

P6-2009-48

Е. Е. Терешатов, Х. Брухертзайфер*, М. Г. Воронюк,
Г. Я. Стародуб, О. В. Петрушкин, С. Н. Дмитриев

ИЗОКРАТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ
ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ 5

*Институт им. П. Шеррера, Виллиген СН-5232, Швейцария

Терешатов Е. Е. и др.

P6-2009-48

Изократическое разделение элементов группы 5

Настоящая работа выполнена в рамках экспериментов, направленных на изучение химических свойств долгоживущих изотопов Db в водных растворах. Рассмотрено изократическое анионообменное разделение элементов группы 5 в растворах, содержащих HF. Показана принципиальная возможность разделения ниобия и тантала в системе HF/NH₄F. Проведена оптимизация параметров разделения гомологов дубния (Pa, Nb и Ta) в смешанных растворах HF/HNO₃. В зависимости от соотношения концентраций кислот происходит изменение последовательности элюирования ниобия и тантала, что является дополнительным преимуществом при изучении химических свойств дубния.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2009

Tereshatov E. E. et al.

P6-2009-48

Isocratic Separation of Group 5 Elements

The present work has been done in the frame of experiments aimed at the investigation of chemical properties of long-lived Db isotopes in aqua media. The isocratic anion exchange separations of group 5 elements in the solutions containing HF have been considered. An opportunity of principle of niobium and tantalum separation in the system of HF/NH₄F has been shown. Parameters of separation of dubnium homologues (Pa, Nb and Ta) in HF/HNO₃ mixed solutions have been optimized. The elution order of niobium and tantalum depends on the ratio of acids concentrations. This is an additional advantage of the investigation of chemical properties of dubnium.

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

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2009

ВВЕДЕНИЕ

Открытие долгоживущего изотопа ^{268}Db как продукта распада элемента 115 с массой 288, синтезированного в реакции $^{243}\text{Am} + ^{48}\text{Ca}$ [1], позволяет изучать химические свойства дубния в режиме off-line [2, 3]. По данным всех зарегистрированных 23 событий спонтанного деления этого изотопа оценено время его жизни, равное 28_{-4}^{+11} ч [4].

Детальное исследование химических свойств и сравнение поведения дубния с его гомологами определяет необходимость разработки методик, позволяющих проводить разделение элементов группы 5 при постоянстве состава среды.

Известно, что для разделения указанных элементов целесообразно использовать F^- -содержащие растворы. Именно в этих растворах можно ожидать наибольшего отличия в поведении Nb, Ta и Pa. В нашей предыдущей работе [5] рассмотрено катионообменное разделение элементов группы 5 в разбавленных растворах HF/HCl при ступенчатом изменении концентрации элюента.

Анионный обмен применяют при изучении химического поведения дубния в связи с образованием последним прочно сорбируемых фторидных комплексов [6, 7]. Однако разделить Nb и Ta в среде HF и получить небольшие по объему фракции каждого из них довольно сложно из-за высоких значений коэффициентов распределения. Поэтому поведение этих элементов изучают в смешанных растворах, содержащих HF, таких как: $\text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$ [8], $\text{HF}/\text{NH}_4\text{SCN}$ [9], HF/HCl [10–14], HF/HNO_3 [15–17] и $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$ [14, 16, 18].

На основании приведенных выше литературных данных можно сделать вывод, что F^- -содержащие растворы целесообразно рассматривать в качестве элюентов для анионообменного изократического разделения элементов группы 5. Разработке такой методики и посвящено настоящее сообщение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для разработки методики химического разделения были получены безносительные радионуклиды ниобия, тантала и гафния в реакциях (α , xn) на циклотроне У-200 (ЛЯР ОИЯИ). Характеристики и методы получения изотопов элементов, используемых в настоящей работе, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Ядерные свойства используемых в работе радионуклидов

| Реакция получения | Изотоп | Энергия, кэВ (относительная интенсивность, %) | $T_{1/2}$, сут |
|--|----------------------------|---|-----------------|
| ${}^{\text{nat}}\text{Y} (\alpha; xn)$ | ${}^{91\text{m}}\text{Nb}$ | 104,6 (0,5) | 60,9 |
| | | 1204,8 (2,9) | |
| | ${}^{92\text{m}}\text{Nb}$ | 934,5 (99,0) | 10,15 |
| ${}^{\text{nat}}\text{Lu} (\alpha; xn)$ | ${}^{177}\text{Ta}$ | 55,8 (41,8) | 2,36 |
| | | 112,9 (7,2) | |
| ${}^{\text{nat}}\text{Yb} (\alpha; xn)$ | ${}^{175}\text{Hf}$ | 343,4 (84,0) | 70,0 |
| ${}^{237}\text{Np} \xrightarrow{\alpha}$ | ${}^{233}\text{Pa}$ | 312,2 (38,6) | 27,0 |

Химическое выделение элементов Nb, Ta и Hf описано в работах [5, 19].

Получение ${}^{233}\text{Pa}$. Способ получения протактиния основан на многократном извлечении ${}^{233}\text{Pa}$ (по мере его накопления) из материнского радионуклида ${}^{237}\text{Np}$ [20]. В основе принципа лежит создание изотопного генератора с использованием сильнокислотного катионита и разбавленных растворов плавиковой кислоты в качестве элюента дочернего продукта [21].

При создании генератора нептуний в равновесии с протактинием наносили из 0,1 М раствора HNO_3 на колонку $4,7 \times 57$ мм со смолой Dowex 50×8 (100–200 меш). Десорбция протактиния осуществлялась растворами HF с концентрацией $< 0,01$ М. В этих условиях протактиний образует прочные анионные комплексы с F^- -ионами и вымывается в первых порциях элюата, в то время как нептуний прочно удерживается смолой. На рис. 1 приведены данные о влиянии концентрации HF на коэффициенты распределения Np и Pa. Видно, что наиболее удобными для элюирования протактиния являются растворы HF с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ – $2,5 \cdot 10^{-3}$ М, так как в этих условиях достигается максимальная разница в коэффициентах распределения Np и Pa при малых значениях K_d для последнего. Это позволяет многократно элюировать Pa в минимальном объеме фракции с высокой удельной активностью (более 90 % Pa вымывается в первых 2 мл) и высокой степенью очистки. После выделения протактиния колонка промывается водой и хранится до следующего извлечения нако-

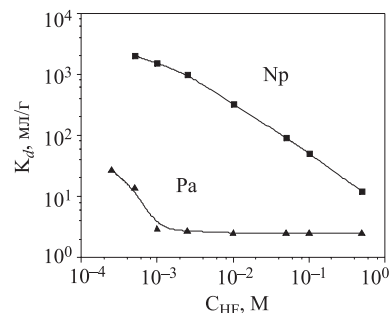


Рис. 1. Коэффициенты распределения Np и Pa на смоле Dowex 50×8 в растворах HF различной концентрации [20]

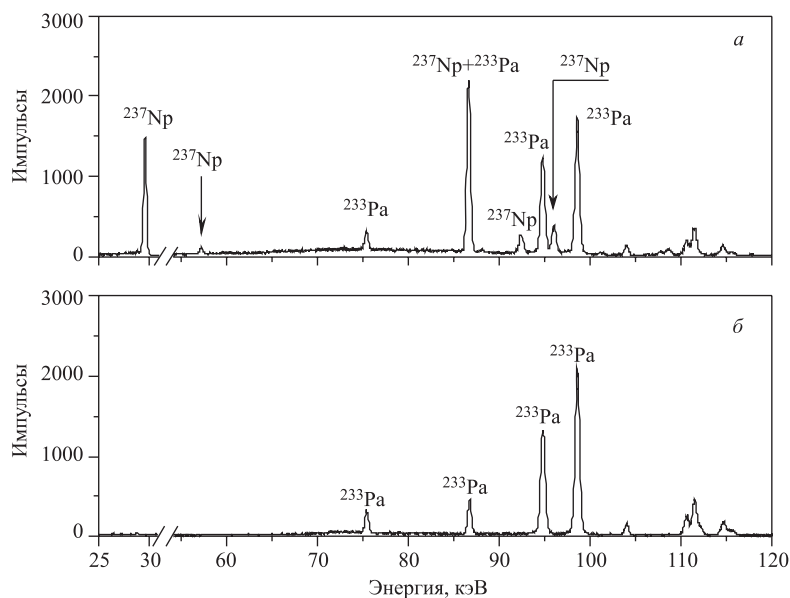


Рис. 2. Спектры: *а*) аликвота исходного раствора $^{237}\text{Np}/^{233}\text{Pa}$; *б*) Pa-фракция после элюирования с катионообменной колонки

пившегося протактиния. Такую процедуру повторяют периодически до тех пор, пока в элюате не будет обнаружена активность, принадлежащая ^{237}Np . Наличие нептуния в Pa-фракции контролировали по γ -спектру с использованием тонкого Ge-детектора. На рис. 2 приведены спектры аликвоты исходного раствора $^{237}\text{Np}/^{233}\text{Pa}$, сорбированного катионообменной смолой, и фракции элюата.

Растворы, содержащие используемые в работе радионуклиды, упаривали досуха и растворяли сухой остаток в 0,2 мл 1 М HF. Полученный раствор использовали в качестве исходного для нанесения на анионообменную смолу перед разделением элементов. Фракции элементов анализировали с помощью γ -спектрометра с Ge-детектором (ORTEC) по стандартной методике.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод, что наибольший интерес при разработке методик анионообменного разделения элементов группы 5 в изократическом режиме вызывают системы HF/NH₄F и HF/HNO₃.

В смешанных растворах HF/NH₄F уменьшение коэффициентов распределения обоих элементов происходит с ростом концентраций как кислоты, так и фторида аммония [8]. В конечном счете значения K_d позволяют разделять ниобий и тантал и получать небольшие объемы фракций. В табл. 2 представлены диапазоны концентраций растворов HF/NH₄F и соответствующие им минимальные значения коэффициентов распределения элементов групп 3–5 при использовании смолы Dowex 1 × 8. Видно, что выделение и разделение Nb и Ta можно проводить при концентрации обоих компонентов элюента ≥ 3 М.

Таблица 2. Диапазоны концентраций растворов HF/NH₄F и соответствующие им минимальные значения коэффициентов распределения при использовании смолы Dowex 1 × 8 [8]

| Элемент | K_d , мл/г | Концентрация, М | |
|---------|-----------------|-----------------|-------------------|
| | | HF | NH ₄ F |
| Nb | < 20 | > 2 | > 2 |
| Ta | | ≥ 3 | ≥ 3 |
| Pa | < 5 | $\geq 0,2$ | ≥ 2 |
| Hf | < 10 | | ≥ 7 |
| Sc | < 5 | | ≥ 1 |

На рис. 3 приведены результаты разделения ниобия и тантала смешанным раствором 4 М HF/3 М NH₄F. Коэффициент разделения этих элементов составляет $\alpha_{Ta/Nb} \approx 1,3$. Улучшить разделение возможно за счет оптимизации

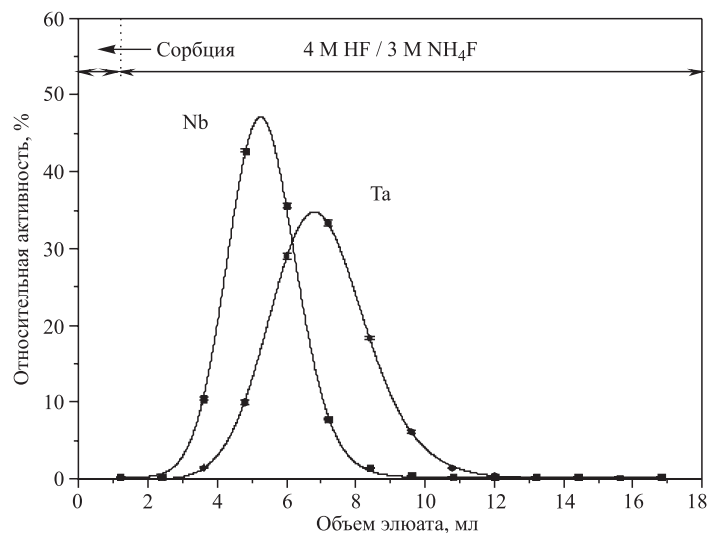


Рис. 3. Изократическое разделение Nb и Ta на колонке 4,7 × 54 мм со смолой AG 1 × 8 (100–200 меш) смешанным раствором 4 М HF/3 М NH₄F

ции геометрических параметров колонки и смолы. Однако указанная система имеет существенный недостаток. При упаривании растворов для приготовления спектрометрических источников будет образовываться смесь кристаллов NH_4F и NH_4HF_2 , что затруднит измерения в 4 π -геометрии. Возгонка кристаллов потребует нагрева до 126 и 167 °С соответственно, что приведет к деструкции тонкой полимерной пленки, являющейся подложкой источника.

В системе HF/HNO_3 можно выделить области концентраций кислот (рис. 4) с относительно небольшими значениями коэффициентов распределения Nb и Ta при использовании смолы Dowex 1 \times 8 [17].

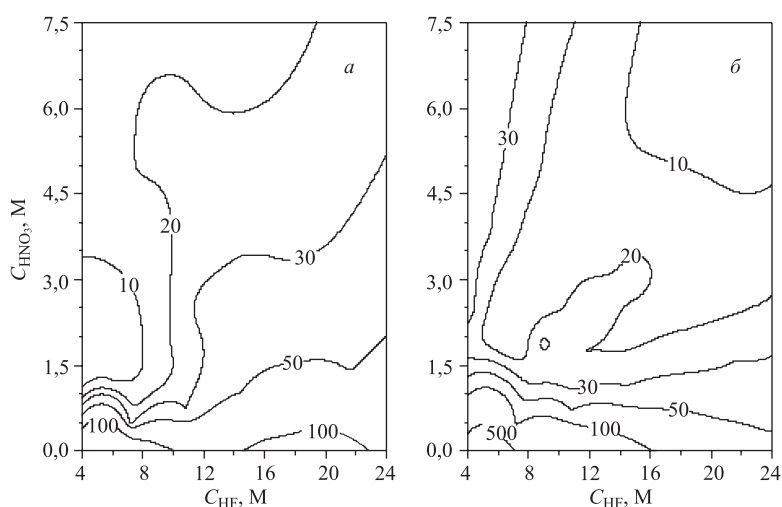


Рис. 4. Коэффициенты распределения Nb (а) и Ta (б) между смолой Dowex 1 \times 8 и смешанными растворами HF/HNO_3 (по данным работы [17])

В этой системе тенденции изменения коэффициентов распределения указанных элементов имеют разнонаправленный характер. Поэтому исследование анионообменного поведения Nb и Ta в растворах HF/HNO_3 различного состава позволяет более глубоко изучать химические свойства этих элементов.

На рис. 5 показаны результаты разделения ниобия, тантала и гафния в среде HF/HNO_3 . Коэффициенты разделения Nb и Ta составляют $\alpha_{\text{Ta}/\text{Nb}} \approx 3,4$ (рис. 5, а) и $\alpha_{\text{Nb}/\text{Ta}} \approx 1,3$ (рис. 5, б).

Наблюдается инверсия последовательности элюирования ниобия и тантала. Изменение последовательности элюирования можно объяснить тем, что ниобий в растворах HF образует комплексы вида $[\text{NbOF}_n]^{3-n}$ или $[\text{Nb}(\text{OH})_2\text{F}_n]^{3-n}$ даже при высокой концентрации плавиковой кислоты и лишь при концентрации > 10 M HF — комплексы вида $[\text{NbF}_n]^{5-n}$. В то

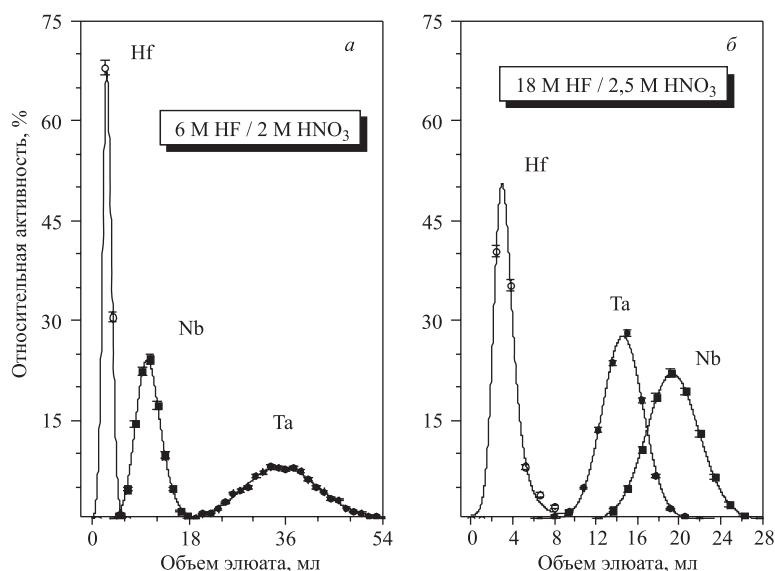


Рис. 5. Изократическое разделение элементов Nb, Ta и Hf на колонке $4,7 \times 57$ мм со смолой AG 1×8 (100–200 меш)

же самое время тантал образует комплексы вида $[\text{TaF}_n]^{5-n}$ даже в разбавленных растворах HF [8]. Таким образом, смешанные растворы HF/HNO₃ можно применять для разделения элементов группы 5. Более того, наблюдаемые противоположные последовательности элюирования ниобия и тантала указывают на дополнительное преимущество выбранной системы при изучении влияния релятивистских эффектов на химические свойства дубния.

Однако применение такой системы невозможно без предварительной оптимизации процесса разделения. Относительно большие объемы фракций каждого элемента можно уменьшить, используя смолы меньшего зернения и с меньшим содержанием дивинилбензола.

На рис.6 показано разделение Hf, Nb и Ta на смоле Dowex 1×4 (–400 меш). Коэффициенты разделения Nb и Ta составляют $\alpha_{\text{Ta}/\text{Nb}} \approx 2,6$ (рис. 6, а) и $\alpha_{\text{Nb}/\text{Ta}} \approx 1,3$ (рис. 6, б). Видно, что удалось почти вдвое сократить суммарный объем фракций ниобия и тантала по сравнению с данными рис. 5. Оба разделения проведены при одинаковой концентрации HNO₃, что подтверждает определяющий вклад изменения концентрации HF в порядок элюирования элементов.

Для дальнейшей оптимизации разделения необходимо также варьировать геометрические параметры колонок. Для решения этой задачи был использован математический аппарат, позволяющий моделировать поведение элемен-

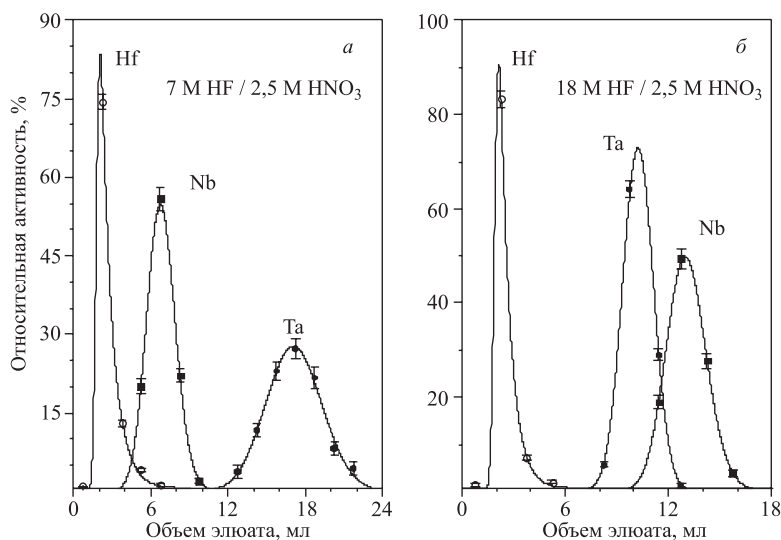


Рис. 6. Изократическое разделение Nb, Ta и Hf на колонке $4,7 \times 57$ мм со смолой Dowex 1×4 (-400 меш) при скорости элюента 0,25 мл/мин

тов при ионном обмене. Наиболее полно форму выходной кривой отражает модель Глюкауфа [22, 23], учитывающая такие легко изменяемые экспериментатором параметры, определяющие выбор начальных условий разделения, как:

- высота слоя сорбента в колонке;
- диаметр колонки;
- радиус частиц смолы;
- линейная скорость потока.

Определенный интерес вызывает поведение протактиния в указанных условиях. Как видно из рис. 7, в изократическом режиме удалось разделить все три гомолога дубния. При этом положения пиков Pa и Hf оказались близки друг к другу. Коэффициенты разделения Nb и Ta составляют $\alpha_{Ta/Nb} \approx 1,5$ (рис. 7, а) и $\alpha_{Nb/Ta} \approx 1,3$ (рис. 7, б). Увеличение концентрации азотной кислоты в элюенте (рис. 7, а) привело к уменьшению суммарного объема фракции ниобия и тантала за счет понижения коэффициента их разделения. Однако такое изменение состава элюента позволило достичь значения коэффициента разделения Nb и Pa, равного $\alpha_{Nb/Pa} \approx 8,7$. При обратной последовательности элюирования ниобия и тантала (рис. 7, б) коэффициент разделения Ta и Pa составил $\alpha_{Ta/Pa} \approx 8,6$ за счет увеличения соотношения диаметра колонки и высоты слоя сорбента.

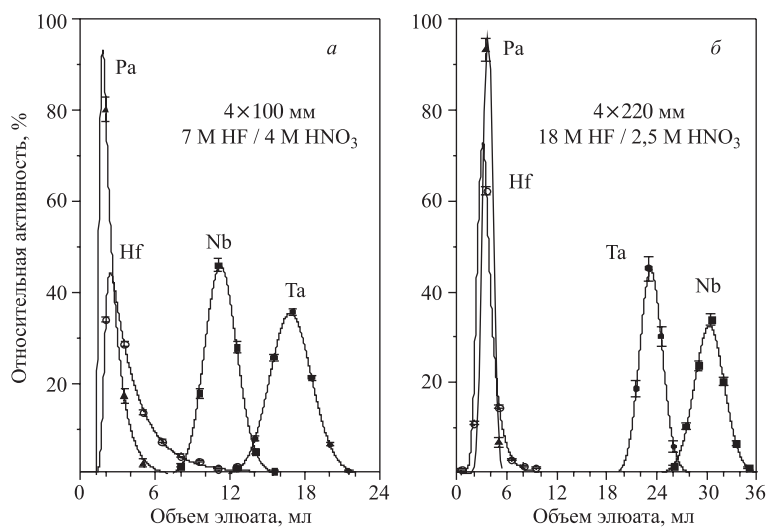


Рис. 7. Изократическое разделение элементов Pa, Nb, Ta и Hf смешанными растворами HF/HNO₃ на колонках со смолой Dowex 1 × 4 (-400 меш) при скорости элюента 0,25 мл/мин

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе модельных экспериментов были разработаны методики анионо-обменного разделения элементов группы 5 при постоянстве состава элюента. Показана принципиальная возможность разделения ниобия и тантала в системе HF/NH₄F. Приведены результаты разделения Nb, Ta и Pa в смешанных растворах кислот HF/HNO₃. В зависимости от состава среды наблюдается изменение последовательности элюирования ниобия и тантала, что является дополнительным преимуществом при изучении химических свойств дубния. Проведена оптимизация параметров разделения с целью уменьшения объемов фракций каждого элемента и увеличения степени разделения. Данная методика может быть использована в экспериментах по изучению химических свойств Db в режиме off-line.

Благодарности. Авторы выражают свою благодарность Л. И. Гусевой за консультацию при подготовке изотопного генератора для многократного выделения ²³³Pa и Г. К. Востокину за помощь в изготовлении мишеней для облучения на ускорителе У-200.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-03-00430).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Oganessian Yu. Ts., Utyonkov V. K., Lobanov Yu. V. et al.* // Phys. Rev. C . 2004. V. 69. P. 021601(R).
2. *Dmitriev S. N., Oganessian Yu. Ts., Utyonkov V. K. et al.* // Mendeleev Commun. 2005. V. 15, № 1. P. 1–4.
3. *Schumann D., Bruchertseifer H., Eichler R. et al.* // Radiochim. Acta. 2005. V. 93. P. 727–732.
4. *Stoyer N. J., Landrum J. H., Wilk P. A. et al.* // Nucl. Phys. A. 2007. V. 787, № 1–4. P. 388 с. 395 с.
5. *Терешатов Е. Е., Брухертзайфер Х., Божиков Г. А. и др.* // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 3. С. 251–254.
6. *Trubert D., Le Naour C., Guzman F. M. et al.* // Radiochim. Acta. 2002. V. 90. P. 127–132.
7. *Tsukada K., Haba H., Asai M. et al.* // Radiochim. Acta. 2009. V. 97. P. 83–89.
8. *Caletka R., Krivan V.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1990. V. 142, № 2. P. 359–371.
9. *Monroy-Guzman F., Trubert D., Le Naour C.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2002. V. 254, № 3. P. 431–437.
10. *Schumann D., Fischer S., Taut St. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters. 1994. V. 187, № 1. P. 9–17.
11. *Schumann D., Fischer S., Dressler R. et al.* // Radiochim. Acta. 1996. V. 72. P. 137–142.
12. *Headridge J. B., Dixon E. J.* // Analyst. 1962. V. 87. P. 32–42.
13. *Kim J. I., Lagally H., Born H.-J.* // Anal. Chim. Acta. 1973. V. 64. P. 29–43.
14. *Caletka R., Hausbeck R., Krivan V.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1989. V. 131, № 2. P. 343–352.
15. *Huff E. A.* // Anal. Chem. 1964. V. 36, № 10. P. 1921–1923.
16. *Danielsson L.* // Acta Chem. Scand. 1965. V. 19, № 8. P. 1859–1874.
17. *Faix W. G., Caletka R., Krivan V.* // Anal. Chem. 1981. V. 53, № 11. P. 1719–1721.
18. *Caletka R., Hausbeck R., Krivan V.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1990. V. 142, № 2. P. 383–391.
19. *Аксенов Н. В., Брухертзайфер Х., Божиков Г. А. и др.* // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 4. С. 333–337.

20. Гусева Л. И., Тихомирова Г. С. Заявка № 4850099/26 // Б. И. 1992. № 44. С. 57.
21. Гусева Л. И., Тихомирова Г. С. // Радиохимия. 1993. № 2. С. 103–110.
22. Мархол М. Ионобменники в аналитической химии: в 2-х ч. Ч. 1 / Пер. с англ. М.: Мир, 1985.
23. Риман В., Уолтон Г. Ионобменная хроматография в аналитической химии. Пер. с англ. / Под ред. чл.-корр. АН СССР К. В. Чмутова. М.: Мир, 1973. 375 с.

Получено 3 апреля 2009 г.

Редактор *М. И. Зарубина*

Подписано в печать 29.06.2009.

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

Усл. печ. л. 0,81. Уч.-изд. л. 0,99. Тираж 295 экз. Заказ № 56645.

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

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/