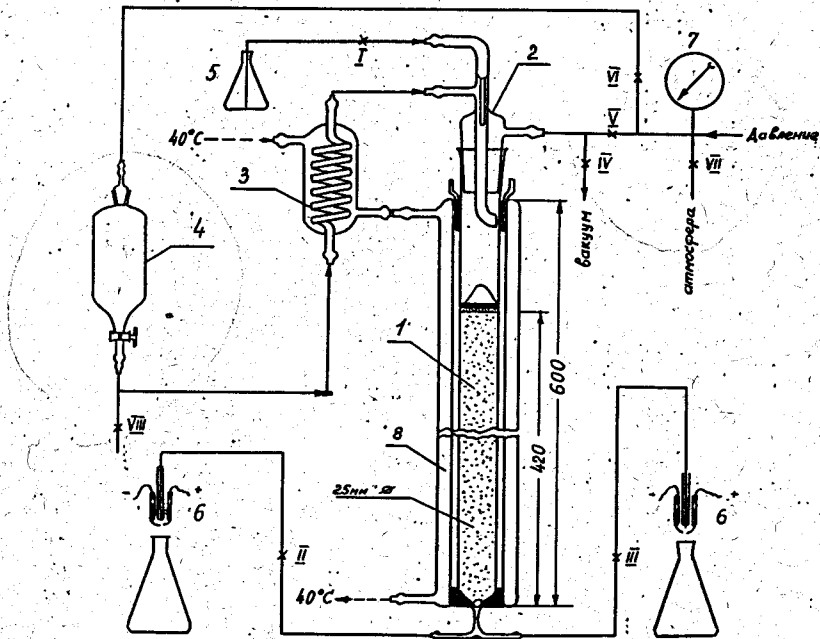


Рис. 2. Схема разделительной колонны. Пояснения в тексте.

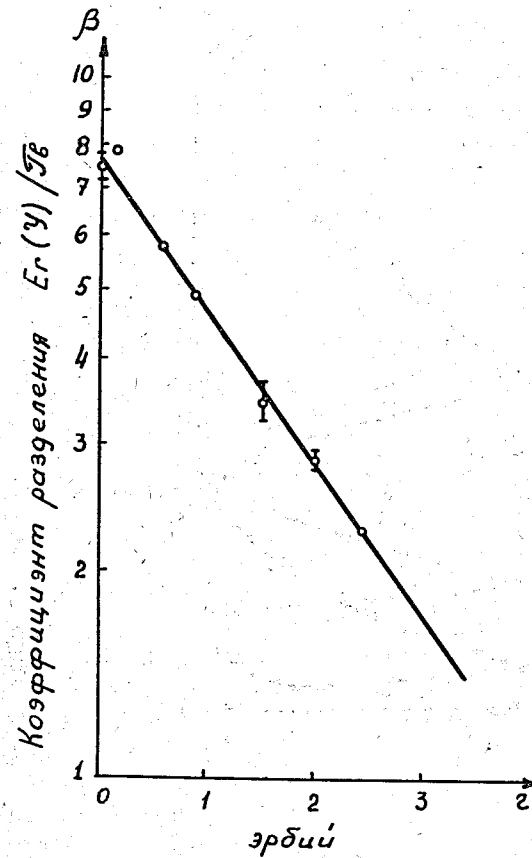


Рис. 3. Зависимость коэффициента разделения

$$\beta_{Er(Y)/Tb} = \frac{\partial_{Er(Y)}}{\partial_{Tb}} = \frac{V_{Er(Y)} - V_0}{V_{Tb} - V_0}$$

от количества Er на колонне. $V_{Er(Y)}$ - объем, соответствующий максимуму на выходной кривой $Er(Y)$; V_{Tb} - то же для тербия; V_0 - свободный объем колонны.

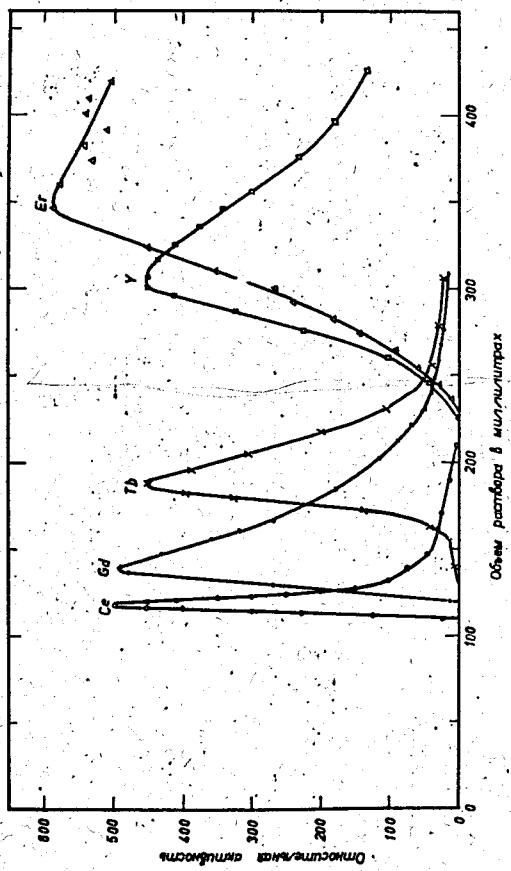


Рис. 4. Разделение микроколичеств отдельных р.э.э. и 2 г эрбия на колонне диаметром 25 мм, с высотой слоя сорбента 420 мм, Элюэнт 2,0 МНСI, скорость 1,4 мл/см²·мин.

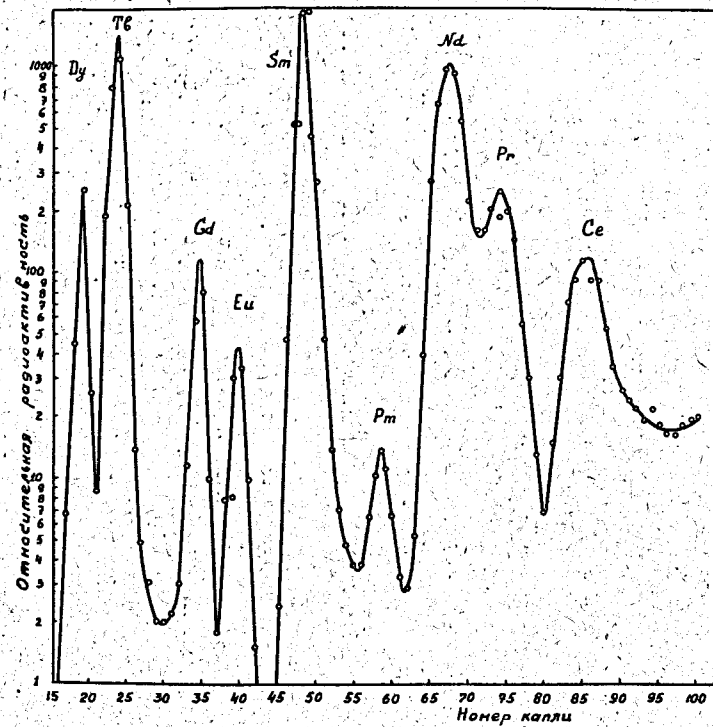


Рис. 5. Хроматограмма разделения суммы легких лантанидов, полученных при облучении эрбия протонами с энергией 680 Мэв.