

19506

На правах рукописи

A-424

АКСЕНОВ  
Николай Викторович

РАДИОХИМИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА СОРБЦИОННОГО  
ПОВЕДЕНИЯ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ, ГАФНИЯ И ТОРИЯ  
КАК ЛЕГКИХ ГОМОЛОГОВ РЕЗЕРФОРДИЯ

Специальность 02.00.14 — радиохимия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Объединенный институт  
Москвы 2011  
ядерных исследований  
БИБЛИОТЕКА

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова  
Объединенного института ядерных исследований, г. Дубна.

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор Сергей Николаевич Дмитриев

Официальные оппоненты:

доктор химических наук Александр Павлович Новиков

доктор химических наук Юрий Васильевич Норсеев

Ведущая организация:

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Защита состоится «25» мая 2011 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.42 при МГУ им. М.В. Ломоносова по адресу: 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 10, кафедра радиохимии Химического факультета МГУ, ауд. 308. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ им.М.В. Ломоносова.

Автореферат диссертации разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2011 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 501.001.42

кандидат химических наук

И. М. Бунцева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

В ядерных реакциях полного слияния ионов  $^{48}\text{Ca}$  с ядрами актиноидов впервые были синтезированы новые элементы с  $Z = 113 - 118$ . Характеристики распада новых ядер подтверждают предсказания о существовании «островов стабильности» в области сверхтяжелых элементов. Синтезированные в реакциях  $^{48}\text{Ca}$  с  $^{238}\text{U}$ ,  $^{242}\text{Pu}$  и  $^{245}\text{Cm}$  изотопы, соответственно  $^{283}112$ ,  $^{287}114$  и  $^{291}116$ , испытывали несколько последовательных  $\alpha$ -распадов, приводящих к образованию нового спонтанно делящегося  $^{267}_{104}\text{Rf}$  ( $T_{1/2} = 2,3$  ч). В экспериментах по синтезу  $^{282}113$  и  $^{288}115$  в результате электронного захвата  $^{266}_{105}\text{Db}$  и  $^{268}_{105}\text{Db}$  предполагается образование  $^{266}_{104}\text{Rf}$  и  $^{268}_{104}\text{Rf}$  соответственно. По разным оценкам периоды полураспада новых изотопов Rf могут составлять до 13 ч. Химическая идентификация новых изотопов резерфордия явилась бы независимым подтверждением синтеза новых сверхтяжелых элементов.

Открытие относительно долгоживущих изотопов Rf предоставляет новые возможности для изучения его химических свойств. Интерес к данным исследованиям связан, прежде всего, с возможностью сопоставить свойства Rf со свойствами его аналогов в 4-й группе периодической системы Менделеева Ti, Zr и Hf и на этом примере проверить гипотезу о влиянии так называемых «релятивистских эффектов» на химические свойства сверхтяжелых элементов.

Проявление релятивистских эффектов может привести к заметному нарушению монотонного изменения химических свойств элементов, относящихся к одной и той же группе. В частности, не исключено отклонение химических свойств Rf от наблюдаемых линейных закономерностей в 4-й группе или проявление аналогии со свойствами актиноидов, в частности с Th.

Малое эффективное сечение образования  $^{267}_{104}\text{Rf}$  и характеристики радиоактивного распада определяют следующие требования к условиям химических экспериментов:

- Необходимо быстрое селективное выделение радиоизотопов элементов 4-й группы и Th из смеси продуктов ядерных реакций. Особое внимание должно быть уделено очистке от актиноидов, образующихся в реакциях многонуклонных передач и мешающих своим излучением регистрации распада  $^{267}_{104}\text{Rf}$ . Для более полного исследования необходима разработка экспрессного метода разделения элементов 4-й и 5-й групп и выделения фракции нобелия для поиска продукта  $\alpha$ -распада Rf.
- Проведение экспериментов возможно только с одним атомом  $^{267}_{104}\text{Rf}$ . Поэтому для получения статистически значимых результатов необходим выбор метода исследования, в котором переход одного иона (атома) из одной фазы в другую повторяется многократно.

– Для детектирования  $\alpha$ -частиц и осколков спонтанного деления требуется изготовление спектрометрических источников. Для этого нужны достоверные сведения о составе и объеме конечной фракции, содержащей  $^{267}_{104}\text{Rf}$ .

Существует ряд методов исследования в радиохимии, в принципе, удовлетворяющих этим требованиям. Однако их применение к решению указанных выше проблем требует оптимизации и развития. К таким методам относятся соосаждение, сорбция и ионный обмен. Использование ионообменной хроматографии в комбинации с комплексообразованием делает возможным экспрессное разделение ультрамалых количеств чрезвычайно близких по свойствам элементов 4-й группы. В результате можно будет оценить устойчивость комплексов Rf. Методы соосаждения с кристаллическими осадками, не применявшиеся в исследовании химических свойств трансактиноидных элементов, можно использовать не только для разделения ультрамалых количеств радиоактивных элементов, но и для установления их химических (макроскопических) свойств.

Особый интерес представляет изучение поведения Rf во фторидных растворах. В ряду прочности комплексных соединений, образуемых фторид-ионами с атомами металлов, элементы 4-й группы стоят на первом месте. Следовательно, принципиально возможно их отделение от актиноидов с высокими коэффициентами разделения. Различия в константах комплексообразования с фторид-ионами отдельных элементов 4-й группы достигают четырех порядков. Поэтому в данных средах можно ожидать наибольших различий в поведении даже таких близких по свойствам элементов, как Zr и Hf.

С учетом трудностей синтеза радионуклидов Rf даже в количестве единичных атомов перед непосредственным проведением экспериментов по изучению радиохимии Rf необходимы тщательные модельные исследования с радионуклидами Ti, Zr, Hf и Th.

Из вышеизложенного следует, что исследование сорбции Ti, Zr, Hf и Th, находящихся в ультрамикроразбавлениях, органическими и неорганическими сорбентами из фторидных растворов является актуальной задачей современной радиохимии.

#### Цель и задачи работы

Цель работы состояла в выявлении и анализе особенностей сорбции Ti, Zr, Hf и Th как гомологов Rf органическими и неорганическими сорбентами из растворов, содержащих фтористоводородную кислоту.

В соответствии с поставленной целью необходимо было решить следующие основные задачи:

– изучить возможности разделения методом ионообменной хроматографии Ti, Zr, Hf и Th, находящихся в растворе в ультрамикроразбавлениях;

– выполнить расчеты по нахождению области существования различных химических форм Zr, Hf и Th в растворах HF, HCl, HNO<sub>3</sub>, HCl/HF, HNO<sub>3</sub>/HF;

– разработать методы экспрессного выделения радионуклидов  $^{87\text{m}}\text{Sr}$ ,  $^{88}\text{Zr}$ ,  $^{175}\text{Hf}$ ,  $^{135}\text{La}$ ,  $^{172}\text{Lu}$  и  $^{227, 234}\text{Th}$  из облученных мишеней;

– выявить характеристики ионообменного поведения ультрамалых количеств ионов Ti, Zr, Hf и Th в смешанных растворах HF/HCl в зависимости от концентрации HF и HCl;

– охарактеризовать сорбцию Ti, Zr, Hf, Nb и Ta на анионитах и катионитах из смешанных растворов, содержащих HF и ацетон (или метилэтилкетон, или метилизобутилкетон);

– экспериментально установить важнейшие характеристики ионообменного равновесия с участием Ti, Zr, Hf и Th в смешанных растворах, содержащих фтористоводородную кислоту;

– установить важнейшие характеристики соосаждения Ti, Zr и Hf с фторидом лантана и изучить возможности применения метода сокристаллизации в исследовании химических свойств ТАЭ.

#### Научная новизна

В работе представлен ряд новых данных о сорбционном поведении легких гомологов Rf. На основании проведенных расчетов и выполненных экспериментальных исследований с использованием катионо- и анионообменных смол определены области существования различных комплексных форм Ti, Zr, Hf и Th в растворах HF и HF/HCl. Впервые исследовано ионообменное поведение Ti в условиях проведения экспериментов с Rf.

Впервые с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии достигнуто разделение Ti, Zr, Hf и Th, находящихся в ультрамикроразбавлениях, за сравнительно небольшое время. Показано, что порядок элюирования элементов происходит в последовательности  $\text{Zr} > \text{Hf} > \text{Ti} > \text{Th}$  в соответствии с уменьшением стабильности фторидных комплексов.

Впервые охарактеризована сорбция Ti, Zr, Hf, Nb и Ta на катионо- и анионообменных смолах из смешанных растворов HF и ацетона (а также метилэтилкетона и метилизобутилкетона) в широком интервале концентраций. Показано, что значения коэффициентов распределения на анионообменной смоле уменьшаются с увеличением концентрации HF и увеличиваются с ростом концентрации ацетона. На основании анализа экспериментальных данных сделан вывод о том, что элементы 4-й группы сорбируются на анионообменной смоле в виде анионных комплексов типа  $\text{MF}_7^{3-}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ).

Выявлено влияние на сорбцию и соосаждение радионуклидов элементов 4-й группы Ti, Zr и Hf с фторидом La следующих факторов: pH раствора, концентрации HF, концентрации собственных ионов в растворе, присутствия в

растворе посторонних многовалентных ионов и времени контакта жидкой и твердой фаз. Из анализа полученных данных сделан вывод о том, что фторидные формы Zr и Hf способны сокристаллизоваться с LaF<sub>3</sub>. Предложено использовать метод соосаждения для изучения химических свойств Rf и Db.

#### Практическое значение работы

На основании проведенных расчетов и выполненных экспериментальных исследований ионообменного поведения Ti, Zr, Hf, Th, Nb, Ta, Lu и Sr разработаны методические схемы для выделения Rf и Db из продуктов ядерных реакций и изучения их химических свойств.

В результате изучения сорбции Ti, Zr, Hf фторидом лантана показана возможность использования осаждения фторида лантана для изучения химических свойств Rf. Разработанная методика разделения элементов 4-й и 5-й групп соосаждением с фторидом лантана применялась в ЛЯР ОИЯИ в работах по химической идентификации Db как конечного продукта распада элемента 115.

Результаты исследований по сорбции радионуклидов на ионообменных смолах позволили разработать методики получения ядерных изотопов <sup>178m2</sup>Hf и <sup>87m</sup>Sr при облучении α-частицами иттербия и рутидия соответственно (У-200 ЛЯР ОИЯИ) и радиохимического выделения <sup>227,234</sup>Th.

#### Положения, выносимые на защиту

Установлены области существования различных комплексных форм Zr, Hf и Th в растворах HF, HCl, HNO<sub>3</sub>, HCl/HF, HNO<sub>3</sub>/HF. Выявлены закономерности сорбции Ti и Th на катионо- и анионообменной смолах в смешанных растворах HF / HCl. Показано, что оптимальным методом для разделения Ti, Zr, Hf и Th является катионообменная хроматография в растворах 0,2 моль/л HCl и HF переменной концентрации.

Эффективное экспрессное разделение Ti, Zr, Hf, Th, Lu и Sr, находящихся в ультрамикроразбавлениях, за сравнительно небольшое время (30 мин). Показано, что полное разделение Zr и Hf достигается на катионообменной хроматографической колонке в растворе 1,5·10<sup>-3</sup> моль/л HF / 0,2 моль/л HCl. Установлено, что порядок элюирования элементов происходит в последовательности Zr > Hf > Ti > Th в соответствии с уменьшением стабильности фторидных комплексов.

Показано, что с увеличением концентрации HF значения коэффициентов распределения Ti, Zr, Hf на анионообменной смоле уменьшаются и увеличиваются с ростом концентрации ацетона. Сделан вывод о том, что элементы 4-й группы сорбируются на анионообменной смоле в виде анионных комплексов типа MF<sub>7</sub><sup>3-</sup> (M = Ti, Zr, Hf). Определены оптимальные условия разделения элементов 4-й и 5-й групп в статических и динамических условиях методом ионного обмена в смешанных растворах HF / ацетон.

В результате исследования соосаждения Ti, Zr и Hf с фторидом лантана установлено, что Zr и Hf селективно адсорбируются на поверхности

нанокристаллов LaF<sub>3</sub> в виде отрицательно заряженных комплексов типа MF<sub>7</sub><sup>3-</sup>. Фторидные формы Zr и Hf способны сокристаллизоваться с LaF<sub>3</sub>. Показано, что Zr и Hf могут быть эффективно отделены от многих элементов, в том числе от Ti и Nb, Ta.

Результаты получения ядерных изотопов <sup>178m2</sup>Hf и <sup>87m</sup>Sr при облучении α-частицами иттербия и рутидия соответственно. Разработан радионуклидный генератор <sup>87</sup>Y / <sup>87m</sup>Sr.

#### Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы доложены на следующих российских и международных конференциях: The second summer school on actinide science and applications, Карлсруэ, Германия, июнь, 2003; The first coordination meeting on perspectives of life science research at nuclear centers, Ривьера, Болгария, сентябрь, 2003; Первая Российская школа по радиохимии и ядерной технологии, Озерск, август, 2004; Targisol winter school, Эль Эскориал, Испания, февраль, 2005; Symposium on exotic nuclei «EXON – 2006», Ханты-Мансийск, июль, 2006; Пятая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2006», Дубна, октябрь, 2006; 15-я Международная конференция «Ломоносов», МГУ, Москва, апрель, 2008; Международная летняя школа «Atomic properties of the heaviest elements», Виттенберг, Германия, 2008; Symposium on exotic nuclei «EXON – 2009», Сочи, сентябрь, 2009; Шестая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2009», Москва, октябрь, 2009. Результаты работы были представлены на семинарах Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, ОИЯИ.

#### Публикации

Результаты диссертационной работы изложены в 22 публикациях, в том числе в 15 статьях в реферируемых научных журналах.

Автор награжден дипломом первой степени ОИЯИ на конкурсе научных работ в 2007 г и удостоен премии среди молодых ученых ОИЯИ в 2011 г.

#### Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, приложения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 120 страницах печатного текста, включая 24 рисунка и 10 таблиц.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

#### Глава 1. Исследование химических свойств Rf в растворах. Обзор литературы

В первом разделе главы дан анализ современного состояния работ по изучению химических свойств ТАЭ. Рассмотрены ядерные реакции синтеза и подходы к химической идентификации Rf. Во втором разделе обобщены и проанализированы результаты экспериментального и теоретического изучения химических свойств Rf в растворах. Сформулированы требования к условиям химических экспериментов с <sup>267</sup><sub>104</sub>Rf и показана необходимость проведения

модельных экспериментов с элементами гомологами Ti, Zr, Hf и Th. Обоснован выбор ионообменной хроматографии во фторидной среде для химической идентификации долгоживущих радиоизотопов Rf и изучения его химических свойств. Представлены литературные данные по состоянию ионов Ti, Zr, Hf и Th в водных растворах и изучению их сорбции и соосаждения. На основе анализа литературных данных поставлены конкретные задачи исследования. Результаты представленные в этой главе опубликованы в работах [1-6, 8-10, 13].

## Глава 2. Методики проведения сорбционных экспериментов

### 2.1. Получение и выделение радиоактивных изотопов

В первом разделе приведены сведения об использованных реагентах, радиоизотопах и радиохимических методиках выделения радионуклидов из облученных мишеней. Радиохимическая диагностика сорбции обеспечивалась комплексным использованием радионуклидов  $^{44}\text{Ti}$ ,  $^{87\text{m}}\text{Sr}$ ,  $^{88}\text{Zr}$ ,  $^{92\text{m}}\text{Nb}$ ,  $^{175}\text{Hf}$ ,  $^{182}\text{Ta}$ ,  $^{227}\text{Th}$ ,  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{135}\text{La}$  и  $^{172}\text{Lu}$ .

Для получения радиоактивных изотопов Sr, Zr, Hf, Nb и La облучали мишени Rb, Sr, Yb, Y и Cs природного состава на ускорителе У-200 (ЛЯР ОИЯИ). Мишени для облучения изготавливали послойным нанесением суспензии хлорида рубидия ( $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CsCl}$ ) в смеси с изобутанолом, водой и ацетоном при добавлении сахарозы на алюминиевые подложки. Каждый слой прокачивали в течение часа при температуре 400 °С. Окончательная толщина мишени по металлу составляла 12 мг/см<sup>2</sup>.

Облучение проводили в течение 5 часов при токе пучка ионов  $\text{He}^+$  5,5 мкА и энергии 35 МэВ (измеренный интегральный поток ионов составил  $6 \cdot 10^{17}$ ). Мишень располагалась под углом 14 градусов по отношению к пучку. После облучения мишень охлаждали в течение 45 часов. Затем облученный  $\text{RbCl}$  ( $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CsCl}$ ) растворяли в 10 мл 16 моль/л  $\text{HNO}_3$  и выделяли радиоизотопы Y (Zr, Hf, Nb, La) методами ионообменной хроматографии.

Для получения радиоактивного метки Sr, химического аналога No, был разработан радионуклидный генератор  $^{87}\text{Y} / ^{87\text{m}}\text{Sr}$ . Для этого использовали серийно выпускаемый сорбент Actinide resin (Eichrom Technologies, Inc.) с размером частиц 100 – 150 мкм. Получение генераторным способом, малый период полураспада 2,83 ч, небольшое моноэнергетичное  $\gamma$ -излучение 388,5 кэВ (81,9 %) с внутренней конверсией 99,7% делают перспективным широкое применение этого радионуклида.

Исходный раствор смеси радионуклидов готовили смешиванием элюатов после выделения и упариванием до влажных солей с последующим растворением остатка в 1 мл 20 моль/л HF.

Измерения радиоактивности проводили на  $\gamma$ -спектрометре GC2520 (Canberra Ind.) с HPGe-детектором с разрешением 1,5 кэВ при энергии  $\gamma$ -квантов 1,33 МэВ ( $^{60}\text{Co}$ ) и программным обеспечением Genie-2000TM (Canberra Packard).

### 2.2. Исследование сорбции на ионообменных смолах

Условия сорбции исследуемых элементов определялись по данным их ионного состояния в растворах. Используя значения констант устойчивости фторидных комплексов и констант гидролиза, определили области существования различных химических форм Zr, Hf и Th в растворах HF, HCl,  $\text{HNO}_3$ , HCl/HF,  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  с помощью программы «Speciation» The IUPAC Stability Constants Database (IUPAC and Academic Software). В расчетах распределения комплексов Zr и Hf в растворах, содержащих HF, учитывали образование только формы  $\text{MF}_6^{2-}$  и не учитывали образование полиядерных комплексов, т.к. концентрация ионов металлов в эксперименте составляла  $10^{-7}$  моль/л.

Основной характеристикой степени распределения элементов при сорбции является величина коэффициента распределения. Коэффициенты распределения определяли в статических условиях. К навеске смолы массой 100 мг, помещенной в полиэтиленовую пробирку для центрифугирования («Eppendorf», Германия), добавляли 995 мкл смешанного раствора плавиковой кислоты и ацетона (или метилэтилкетона, или метилизобутилкетона, или HCl / HF) и 5 мкл от исходного раствора смеси радионуклидов. При расчете конечных концентраций в смешанных растворах учитывалось количество HF, добавляемое с аликвотой исходного раствора радионуклидов. Таким образом, объем каждого образца составлял 1 мл. После приготовления все образцы, перемешивая, выдерживали в течение двух суток для достижения равновесия, после чего проводили центрифугирование и отбор аликвотной доли раствора для измерения радиоактивности. Коэффициенты распределения вычисляли, используя уравнение

$$K_d = \frac{A_{\text{исх}} - A_{\text{равн}}}{A_{\text{равн}}} \cdot \frac{V_p}{m}, \quad (1)$$

где  $A_{\text{исх}}$  и  $A_{\text{равн}}$  – активность исходного и равновесного растворов;  $V_p$  – объем раствора в образце (мл);  $m$  – навеска смолы (г). Относительная погрешность значений  $K_d$  не превышала 4 % при 95 % доверительной вероятности.

На основании полученных коэффициентов распределения и проведенных расчетов были определены условия сорбции и распределения исследуемых элементов. Разделение проводили в динамических условиях. Аликвоты исходного раствора выпаривали, растворяли сухой остаток в 0,2 моль/л HCl и наносили на колонку 6×40 мм, изготовленную из полиэтилена (Eichrom Technologies, Inc.) и заполненную смолой Dowex 50×8, 100-200 меш, в  $\text{H}^+$  форме. Затем колонку промывали двумя свободными колоночными объемами 0,2 моль/л HCl и проводили элюирование исследуемых элементов.

Для изучения разделения элементов 4-й группы раствор 0,2 моль/л HCl, содержащий  $^{88}\text{Zr}$ ,  $^{175}\text{Hf}$ ,  $^{44}\text{Ti}$ ,  $^{234}\text{Th}$  и  $^{172}\text{Lu}$ , используя перистальтический насос, под давлением подавали в колонку, изготовленную из тефлонового капилляра 4×60 мм и заполненного смолой Aminex A5 в  $\text{H}^+$  форме. Оба конца капилляра

были закрыты пористыми тефлоновыми фильтрами и соединены с тефлоновыми переходниками. Затем колонку промывали одним свободным объемом 0,2 моль/л HCl. Разделение элементов осуществляли смешанными растворами кислот HCl / HF. Скорость элюирования составляла 0,1 мл/мин.

### 2.3. Исследование сорбции и соосаждения с фторидом лантана

Изучение соосаждения Ti, Zr и Hf с твердой фазой LaF<sub>3</sub> проводили в полипропиленовых пробирках. Предварительные эксперименты показали отсутствие сорбции использованных радионуклидов на стенках таких пробирок. В пробирки вносили исходные растворы определенной концентрации HF и pH и добавляли 72 мкл 0,1 моль/л La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, после чего образовывался осадок LaF<sub>3</sub>. Полученную суспензию перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре, затем центрифугировали при 10 000 об/мин в течение 10 мин. Из каждой пробирки отбирали пробы раствора для измерения радиоактивности. Степень соосаждения Ti, Zr и Hf определяли по разности радиоактивности исходного и конечного раствора. При изучении степени соосаждения Ti, Zr и Hf в зависимости от их концентрации в исходный раствор добавляли расчетное количество носителя в растворе заданной концентрации HF. Нужные значения ионной силы и pH растворов достигали добавлением KNO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub> или KOH.

Эксперименты по сорбции на готовом осадке LaF<sub>3</sub> проводили следующим образом. Твердую фазу LaF<sub>3</sub> получали смешиванием растворов HF и нитрата лантана. Образовавшуюся суспензию интенсивно перемешивали в шейкере в течение 1 ч, затем осадок отделяли центрифугированием от маточного раствора и два раза промывали водой. К 1 мг твердой фазы LaF<sub>3</sub> добавляли 1 мл исходного раствора HF требуемой концентрации, содержащего радионуклиды. Образцы интенсивно перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре, после чего центрифугировали и отбирали пробы раствора для измерения радиоактивности. Коэффициенты распределения вычисляли по формуле (1).

Морфологию твердой фазы исследовали методами электронной сканирующей (сканирующий электронный микроскоп JSM-840, JEOL, Япония, с разрешающей способностью 5 нм) и трансмиссионной (просвечивающий электронный микроскоп ЭМ-125К, Сэлма, Украина, с разрешением 0,2 нм) микроскопии. Образцы для электронной микроскопии готовили из отобранных в ходе экспериментов проб суспензий кристаллов LaF<sub>3</sub>. Образцы для трансмиссионной электронной микроскопии готовили путем нанесения на медную сеточку капли суспензии. Образцы для сканирующей микроскопии готовили фильтрацией капли суспензии через трековую мембрану. Затем образцы высушивали. Кусочек мембраны закрепляли на медном столике и напыляли слой золота 20 нм. Для полученных методом соосаждения образцов был проведен рентгенофазовый анализ (РФА). Дифрактограммы сняты на дифрактометре STADI P фирмы STOE (Германия), излучение CuK $\alpha$ .

Результаты представленные в этой главе опубликованы в работах [1,7,10,11,14,15].

## Глава 3. Ионообменное разделение Ti, Zr, Hf и Th в смешанных растворах HCl / HF

### 3.1. Поиск оптимальных условий ионообменного разделения Ti, Zr, Hf и Th

Ионное равновесие Ti, Zr, Hf и Th во фтористоводородных растворах зависит от концентрации HF, pH раствора и значений констант устойчивости фторидных комплексов металлов. Результаты расчетов по указанной выше программе показали, что, как и ожидалось, наиболее значимые различия в распределении комплексных форм Zr и Hf наблюдаются в HF растворах. Однако из полученных данных также видно, что комплексообразование Zr и Hf с F-ионами протекает одновременно с гидролизом этих элементов, что создает трудности при ионообменном разделении. Для подавления гидролиза необходимо повысить концентрацию H<sup>+</sup>-ионов, для этого добавляли в систему соляную или азотную кислоту. Существенно, что при хроматографическом разделении Zr и Hf имеется смещение равновесия сорбция–десорбция в сторону вытеснения за счет их фторидного комплексообразования. Поэтому для разделения Zr и Hf был выбран катионит.

Анализ распределения Zr и Hf по комплексным формам в разных растворах показал, что, исходя из условия максимальной сорбции на катионите (минимального содержания соединений вида M(OH)<sub>4</sub>), при низкой концентрации H<sup>+</sup>, вследствие его конкурирующей сорбции, оптимальной средой для нанесения на хроматографическую колонку является 0,2 моль/л HCl. Расчет, сделанный для выбранных условий, показал, что более 98 % ионов Zr уже при концентрации HF 9·10<sup>-5</sup> моль/л находятся в виде комплекса ZrF<sub>6</sub><sup>2-</sup> в то время как Hf находится, в основном, в форме катионов. Состояние ионов титана в растворах HF, особенно в области ультрамалых концентраций металла, практически не изучено. Подобно Zr и Hf в растворах HF основной формой нахождения Ti является MF<sub>6</sub><sup>2-</sup>. Достоверно определенные константы устойчивости фторидных комплексов Ti в литературе отсутствуют, поэтому расчеты ионного состояния титана не проводились. В растворах HF и HCl известны только положительно и нейтрально заряженные формы Th. Из результатов расчета видно, что в этих растворах в интервале концентраций 10<sup>-4</sup> – 10<sup>-2</sup> моль/л HF / 0,2 моль/л HCl торий образует положительно заряженные комплексы ThF<sup>3+</sup>, ThF<sub>2</sub><sup>2+</sup> и ThF<sub>3</sub><sup>+</sup> и, следовательно, при использовании катионита может быть отделен от Zr и Hf. Однако ионообменное поведение Th в растворах HCl / HF в области ультрамалых концентраций металла мало изучено.

### 3.2. Сорбция Ti и Th

Сорбцию элементов изучали на катионо- и анионообменной смолах из смешанных растворов, содержащих 0,2 моль/л HCl и HF переменной концентрации. Концентрация HCl была выбрана по результатам анализа распределения Zr и Hf по комплексным формам. Зависимость коэффициентов распределения (K<sub>d</sub>) Ti и Th на катионите Dowex 50×8 от концентрации HF / 0,2 моль/л HCl показана на рис. 1. Все элементы имеют высокие значения K<sub>d</sub> (>10<sup>3</sup>)

при концентрации HF менее  $10^{-3}$  моль/л. При увеличении концентрации кислоты сорбция элементов резко уменьшается в последовательности Th > Ti, причем наиболее сильно эта зависимость выражена для Th ( $K_d = 400$  при 0,1 моль/л HF и 5 при 0,2 моль/л HF). Это хорошо согласуется с проведенными расчетами. В присутствии катионита при концентрации HF менее 0,1 моль/л равновесие в растворе сдвигается в сторону образования катионных форм Th и как следствие его сорбцией. При увеличении концентрации HF уменьшение  $K_d$  в случае с Ti связано с образованием анионных форм, а с Th, по-видимому, с образованием ThF<sub>4</sub> и конкурирующей сорбцией с H<sup>+</sup>-ионами на катионите.

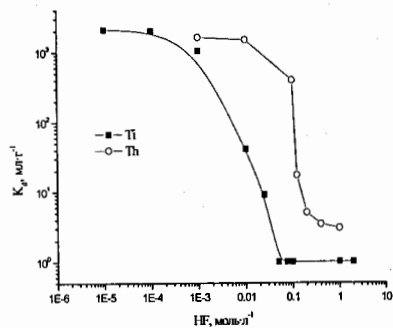


Рис. 1. Коэффициенты распределения <sup>44</sup>Ti и <sup>234</sup>Th на катионите в зависимости от концентрации HF / 0,2 моль/л HCl (Dowex 50×8, 200-400, H<sup>+</sup>)

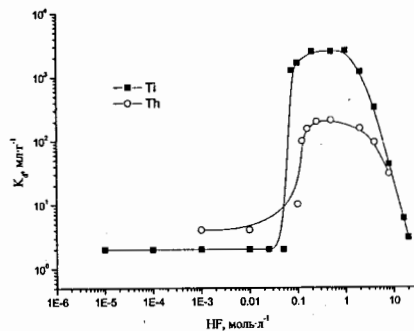


Рис. 2. Коэффициенты распределения <sup>44</sup>Ti и <sup>234</sup>Th на анионите в зависимости от концентрации HF / 0,2 моль/л HCl (Dowex 1×8, 200-400, F<sup>-</sup>)

Зависимость сорбции Ti и Th на анионите Dowex 1×8 от концентрации HF / 0,2 моль/л HCl приведена на рис. 2. При концентрации HF менее 0,1 моль/л Ti и Th имеют низкие значения  $K_d$  (<10). При увеличении концентрации кислоты сорбция элементов растет за счет комплексообразования с ионами F<sup>-</sup> в последовательности Ti > Th. При дальнейшем увеличении концентрации HF (> 1 моль/л) сорбция элементов уменьшается в результате конкурирующей сорбции с ионами F<sup>-</sup> и HF<sup>-</sup>.

Свойства смешанных фторидно-хлоридных растворов заметно отличаются от чисто фторидных и хлоридных растворов. Поэтому можно ожидать и различия в поведении ионов Ti и Th в процессе сорбции из этих растворов. Полученные данные (рис. 1 и 2) свидетельствуют о наличии анионных форм Th в смешанных растворах HF / HCl при концентрации HF выше 0,2 моль/л. Состав и структура таких комплексов не известны. Как видно из рис. 1, при 0,1 моль/л HF Ti не сорбируется, в то время как Th проявляет значительную

сорбируемость катионитом ( $K_d$  400) и, следовательно, может быть отделен от Ti.

Таким образом, из представленных данных следует, что для разделения Ti, Zr, Hf и Th целесообразно использовать катионообменную хроматографию в смешанных растворах HCl / HF.

### 3.3. Хроматографические разделения

На основании полученных коэффициентов распределения и проведенных расчетов были определены условия и проведено разделение элементов 4-й группы и Th от Sr и Lu. Как видно из рис. 3, где показано отделение элементов 4-й группы от Sr и Lu, анионные комплексы Ti, Zr и Hf элюируются 0,5 моль/л HF в небольшом объеме, в то время как Sr остается на колонке и может быть отделен от Th и Lu с 2 моль/л HNO<sub>3</sub>. Sr и Lu использовали как химические аналоги No и An. Используя смешанные растворы HF / HCl, можно элюировать Th как совместно с элементами 4-й группы, так и отдельно (рис. 4).

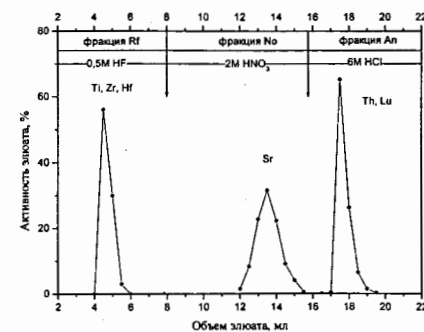


Рис. 3. Разделение Ti, Zr, Hf и Sr, Lu (Dowex 50×8, 100-200, 6×40 мм) [7]

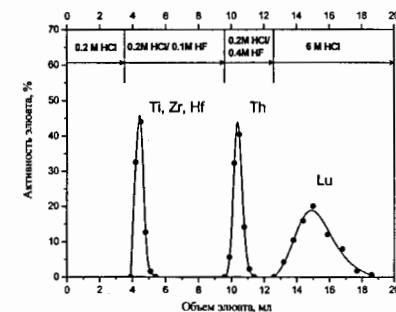


Рис. 4. Разделение Ti, Zr, Hf и Th, Lu (Dowex 50×8, 100-200, 6×40 мм) [16]

Полное разделение Zr и Hf достигнуто на катионообменной колонке в растворе  $1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л HF / 0,2 моль/л HCl: Zr и Hf элюируются в отдельных фракциях, каждая в объеме 1 мл, в то время как Lu вымывается 6 моль/л HCl (рис. 5). Фактор разделения  $\alpha_{Hf}^{Zr}$  составил 1,2. Последующее элюирование Ti и Th проводили растворами 0,075 моль/л HF / 0,2 моль/л HCl и 0,2 моль/л HF / 0,2 моль/л HCl соответственно (рис. 6). Условия разделения, концентрация раствора HF и размер колонки были выбраны в соответствии с предъявляемыми критериями (объем и состав элюента) таким образом, чтобы, не меняя элюирующий раствор в колонке, быстро и непрерывно получить фракции элементов в небольших объемах.

Полученные результаты хорошо согласуются с проведенными расчетами и экспериментами по сорбции в статических условиях. По данным

спектрометрических измерений все исследованные элементы были выделены с эффективностью более 95%. Условия хроматографических разделений (время, состав и объем элюата) позволяют быстро изготовить тонкий источник для регистрации  $\alpha$ -частиц и осколков спонтанного деления Rf упариванием. Таким образом, в экспериментах по химической идентификации Rf выделение фракции 4-й группы с учетом изготовления источника для измерений может быть проведено менее чем за 30 мин без применения специального оборудования.

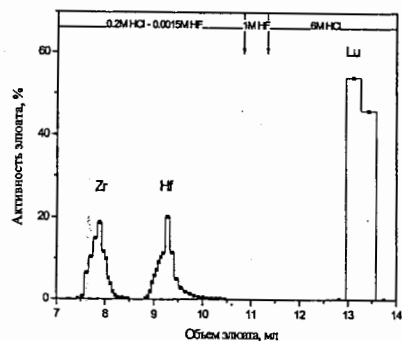


Рис. 5. Разделение Zr, Hf и Lu (Aminex A5,  $13 \pm 2$  мкм,  $4 \times 60$  мм) [7]

Порядок элюирования элементов с катионита отражает их склонность к образованию комплексов в растворе. Полученные результаты (рис. 5 и 6) находятся в соответствии с последовательностью уменьшения устойчивости фторидных комплексов в ряду  $Zr > Hf > Ti > Th$ . В то же время эта закономерность соответствует последовательности уменьшения эффективных ионных радиусов внутри 4-й группы  $Zr > Hf > Ti$ .

Таким образом, использование этой методики в экспериментах с Rf позволит не только надежно идентифицировать его новый изотоп, но и судить об устойчивости его фторидных комплексов в сравнении с другими элементами 4-й группы.

Результаты представленные в этой главе опубликованы в работах [7, 16].

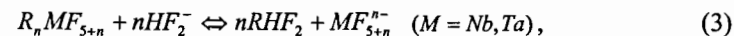
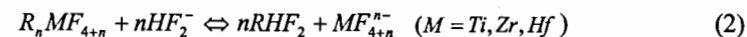
#### Глава 4. Сорбционное поведение Ti, Zr, Hf, Nb и Ta в смешанных растворах HF / ацетон

##### 4.1. Сорбция на анионите

Определены коэффициенты распределения Ti, Zr, Hf и Nb, Ta на катионите и анионите в смешанных водно-органических растворах HF в зависимости от содержания ацетона (1 – 13,6 моль/л) и кислоты ( $1 \cdot 10^{-5}$  – 25 моль/л) в широком диапазоне концентраций. Влияние ацетона на сорбцию элементов на анионите из растворов 6 моль/л HF можно видеть на рис. 7. Полученные данные

позволяют сделать некоторые заключения о характере комплексообразования и механизме сорбции исследуемых элементов в водно-органических растворах HF.

Поведение исследованных элементов можно объяснить двумя конкурирующими между собой процессами. Известно, что в концентрированных растворах HF (более 1 моль/л) характерно образование иона  $HF_2^-$ , причем его концентрация преобладает по сравнению с концентрацией  $F^-$  и растет практически линейно с ростом концентрации HF. Таким образом, равновесие фторидных комплексов элементов 4-й и 5-й групп в концентрированных растворах HF в присутствии анионита описывается уравнениями



где  $R$  – фиксированная ионная группа смолы. При увеличении концентрации ацетона уменьшается диссоциация HF вследствие того, что ацетон имеет меньшее значение диэлектрической проницаемости, чем вода, что приводит к увеличению коэффициентов распределения. При дальнейшем увеличении концентрации ацетона растет доля менее заряженных и нейтральных форм комплексов. Этот процесс, наоборот, приводит к уменьшению коэффициентов распределения на анионите. Зависимость  $K_d$  от содержания HF в растворах 6 моль/л ацетона показана на рис. 8. Все элементы имеют высокие значения  $K_d$  ( $> 2,9 \cdot 10^4$ ) в разбавленных растворах HF (0,1 – 1 моль/л) за счет комплексообразования с ионами  $F^-$ . При дальнейшем увеличении концентрации кислоты ( $> 2$  моль/л) равновесие (уравнения (2), (3)) сдвигается вправо, и сорбция исследованных элементов уменьшается в результате конкурирующей сорбции с ионами  $HF_2^-$  (рис. 8).

Используя уравнения (2) и (3), можно определить заряд фторидного комплекса, сорбируемого на смоле. Коэффициент распределения можно представить как

$$\log K_d = \log D - n \log \frac{[HF_2^-]}{[RHF_2]}, \quad (4)$$

где  $D$  – коэффициент селективности обмениваемых анионов,  $n$  – число отрицательных зарядов комплексов  $MF_{4+n}^{n-}$  или  $MF_{5+n}^{n-}$ .

Из уравнения (4) следует, что  $n$  соответствует тангенсу угла наклона прямой зависимости  $\lg K_d - \lg [HF_2^-]$ . Значения тангенса угла наклона, полученные при различных концентрациях ацетона для элементов 4-й группы, в среднем равны  $-3,2$ . Можно предположить, что с ростом концентрации HF сильно увеличивается доля высококоординированных комплексов  $MF_7^{3-}$  ( $M = Ti, Zr, Hf$ ), которые предпочтительнее сорбируются анионитами. Добавление же органических растворителей только способствует комплексообразованию при анионном обмене.



В условиях эксперимента  $K_d$  элементов уменьшается в обратной последовательности устойчивости фторидных комплексов  $Ti > Hf > Zr$ . Во всем диапазоне концентрации HF элементы 4-й группы имеют приблизительно одинаковые значения  $K_d$ , а с ростом содержания ацетона в растворе изменяется селективность анионита к Ti, Zr и Hf, а также порядок их сорбции.

В растворах 15-25 моль/л HF / 1-4 моль/л ацетон  $K_d$  элементов 4-й группы имеют низкие значения ( $K_d < 50$ ), в то время как элементы 5-й группы проявляют значительную сорбируемость анионитом ( $K_d > 10^2$ ) и могут быть отделены друг от друга. Высокие значения факторов разделения Nb и Ta в растворах, содержащих 0,5-3 моль/л HF и 8-12 моль/л ацетона ( $\alpha_{Ta}^{Nb} = 4 - 400$ ), позволяют выбрать условия для их разделения в динамических условиях.

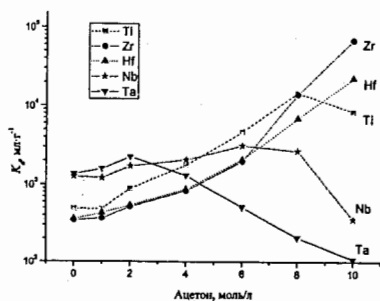


Рис. 7. Коэффициенты распределения Ti, Zr, Hf, Nb и Ta в зависимости от концентрации ацетона (AG 1×8, 200-400, F<sup>-</sup>, 6 моль/л HF) [12]

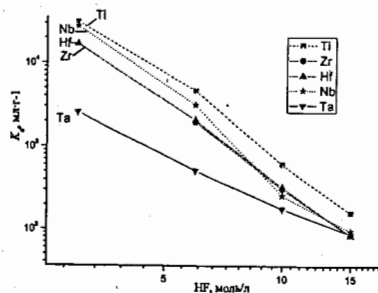


Рис. 8. Коэффициенты распределения Ti, Zr, Hf, Nb и Ta в зависимости от концентрации HF (AG 1×8, 200-400, F<sup>-</sup>, 6 моль/л ацетон) [12]

Полученные данные представляют большой практический интерес, так как позволяют выбрать условия разделения элементов 4-й и 5-й групп в экспериментах по химической идентификации Rf и Db. Сопоставление результатов по изучению сорбции Rf и полученных данных показывает, что изучение ионообменного поведения Rf в растворах, содержащих HF, представляет интерес в сравнении с Ti. Лучшими условиями для изучения совместного ионообменного поведения с Rf является система анионит – 6 моль/л HF / 10 моль/л ацетон (рис. 7), где проявляются наибольшие различия в сорбции этих элементов.

#### 4.2. Сорбция на катионите

Изучение поведения Ti, Zr, Hf, Nb и Ta на катионите в интервале концентраций  $10^{-5} - 0,1$  моль/л HF и 2 – 10 моль/л ацетона показало, что при добавлении органического растворителя в растворы HF сорбция элементов многократно увеличивается с ростом концентрации ацетона. Обнаружено, что в присутствии ацетона (4 – 10 моль/л) меняется последовательность сорбции элементов внутри одной группы, а также – избирательность катионита к исследованным элементам, что дает возможность для их разделения.

Увеличение концентрации ацетона (1 – 13,6 моль/л) в интервале концентраций 0,1 – 25 моль/л HF не влияет на сорбцию Ti, Zr, Hf, Nb и Ta ( $K_d < 1$ ). Исключение составляет раствор 0,1 моль/л HF при максимальном содержании ацетона (13,6 моль/л), в котором сорбция Zr и Hf незначительно увеличивается ( $K_d$  равен 27 и 24 соответственно). Такие условия могут быть выбраны для отделения Zr и Hf от элементов 5-й группы. Существенно, что в этом случае Nb и Ta элюируются из хроматографической колонки раствором с большим содержанием ацетона, что облегчает задачу изготовления спектрометрических источников для детектирования  $\alpha$ -частиц и осколков спонтанного деления упариванием.

Для изучения влияния природы растворителя, помимо ацетона, также исследовали сорбцию Ti, Zr и Hf анионитом из смешанных растворов HF, содержащих метилэтилкетон и метилизобутилкетон, диэлектрическая проницаемость которых различается. В целом, можно отметить, что характер зависимости коэффициентов распределения от концентраций HF, метилэтилкетона и метилизобутилкетона аналогичен вариантам с ацетоном. Результаты представленные в этой главе опубликованы в работах [12, 17, 22].

### Глава 5. Сорбция и соосаждение радиоизотопов Ti, Zr и Hf с фторидом лантана

#### 5.1. Характеристика твердой фазы

Для полученных методом соосаждения осадков был проведен рентгенофазовый анализ. Порошковая дифрактограмма смешанного осадка находится в хорошем согласии с дифрактограммой LaF<sub>3</sub>, полученного аналогичным способом. Анализ дифрактограмм смешанных осадков при отношении La : Hf = 1 : 5 не выявил образования других фаз. Как показали рентгенографические исследования, свежесоаженный осадок LaF<sub>3</sub> обладает высокой дефектностью. Морфологию твердой фазы исследовали методами электронной микроскопии.

В суспензии обнаружены первичные аморфные частицы стержневидной формы длиной 10–20 нм. В толще этих частиц проявляются нанокристаллы размером 1–2 нм. Для избранных кристаллов в фокусе электронного микроскопа осуществлялся фазовый контроль методом микродифракции. Кристаллы имеют структуру типа тисонита (LaF<sub>3</sub>) гексагональной формы. Характерные фотографии крупных агрегатов размером 1 – 2 мкм, состоящих из агломератов мелких частиц, приведены на рис. 9. При хранении твердой фазы в маточном растворе происходит упорядочивание твердой фазы. Аморфный осадок превращается в мелкокристаллический. Это согласуется с данными по эволюции морфологии наночастиц LaF<sub>3</sub> в процессе осаждения из растворов La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и KF\*. Авторы этой работы наблюдали последовательное

\* Stubicar N., Stubicar M., Zipper P., Chernev B. Variety of Aggregation and Growth Processes of Lanthanum Fluoride as a Function of La/F Activity Ratio. 2. Excess of F over La Region. Transformation of Amorphous to Crystalline Phase, POM, SAXS, WAXS, and XRD Study. Cryst. Growth Des. 2005. V.5, No1. P.123-128.

превращение аморфного гидрата фторида в кристаллические наночастицы  $\text{LaF}_3$  гексагональной формы.

Как следует из полученных данных, в условиях эксперимента твердая фаза  $\text{LaF}_3$  представляет собой нанодисперсный материал, обладающий большой удельной поверхностью и некомпенсированным отрицательным зарядом, что определяет его высокие анионообменные свойства.



Рис. 9. Электронно-микроскопический снимок продуктов частичной кристаллизации, полученных при сосаждении ионов Hf с  $\text{LaF}_3$  из фторидных водных растворов [14]

## 5.2. Изучение влияния различных условий на сорбцию и сосаждение

**Влияние времени контакта фаз.** Зависимость сорбции  $^{175}\text{Hf}$  на готовом осадке  $\text{LaF}_3$  от времени контакта твердой и жидкой фаз приведена на рис. 10. Из этих данных видно, что сорбция  $^{175}\text{Hf}$  протекает достаточно быстро и коэффициенты распределения имеют высокие значения. Через 5 мин после введения осадка в раствор 0,5 моль/л HF значение  $K_d$  составляет  $1,1 \cdot 10^5$ . Через 60 мин после внесения  $^{175}\text{Hf}$  практически полностью переходит в твердую фазу ( $K_d = 3,0 \cdot 10^5$ ). По данным работы (ссылка на стр. 17) за это же время происходит рекристаллизация твердой фазы.

Затем в течении 9 ч значение  $K_d$  увеличивается до  $3,7 \cdot 10^5$  и далее не меняется. Возможно, что эта медленная стадия связана с процессом ионного обмена отрицательно заряженных комплексов гафния с ионами  $\text{F}^-$  и диффузией в кристаллах. Таким образом, за 10 ч устанавливалось сорбционное равновесие.

**Влияние концентрации Zr и Hf.** На рис. 11 представлена зависимость сосаждения Zr и Hf с  $\text{LaF}_3$  от их концентрации в исходном растворе. Во всем диапазоне концентраций Zr и Hf имеют примерно одинаковую степень сосаждения. В широком диапазоне концентрации металлов в исходном растворе (от  $2 \cdot 10^{-8}$  до 1 ммоль/л) наблюдается высокая степень сосаждения – более 99 %. При увеличении концентрации от 1 до 11 ммоль/л сосаждение уменьшается с 84 до 7 %. Наблюдаемое снижение сосаждения с увеличением концентрации означает, что достигается насыщение, что соответствует заполнению поверхности  $\text{LaF}_3$  адсорбционным слоем Hf. Причем в состоянии насыщения осадок удерживает до 50% гафния относительно лантана. Из

полученных данных рассчитано предельное содержание Hf в осадке 2,9 ммоль/г. Иначе ведут себя Ti(IV) и Nb(V), степень их сосаждения не зависит от концентрации в исходном растворе и не превышает 2 и 3 % соответственно.

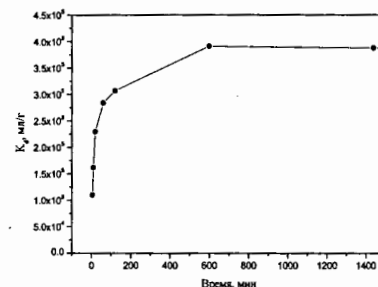


Рис. 10. Коэффициенты распределения Hf в зависимости от времени контакта твердой и жидкой фаз (1000 мг/л La, 1 мл 0,5 моль/л HF,  $1,16 \cdot 10^{-4}$  мг/л Hf) [14]

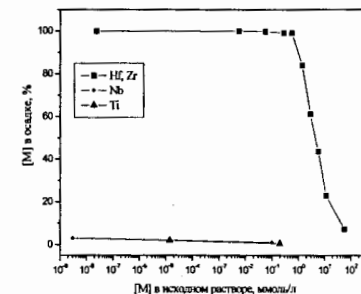


Рис. 11. Влияние концентрации металла (M = Ti, Zr, Hf, Nb) в растворе на степень его сосаждения (1000 мг/л La, 1 мл 0,5 моль/л HF) [14]

**Влияние массы осадка  $\text{LaF}_3$ .** Зависимость степени сосаждения  $^{175}\text{Hf}$  от массы осадка  $\text{LaF}_3$  представлена на рис. 12. При постоянных концентрации Hf и объеме раствора степень извлечения  $^{175}\text{Hf}$  достигает 98 % уже при получении 0,14 мг/мл осадка. С увеличением содержания  $\text{LaF}_3$  растет его сорбционная емкость и, соответственно, возрастает степень извлечения  $^{175}\text{Hf}$  (> 99,9 %). Из этого следует, что избыток потенциал-определяющих ионов  $\text{La}^{3+}$  в растворе не влияет на захват Hf осадком  $\text{LaF}_3$ .

**Влияние концентрации HF.** Зависимость сорбции Ti, Hf (Zr) и Nb осадком  $\text{LaF}_3$  от концентрации HF в растворе представлена на рис. 13. Обнаружено, что  $K_d$  Hf имеют высокие значения ( $> 1,4 \cdot 10^4$  мл/г) в широком диапазоне концентрации HF. Поведение Hf можно объяснить следующими процессами. Осадки  $\text{LaF}_3$  получены в условиях избытка ионов  $\text{F}^-$ , поэтому их поверхность заряжена отрицательно. За счет анионного обмена отрицательно заряженных комплексов Hf с ионами  $\text{F}^-$  Hf сорбируется на поверхности кристаллов  $\text{LaF}_3$ . Увеличение  $K_d$  в 17 раз (до  $3,7 \cdot 10^5$  мл/г) при 0,01 – 0,1 моль/л HF обусловлено увеличением доли высококоординированных комплексов, которые предпочтительнее сорбируются. В главе 4 детально рассмотрена зависимость сорбции элементов 4-й и 5-й групп на анионообменных смолах от концентрации HF и сделан вывод, что элементы 4-й группы сорбируются на анионообменной смоле в виде комплексов типа  $\text{MF}_7^{3-}$ . Наблюдаемое поведение Zr и Hf при сосаждении и сорбции на анионите сходно. Это также указывает на анионообменный характер сорбции на  $\text{LaF}_3$ .

Значения  $K_d$  гафния на  $\text{LaF}_3$ , в диапазонах концентрации HF менее 0,001 моль/л и более 7,5 моль/л, превышают  $K_d$  на анионообменной смоле на три порядка. Это свидетельствует о том, что адсорбированные ионы Hf закрепляются в поверхностном слое кристаллов. В условиях проведения эксперимента происходит частичная перекристаллизация осадка, в результате которой адсорбированные ионы Hf проникают внутрь осадка.

Наблюдаемые зависимости для Ti и Nb резко отличаются от полученных на органических анионообменниках, их коэффициенты распределения не зависят от концентрации кислоты и имеют низкие значения – 20 и 200 мл/г соответственно (рис. 13).

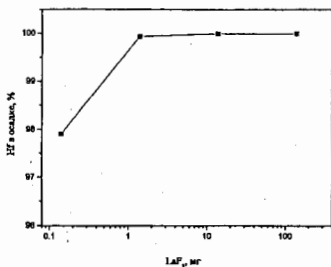


Рис. 12. Степень сосаждения Hf в зависимости от массы  $\text{LaF}_3$  (1 мл 0,5 моль/л HF,  $1,16 \cdot 10^{-4}$  мг/л Hf) [14]

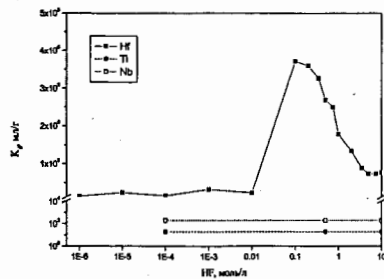


Рис. 13. Коэффициенты распределения  $^{175}\text{Hf}$  в зависимости от концентрации HF в исходном растворе (1000 мг/л La) [14]

**Влияние pH.** Влияние pH раствора на захват ионов Hf твердой фазой изучалось как при сосаждении, так и при сорбции на заранее приготовленных осадках. Приведенная на рис. 14 зависимость имеет нехарактерный для сорбции катионов вид. Наблюдается высокая сорбция в кислой области, минимум при pH = 5 и далее ее увеличение при pH > 6. При сосаждении наблюдается аналогичная зависимость только при более высоких значениях  $K_d$ . Это обусловлено «старением» поверхности кристаллов при сорбции на заранее приготовленных осадках.

Избыток в растворе сильно адсорбирующихся ионов  $\text{H}^+$  не влияет на распределение Hf, что также свидетельствует об анионообменном механизме сорбции. Минимум сорбции ( $K_d = 1 \cdot 10^5$ ) соответствует значению pH =  $5,6 \pm 0,3$ , при котором наблюдается изоэлектрическая точка  $\text{LaF}_3^{**}$ .

Увеличение значений  $K_d$  в 12 раз, наблюдаемое при pH > 6, связано с изменением состава твердой фазы и степени комплексообразования Hf. Это следует из диаграммы осаждения  $\text{LaF}_3^{**}$  и распределения Hf по комплексным

формам при разных концентрациях HF и pH (глава 3). С увеличением концентрации ионов  $\text{OH}^-$  в растворе доминируют нейтральные и положительно заряженные формы  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_n$  и  $\text{Hf}(\text{OH})_n^{n-4}$ .

**Влияние посторонних ионов.** Для выяснения влияния посторонних многовалентных ионов на степень сосаждения Hf было изучено сосаждение ионов Hf с осадками  $\text{LaF}_3$  совместно с ионами Ti(IV), Zr(IV) и Nb(V) при концентрации каждого  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Эти элементы, так же как и Hf, в растворах HF образуют устойчивые анионные комплексы, хорошо сорбируемые анионообменными смолами. Опыты показали, что степень сосаждения Hf не зависит от присутствия в растворе ионов Ti(IV), Zr(IV) и Nb(V). Таким образом, показано, что осадки  $\text{LaF}_3$  проявляют высокую селективность по отношению к захваченным ионам Zr и Hf. Независимость сосаждения от присутствия в растворе посторонних многовалентных ионов исключает возможность адсорбции ионов Hf в диффузионном слое. Установлено, что распределение Zr и Hf между раствором и  $\text{LaF}_3$  происходит со своим собственным коэффициентом распределения.

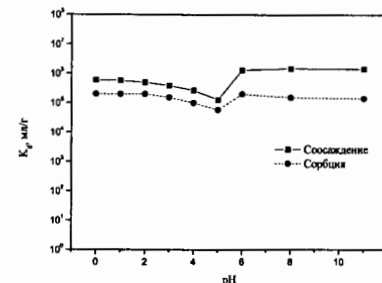


Рис. 14. Коэффициенты распределения  $^{175}\text{Hf}$  в зависимости от pH раствора при сорбции и сосаждении с  $\text{LaF}_3$  (100 мг/л La, 0,5 моль/л HF,  $I = 1$ ) [14]

Таким образом, Zr и Hf селективно адсорбируются на поверхности нанокристаллов  $\text{LaF}_3$  в виде отрицательно заряженных комплексов типа  $\text{MF}_7^{3-}$  в результате анионного обмена с потенциалобразующими  $\text{F}^-$  ионами. При этом Zr и Hf могут быть эффективно отделены от многих элементов, в том числе от Ti и Nb, Ta. Из полученных результатов следует, что наиболее вероятной причиной сосаждения является образование твердого раствора.

Полученные результаты показывают, что сосаждение с  $\text{LaF}_3$  можно использовать для изучения химических свойств Rf и Db. Представляет интерес изучение поведения Rf при сосаждении с  $\text{LaF}_3$  в сравнении с Ti. Предполагается образование долгоживущих радионуклидов  $^{266}\text{Rf}$  и  $^{268}\text{Rf}$  в результате электронного захвата  $^{266}\text{Db}$  и  $^{268}\text{Db}$  соответственно. Для проверки этой гипотезы можно использовать данный метод для разделения Rf и Db, основываясь на различиях в их групповых свойствах. Результаты представленные в этой главе опубликованы в работах [14, 19, 21].

\*\* Stubicar N. Variety of Aggregation and Growth Processes of Lanthanum Fluoride as a Function of La/F Activity Ratio. 1. Potentiometric pF-Stat and DLS Study of  $\text{LaF}_3$ . Cryst. Growth Des. 2005. V.5, No.1, P.113-122.

## Выводы

1. Установлены области существования различных комплексных форм Zr, Hf и Th в растворах HF, HCl, HNO<sub>3</sub>, HCl/HF, HNO<sub>3</sub>/HF и определены значения коэффициентов распределения Ti и Th на катионо- и анионообменной смолах в смешанных растворах HF / HCl. Найдено, что оптимальным методом для разделения Ti, Zr, Hf и Th является катионообменная хроматография в растворах 0,2 моль/л HCl и HF переменной концентрации. Сопоставление результатов по изучению сорбции Rf и полученных в данной работе данных показывает, что представляет интерес сравнение ионообменного поведения Rf и Ti.
2. Осуществлено ионообменное разделение Ti, Zr, Hf, Th, Lu и Sr, находящихся в ультрамикроразбавлениях, за сравнительно небольшое время (30 мин). Показано, что полное разделение Zr и Hf достигается на катионообменной хроматографической колонке в растворе 1,5·10<sup>-3</sup> моль/л HF / 0,2 моль/л HCl. Установлено, что порядок элюирования элементов происходит в последовательности Zr > Hf > Ti > Th в соответствии с уменьшением стабильности фторидных комплексов. Использование этой методики в экспериментах с Rf позволит не только надежно идентифицировать его новый радионуклид, но и судить об устойчивости фторидных комплексов Rf и сделать вывод о влиянии релятивистских эффектов на его химические свойства.
3. Установлены закономерности сорбции Ti, Zr, Hf, Nb и Ta на катионо- и анионообменных смолах из смешанных растворов HF и ацетона (а также метилэтилкетона и метилизобутилкетона) в широком интервале концентраций. Показано, что значения коэффициентов распределения на анионообменной смоле уменьшаются с увеличением концентрации HF и увеличиваются с ростом концентрации ацетона. На основании анализа экспериментальных данных сделан вывод о том, что элементы 4-й группы сорбируются на анионообменной смоле в виде анионных комплексов типа MF<sub>7</sub><sup>3-</sup> (M = Ti, Zr, Hf). Установлены оптимальные условия для выделения и разделения новых изотопов Rf и Db.
4. В результате исследования соосаждения Ti, Zr и Hf с фторидом лантана установлено, что Zr и Hf селективно адсорбируются на поверхности нанокристаллов LaF<sub>3</sub> в виде отрицательно заряженных комплексов типа MF<sub>7</sub><sup>3-</sup>. Показано, что фторидные формы Zr и Hf способны сокристаллизоваться с LaF<sub>3</sub>. Предложено использовать метод соосаждения для изучения химических свойств Rf и Db.
5. Разработаны эффективные методики радиохимического выделения ядерных изомеров <sup>178m2</sup>Hf и <sup>87m</sup>Sr из облученных α-частицами мишеней иттербия и рубидия соответственно. Разработан сорбционный радионуклидный генератор <sup>87</sup>Y / <sup>87m</sup>Sr на основе H2DEN[MDP].

## Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

1. Oganessian, Yu.Ts., Utyonkov, V.K., Dmitriev, S.N., Lobanov, Yu.V., Itkis, M.G., Polyakov, A.N., Tsyganov, Yu.S., Mezentssev, A.N., Yeregin, A.V., Voinov, A.A., Sokol, E.A., Gulbekian, G.G., Bogomolov, S.L., Iliev, S., Subbotin, V.G., Sukhov, A. M.G., Buklanov, V., Shishkin, S.V., Chepygin, V.I., Vostokin, G.K., Aksenov, N.V., Hussonnois, Subotic, M.,K., Zagrebaev, V.I., Moody, K. J., Patin, J.B., Wild, J.F., Stoyer, M.A., Stoyer, N.J., Shaughnessy, D.A., Kenneally, J.M., Wilk, P.A., Loughed, R.W., Gaggeler, H.W., Schumann, D., Bruchertseifer, H., Eichler, R. Synthesis of element 115 and 113 in the reaction <sup>243</sup>Am + <sup>48</sup>Ca. *Physical Review C*, 2005, 72, 034611.
2. Schumann, D., Bruchertseifer, H., Eichler, R., Eichler, B., Gaggeler, H.W., Dmitriev, S.N., Oganessian, Yu.Ts., Utyonkov, V.K., Shishkin, S.V., Yeregin, A.V., Lobanov, Yu.V., Tsyganov, Y.S., Chepygin, V.I., Sokol, E.A., Vostokin, G.K., Aksenov, N.V., Hussonnois, M., Itkis M.G. Chemical procedure applied for the identification of Rf/Db produced in the <sup>48</sup>Ca + <sup>243</sup>Am reaction. *Radiochim. Acta*, 2005, v. 93, pp. 727-732.
3. Dmitriev, S.N., Oganessian, Yu.Ts., Utyonkov, V.K., Shishkin, S.V., Yeregin, A.V., Lobanov, Yu.V., Tsyganov, Yu.S., Chepygin, V.I., Sokol, E.A., Vostokin, G.K., Aksenov, N.V., Hussonnois, M., Itkis, M.G., Gaggeler, H.W., Schumann, D., Bruchertseifer, H., Eichler, R., Shaughnessy, D.A., Wilk, P.A., Kenneally, J.M., Stoyer, M.A., Wild, J.F. Chemical identification of Db as a decay product of element 115 produced in the reaction <sup>48</sup>Ca + <sup>243</sup>Am. *Mendeleev Communications*, 2005, vol. 1, p. 1.
4. Eichler R., Aksenov N.V., Belozero A.V., Bozhikov G.A., Chepigin V.I., Dressler R., Dmitriev S.N., Gaggeler H.W., Gorshkov V.A., Haenssler F., Itkis M.G., Lebedev V.Ya., Laube A., Malyshev O.N., Oganessian Yu.Ts., Petrushkin O.V., Piguet D., Rasmussen P., Shishkin S.V., Shutov A.V., Svirikhin A.I., Tereshatov E.E., Vostokin G.K., Wegrzecki M., Yeregin A.V. Confirmation of the Decay of <sup>283</sup>112 and First Indication for Hg-like Behavior of Element 112. *Nuclear Physics A*, 2007, 787, pp.373-380.
5. Stoyer, N.J., Landrum, J.H., Wilk, P.A., Moody, K.J., Kenneally, J.M., Shaughnessy, D.A., Stoyer, M.A., Wild, J.F., Loughed, R.W., Dmitriev, S.N., Oganessian, Yu.Ts., Shishkin, S.V., Aksenov, N.V., Tereshatov, E.E., Bozhikov, G.A., Vostokin, G.K., Utyonkov, V.K., Yeregin, A.V. Chemical Identification of a Long-Lived Isotope of Dubnium, a Descendant of Element 115. *Nuclear Physics A*, 2007, 787, pp. 388-395.
6. Eichler R., Aksenov N.V., Belozero A.V., Bozhikov G.A., Chepigin V.I., Dressler R., Dmitriev S.N., Gaggeler H.W., Gorshkov V.A., Haenssler F., Itkis M.G., Lebedev V.Ya., Laube A., Malyshev O.N., Oganessian Yu.Ts., Petrushkin O.V., Piguet D., Rasmussen P., Shishkin S.V., Shutov A.V., Svirikhin A.I., Tereshatov E.E., Vostokin G.K., Wegrzecki M., Yeregin A.V. Chemical characterization of element 112. *Nature*, 2007, 447, pp. 72-75.

7. Аксенов Н.В., Брухертзайфер Х., Божиков Г.А., Терешатов Е.Е., Востокин Г.К., Стародуб Г.Я., Шишкин С.В., Геггелер Х.В., Дмитриев С.Н. Ионнообменное разделение микроколичеств Zr и Hf в разбавленных растворах HCl/HF: Модельная система для химической идентификации и изучения свойств Rf. *Радиохимия*, 2008, т.50, вып.4, с.333-337.
  8. Eichler R., Aksenov N.V., Belozеров A.V., Bozhikov G.A., Chepigin V.I., Dmitriev S.N., Dressler R., Gaggeler H.W., Gorshkov V.A., Itkis M.G., Haenssler F., Laube A., Lebedev V.Ya., Malyshev O.N., Oganessian Yu.Ts., Petrushkin O.V., Piguet D., Popeko A.G., Rasmussen P., Serov A., Shishkin S.V., Shutov A.V., Svirikhin A.I., Tereshatov E.E., Vostokin G.K., Wegrzecki M., Yeregin A.V. Thermochemical and physical properties of element 112. *Angew. Chemie*, 2008, v.47, n.17, pp.3262-3266.
  9. Wilk P.A., Landrum J.H., Shaughnessy D.A., Kenneally J.M., Stoyer N.J., Stoyer M.A., Moody K.J., Aksenov N.V., Bozhikov G.A., Tereshatov E.E., Vostokin G.K., Shishkin S.V., Dmitriev S.N. Separation of group five elements by reversed-phase chromatography. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2008, v.275, 3, pp.651-657.
  10. Oganessian Yu.Ts., Dmitriev S.N., Yeregin A.V., Aksenov N.V., Bozhikov G.A., Chepigin V.I., Chelnokov M.L., Lebedev V.Ya., Malyshev O.N., Petrushkin O.V., Shishkin S.V., Svirikhin A.I., Tereshatov E.E., and Vostokin G.K. Attempt to produce the isotopes of element 108 in the fusion reaction  $^{136}\text{Xe} + ^{136}\text{Xe}$  *Physical Review C*, 2009, v.79, p.024608.
  11. Aksenov N.V., Bruchertseifer H., Starodub G.Ya., Vostokin G.K., Tereshatov E.E., Bozhikov G.A., Shishkin S.V., Dmitriev S.N. A simple and quick method for the preparation of radionuclide  $^{87}\text{Y}/^{87\text{m}}\text{Sr}$  generator using the  $^{87}\text{Rb}$  ( $\alpha$ , xn)  $^{87}\text{Y}$  reaction. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2009, v.279, 1, pp. 341-343.
  12. Aksenov N.V., Bozhikov G.A., Starodub G.Ya., Dmitriev S.N., Filosofov D.V., Jon Sun Jin, Radchenko V.I., Lebedev N.A., Novgorodov A.F. Anion exchange behavior of Ti, Zr, Hf, Nb and Ta as homologues of Rf and Db in mixed HF-acetone solutions. In: International symposium on exotic nuclei. Ed. Yu.E. Penionzhkevich, S.M. Lukyanov. *American Institute of Physics. Conference proceedings*. Melville, New York, 2010, vol.1224, pp. 279-284.
  13. Eichler R., Aksenov N.V., Albin Yu.V., Belozеров A.V., Bozhikov G.A., Chepigin V.I., Dmitriev S.N., Dressler R., Gaggeler H.W., Gorshkov V.A., Henderson R.A., Johnsen A.M., Kenneally J.M., Lebedev V.Ya., Malyshev O.N., Moody K.J., Oganessian Yu.Ts., Petrushkin O.V., Piguet D., Popeko A.G., Rasmussen P., Serov A., Shaughnessy D.A., Shishkin S.V., Shutov A.V., Stoyer M.A., Stoyer N.J., Svirikhin A.I., Tereshatov E.E., Vostokin G.K., Wegrzecki M., Wilk P.A., Wittwer D., Yeregin A.V. Indication for a volatile element 114. *Radiochim. Acta*, 2010, v.98, pp. 133-139.
  14. Аксенов Н.В., Божиков Г.А., Бердоносков С.С., Лебедев В.Я., Дмитриев С.Н. Соосаждение Ti, Zr и Hf как гомологов Rf с фторидом La из растворов фтористоводородной кислоты. *Письма в ЭЧАЯ*. 2011. т.8, №4(167). с.598-610.
  15. Karamian S.A., Carroll J.J., Aksenov N.V., Albin Y.A., Bozhikov G.A., Dmitriev S.N., Starodub G.Y., Vostokin G.K.. Production of isomers in compound and transfer reactions with  $^4\text{He}$  ions. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 2011, в печати, Preprint JINR E7-2011-001.
- Избранные тезисы:**
16. Аксенов Н.В. Ионнообменное разделение Ti, Zr, Hf и Th в смешанных растворах HCl/HF: модельные эксперименты по идентификации синтеза и изучению свойств резерфордия. Материалы XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2008», Химия — М.: «Университет», 2008.
  17. Аксенов Н.В., Философов Д.В., Чон Сун Чин, Божиков Г.А., Радченко В.И., Стародуб Г.Я., Лебедев Н.А., Новгородов А.Ф., Дмитриев С.Н. Ионнообменное поведение Ti, Zr, Hf, Nb и Ta как гомологов Rf и Db в водно-органических растворах HF. Тезисы докладов 6-я Российская конференция «Радиохимия-2009», Москва, 12 – 16 октября 2009. Озерск: ФГУП «ПО «Маяк»», 54, 2009.
  18. Аксенов Н.В., Божиков Г.А., Лебедев В.Я., Дмитриев С.Н. Соосаждение Ti, Zr, Hf и Th как гомологов Rf с фторидом La из растворов фтористоводородной кислоты. Тезисы докладов. 6-я Российская конференция «Радиохимия-2009», Москва, 12 – 16 октября 2009. Озерск: ФГУП «ПО «Маяк»», 77, 2009.
  19. Аксенов Н.В., Божиков Г.А., Лебедев В.Я., Дмитриев С.Н. Разработка сорбционного метода изучения химии Rf в растворах HF // 3 Международный симпозиум по сорбции и экстракции «Сорбция и экстракция: проблемы и перспективы»: материалы / под общей ред. чл.-корр. РАН Авраменко В.А. – Владивосток: ДВГТУ, 2010. – 374 с.
  20. Bozhikov G., Aksenov N., Dmitriev S., Karamian S., Starodub G., Vostokin G., Albin Y. Recovery and isolation of hafnium isomers from  $^{176}\text{Yb}$  target irradiated by  $^4\text{He}$  ions in optimized conditions. *Chem. Listy* 2010, v.104, No.14 (Special Issue, RadChem 2010), p. 204.
  21. Aksenov N., Dmitriev S., Lebedev V.Ya., Bozhikov G. Application of coprecipitation for the study of chemistry of Rf. *Chem. Listy* 2010, v.104, No.14 (Special Issue, RadChem 2010), p.164.
  22. Aksenov N.V., Bozhikov G.A., Starodub G.Ya., Dmitriev S.N., Filosofov D.V., Jon Sun Jin, Radchenko V.I., Lebedev N.A., Novgorodov A.F. Sorption of Ti, Zr, Hf, Nb and Ta as homologues of Rf and Db from mixed aqueous-organic HF solutions. *Chem. Listy* 2010, v.104, No.14 (Special Issue, RadChem 2010), p.165.

Получено 8 апреля 2011 г.