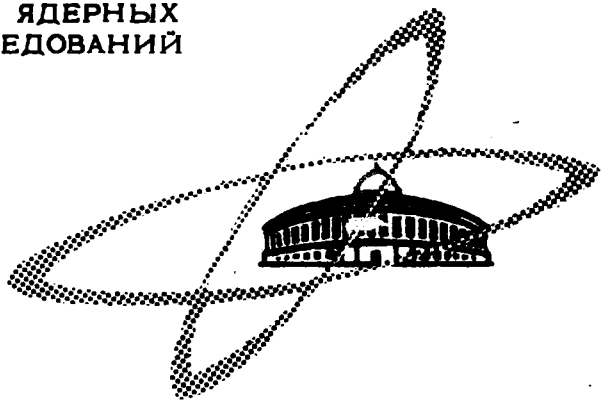


16/III-70

К-687  
ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
Дубна.

N 125

P12 - 4903



Ю.С. Короткин

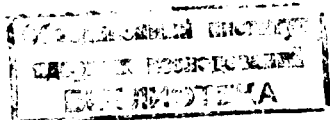
РАЗДЕЛЕНИЕ АКТИНИДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
И ИХ ВАЛЕНТНЫХ ФОРМ  
РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ  
НА БУМАГЕ И В ТОНКОМ СЛОЕ

P12 - 4903

Ю.С. Короткин

РАЗДЕЛЕНИЕ АКТИНИДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
И ИХ ВАЛЕНТНЫХ ФОРМ  
РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ  
НА БУМАГЕ И В ТОНКОМ СЛОЕ

Направлено в журнал "Радиохимия"



Опубликованные к настоящему времени работы по разделению актинидных элементов методом распределительной хроматографии на бумаге (РХБ), пропитанной различными экстрагентами или комплексообразователями, относятся, в основном, к разделению урана и тория. В работах Кноха и сотр.<sup>/1,2/</sup> проведено разделение некоторых трансурановых элементов на бумаге, пропитанной три-н-октиламином. Полный список работ по РХБ опубликован в сборнике<sup>/3/</sup>.

В настоящей работе изучалась возможность разделения актинидных элементов от Th до Cf и их валентных форм в азотной и хлорной кислотах методом РХБ на бумаге, пропитанной тетрабутилгипофосфорной кислотой (ТБГФК). Были поставлены опыты по разделению актинидных элементов методом тонкослойной хроматографии на тефлоне-40, насыщенном ТБГФК.

### Экспериментальная часть

В опытах использовалась тетрабутилгипофосфорная кислота (ТБГФК), очищенная от продуктов гидролиза и полимеризации.

В одной серии опытов хроматографическая бумага (ватман-1) пропитывалась 0,1M раствором ТБГФК в ацетоне с добавкой воды (20:1) и затем высушивалась на воздухе. В другой серии опытов применялись растворы 0,5M и 1M ТБГФК.

В работе использовались следующие радиоактивные изотопы  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{229}\text{Th}$ ,  $^{233}\text{U}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{243}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ ,  $^{246}\text{Cf}$ .  $^{246}\text{Cf}$  был синтезирован на 310-сантиметровом ускорителе многозарядных ионов ЛЯР ОИЯИ в ядерной реакции  $^{238}\text{U} (^{12}\text{C}, 4n) ^{246}\text{Cf}$ .

Каждый изотоп контролировался по энергии его  $\alpha$ -частиц. Для снятия  $\alpha$ -спектров применялся полупроводниковый (Si) детектор с разрешением  $\approx 30$  кэВ. Детектор был сопряжен со 100-канальным амплитудным анализатором импульсов.

Опыты проводились при комнатной температуре восходящим методом. Продолжительность опытов выбиралась так, чтобы фронт кислоты поднимался на высоту 30 см. Время экспозиции колебалось от 5 (в 1M  $\text{HNO}_3$ ) до 15 часов (в 14M  $\text{HNO}_3$ ). Ширина полосок бумаги 1,5 см. Раствор с изотопами (от 1 до 10 мкл) наносился на бумажную ленту в 1M  $\text{HNO}_3$  на расстоянии 5 см от уровня элюента. При этом пятно на старте получалось не более 3 мм в диаметре.

По окончании опыта лента высушивалась, разрезалась на участки шириной 1 см, которые затем обсчитывались на  $\alpha$ -счётчике. В последующих опытах, после отработки условий разделения, лента протягивалась перед счётчиком, соединенным с самописцем.

Значения  $R_f$  определялись по положению максимума  $\alpha$ -активности. Точность определения  $R_f = \pm 0,02$ . При значениях  $R_f < 0,5$  ошиб-

ка составляет  $\pm 0,3$ . Воспроизводимость результатов - в пределах точности определения значений  $R_f$ .

Валентные состояния элементов определялись по хроматограммам их чистых валентных форм.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 и 2 приведена зависимость значений  $R_f$  от концентрации  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$  для ряда актинидных элементов и их валентных форм. По этим зависимостям можно подобрать условия, при которых будет происходить разделение смеси элементов. Примеры таких разделений показаны на рис. 3,4 и 5.

Нужно отметить, что америций и кюрий меняются местами при низких концентрациях  $\text{HNO}_3$ . Подобная инверсия наблюдается для  $\text{Am}$  и  $\text{Cm}$  при вымывании их с катионообменных смол 13M  $\text{HCl}$  /4/.

На рис. 6 показано отделение  $\text{Cf}$  от  $\text{Am}$  и  $\text{Cm}$ . Коэффициент очистки  $\text{Cf}$  от  $\text{Am}$  и  $\text{Cm}$  равен 20, от  $\text{Np}$ ,  $\text{Pu}$  и  $\text{U}$  очистка полная.

В 8M  $\text{HNO}_3$  можно добиться разделения  $\text{Am}$  и  $\text{Cm}$ .

Для разделения валентных форм  $\text{Np}$  и  $\text{Pu}$ , а также суммы  $\text{Np(V)}$ ,  $\text{U(VI)}$ ,  $\text{Am(III)}$  и  $\text{Pu}$  в  $\text{HClO}_4$  характерна резкая форма пиков и хорошие коэффициенты разделения. Оптимальная концентрация  $\text{HClO}_4$  равна 2,8M.

При использовании 0,5M или 1M растворов ТБГФК можно легко отделить  $\text{Am}$  и  $\text{Cm}$  от суммы остальных актинидных элементов во всех валентных формах и при любых концентрациях  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$  (рис. 8).

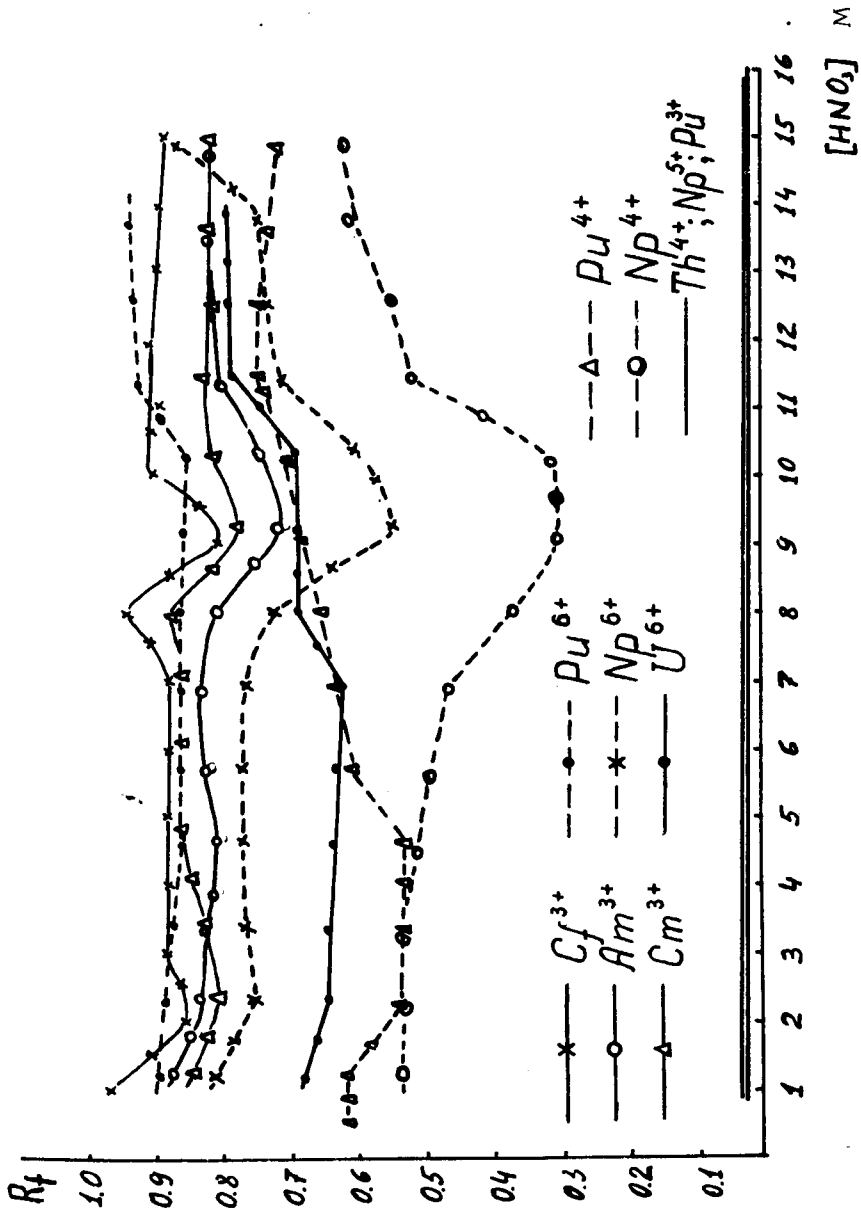


Рис. 1. Зависимость  $R_f$  для актинидных элементов от концентрации  $\text{HNO}_3$  (0,1М ТБГФК).

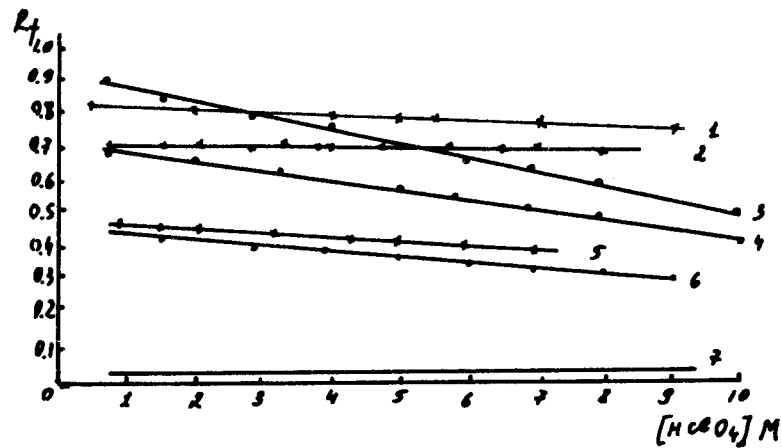


Рис. 2. Зависимость  $R_f$  для актинидных элементов от концентрации  $\text{HClO}_4$  (0,1М ТБГФК) 1 -  $\text{U(VI)}$  ; 2 -  $\text{Np(VI)}$  ; 3 -  $\text{Am, Cm(III)}$  ; 4 -  $\text{Pu(IV)}$  ; 5 -  $\text{Np(IV)}$  ; 6 -  $\text{Pu(VI)}$  ; 7 -  $\text{Pu(III), Np(V), Th(IV)}$ .

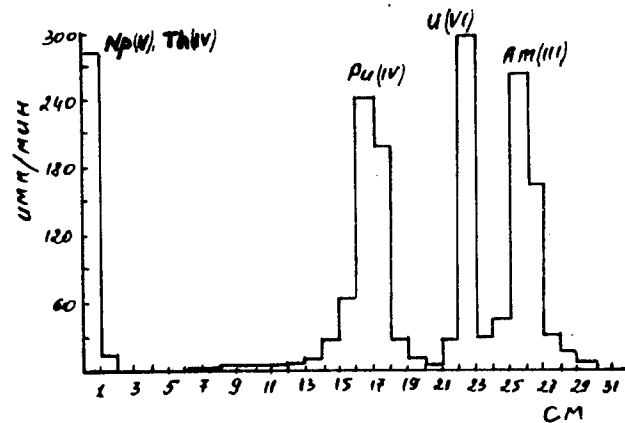


Рис. 3. Разделение  $\text{Th, U, Np, Pu, Am}$  в 3М  $\text{HNO}_3$  на бумаге ватман-1, пропитанной 0,1М ТБГФК.

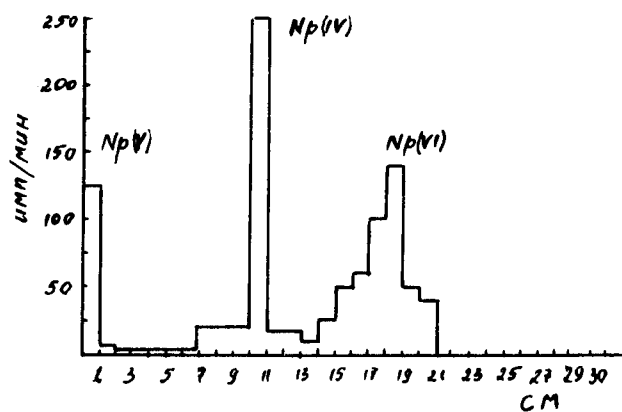


Рис. 4. Разделение валентных форм нептуния в 8M HNO<sub>3</sub> (ватман-1, 0,1M ТБГФК).

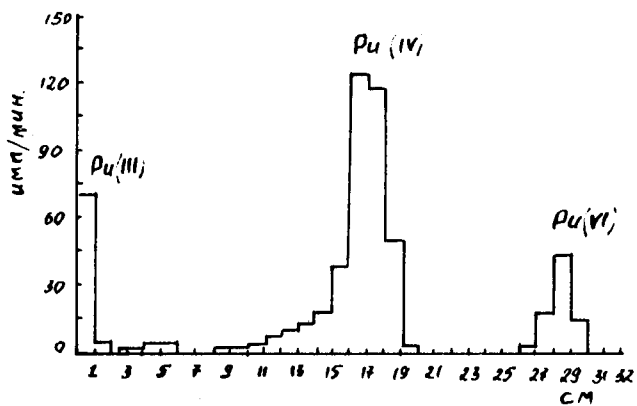


Рис. 5. Разделение валентных форм плутония в 3M HNO<sub>3</sub> (ватман-1, 0,1M ТБГФК).

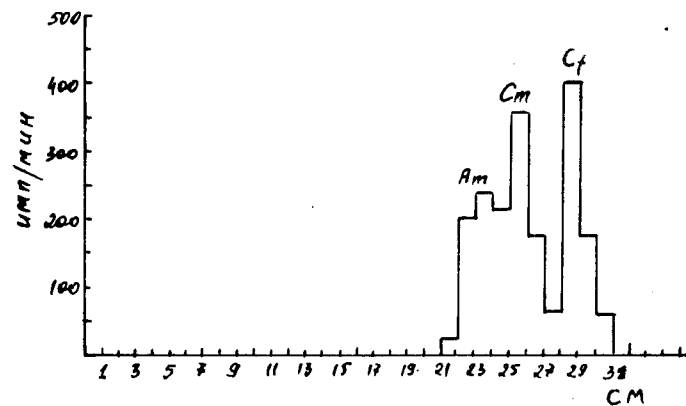


Рис. 6. Разделение Cf, Am и Cm в 10M HNO<sub>3</sub> (ватман-1, 0,1M ТБГФК).

Значения  $R_f$  для  $Pu(III)$  сняты вплоть до высоких концентраций  $HNO_3$ . Это, очевидно, возможно потому, что скорость реакции окисления плутония (III) в  $HNO_3$  при концентрации  $Pu(III)$ , меньшей  $10^{-5}$  -  $10^{-6} M$ , не очень велика <sup>15/</sup>. Для выяснения влияния коллоидообразования, которое может способствовать появлению активности плутония с этим значением  $R_f$ , получение  $Pu(III)$  проводилось разными методами, исключая возможность коллоидообразования. Так как спектрометрический анализ при этих концентрациях плутония неприменим, метод РХБ может быть использован для изучения поведения  $Pu(III)$  в концентрированной  $HNO_3$ .

Для выяснения возможности быстрого разделения трансурановых элементов были поставлены опыты по тонкослойной хроматографии на тефлоне-40 ( $\approx 200$  меш.) Толщина слоя  $12,5 \text{ мг/см}^2$ , слой незакрепленный, насыщенный  $0,1M$  раствором ТБГФК. Для разделения была взята смесь  $^{235}U$  (1 мг),  $^{237}Np$  (0,2 мг),  $^{239}Pu$  (0,1 мг),  $^{241}Am$  (0,02 мг),  $Fe, Ni$ . Время разделения 35 минут (вместо 6 часов на бумаге), слой во время элюции находился в горизонтальном положении. Пример разделения показан на рис. 7. 3-валентные элементы ведут себя иначе, чем при разделении на бумаге, что может быть объяснено различными адсорбционными свойствами бумаги и тефлона по отношению к ТБГФК.

Данные, приведенные выше, показывают, что разделение валентных форм  $Np$  и  $Pu$ , а также суммы актинидных элементов методом распределительной хроматографии на бумаге, пропитанной раствором ТБГФК, и методом тонкослойной хроматографии вполне удовлетворительное и может служить для количественных оценок и аналитических работ.

Автор признателен кандидату химических наук Л.Н. Москвину за полезные советы и обсуждение результатов.

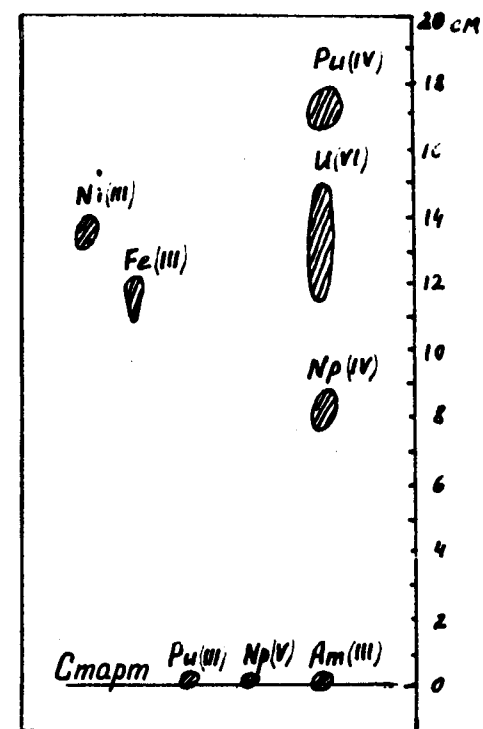


Рис. 7. Разделение элементов тонкослойной хроматографией на тефлоне-40 в  $3M HNO_3$  ( $0,1M$  ТБГФК).

## Выводы

1. Показана возможность разделения в  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$  суммы некоторых актинидных элементов и их валентных форм методом распределительной хроматографии на бумаге, пропитанной тетрабутилгипофосфорной кислотой.

2. Проведено разделение миллиграммовых количеств  $\text{U}$ ,  $\text{Np}$ ,  $\text{Pu}$ , а также  $\text{Am}$  методом тонкослойной хроматографии на тефлоне-40.

## Литература

1. W. Knoch, H. Lahr. *Radiochimica Acta*, 4, 114 (1965).
2. W. Knoch, B. Muju, H. Lahr, *J. Chromatog.*, 20, 122-130 (1965).
3. H. Eschrich, W. Drent. *Bibliography on Applications of Reserved Phase Partition Chromatog. to Inorganic Chemistry*. Eurochemic Mol, Belgium (1967).
4. K. Street, Jr., G.T. Seaborg. *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 2790 (1950).
5. В.С. Колтунов. Кинетика окислительно-восстановительных реакций урана, нептуния, плутония. М., 221 (1965); Атомиздат.

Рукопись поступила в издательский отдел  
3 февраля 1970 года.

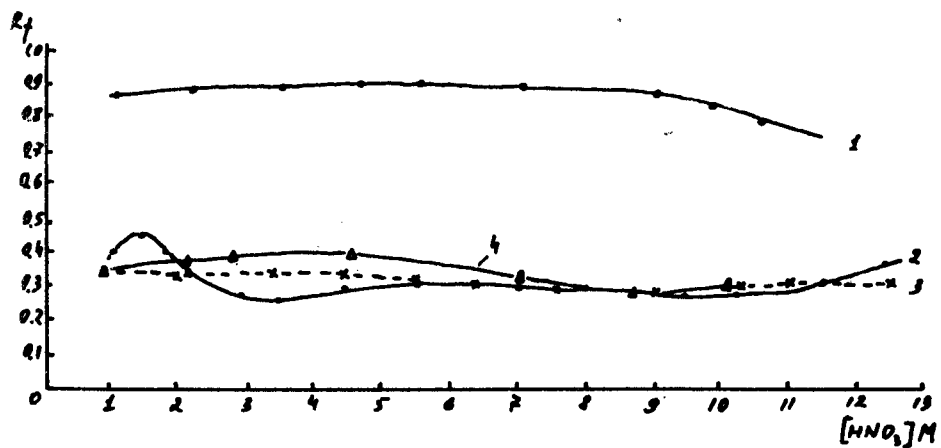


Рис. 8. Зависимость  $R_f$  от концентрации  $\text{HNO}_3$  при использовании 0,5M ТБГФК; 1 -  $\text{Am}$ ,  $\text{Cm(III)}$ ; 2 -  $\text{U(VI)}$ ; 3 -  $\text{Pu(IV)}$ ,  $\text{Pu(VI)}$ ; 4 -  $\text{Pu(III)}$ ,  $\text{Np(V)}$ ,  $\text{Th(IV)}$ .