

16/11-70

3-426

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ**

Дубна.



P6 - 4911

Т.С. Зварова, И. Звара

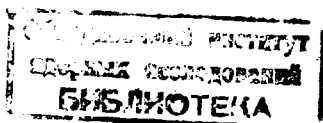
**РАЗДЕЛЕНИЕ ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ПРИ ПОМОЩИ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
ИХ ХЛОРИДОВ**

P6 - 4911

Т.С. Зварова, И. Звара

РАЗДЕЛЕНИЕ ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ПРИ ПОМОЩИ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
ИХ ХЛОРИДОВ

Направлено в Journal of Chromatography



В недавней работе ^{/1/} было показано, что возможно осуществить газохроматографическое разделение хлоридов лантанидных элементов при невысокой температуре, если использовать в качестве газа-носителя смесь инертного газа с парами хлористого алюминия. При этом авторы исходили из работ Грузна и Ой ^{/2,3/}, которые обнаружили, что воздействие паров хлористого алюминия на твердый трихлорид неодима приводит к образованию газообразных комплексов, содержащих неодим. В ^{/1/} показано, что такое взаимодействие является общим свойством лантанидных элементов. Введение паров Al_2Cl_6 в газ-носитель при хроматографии дает возможность синтезировать комплексы в момент ввода пробы хлоридов лантанидных элементов в колонку. Избыток Al_2Cl_6 также препятствует диссоциации нестойких комплексных молекул. Разделения проводились на стеклянной капиллярной колонке, имеющей длину 2,5 м и внутренний диаметр 1 мм при $\approx 250^\circ$ методом газоадсорбционной хроматографии. В этом случае пары хлористого алюминия служат также для динамического модифицирования поверхности стекла ^{/4,5/}.

В настоящей работе сообщается об опытах по разделению трансуранических элементов с помощью аналогичной методики. Изучалось также поведение урана и протактиния.

Были использованы изотопы ^{231}Pa , ^{233}U , ^{237}Np , ^{239}Pu , ^{241}Am и ^{244}Cm в количествах, не превышающих микрограмма.

Детали экспериментальной методики описаны в предыдущем сообщении ^{/1/}. В настоящем исследовании применялась колонка большей длины - около 10 м. Отметим, что хроматограмма снималась путем отбора конденсата хлористого алюминия порциями на выходе из колонки с измерением их радиоактивности. Для идентификации альфа-активных элементов отдельные порции конденсата растворялись в соляной кислоте при добавлении ≈ 100 мкг лантана, который затем осаждался избытком щелочи для растворения алюминия. Осадок гидроксида лантана наносился тонким слоем на подложку, после чего измерялся спектр альфа-излучения на спектрометре поверхностно-барьерным детектором. Примеры разделения различных смесей показаны на рис. 1-3. В качестве метки во все образцы вводился бета-активный ^{160}Tb .

Как видно из рис. 1, кюрий и америций вымываются из колонки в порядке уменьшения атомных номеров и находятся на хроматограмме в положении легких лантанидных элементов; такая же ситуация возникает при разделении трехвалентных ионов Am и Cm методом ионообменной хроматографии ^{/6/}. Это является первым экспериментальным свидетельством того, что трихлориды трансурановых элементов образуют с Al_2Cl_6 комплексы такого же типа, что и трихлориды лантанидных элементов. Расположение пика плутония вслед за пиками кюрия и америция при почти одинаковых коэффициентах разделения соседних элементов свидетельствует несомненно о том, что в условиях наших опытов плутоний находился в трехвалентном состоянии. Это согласуется с крайней неустойчивостью PuCl_4 , единственного известного более высокого хлорида плутония, который существует только в газовой фазе при избытке хлорирующего агента ^{/7/}. Вымывание Pu в таком положении

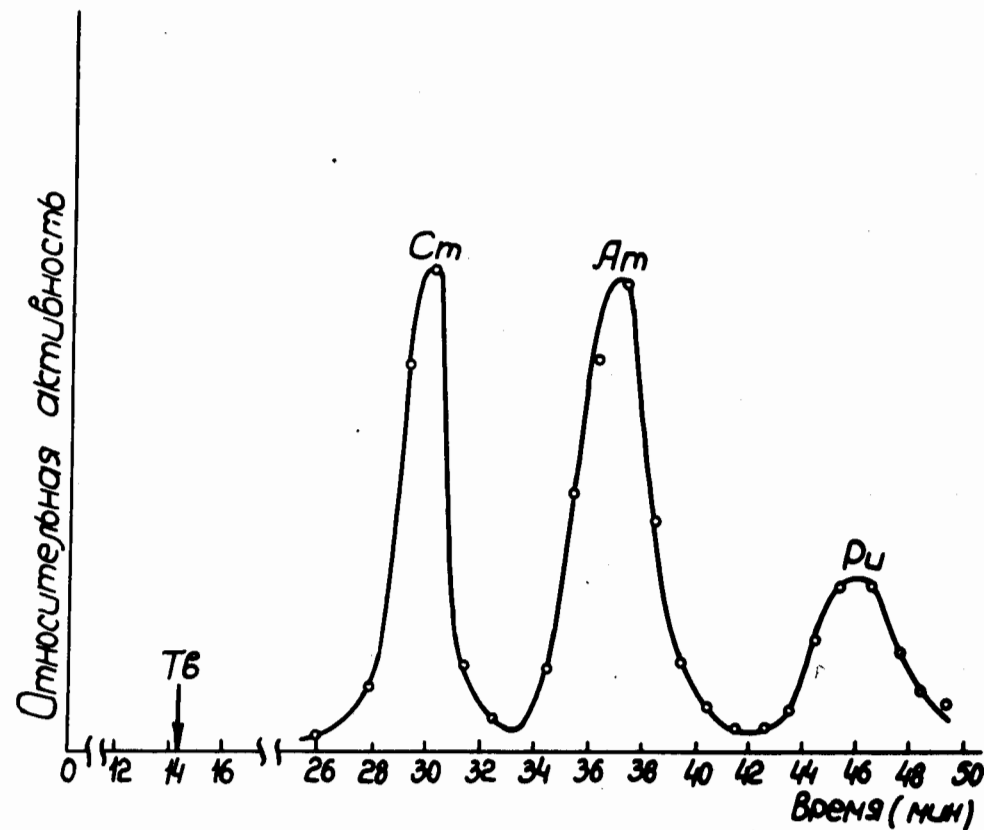


Рис. 1. Разделение смеси плутоний-америций-кюрий. Температура колонки 250° , парц. упругость пара Al_2Cl_6 - ≈ 100 мм рт. ст., скорость потока гелия 8 мл/мин.

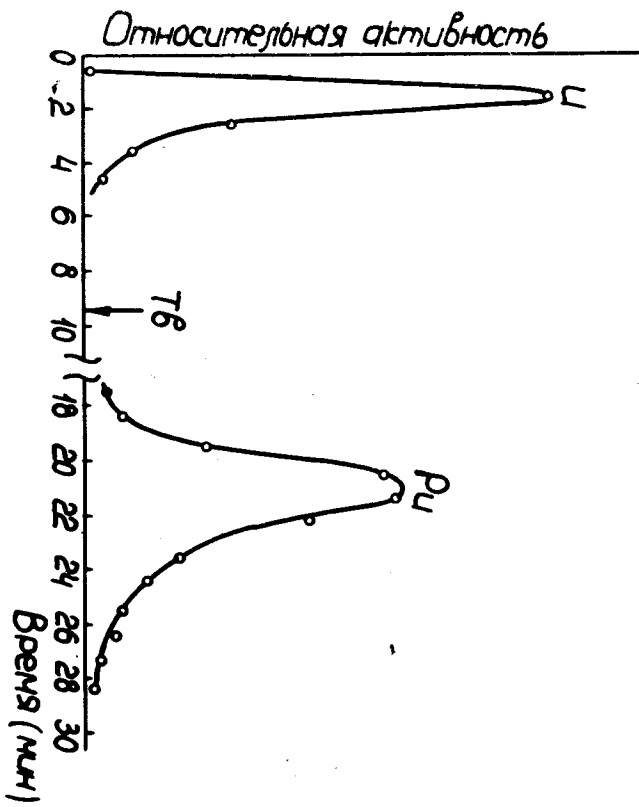
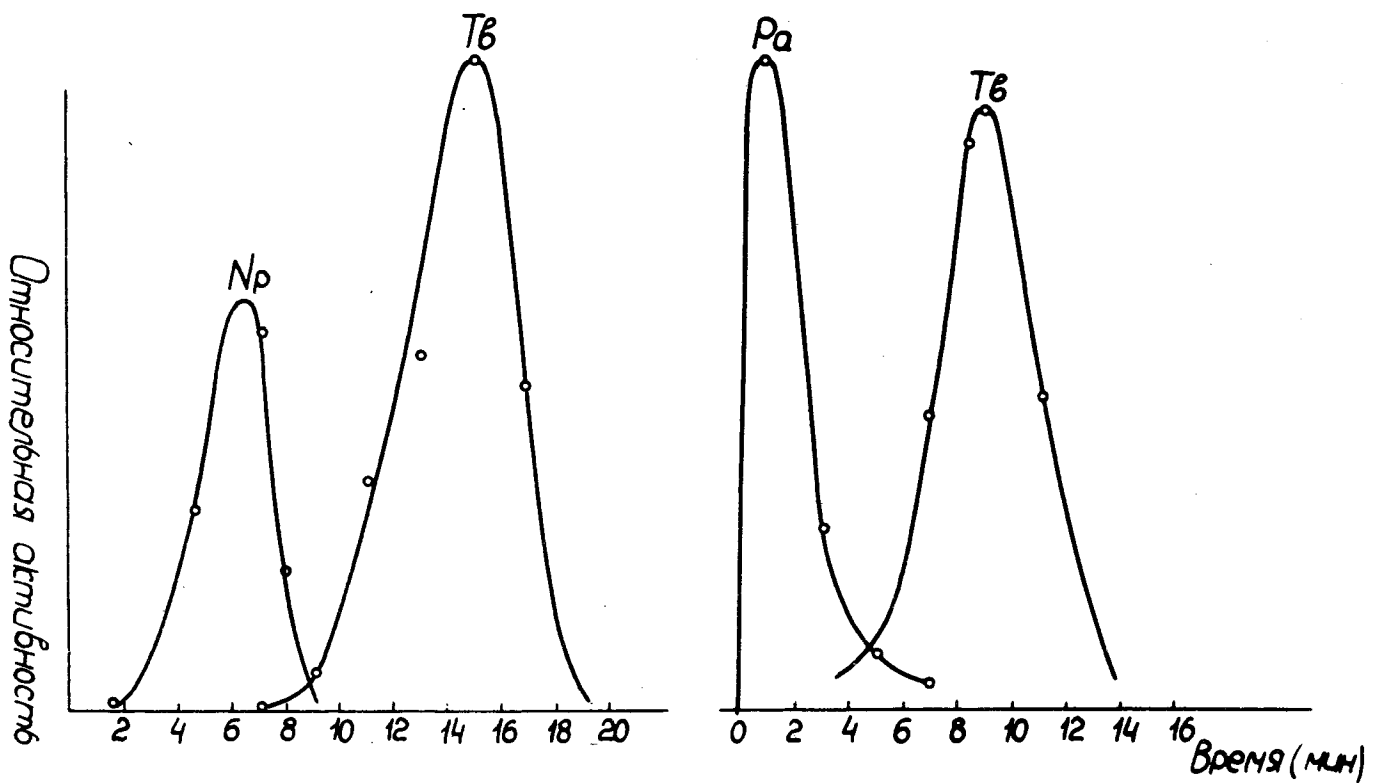


Рис. 2. Разделение смеси уран-плутоний. Температура колонки 255° , парц. упругость пара $Al_2Cl_6 \approx 100$ мм рт.ст., скорость потока гелия 8 мл/мин.

6



7

Рис. 3. Хроматограмма хлоридов протактиния и непуния. Температура колонки 250° , парц. упругость пара $Al_2Cl_6 \approx 100$ мм рт. ст., скорость потока гелия 8 мл/мин.

относительно Am и Cm, как это показано на рис. 1, является редким случаем в хроматографии трансурановых элементов, так как, например, при ионообменных и экстракционных методах плутоний обычно находится в жидкой фазе в более высоком окислительном состоянии, чем 3^+ .

Как видно из рис. 2 и 3, времена удерживания хлоридов протактиния урана и нептуния очень малы. Одно из возможных объяснений этого обстоятельства состоит в том, что эти элементы в условиях опыта хлорируются до высших хлоридов, которые весьма летучи. Однако, судя по литературным данным, при температуре 500° , которая имеет место при введении пробы, эти хлориды должны диссоциировать с образованием тетрахлоридов. Поэтому кажется более вероятным, что малое время удерживания обусловлено, во всяком случае для Np и U, высокой летучестью комплексов трихлорида алюминия с тетрахлоридами указанных элементов. Груэн и Макбет^{/8/} обнаружили существование таких комплексов в случае UCl_4 .

Необходимо отметить, что при эффективности колонки в 100-150 теоретических тарелок достигнуто хорошее разделение пары Am-Cm. Пики почти симметричны, что свидетельствует о действенности паров Al_2Cl_6 в качестве модификатора поверхности стекла.

Указанный принцип разделения трансурановых элементов может найти разнообразное применение в радиохимическом анализе.

Авторы выражают благодарность академику Г.Н. Флерову за постоянный интерес к работе.

Л и т е р а т у р а

1. T.S.Zvarova, I.Zvara. J.Chromatog., 44, 604 (1969).
2. D.M.Gruen, H.A.Фye. Inorg.Nucl.Chem.Letters., 3, 453 (1967).
3. H.A.Фye, D.M.Gruen. J.Am.Chem.Soc., 91, 2229 (1969).
4. И.Звара, Ю.Т.Чубурков, Т.С.Зварова, Р.Шалетка. Радиохимия, 11, 154 (1969).
5. Т.С.Зварова, Ю.Т.Чубурков, И.Звара. Препринт ОИЯИ Д6-3281, Дубна, 1967.
6. И.Бранштетр, Т.С.Зварова, М.Крживанек, Я.Малы. Радиохимия, 5, 694 (1963).
7. R.Benz. J.Inorg.Nucl.Chem., 24, 1191 (1962).
8. D.M.Gruen, R.L.McBeth. Inorg.Nucl.Chem.Letters., 4, 299 (1968).

Рукопись поступила в издательский отдел
4 февраля 1970 года.