

P12-2008-204

Д. В. Философов¹, Н. В. Аксенов^{2,*}, Чон Сун Чин¹,
Г. А. Божиков², В. И. Радченко¹, Г. Я. Стародуб²,
Н. А. Лебедев¹, А. Ф. Новгородов¹, С. Н. Дмитриев²

ИОНООБМЕННОЕ ПОВЕДЕНИЕ Ti, Zr, Hf, Nb И Ta
КАК ГОМОЛОГОВ Rf И Db В СМЕШАННЫХ
РАСТВОРАХ HF-АЦЕТОН

¹ Лаборатория ядерных проблем им. В. П. Дзелепова ОИЯИ, Дубна

² Лаборатория ядерных реакций им. Г. Н. Флерова ОИЯИ, Дубна

*E-mail: nikolay.aksenov@jinr.ru

<p>Философов Д. В. и др.</p> <p>Ионообменное поведение Ti, Zr, Hf, Nb и Ta как гомологов Rf и Db в смешанных растворах HF-ацетон</p> <p>С целью оптимизации условий выделения и изучения химических свойств Rf и Db исследована сорбция их более легких гомологов Ti, Zr, Hf, Nb и Ta катионитом (Dowex 50X8) и анионитом (AG 1X8) из смешанных водно-органических растворов HF-ацетон в зависимости от концентрации HF (0,1–25 моль/л) и ацетона (1–13,6 моль/л). Обнаружено, что коэффициенты распределения Ti, Zr, Hf и Nb на анионите увеличиваются с увеличением концентрации ацетона, а Ta — уменьшаются. На основании полученных данных сделано предположение, что в растворах HF (> 3 моль/л), содержащих ацетон, элементы 4-й группы сорбируются на анионите в виде комплексов MF_7^{3-} ($M = Ti, Zr, Hf$), устойчивость которых уменьшается в соответствии с последовательностью сорбции в ряду $Zr > Hf > Ti$. В этих же условиях элементы 5-й группы сорбируются преимущественно в виде комплексов $NbOF_5^{2-}$ и TaF_7^{2-}, устойчивость которых существенно отличается и уменьшается в ряду $Nb > Ta$. Найдены оптимальные условия для разделения исследованных элементов методом ионного обмена. Обсуждаются преимущества изучения химических свойств Rf и Db в водно-органических растворах HF.</p> <p>Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем им. В. П. Дзхелепова ОИЯИ и Лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова ОИЯИ.</p> <p>Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2008</p>	<p>P12-2008-204</p>
---	---------------------

<p>Filosofov D. V. et al.</p> <p>Ion Exchange Behaviour of Ti, Zr, Hf, Nb and Ta as Homologues of Rf and Db in Mixed HF-Acetone Solutions</p> <p>In order to optimize conditions for isolation and study of chemical properties of Rf and Db, we investigated sorption of their lighter homologues Ti, Zr, Hf, Nb and Ta, from HF solutions in water-miscible organic solvents using the Dowex 50X8 cation exchange (CIX) and AG 1X8 anion exchange (AIX) resins. We studied dependence of sorption on concentration of HF (0.1–25 mol/l) and acetone (1–13.6 mol/l). We found that using the AIX resins the distribution coefficients of Ti, Zr, Hf and Nb increased and those of Ta decreased with increasing content of acetone in HF solutions. The results indicated that in concentrated (> 3 mol/l) HF solutions containing acetone, group 4 elements formed MF_7^{3-} ($M = Ti, Zr, Hf$) complexes whose stability decreased in the order of sorption $Zr > Hf > Ti$. Under the same conditions, group 5 elements predominantly formed complexes $NbOF_5^{2-}$ and TaF_7^{2-} with stability considerably different, which decreased in sequence $Nb > Ta$. We found optimal conditions for separation of the elements using CIX and AIX chromatography. The advantages of studying chemical properties of Rf and Db in aqueous HF solutions mixed with organic solvents are briefly discussed.</p> <p>The investigation has been performed at the Dzhelepov Laboratory of Nuclear Problems, JINR, and Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.</p> <p>Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2008</p>	<p>P12-2008-204</p>
--	---------------------

ВВЕДЕНИЕ

Разработка быстрых и эффективных методов выделения и разделения продуктов ядерных реакций является одной из актуальных задач современной радиохимии. В Лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова ОИЯИ (Дубна, Россия) при облучении мишеней из ^{245}Cm и ^{243}Am ускоренными ионами ^{48}Ca были синтезированы изотопы новых трансактиноидных элементов (ТАЭ) $^{291}116$ и $^{288}115$ [1]. Эти радионуклиды имеют длинные цепочки α -распадов, оканчивающиеся спонтанным делением относительно долгоживущих $^{267}_{104}\text{Rf}$ ($T_{1/2} \sim 1,3$ ч) и $^{268}_{105}\text{Db}$ ($T_{1/2} \sim 1,2$ сут). Такие свойства радиоактивного распада делают возможным независимое подтверждение открытия новых элементов на основе методов радиохимии [2, 3]. Помимо химической идентификации большой интерес представляет изучение химических свойств Rf и Db в сравнении с их более легкими гомологами Ti, Zr, Hf, Nb и Ta. Этот интерес основан на ожидаемом сильном влиянии релятивистских эффектов на химические свойства ТАЭ. В экспериментах по химической идентификации Rf [4] и Db [5], проведенных ранее, был использован метод ионообменной хроматографии в комбинации с комплексообразованием во фторидной среде. Такой подход обусловлен тем, что элементы 4-й и 5-й групп в разбавленных растворах HF образуют прочные анионные комплексы с ионами фтора и, следовательно, могут быть отделены с высоким коэффициентом разделения от актиноидов, образующихся в реакциях многонуклонных передач и мешающих регистрации распада ТАЭ [6]. Ионообменное поведение Rf и Db в растворах, содержащих HF, подробно рассмотрено в [7, 8].

Хорошо известно, что ионный обмен в смешанных водно-органических растворах является более эффективным для разделения ионов металлов [9]. При сравнении ионообменного поведения 45 элементов в HCl и смешанных растворах HCl-ацетон [10] и HCl-метанол [11] можно заключить, что ацетон во многом способствует образованию хлоридных комплексов с катионами, причем более эффективно, чем этанол. За счет этого обеспечиваются более благоприятные условия разделения при более низких концентрациях кислоты.

Ионообменное поведение элементов 4-й и 5-й групп в водно-органических растворах, содержащих HF, мало изучено. В работе [12] определены коэффициенты распределения (K_d) 15 элементов, в том числе Ti, Zr, Nb и Ta между катионитом Dowex 50X8 и 8 органическими растворителями, содержащими 0,6 моль/л HF. Хотя все указанные элементы образуют анионные комплексы в растворах HF, было отмечено увеличение сорбции Ti и Zr при увеличении концентрации органического компонента в смеси. Влияние уксусной кислоты, изопропанола и метанола на сорбцию Zr, Nb, Ta и Pa в системе 0,1–1 моль/л HCl — 0,1 моль/л HF показано в [13]. При увеличении концентрации уксусной кислоты K_d на анионите Dowex 1X8 практически не менялся для Zr, уменьшался для Ta и увеличивался для Nb и Pa. Однако, вследствие отсутствия информации по комплексообразованию исследованных элементов и механизму сорбции на ионообменных смолах в смешанных растворах, авторами работ [12, 13] не было предложено объяснения полученных зависимостей. Необходимо отметить, что в этих работах изучение сорбции проводилось при концентрации элементов 10^{-4} – 10^{-2} моль/л, в то время как изучение ТАЭ происходит на уровне одного атома. Кроме того, большой интерес представляет поведение указанных элементов в концентрированных растворах HF, однако литературных данных о сорбции в таких растворах сравнительно мало.

В настоящей работе с целью оптимизации условий выделения и изучения химических свойств Rf и Db были определены коэффициенты распределения их более легких гомологов Ti, Zr, Hf и Nb, Ta на катионите и анионите в смешанных водно-органических растворах HF в зависимости от содержания ацетона и концентрации кислоты в широком диапазоне. Использование смешанных растворов HF-ацетон, с одной стороны, может увеличить селективность ионообменных смол к фторидным комплексам элементов 4-й и 5-й групп, а с другой — упростит удаление раствора упариванием при изготовлении спектрометрических источников для детектирования α -частиц и осколков спонтанного деления. Если окажется, что в смешанных растворах ионит проявляет разную селективность к элементам одной группы, то такая система может быть использована для изучения свойств Rf и Db в сравнении с их более легкими гомологами. Также исследована возможность разделения между элементами 4-й и 5-й групп, поскольку в работе [1] не исключается, что ^{268}Db претерпевает электронный захват с последующим спонтанным делением ^{268}Rf .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. В работе использовали фтористо-водородную кислоту и ацетон марки ос.ч. Смешанные растворы для каждого варианта концентраций

готовили смешиванием заданных количеств ацетона и HF с последующим доведением объема до 7 мл. Так как скорость испарения ацетона довольно высока (2,5 мл/мин), то ацетон добавляли не по объему, а по массе для более точного определения концентрации. При расчете конечных концентраций в смешанных растворах учитывалось количество HF, добавляемое с аликвотой исходного раствора радионуклидов.

В качестве сорбентов использовались анионообменная смола AG 1X8 (Cl^- , 200–400, Bio-Rad Laboratories, USA) и катионообменная смола Dowex 50X8 (H^+ , 200–400, Fluka / Sigma-Aldrich, Germany). Перед использованием катионит подвергали стандартной подготовке и сохраняли в H^+ -форме, а анионит переводили в F^- -форму. Навеску анионита оставляли в воде до полного набухания и затем промывали концентрированной HF. Затем смолу промывали водой для удаления остатков кислоты и высушивали на воздухе. После высушивания готовили навески смолы по 100 мг катионита и анионита.

Получение радиоактивных индикаторов. Для изучения сорбции исследуемых элементов использовали радионуклиды ^{44}Ti ($T_{1/2} = 63$ г, $E_\gamma = 78,3$ кэВ (96,2 %)), ^{88}Zr ($T_{1/2} = 83,4$ сут, $E_\gamma = 392,9$ кэВ (97,3 %)), ^{181}Hf ($T_{1/2} = 42,4$ сут, $E_\gamma = 482,2$ кэВ (80,5 %)), ^{92}Nb ($T_{1/2} = 10,2$ сут, $E_\gamma = 934$ кэВ (97,3 %)), ^{182}Ta ($T_{1/2} = 114,4$ сут, $E_\gamma = 1121,3$ кэВ (35 %)). Радионуклиды ^{182}Ta и ^{181}Hf получали в реакциях $^{181}\text{Ta}(\text{n}, \gamma)^{182}\text{Ta}$ и $^{180}\text{Hf}(\text{n}, \gamma)^{181}\text{Hf}$ при облучении на реакторе ИБР-2 (ЛНФ, ОИЯИ). После облучения мишень Ta растворяли в смешанном растворе конц. HF и 0,5 моль/л HNO_3 . Мишень ^{180}Hf растворяли в конц. HF.

Изучение ионообменного поведения титана проводили с использованием радионуклида ^{44}Ti , который получали в реакциях расщепления при облучении металлической меди протонами с энергией 660 МэВ на фазотроне (ЛЯП ОИЯИ). Облученную медь растворяли в концентрированной азотной кислоте. К раствору добавляли 3 мг Fe в виде $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и затем аммиак до $\text{pH} \geq 8$. В этих условиях Ti соосаждается с $\text{Fe}(\text{OH})_3$, в то время как медь и большинство образующихся в ядерных реакциях радионуклидов (Co, Ni, Zn) остаются в растворе. Отделение ^{44}Ti от железа и радионуклидов Mn, Cr, V, Sc проводили методом катионообменной хроматографии в солянокислой среде.

Для получения радиоактивных изотопов Zr и Nb проводили облучение мишеней Sr и Y (природного состава) α -частицами с энергией 35 МэВ на ускорителе У-200 (ЛЯР ОИЯИ). Подробно получение и выделение радионуклидов ^{88}Zr и $^{92\text{m}}\text{Nb}$ описано в наших предыдущих работах [14, 15].

Исходный раствор смеси радионуклидов готовили смешиванием полученных растворов и упариванием до влажных солей с последующим растворением остатка в 1 мл 20 моль/л HF. Удельная активность радионуклидов в исходном растворе составляла (кБк/мл): ^{44}Ti – 780, ^{88}Zr – 440, ^{181}Hf – 1400,

^{92}Nb – 1300, ^{182}Ta – 2300. Радионуклиды ^{44}Ti , ^{88}Zr и ^{92}Nb использовали без добавления носителя, а концентрация ^{180}Hf и ^{181}Ta в каждом образце составила 10 мкг/мл каждого.

Определение коэффициентов распределения. Для определения коэффициентов распределения был использован статический метод. К навеске смолы массой 100 мг, помещенной в полиэтиленовую пробирку для центрифугирования («Eppendorf», Германия), добавляли 995 мкл смешанного раствора плавиковой кислоты и ацетона и 5 мкл от исходного раствора смеси 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. Измерение аликвот проводили на γ -спектрометре с HPGe-детектором с разрешением 1,5 кэВ при энергии γ -квантов 1,33 МэВ (^{60}Co) в течение 2 часов для каждого образца. Исходя из пределов обнаружения в условиях проведения эксперимента были определены нижние границы K_d для каждого радионуклида.

Коэффициенты распределения вычисляли, используя уравнение

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

где $A_{\text{исх}}$ и $A_{\text{равн}}$ — активность исходного и равновесного растворов; V_p — объем раствора в образце (мл); m — навеска смолы (г).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Сорбция на анионите. Результаты исследований по влиянию концентрации кислоты и состава раствора на коэффициенты распределения Ti, Zr, Hf, Nb и Ta между анионитом AG 1X8 и водно-органическими растворами HF-ацетон представлены в табл. 1–5. В таблицах указаны значения K_d (мл/г) только в том диапазоне концентраций, в котором происходило полное смешивание водно-органических растворов HF.

Коэффициенты распределения Ti, Zr, Hf, Nb и Ta между анионитом AG 1X8 и растворами HF-ацетон уменьшаются при увеличении концентрации HF во всем диапазоне концентраций ацетона (табл. 1–5).

Сорбция на катионите. Коэффициенты распределения Ti, Zr, Hf, Nb и Ta между катионитом Dowex 50X8 и водно-органическими растворами HF-ацетон оказались менее 1, кроме раствора 0,1 моль/л HF — 13,6 моль/л ацетон, в котором коэффициенты распределения Zr и Hf равнялись 27 и 24 соответственно.

Таблица 1. Коэффициенты распределения Ti между анионом $AG\ IX8$ и смешанными растворами HF -ацетон

HF , моль/л	Ацетон, моль/л									
	0	1	2	4	6	8	10	12	13	13,6
0.1	$> 6.4 \cdot 10^4$ *	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$
0.2	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$
0.5	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$
1	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$> 6.4 \cdot 10^4$	$1.9 \cdot 10^4$
3	$4.2 \cdot 10^3$	$5.3 \cdot 10^3$	$8.8 \cdot 10^3$	$9.4 \cdot 10^3$	$3.1 \cdot 10^4$	$1.5 \cdot 10^4$	$8.5 \cdot 10^3$			
6	$4.9 \cdot 10^2$	$4.9 \cdot 10^2$	$8.9 \cdot 10^2$	$1.8 \cdot 10^3$	$4.6 \cdot 10^3$	$2.9 \cdot 10^3$				
10	$1.0 \cdot 10^2$	$1.3 \cdot 10^2$	$1.5 \cdot 10^2$	$2.2 \cdot 10^2$	$6.1 \cdot 10^2$					
15	30	33	49	85	$1.6 \cdot 10^2$					
20	10	16	21							
25	8	7								

* Предел, полученный для двухчасового измерения.

5

Таблица 2. Коэффициенты распределения Zr между анионом $AG\ IX8$ и смешанными растворами HF -ацетон

HF , моль/л	Ацетон, моль/л									
	0	1	2	4	6	8	10	12	13	13,6
0.1	$> 6.9 \cdot 10^4$ *	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$
0.2	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$
0.5	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$
1	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$1.6 \cdot 10^4$
3	$3.5 \cdot 10^3$	$3.9 \cdot 10^3$	$4.3 \cdot 10^3$	$8.3 \cdot 10^3$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$	$7.1 \cdot 10^3$		
6	$3.5 \cdot 10^2$	$3.7 \cdot 10^2$	$5.2 \cdot 10^2$	$8.3 \cdot 10^2$	$2.0 \cdot 10^3$	$1.4 \cdot 10^4$	$> 6.9 \cdot 10^4$			
10	76	78	$1.2 \cdot 10^2$	$1.5 \cdot 10^2$	$3.1 \cdot 10^2$	$1.0 \cdot 10^3$				
15	22	24	29	37	86					
20	7	10	12							
25	4	5								

* Предел, полученный для двухчасового измерения.

Таблица 3. Коэффициенты распределения N_f между анионом AG_{IX8} и смешанными растворами NF -ацетон

NF , моль/л	Ацетон, моль/л												
	0	1	2	4	6	8	10	12	13	13,6			
0.1	$> 1.4 \cdot 10^{5*}$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$
0.2	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$
0.5	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$
1	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$> 1.4 \cdot 10^5$
3	$2.9 \cdot 10^3$	$3.6 \cdot 10^3$	$6.4 \cdot 10^3$	$8.2 \cdot 10^3$	$1.7 \cdot 10^4$	$> 1.4 \cdot 10^5$	$5.2 \cdot 10^4$	$9.8 \cdot 10^3$					
6	$3.6 \cdot 10^2$	$4.3 \cdot 10^2$	$5.4 \cdot 10^2$	$8.7 \cdot 10^2$	$2.1 \cdot 10^3$	$6.9 \cdot 10^3$	$2.3 \cdot 10^4$						
10	73	79	$1.3 \cdot 10^2$	$1.6 \cdot 10^2$	$3.3 \cdot 10^2$	$1.2 \cdot 10^3$							
15	21	22	30	43	84								
20	10	10	14										
25	4	6											

* Предел, полученный для двухчасового измерения.

Таблица 4. Коэффициенты распределения N_b между анионом AG_{IX8} и смешанными растворами NF -ацетон

NF , моль/л	Ацетон, моль/л												
	0	1	2	4	6	8	10	12	13	13,6			
0.1	$> 1.2 \cdot 10^{5*}$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$
0.2	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$
0.5	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$
1	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$	$> 1.2 \cdot 10^5$
3	$8.3 \cdot 10^3$	$1.3 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^4$	$1.9 \cdot 10^4$	$2.8 \cdot 10^4$	$1.4 \cdot 10^4$	$3.6 \cdot 10^2$	$7.7 \cdot 10^3$					
6	$1.3 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^3$	$1.7 \cdot 10^3$	$2.1 \cdot 10^3$	$3.1 \cdot 10^3$	$2.7 \cdot 10^3$							
10	$2.5 \cdot 10^2$	$2.8 \cdot 10^2$	$4.0 \cdot 10^2$	$3.5 \cdot 10^2$	$2.6 \cdot 10^2$	$1.2 \cdot 10^2$							
15	$1.1 \cdot 10^2$	$1.6 \cdot 10^2$	$2.1 \cdot 10^2$	$1.7 \cdot 10^2$	96								
20	$1.6 \cdot 10^2$	$1.8 \cdot 10^2$	$1.8 \cdot 10^2$										
25	$1.2 \cdot 10^2$	$1.2 \cdot 10^2$											

* Предел, полученный для двухчасового измерения.

Таблица 5. Коэффициенты распределения Та между анионитом АГ IX8 и смешанными растворами HF-ацетон

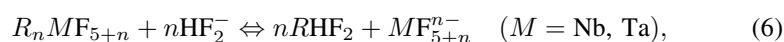
HF, моль/л	Ацетон, моль/л												
	0	1	2	4	6	8	10	12	13	13,6			
0.1	$> 2.9 \cdot 10^{4*}$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$
0.2	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	
0.5	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	
1	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$	$> 2.9 \cdot 10^4$
3	$5.7 \cdot 10^3$	$6.5 \cdot 10^3$	$7.3 \cdot 10^3$	$4.9 \cdot 10^3$	$2.5 \cdot 10^3$	$8.3 \cdot 10^2$	$2.6 \cdot 10^2$	$1.9 \cdot 10^3$					
6	$1.3 \cdot 10^3$	$1.6 \cdot 10^3$	$2.2 \cdot 10^3$	$1.3 \cdot 10^3$	$5.1 \cdot 10^2$	$2.1 \cdot 10^2$	$1.1 \cdot 10^2$						
10	$4.1 \cdot 10^2$	$4.8 \cdot 10^2$	$6.4 \cdot 10^2$	$3.8 \cdot 10^2$	$1.8 \cdot 10^2$	96							
15	$1.8 \cdot 10^2$	$2.1 \cdot 10^2$	$2.3 \cdot 10^2$	$1.5 \cdot 10^2$	87								
20	$1.1 \cdot 10^2$	$1.2 \cdot 10^2$	$1.3 \cdot 10^2$										
25	77	90											

* Предел, полученный для двухчасового измерения.

ОБСУЖДЕНИЕ

Представленные данные позволяют сделать некоторые заключения о характере комплексообразования и механизме сорбции исследуемых элементов в водно-органических растворах HF. Как можно было ожидать, K_d всех исследованных элементов на анионите в смешанных растворах HF-ацетон выше, чем в чистых растворах HF (табл. 1–5). Влияние ацетона на сорбцию исследованных элементов на анионите можно видеть на рис. 1.

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 [16]. 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 увеличивается доля менее заряженных и нейтральных

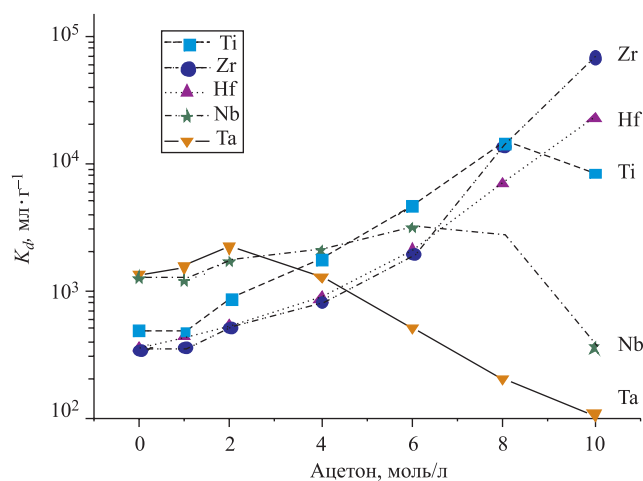


Рис. 1. Коэффициенты распределения Ti, Zr, Hf, Nb и Ta в зависимости от концентрации ацетона (AG 1X8, F^- , 6 моль/л HF)

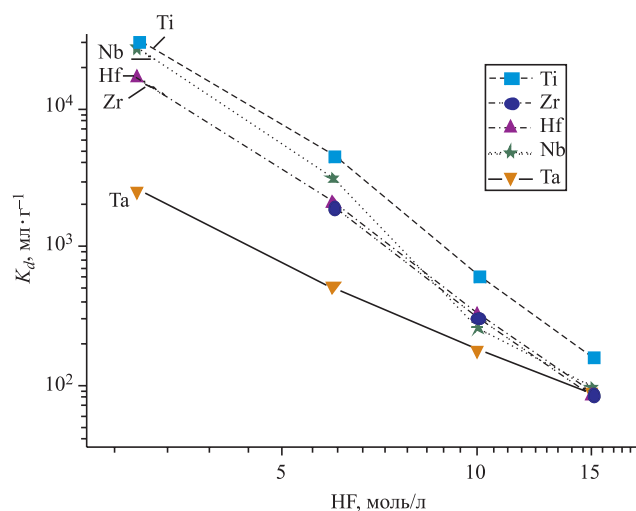


Рис. 2. Коэффициенты распределения Ti, Zr, Hf, Nb и Ta в зависимости от концентрации HF (AG 1X8, F⁻, 6 моль/л ацетон)

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. 2. 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⁻ (табл. 1–5). При дальнейшем увеличении концентрации кислоты (> 2 моль/л) равновесие (уравнения (5), (6)) сдвигается вправо, и сорбция исследованных элементов уменьшается в результате конкурирующей сорбции с ионами HF²⁻ (рис. 2). Используя уравнения (5) и (6), можно определить заряд фторидного комплекса, сорбируемого на смоле.

Исходя из анионообменного равновесия коэффициент распределения можно представить как

$$\log K_d = \log D - n \log \frac{[\text{HF}_2^-]}{[\text{RHF}_2]}, \quad (7)$$

где D — коэффициент селективности обмениваемых анионов, n — число отрицательных зарядов комплексов MF_{4+n}ⁿ⁻ или MF_{5+n}ⁿ⁻. Из уравнения (7) следует, что n соответствует тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K_d - \lg [\text{HF}_2^-]$. Значения тангенса угла наклона, полученные при различных концентрациях ацетона, представлены в табл. 6. В растворах, содержащих ацетон, концентрация HF₂⁻ неизвестна, поэтому в таблице указаны значения тангенса угла наклона в зависимости от концентрации HF.

Таблица 6. Значения тангенса угла наклона логарифмической зависимости коэффициентов распределения от концентрации ацетона

Ацетон, моль/л		Ti	Zr	Hf	Nb	Ta
0	HF_2^-	2.9	3.1	3.1	2	2
0	HF	3.1	3.2	3.1	2.1	2.1
1	HF	3.1	3.1	3.1	2.2	2.1
2	HF	3.2	3.1	3.2	2.3	2.2
4	HF	3.3	3.3	3.3	3	2.2
6	HF	3.3	3.4	3.3	3.7	2.1
8	HF				5.1	2.4

В кислых растворах, содержащих HF, при избытке ионов фтора для элементов 4-й группы известны отрицательно заряженные комплексы типа MF_5^- , MF_6^{2-} , MF_7^{3-} ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) [9, 17]. Таким образом, исходя из представленных данных можно заключить, что в условиях проведенных экспериментов элементы 4-й группы образуют комплексы состава MF_7^{3-} . Однако, как показано в работах [17, 18], устойчивость комплексов MF_7^{3-} в растворе крайне мала, а доминирующей формой является MF_6^{2-} . Можно предположить, что с ростом концентрации HF сильно увеличивается доля высококоординированных комплексов, которые предпочтительнее сорбируются анионитами. Добавление же органических растворителей только способствует комплексообразованию при анионном обмене. 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. Лучшими условиями для изучения совместного ионообменного поведения с Rf является система анионит — 6 моль/л HF — 10 моль/л ацетон (рис. 1), где проявляются наибольшие отличия в сорбции этих элементов. В этих условиях K_d элементов уменьшается в последовательности $\text{Zr} > \text{Hf} > \text{Ti}$, что хорошо согласуется с результатами нашей предыдущей работы [14, 19], где на хроматографической колонке с катионитом в разбавленных растворах HF–HCl было получено полное разделение элементов 4-й группы, а также псевдогомолога Th в последовательности $\text{Zr} > \text{Hf} > \text{Ti} > \text{Th}$ в соответствии с полученными ранее константами устойчивости гексафторидных комплексов. Сопоставление результатов по изучению сорбции Rf [7, 21] и полученных данных показывает, что изучение ионообменного поведения Rf в сравнении с Ti в растворах, содержащих HF, представляет интерес.

Для элементов 5-й группы в литературе описаны комплексы NbF_6^- , NbOF_5^{2-} , TaF_6^- , TaF_7^{2-} , существующие при различных концентрациях HF [20].

Как видно из рис. 1, характер сорбции Ta в растворах HF при добавлении ацетона отличается от остальных исследованных элементов. При увеличении содержания ацетона K_d Ta уменьшается. В то же время для Nb с увеличением концентрации ацетона значения тангенсов угла наклона начинают расти (табл. 6) одновременно с увеличением K_d . Это может свидетельствовать о том, что в ацетоновых растворах ионные формы Nb и Ta изменяются. Анализируя представленные результаты, можно предположить, что в растворах HF Nb и Ta присутствуют преимущественно в виде комплексов NbOF_5^{2-} и TaF_7^{2-} , сорбция которых уменьшается в ряду Nb > Ta. При добавлении ацетона начинают преобладать нейтральные комплексы Ta, не сорбируемые анионитом. Таким образом, можно предположить, что устойчивость фторидных комплексов Nb и Ta существенно различается.

Полученные данные представляют большой практический интерес, так как позволяют выбрать условия разделения элементов 4-й и 5-й групп в экспериментах по выделению и изучению химических свойств Rf и Db. Из табл. 1–5 видно, что K_d элементов 4-й группы в растворах 15–25 моль/л HF — 1–4 моль/л ацетон имеют низкие значения, в то время как элементы 5-й группы проявляют значительную сорбируемость анионитом ($K_d > 10^2$). В табл. 7 представлены значения факторов разделения Nb и Ta ($\alpha_{\text{Ta}}^{\text{Nb}}$) в зависимости от концентрации HF и ацетона в растворе. Как видно, при концентрации ацетона 0–4 моль/л $\alpha_{\text{Ta}}^{\text{Nb}}$ имеют небольшие значения во всем диапазоне концентрации HF. Наиболее высокие значения $\alpha_{\text{Ta}}^{\text{Nb}}$ достигаются в растворах, содержащих 0,5–3 моль/л HF и 8–12 моль/л ацетона. В этих растворах K_d Nb заметно увеличиваются ($> 1,2 \cdot 10^5$).

Изучение поведения Ti, Zr, Hf, Nb и Ta на катионите показало, что добавление органического растворителя в растворы HF не влияет на их сорбцию.

Таблица 7. Факторы разделения Nb и Ta на анионите AG 1X8 в смешанных растворах HF-ацетон

HF, моль/л	Ацетон, моль/л								
	0	1	2	4	6	8	10	12	13
0.5	—	—	—	—	—	—	—	> 14	> 24
1	—	—	—	—	—	> 6.5	> 28	> 51	3.2
3	1.5	2	1.5	3.8	11	17	> 450	4.1	
6	0.9	0.8	0.8	1.6	6.1	13	3.3		
10	0.6	0.6	0.6	0.9	1.5	1.3			
15	0.6	0.8	0.9	1.1	1.1				
20	1.4	1.4	1.4						
25	1.5	1.3							

Исключение составляет раствор 0,1 моль/л HF при максимальном содержании ацетона (13,6 моль/л), в котором сорбция Zr и Hf незначительно (K_d равно 27 и 24 соответственно) увеличивается. 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 α -частиц и осколков спонтанного деления упариванием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе определены коэффициенты распределения Ti, Zr, Hf, Nb и Ta на катионо- и анионообменных смолах из смешанных растворов HF-ацетон в широком интервале концентраций. Полученные результаты показывают, что сорбция Ti, Zr, Hf и Nb на анионите уменьшается с увеличением концентрации HF и увеличивается с увеличением концентрации ацетона, в то время как сорбция Ta уменьшается. Установлено, что в присутствии ацетона меняется последовательность сорбции элементов внутри одной группы, а также — избирательность ионообменных смол к фторидным комплексам исследованных элементов, что дает возможность для полного их разделения. Исходя из условий эксперимента с Db (объем исходного раствора и т. д.) и используя полученные данные, можно подобрать условия для разделения Nb и Ta статической адсорбцией с последующей фильтрацией на ядерных фильтрах, что позволит одновременно изготовить источники для детектирования α -частиц и осколков спонтанного деления. Наилучшими условиями для этого может быть сорбция из смешанного раствора 3 моль/л HF — 10 моль/л ацетона. Полученные результаты также показывают, что в динамических условиях в растворах 15–25 моль/л HF — 1–4 моль/л ацетон может быть достигнуто хорошее отделение Nb и Ta от элементов 4-й группы.

Исходя из анализа полученных данных, можно предположить, что в растворах HF (> 3 моль/л) элементы 4-й группы сорбируются на анионите в виде анионных комплексов типа MF_7^{3-} ($M = Ti, Zr, Hf$), устойчивость которых уменьшается в последовательности $Zr > Hf > Ti$. Представляет интерес изучение катионообменного поведения этих элементов в смешанных растворах ацетона и HF в интервале концентраций 0,001–0,1 моль/л HF, где можно ожидать наибольшего влияния ацетона на комплексообразование этих элементов. Можно предположить, что элементы 5-й группы в растворах HF-ацетон присутствуют преимущественно в виде комплексов $NbOF_5^{2-}$ и TaF_7^{2-} , устойчивость которых существенно отличается и уменьшается в ряду $Nb > Ta$. Показана возможность использования водно-органических растворов HF для выделения и изучения фторидного комплексообразования Rf и Db методом

ионного обмена. Особый интерес представляет изучение ионообменного поведения Rf в сравнении с Ti.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-03-00430).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Oganessian Yu. Ts.* Heaviest nuclei from ^{48}Ca -induced reactions // *J. Phys. G* 34, R165-R242 (2007).
2. *Dmitriev S. N., Oganessyan Yu. Ts., Utyonkov V. K., Shishkin S. V., Yeremin 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 dubnium as a decay product of element 115 produced in the reaction $^{48}\text{Ca}+^{243}\text{Am}$ // *Mendelevov Communications*, 1, 1 (2005).
3. *Stoyer N. J., Landrum J. H., Wilk P. A., Moody K. J., Kenneally J. M., Shaughnessy D. A., Stoyer M. A., Wild J. F., Loughheed 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., Yeremin A. V.* Chemical identification of a long-lived isotope of Dubnium, a descendant of element 115 // *Nucl. Phys. A*, 787, 388 (2007).
4. *Szeglowski Z., Bruchertseifer H., Domanov V. P., Gleisberg B., Guseva L. I., Hussonnois M., Tikhomirova G. S., Zvara I., Oganessian Yu. Ts.* Study of the solution chemistry of element 104 – Kurchatovium // *Radiochim. Acta* 51, 71 (1990).
5. *Schumann D., Bruchertseifer H., Eichler R., Eichler B., Gaggeler H. W., Dmitriev S. N., Oganessian Yu. Ts., Utyonkov V. K., Shishkin S. V., Yeremin 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 $^{48}\text{Ca}+^{243}\text{Am}$ reaction // *Radiochim. Acta* 93, 727 (2005).
6. *Bruchertseifer H., Eichler B., Estevez J., Zvara I.* Fast continuous radiochemical isolation of the short-lived isotopes of Hf, Ta and W produced by heavy ion induced reactions // *Radiochim. Acta* 47, 41 (1989).
7. *The Chemistry of Superheavy Elements.* Schädel M. (ed.) Kluwer Acad. Publ., Dordrecht (2003).
8. *Гусева Л. И.* Трансактинидные сверхтяжелые элементы: выделение и изучение химических свойств в растворах // *Успехи химии* 74, 484 (2005).
9. *Korkisch J.* Handbook of ion exchange resins: Their application to inorganic analytical chemistry. CRC Press, Boca Raton, FL (1989).

10. *Strelow F. W. E.* Distribution coefficients and ion-exchange selectivities for 46 elements with a macroporous cation-exchange resin in hydrochloric acid-acetone medium // *Talanta* 35, 385 (1988).
11. *Strelow F. W. E.* Distribution coefficients and cation-exchange behaviour of 45 elements with a macroporous resin in hydrochloric acid/methanol mixtures // *Anal. Chim. Acta* 160, 31 (1984).
12. *Korkisch J., Huber A.* Cation-exchange behaviour of several elements in hydrofluoric acid-organic solvent media // *Talanta* 15, 119 (1968).
13. *Kim J. I., Lagally H., Born H. J.* Ion exchange in aqueous and in aqueous-organic solvents // *Anal. Chim. Acta* 64, 29 (1973).
14. *Aksenov N. V., Bruchertseifer H., Bozhikov G. A., Tereshatov E. E., Vostokin G. K., Starodub G. Ya., Shishkin S. V., Gaggeler H. W., Dmitriev S. N.* Ion-exchange separation of Zr and Hf microamounts in dilute HCl/HF solutions: a model system for chemical identification of Rf and study of its properties // *Radiochemistry* 50, 4, 381 (2008).
15. *Tereshatov E. E., Bruchertseifer H., Bozhikov G. A., Aksenov N. V., Starodub G. Ya., Vostokin G. K., Belov A. G., Shishkin S. V., Dmitriev S. N., Gaggeler H. W., Eichler R., Schumann D.* Cation-exchange separation of group 5 elements: model experiments on isolation and chemical identification of Db // *Radiochemistry* 50, 3, 290 (2008).
16. *Батлер Дж. Н.* Ионные равновесия. Л.: Химия, 1973.
17. *Godneva M. M., Motov D. L.* Khimiya ftoristyx soedineniy zirkoniya i gafniya. Leningrad: Nauka, 1971.
18. *Ignatieva L. N.* // *Zh. Neorgan. Khim.* 39, 1720 (1994).
19. *Аксенов Н. В.* Ионообменное 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.: ООО "Книжный дом "Университет", 2008.*
20. *Agulyansky A.* Chemistry of tantalum and niobium compounds. Elsevier (2004).
21. *Toyoshima A.* Hexafluoro complex of rutherfordium in mixed HF/HNO₃ solutions // *Radiochim. Acta* 96, 125 (2008).

Получено 30 декабря 2008 г.

Корректор *Е. А. Черногорова*

Подписано в печать 30.01.2009.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,00. Уч.-изд. л. 1,28. Тираж 215 экз. Заказ № 56485.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/