

е
т

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

1230/2-81

9/11-81
P6-80-717

Х.Брухертсайфер, К.А.Гаврилов, Чой Вал Сек,
М.Шварценберг

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ИСТОЧНИКОВ
ДЛЯ α -СПЕКТРОМЕТРИИ
ТРАНСПЛУТОНИЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ
ТРАНСПЛУТОНИЕВЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ РАСТВОРОВ
 α -ОКСИИЗОБУТИРАТА

Направлено в "Journal of Radioanalytical Chemistry".

1980

ВВЕДЕНИЕ

При изучении механизма взаимодействия тяжелых ядер с тяжёлыми ионами возникает задача определения сечений образования трансплутониевых элементов. При облучении мишени, как правило, одновременно образуется большое количество радиоактивных изотопов элементов Ra—Pu, альфа-активность которых на несколько порядков превышает активность трансплутониевых элементов.

Высокую степень радиохимической очистки можно достигнуть, используя катионитную колонку. Распределение большинства элементов между растворами минеральных кислот и комплексообразователей и катионитами достаточно хорошо изучено. Это позволяет найти необходимые условия разделения. На последней стадии отделения ТПЭ от таких примесей, как Ra и Ac, часто проводится групповое или поэлементное разделение с применением в качестве комплексообразователя α -оксиизобутирата аммония.

Как известно, к спектрометрическим α -источникам ТПЭ предъявляются очень жесткие требования. Они должны иметь однородный слой, необходимую механическую прочность и высокое энергетическое разрешение α -спектра на уровне разрешения детектора.

Методика изготовления источников должна обладать достаточно высокой экспрессностью и высоким химическим выходом ($\geq 90\%$), даже для ультрамалых концентраций.

Таким требованиям отвечает метод электролитического осаждения^{/1/} из органических, водно-органических^{/2,3/} растворов, минеральных кислот^{/4-14/} и растворов органических комплексообразователей^{/15-18/}. Имеется ряд работ по электролитическому осаждению трансплутониевых элементов из растворов соляной^{/10-12/} азотной кислот^{/5-9/} и растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ^{/4/} и NH_4Cl ^{/13,14/}.

Успешно используется и катодное осаждение гидроокисей редкоземельных элементов из растворов лактата аммония^{/18/}, ДТПА^{/17/} и α -оксиизобутирата^{/18/}. В последнем случае применялся только очень разбавленный раствор с концентрацией от $2 \cdot 10^{-3}$ до 10^{-4} М и pH 4,7.

Близость химических свойств редкоземельных и трансплутониевых элементов позволяет использовать РЗЭ не только в качестве носителей, но и как радиоактивные метки. Для определения химического выхода этот факт имеет особое значение в случаях очистки ультрамалых количеств ТПЭ и их электролитического осаждения.

Механизм электроосаждения РЗЭ подробно описан в работах Хансена^{/19/}. Авторы указывают, что основным фактором в этом процессе является образование щелочного слоя в прикатодной области^{/20-23/}.

Исходя из опубликованных данных о поведении РЗЭ^{/24/} и требований определения крайне малых сечений образования относительно короткоживущих изотопов ТПЭ в данной работе изучалась возможность изготовления источников для спектрометрического измерения α -излучения ТПЭ:

- непосредственно из водных растворов со значительной концентрацией α -оксиизобутирата, полученных после их очистки или элюированием ТПЭ с катионита, или после полного растворения следовых количеств ТПЭ после их выпаривания:

а/ - на подложках однократного использования из дешевого доступного металла;

б/ - с помощью РЗЭ как носителей и отметчиков для определения суммарного выхода.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В опытах использовались коммерческие и полученные при облучениях на циклотроне У-300 ОИЯИ изотопы РЗЭ и ТПЭ без носителей.

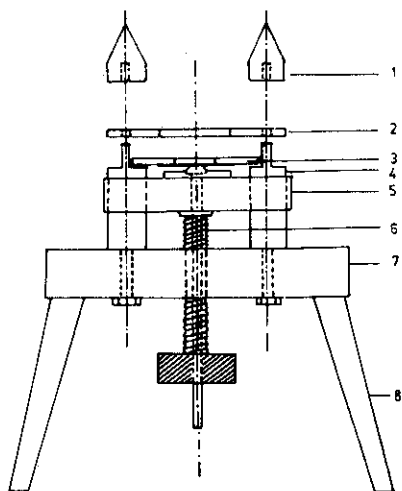
Определение концентраций РЗЭ в растворах проводилось путем измерения их γ -активности на Ge(Li) -детекторе, а α -активность ТПЭ измерялась на Si(Au) -детекторе /эффективность 30% и разрешение 35 кэВ/.

Для электроосаждения из объемов от 0,5 до 2 мл на толстых фольгах применялся стандартный прибор /3/.

Электроосаждение из капли электролита на очень тонкие никелевые фольги проводилось в специальной электролитической ячейке /рис.1/. Приблизительно 0,1 мл раствора помещается на тефлоновую подложку. Во избежание потери активности при переводе раствора на тефлоновую подложку можно использовать и платиновую подложку, на которой происходит обработка /выпаривание исходных растворов и растворение в электролите/ и электролиз раствора. В этом случае устанавливают платиновую подложку на тефлоновую. Подложку поднимают вертикально вверх, чтобы капля раствора соприкасалась с катодом /3/. Очень тонкие подложки наклеиваются на металлические кольца.

Как правило, концентрация суммы РЗЭ и ТПЭ в электролите была $\geq 10^{-14}$ м.

Рис.1. Электролитическая ячейка для электроосаждения из капли электролита. 1 - грузики, 2 - металлическая пластинка, 3 - катод, 4 - направляющие ячейки, 5 - ячейка, 6 - микровинт, 7 - подставка, 8 - ножки.



РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с опубликованными данными /18/ мы нашли, что выход осаждения РЗЭ и ТПЭ резко уменьшается, если концентрация α -оксиизобутирата в водном растворе при $\text{pH}=4,7$ превышает $2 \cdot 10^{-3}$ М.

Ряд авторов /18,14/ получили довольно хорошие результаты электролитического осаждения ТПЭ из чистых растворов хлористого аммония. Наличие хлористого аммония влияет как на проводимость электролита, так и на деполаризацию иона хлора, а также уменьшает количество адсорбированных на катоде молекул α -оксиизобутирата /25/.

Исходя из этих данных нами был выбран состав электролита, состоящий из раствора α -оксиизобутирата и 1М хлористого аммония в отношении 1:1. Результаты экспериментов по зависимости выхода электроосаждения РЗЭ /в данном случае Lu с концентрацией $\geq 10^{-13}$ М/ от pH и концентрации раствора α -оксиизобутирата приведены на рис.2. Выход осаждения в области низких значений pH полностью соответствует теоретическому описанию Хансена /19/, вплоть до концентрации комплексобразователя $\approx 0,3$ М. В более концентрированных растворах α -оксиизобутирата и больших значений pH выход заметно уменьшается. Этот факт объясняется комплексобразованием в диффузионном слое вблизи катода, но, возможно, что присутствие α -оксиизобутирата в таких концентрациях вызывает пространственное затруднение, которое влияет

на кинетику осаждения. Из рис.2 видно, что существует достаточно широкий диапазон концентраций ионов водорода для надежного осаждения гидроокисей РЗЭ из концентрированных растворов α -оксиизобутирата. Благоприятная для электроосаждения область рН находится вблизи 2,0.

Если электролиз проводится из чистого раствора хлорида аммония, то его оптимальная концентрация должна быть в пределах 0,25 - 1,1 М /17/.

При концентрации меньше, чем 0,25 М влияния ионов хлора не замечено. При концентрации хлорида аммония больше 1,1 М происходит сильное газовыделение с разбрызгиванием, а также корродирование катода.

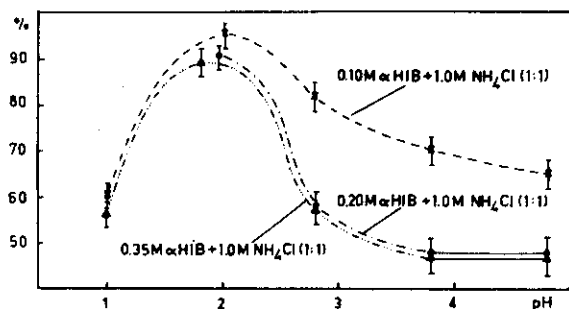


Рис.2. Зависимость выхода электролитического осаждения Lu от концентрации водородных ионов в растворе.

Зависимость выхода от времени показана на рис.3 /объем раствора электролита 0,8 мл/. Из рисунка видно, что выход >90%, если продолжительность электролиза составляет 15 мин. Опыты по осаждению РЗЭ и ТПЭ из более концентрированных растворов α -оксиизобутирата показали, что для концентрации α -оксиизобутирата > 0,35 М выход будет ниже 90% /рис.4 для Lu /. При проведении электролиза, как правило, использовались в качестве катода толстая никелевая фольга / ≥ 100 мкм/, а анода - платиновая проволока диаметром $\approx 0,8$ мм.

Резюмируя вышеизложенное, можно сказать, что оптимальными условиями для электроосаждения РЗЭ и ТПЭ являются следующие:

состав электролита:

0,10М - 0,35М водного раствора α -оксиизобутирата;

+ 1,00М - " - хлорида аммония /1:1/

объем: /0,8-1,0/ мл

- рН: 1,8-2,0

- плотность тока: /350-400/ МА/см²

- время электролиза: 15 мин.

Выход составляет $\geq 90\%$.

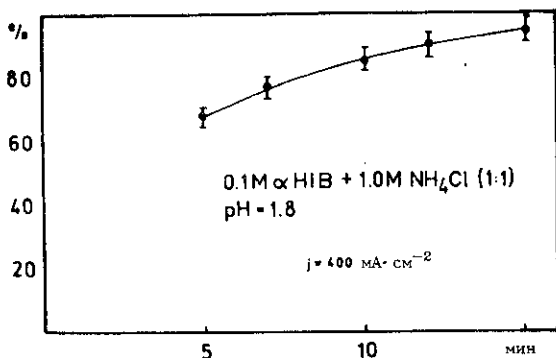


Рис.3. Зависимость выхода электролитического осадения Lu от времени электролиза.

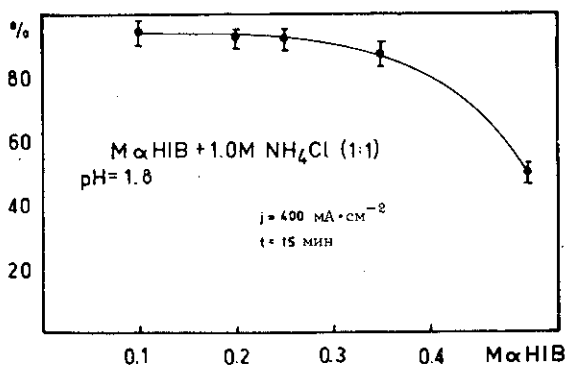


Рис.4. Зависимость выхода электролитического осадения Lu от концентрации α-оксизобутирата.

При использовании стальных катодов выход приблизительно на 10% ниже. Электролиз происходит при гальваностатических условиях. По окончании электролиза необходимо удалить из ячейки раствор прежде, чем будет отключен ток, чтобы осадок гидроокисей на катоде не растворился.

На основе оптимальных условий электролиза, разработанных для Lu, нами было апробировано электроосаждение ряда РЗЭ и ТПЭ в концентрациях не ниже 10^{-14} М.

Из рис.5 видно, что кроме европия, все элементы имеют одинаковые выходы. Дополнительные опыты показали, что электролитическое осаждение ультрамалых количеств ТПЭ в присутствии в качестве отметчиков РЗЭ без носителя /активность $\leq 0,1$ мкК/ проходит аналогично. Этот метод часто применяется для выделения ТПЭ соосаждением с гидроокисями РЗЭ. Поэтому определение выхода ТПЭ в ультрамалых количествах можно производить с помощью измерения γ -активности РЗЭ. Низкий выход европия, несомненно, связан с особым положением этого элемента в ряду лантаноидов и объясняется, по-видимому, низким значением потенциала восстановления с трех- до двухвалентного состояния^{/26/}.

Кроме изготовления α -источников на относительно толстых металлических фольгах часто приходится готовить α -источники на металлических фольгах толщиной около 1 мкм. Вследствие низкой механической прочности очень тонких фольг необходимо подавить сильное выделение водорода. Поэтому выгоднее проводить электролиз из разбавленного раствора при плотностях тока ≤ 150 мА/см². Из вариации плотности тока при электроосаждении Lu из раствора $2 \cdot 10^{-3}$ М α -оксиизобутирата следует, что время осаждения получается значительно меньшим, если плотность тока увеличивается /рис.6/.

Оптимальными условиями оказались:

состав электролита:

$2,0 \cdot 10^{-3}$ М водного раствора α -оксиизобутирата,

объемом 0,05 мл - 0,10 мл,

pH: 4,7.

плотность тока - 15 мА/см²,

время электролиза - 20 мин.

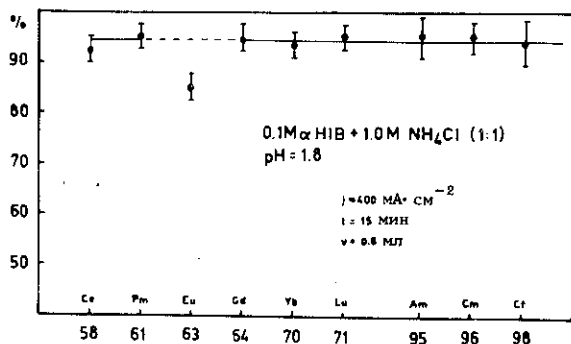


Рис.5. Зависимость выхода электролитического осаждения РЗЭ и ТПЭ от их положения в периодической системе элементов.

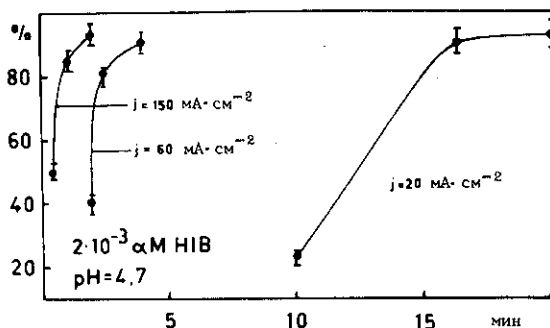


Рис.6. Зависимость выхода электролитического осаднения Ni от времени электролиза при различных токах.

В этом случае в качестве катода используется также никелевая фольга $\approx 2 \text{ мкм/}$; в качестве анода - платиновая проволока или подложка, выход составляет $\geq 90\%$.

Полученные источники во всех случаях однородны и достаточно тонки для спектрометрического измерения α -распада ТПЭ с разрешением на уровне разрешения детекторов.

Выводы

1. Изучено электролитическое осаждение гидроокисей ТПЭ и РЗЭ из растворов α -оксиизобутирата с концентрацией от 10^{-5} M до $5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ в присутствии хлористого аммония.

2. Показано, что при суммарных концентрациях $\geq 10^{-13} \text{ РЗЭ}$ и ТПЭ их отдельное или совместное электролитическое осаждение на никелевых подложках идет с выходом $> 90\%$.

3. Оработана методика электролитического выделения ТПЭ и РЗЭ из концентрированных и очень разбавленных растворов α -оксиизобутирата на толстых $/0,1 \text{ мм/}$ и очень тонких $/\text{мкм/}$ никелевых подложках с выходом $> 90\%$.

Авторы приносят глубокую благодарность академику Г.Н.Флерову и проф. Ю.Ц.Оганесяну за постановку и постоянную поддержку данной работы, члену-корреспонденту Чехословацкой академии наук И.Зваре за ценные советы и замечания, научному сотруднику Г.В.Букланову за предоставление электролитического прибора, инженеру А.И.Климовской за помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Молнар Ф., Халкин В., Херрманн Э. ЭЧАЯ, 1973, 4, с.1140.
2. Гвоздев Б.А., Чубурков Ю.Т. Радиохимия, 1963, 5, с.712.
3. Короткин Ю.С. Радиохимия, 1974, 16, с.377.
4. Morgan J.W. Radiochimica Acta, 1971, 15, p.190.
5. Сурин В.М., Смирнова Г.Д. Радиохимия, 1970, 2, с.12.
6. Iwinska H. Nukleonika, 1972, 17, p.1-2.
7. Müller G., Aumann D.C. Nucl.Instr. Meth., 1975, 3, p.425.
8. Bellemare M., Roy J.C. Nucl.Instr. and Meth., 1971, 1, p.209.
9. Evans J.E., Loughheed R.W., Coops M.S. Nucl.Instr. and Meth., 1972, 3, p.389.
10. Mitchell R.F. Anal.Chem., 1960, 32, p.326.
11. Weiss H.V., Shipmann W.H. Anal.Chem., 1961, 33, p.37.
12. Irlweck K., Veselsky J.C. Int. J. of Appl.Rad. and Isotop., 1975, 8, p.481.
13. Tomlin D., Barnett G.A. Health Physics, 1965, 11, p.783.
14. Donnan M.Y., Dukes E.K. Anal.Chem., 1960, 2, p.392.
15. Хлебников Т.И., Дергунов Е.П. АЭ, 1960, 5, з.406.
16. Новгородов А.Ф., Кочетков В.Л. "Радиохимия", 1964, 6, с.73.
17. Puphal Kenneth W., Olsen Donald R. Anal.Chem., 1972, 2, p.284.
18. Beyer G.J., Herrmann E. JINR, E12-7744, Dubna, 1974.
19. Hansen P.G. J.Inorg.Nucl.Chem., 1959, 1/2, p.30.
20. Hansen P.G. J.Inorg.Nucl.Chem., 1961, 3/4, p.232.
21. Ко Roy. Nucleonika, 1957, 1, p.72.
22. Ко Roy. Nucleonika, 1956, 7, p.74.
23. Петрин Б.К., Бубырева Н.С. Электрохимия, 1966, 12, с.1471.
24. Sneed C., Brasted M. Comprehensive Inorg.Chem., New York, 1955, vol.4, p.170.
25. Beck F. Elektroorganische Chemie, Akademie-Verlag Berlin, 1974.
26. Remy H. Lehrbuch der anorganischen Chemie, vol.2, p.581. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G., Leipzig, 1961.

Рукопись поступила в издательский отдел
1 декабря 1980 года.