

**СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

P12-87-120

Б. Айхлер¹, Х. Брухертзайфер², Ю. С. Короткин,
Х. Эстевес

**ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ АСТАТА
НА ИОНООБМЕННЫХ СМОЛАХ И НА ПАЛЛАДИИ
ИЗ ВОДНЫХ ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСТВОРОВ
ПРИ ОЧИСТКЕ УЛЬТРАМИКРОКОЛИЧЕСТВ
ТРАНСПЛУТОНИЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ОТ АСТАТА**

¹ ЦИЯИ АН ГДР, Россендорф

² ЦИИРИ АН ГДР, Лейпциг

ВВЕДЕНИЕ

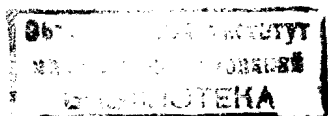
В последние годы выяснилось, что многие изотопы элементов с $Z \geq 104$, которые можно синтезировать в ядерных реакциях с тяжелыми ионами, испытывают в основном α -распад. После серии α -распадов они превращаются в долгоживущие изотопы трансплутониевых элементов /ТПЭ/; обнаружение последних в продуктах облучения дает возможность судить о механизме и эффективных сечениях ядерных реакций синтеза трансактинидных элементов '1'.

Для этой цели дочерние ТПЭ должны выделяться из облученных мишеней - Bi, Pb и т.п. - радиохимическими методами '1,2'. Так как сечение реакций синтеза мало, то практически приходится измерять одиночные α -распады изотопов ТПЭ, и при химическом выделении требуется высокая очистка искомого ТПЭ от мешающих изотопов других элементов, испытывающих α -распад.

Одним из главных мешающих элементов является астат, который образуется как продукт реакций передачи нуклонов на ядрах мишени. Поэтому отделение ТПЭ от астата представляет собой одну из важных задач при обработке таких облученных циклотронных мишеней.

В литературе встречаются разные предположения о химическом состоянии астата в растворах. Сообщается '3', что в кислом растворе, в присутствии окислителя - бихромата, образуется положительный однозарядный ион астата, обозначаемый как At^+ . По результатам других авторов '4' этот катион в кислом растворе представляет собой прочный аквакомплекс. В работе '5' утверждается, что катион At^+ образует в водных галогенидных растворах комплексы AtX_2^+ ($X = Cl^-, Br^-, I^-$), при этом бромидные комплексы более устойчивы, чем хлоридные. Определение химического состояния астата в растворе осложняется возможностью сосуществования разных степеней окисления и химических соединений элемента. Указанные обстоятельства приводят к тому, что трудно найти селективный сорбент для высокоэффективного выделения At.

В настоящей работе представлены результаты по отделению редкоземельных элементов /РЗЭ/, которые моделировали ТПЭ, от астата с помощью хроматографического разделения в водных га-



логенидных растворах. Для разделения использовались катионный и анионный обмены, а также колонка с палладированным силикагелем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Растворение и отделение материала мишени

Мишени из Вi и Рb /в количестве до нескольких сот миллиграммов/ растворяли при нагревании в концентрированной НВr(НСl) в присутствии HNO₃. Раствор упаривали до удаления HNO₃ и влажные соли растворяли в 0,6-1,0 моль/л НВr(НСl) при нагревании. Затем раствор охлаждали, при этом осаждался малорастворимый бромид /или хлорид/ свинца. В растворе остаются РЗЭ в виде комплексных катионов, а также Вi и оставшийся Рb, образующие прочные /6/ нейтральные и отрицательно заряженные соединения, остающиеся в растворе. Поэтому Вi и Рb не сорбируются на катионите /7,8,9/ и практически полностью элюируются в начале хроматографического процесса.

2. Ионообменное разделение

Опыты проводили с помощью сильнокислотного катионита Вофатит КПС /8% ДВБ, 40-80 мкм/ и сильноосновного анионита Вофатит СБВ /8% ДВБ, 40-80 мкм/. В работе использовались нуклиды ²¹¹At и ¹⁶⁰Tb. ²¹¹At был получен по методике, описанной в /10/.

а/ Сорбция At и Tb на катионите

Коэффициенты распределения (K_d, мл/г) астата и тербия на катионите определялись в статических условиях в зависимости от концентрации НВr и НСl в растворе /время перемешивания фаз: 30 мин/. Применение этих кислот позволяет предварительно сбросить Вi и Рb и затем в этой же среде очистить РЗЭ и ТПЭ от многих элементов /см. схему, рис.4/. Результаты представлены на рис. 1. Коэффициенты распределения астата в интервале используемых концентраций НВr имеют значительно более низкие значения, чем для Tb. Коэффициенты распределения астата практически не меняются в присутствии Вi (≈ 0,1 моль/л) в растворе 0,6 моль/л НВr или Рb (≈ 10⁻⁵ моль/л) в растворе 1,0 моль/л НВr:

без Вi - K_d(At) = 6,7±0,6, а с Вi - K_d(At) = 7,1±1,2

без Рb - K_d(At) = 7,3±0,1, а с Рb - K_d(At) = 7,6±2,2

Опыты в динамических условиях с радиоизотопами Tb и At проводили на колонке с катионитом (ϕ = 2 мм, h = 60 мм, скорость пропускания раствора через колонку ≈ 0,15 мл/мин) в присутствии

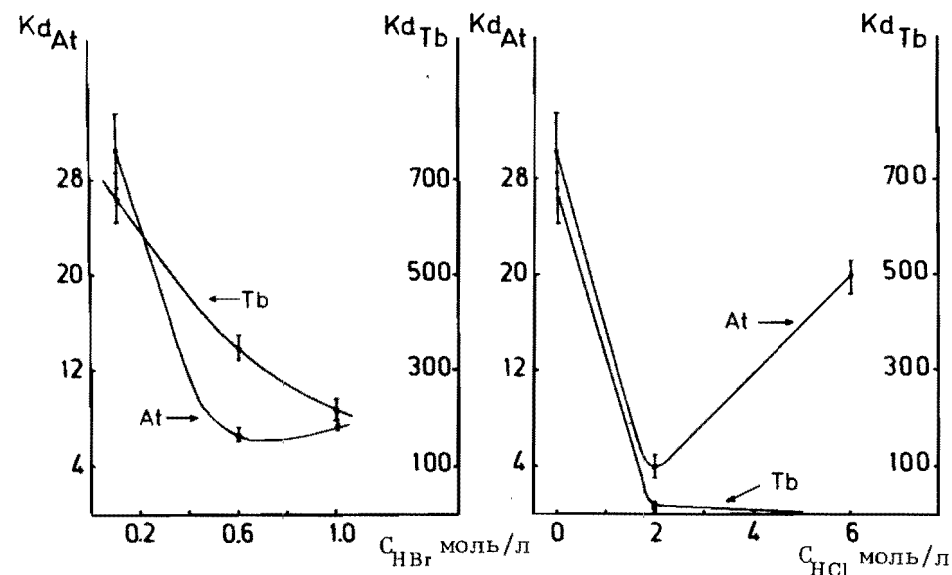


Рис. 1. Коэффициенты распределения астата и тербия между катионитом Вофатит КПС и растворами НВr и НСl в зависимости от концентрации кислот.

свинца (≈ 10⁻⁵ моль/л). Для подавления сорбции Рb на катионите, образец наносили из раствора НВr с концентрацией 1,0 моль/л, при которой K_d(Рb) < 1. Изучение поведения РЗЭ и At на катионите проводили по схеме их радиохимического выделения в опытах по синтезу элементов 108 и 109 /1,2/, в которых Es и Fm /ТПЭ/ очищались от таких элементов, как Sc, Mn, Fe, Pa, U и т.п. /рис. 4/. Очистка фракции РЗЭ от At при вымывании с колонки раствором 6,0 моль/л НСl составляет ≥ 10³.

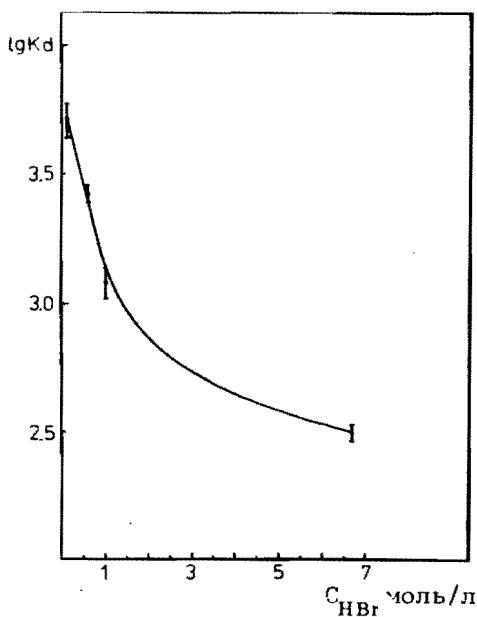
б/ Распределение астата и тербия на анионите

Применение анионита после катионита целесообразно по той причине, что полученный после катионита раствор РЗЭ в 6 моль/л НСl можно дополнительно очистить на анионите от мешающих элементов, образующих отрицательно заряженные комплексы без коррекции элюента. Опыты проводили в динамических условиях. В растворе 6 моль/л НСl Tb полностью проходит через колонку с анионитом, а фактор очистки от астата составлял ≥ 0,5 · 10². Таким образом, при необходимости рекомендуется проводить отделение РЗЭ /ТПЭ/ от At последовательно на катионите и анионите, при этом факторы очистки умножаются и составляют ≥ 10⁵.

3. Сорбция астата и тербия на металлическом палладии

Так как сложно определить и предсказать химическое состояние всего At в растворе, то трудно найти селективный сорбент для его выделения в одну стадию, независимо от исходного состояния. Мы ожидали, что относительно большая энтальпия адсорбции элементарного At на металлических поверхностях палладия: $\Delta \bar{H}_a^{\circ} \text{ At/Pd} = -158 \pm 10$ кДж/моль ^{11/} позволит выделить его независимо от исходного химического состояния. Поэтому нами было исследовано осаждение At на Pd. Предварительно проводился следующий эксперимент: В стакан с 5 мл раствора HBr 0,6 моль/л, содержащего At и Tb, поместили металлический Pd /фольга 2 см²/, Через раствор пропускался водород (расход: 20 мл/мин) в течение = 1,5 часа. В результате тербий полностью остался в растворе, а астат осел на фольге на 92%, т.е. фактор очистки Tb от At уже при такой простой операции составляет ≥ 10 .

С целью повышения эффективности разделения нами были поставлены опыты по хроматографическому колоночному разделению. Материал насадки готовили следующим образом: 300 мг металлического Pd растворяли в царской водке. После выпаривания добавляли 1 мл дистиллированной воды и смешивали с 5-10 г сухого силикагеля / $\phi = 15$ мкм/. Материал переносили в кварцевую трубку, осушали и далее Pd восстанавливали в токе водорода, при 450°C в трубчатой печи. Перед использованием полученный черный



порошок, после внесения в колонку, промывали раствором HBr 0,6 моль/л (5-10 свободных объемов колонки).

$K_d(\text{At})$ на приготовленном материале определяли в статических условиях в зависимости от концентрации HBr /вес материала = 200 мг, объем раствора = 10 мл, время перемешивания фаз = 30 мин/. На рис. 2 представлены результаты. Видно,

Рис. 2. Коэффициенты распределения астата между палладированным силикагелем и раствором HBr в зависимости от концентрации кислоты.

что K_d астата уменьшается от $4,4 \pm 0,8 \cdot 10^3$ при концентрации HBr 0,1 моль/л до $3,1 \pm 0,2 \cdot 10^2$ при концентрации HBr 6,7 моль/л.

В динамических условиях опыт проводился на колонке / $\phi = 5$ мм, $h = 15$ мм/ с раствором At и Tb при концентрации HBr 0,1 моль/л / $v = 0,15$ мл/. После промывки колонки растворами HBr 0,6 моль/л, 1,0 моль/л, 6 моль/л и концентрированной HCl на Pd остается весь At. Из раствора HBr Tb не сорбируется. Фактор очистки Tb от At в этой фракции составляет $\geq 10^3$. РЗЭ и ТПЭ получают после выделения часто в 6 моль/л солянокислом растворе. Опыты показали, что и из этих растворов At полностью сорбируется на палладированном силикагеле.

4. Применение изученных возможностей разделения для выделения и очистки ТПЭ из циклотронных мишеней при синтезе тяжелых элементов с $Z \geq 104$ холодным слиянием

В качестве примера можно привести выделение отдельных атомов ²⁵³Fm и ²⁵³Es из облученных циклотронных мишеней в опытах по синтезу 108-го элемента. В результате последовательных распадов образуется долгоживущий α -излучатель ²⁵³Es ($T_{1/2} = 20,4$ сут, $E_\alpha = 6,63$ МэВ/см. рис. 3/. Отделение этого нуклида от ме-

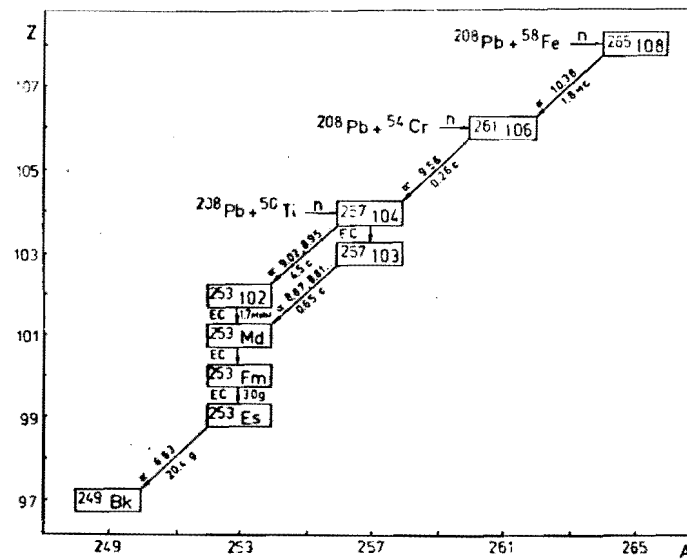


Рис. 3. Реакции синтеза и распада нуклидов ²⁵⁷104, ²⁶¹106, ²⁶⁵108.

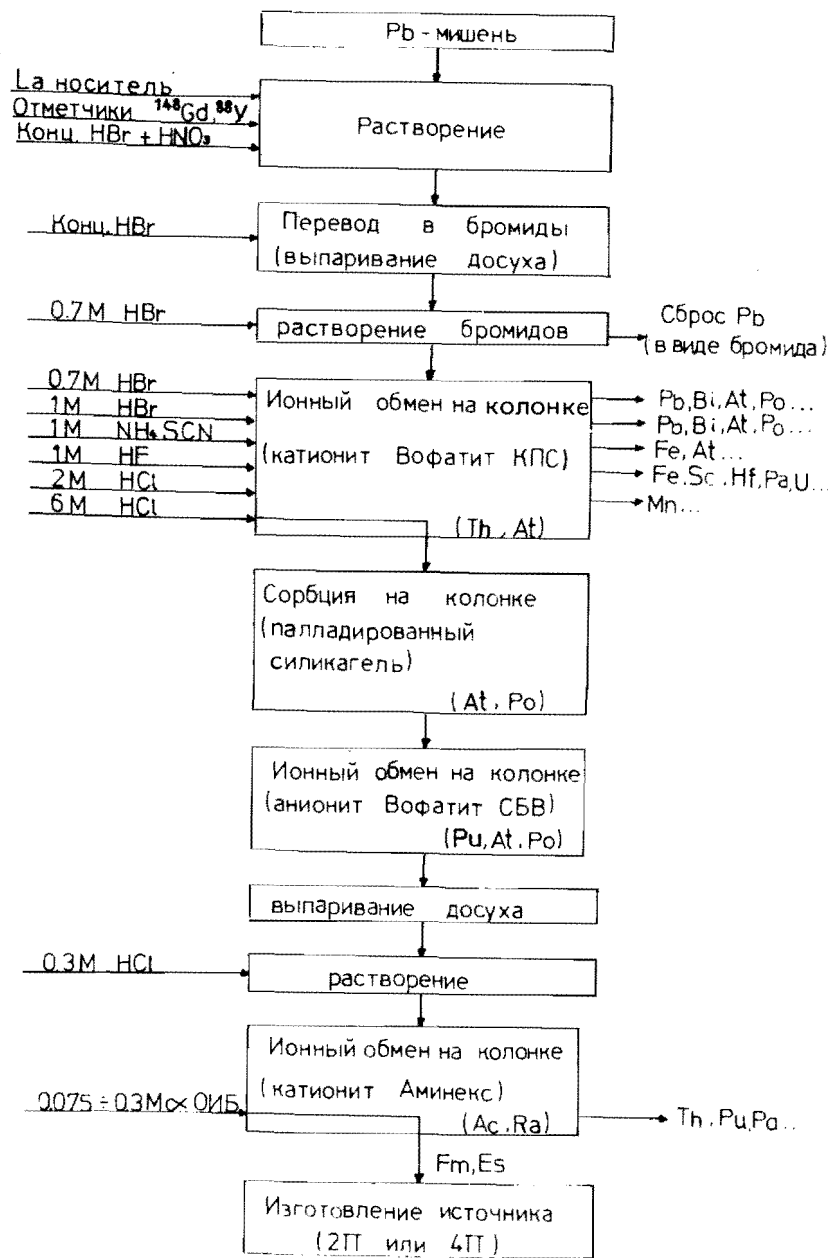


Рис. 4. Схема радиохимического выделения Fm и Es из облученной свинцовой мишени.

шающих элементов было проведено нами с помощью радиохимической методики, основанной на ранее описанных результатах, схема которой представлена на рис. 4.

Физические условия экспериментов /облучений и α -измерений/ и полученные результаты приведены в работах [12, 13, 14]. В результате длительного ≈ 25 суток/ измерения α -активности фракций Fm и Es были зарегистрированы 3 события с $E_\alpha = 6,63$ МэВ.

Результаты очистки ТПЭ от мешающих α -излучателей отвечают требованиям регистрации единичных событий α -распада ТПЭ за десятки и сотни часов измерений в опытах по синтезу тяжелых ТПЭ.

В заключение авторы благодарят проф. Ю.Ц.Оганесяна и проф. И.Звару за поддержку данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Харитонов Ю.П. и др. В кн.: "Международная школа-семинар по физике тяжелых ионов", ОИЯИ Д7-83-644, Дубна, 1983, с.589.
2. Эстевес Х. и др. В кн.: "Совещание по экспериментам на пучках тяжелых ионов", ОИЯИ Д7-84-736, Дубна, 1984, с.98.
3. Chalkin W.A., Herrmann E. Isotopenpraxis, 1975, 11, 333.
4. Миланов М. и др. Препринт ОИЯИ 6-83-396, Дубна, 1983.
5. Dreyer R. et al. Isotopenpraxis, 1986, 22, 81.
6. Smith R.M., Martell A.E. "Critical Stability Constants" Plenum Press, New York, 1976, Vol.4.
7. Nelson F., Michelson D.C.J. Chromatogr., 1966, 35, 414.
8. Fritz J.S., Garralda B.B. Anal.Chem., 1962, 34, 102.
9. Fritz J.S., Greene R.G. Anal.Chem., 1963, 35, 811.
10. Doberenz V. et al. Radiochem.Radioanal.Letters, 1982, 52, 119.
11. Eichler B., K.Son Chun. Isotopenpraxis, 1985, 21, 180.
12. Демин А.Г. и др. Сообщение ОИЯИ Р7-84-233, Дубна, 1984.
13. Оганесян Ю.Ц. и др. Препринт ОИЯИ Е7-84-307, Дубна, 1984.
14. Кузнецов А.Н. и др. Препринт ОИЯИ Р13-85-637, Дубна, 1985.

Рукопись поступила в издательский отдел
10 марта 1987 года.

ТЕМАТИЧЕСКИЕ КАТЕГОРИИ ПУБЛИКАЦИЙ
ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Индекс

Тематика

1. Экспериментальная физика высоких энергий
2. Теоретическая физика высоких энергий
3. Экспериментальная нейтронная физика
4. Теоретическая физика низких энергий
5. Математика
6. Ядерная спектроскопия и радиохимия
7. Физика тяжелых ионов
8. Криогеника
9. Ускорители
10. Автоматизация обработки экспериментальных данных
11. Вычислительная математика и техника
12. Химия
13. Техника физического эксперимента
14. Исследования твердых тел и жидкостей ядерными методами
15. Экспериментальная физика ядерных реакций при низких энергиях
16. Дозиметрия и физика защиты
17. Теория конденсированного состояния
18. Использование результатов и методов фундаментальных физических исследований в смежных областях науки и техники
19. Биофизика

Айхлер Б. и др. P12-87-120
Изучение сорбции астата на ионообменных смолах
и на палладии из водных галогенидных растворов
при очистке ультрамикроколичеств трансплутониевых элементов от астата

При идентификации новых элементов по дочерним α -активным изотопам трансплутониевых элементов /ТПЭ/ требуется их высокая очистка от α -активных изотопов других элементов, таких, как астат. Приводятся данные по сорбции астата и тербия на сильнокислотном катионите и сильноосновном анионите, а также на палладированном силикагеле. Комбинированное применение этих сорбентов позволяет получить степень очистки дочерних ^{253}Fm и ^{253}Es от At вплоть до 10^8 - 10^{10} раз. Результаты очистки ТПЭ от мешающих α -излучателей отвечают требованиям регистрации единичных событий α -распада ТПЭ за десятки и сотни часов измерений в опытах по синтезу тяжелых ТПЭ.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1987

Перевод О.С.Виноградовой

Eichler B., et al. P12-87-120
Study of Sorption of Astatine on Ion Exchange Resins
and Palladium from Aqueous Halogenic Solutions Under
Purification of Ultrasmall Quantities of Transplutonium
Elements from Astatine

Under the process of identification of new elements by daughter α -active isotopes of transplutonium elements (TPE) the high degree of their purification from α -active isotopes of elements like astatine is required. The data on sorption of astatine and terbium on strong basic anion exchange resin as well as on palladium silica gel are given. The combined application of these sorbents allows one to obtain the degree of purification of daughter isotopes ^{253}Fm and ^{253}Es from At upto a factor of 10^8 - 10^{10} . The results of purification of TPE from α -emitter background satisfy the requirements of registration of single α -decays of TPE during tens and hundreds of hours of measurements in the experiments on the synthesis of heavy TPE.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1987