

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ДЕЛЕНИИ ЯДЕР УРАНА, ТОРИЯ И ВИСМУТА ПРОТОНАМИ С ЭНЕРГИЕЙ 680 Мэв

Ф. И. Павлоцкая, А. К. Лавружина

Представлены результаты радиохимического исследования редкоземельных элементов, образующихся при делении ядер урана, тория и висмута протонами с энергией 680 Мэв, которое было проведено в 1954 г. Основное внимание было уделено разработке методов выделения и разделения этих элементов. При нахождении оптимальных условий ионообменного хроматографического метода разделения было изучено влияние природы комплексообразующего реагента (ацетата, цитрата, оксалата и лактата аммония), величины рН вымывающего раствора и концентрации редкоземельных элементов на степень их разделения. Разработанная методика позволила выделить радиоизотопы почти всех редкоземельных элементов и определить выходы для некоторых из них. Кроме того, предполагается образование нового изотопа самария с периодом полураспада около 20 дней.

Определение изотопного состава редкоземельных элементов, образующихся при разнообразных ядерных превращениях, представляет большой интерес при решении вопроса о происхождении химических элементов. Выбор для этой цели редкоземельных элементов не является случайным, а обусловлен их совместной миграцией в земной коре. Поэтому сравнение распространённости редкоземельных элементов в различных породах и минералах с вероятностью их образования и изотопным составом при ядерных процессах позволит выяснить роль последних в образовании данных элементов.

В настоящее время хорошо известны выходы радиоактивных и стабильных изотопов редкоземельных элементов, образующихся при делении урана медленными нейтронами. Получить аналогичные данные для продуктов деления ядер тяжёлых элементов быстрыми частицами до сих пор не удавалось [1]. В связи с этим в 1954 г. нами была сделана попытка определить выходы и изотопный состав редкоземельных элементов при

делении урана, тория и висмута протонами с энергией 680 Мэв. В качестве метода разделения была выбрана ионообменная хроматография.

К началу настоящей работы в литературе было опубликовано много исследований по ионообменному хроматографическому разделению редкоземельных элементов. Однако приводимые в них методики оказались для нашей цели мало пригодными, главным образом из-за большой длительности проведения опыта (30 часов и более). Кроме того, для ряда элементов эффективность разделения невелика: например, европий и гадолиний [2], неодим и прометий [3], самарий и гадолиний и другие вымываются из хроматографической колонки не разделяясь.

Отсутствие точной теории ионообменного хроматографического разделения редкоземельных элементов приводит к необходимости эмпирического подбора вымывающих растворов и условий проведения опыта.

Среди факторов, влияющих на процесс ионообменного разделения, наиболее существ-

венное значение имеют природа, концентрация комплексообразующего реагента и величина pH раствора. Поэтому основное внимание в данной работе было уделено исследованию влияния этих факторов на эффективность разделения редкоземельных элементов.

При выделении суммы редкоземельных элементов из продуктов бомбардировки урана, тория и висмута протонами с энергией 680 Мэв в качестве носителя употреблялся церий. При этом мы руководствовались следующими соображениями.

1) Поведение радиоизотопов различных редкоземельных элементов при осаждении гидроокиси, оксалата и фторида церия, как показали опыты, аналогично поведению церия.

2) Основная масса церия может быть легко отделена от других редких земель окислением его до четырехвалентного состояния с последующей экстракцией диэтиловым эфиром [4].

Методика исследования

Для разделения применялась ионообменная колонка диаметром 0,3 см и высотой 55 см. Колонка заполнялась катионитами дауэкс-50 или КУ-2, предварительно размолотыми до величины частиц $\sim 0,25$ мм и переведенными в NH_4^+ -форму.

В качестве комплексообразователей применялись цитрат, ацетат, лактат и оксалат аммония.

При выборе условий разделения были использованы как смеси окисей редкоземельных элементов, облученные медленными нейтронами, так и сумма радиоизотопов, выделенная из продуктов бомбардировки урана, тория и висмута протонами с энергией 680 Мэв. В первом случае смесь окисей редкоземельных элементов и иттрия растворялась в концентрированной соляной или азотной кислоте. В последнем случае производилось выделение радиоизотопов редких земель на носителе—церии. Пластины спектрально чистых урана, тория и висмута размером $25 \times 7 \times 0,5$ мм после облучения в синхротроне Института ядерных проблем АН СССР растворялись в соответствующих кислотах. К раствору прибавлялось определенное количество церия, и для отделения от основной массы вещества мишени производились операции осаждения фторида церия из 0,4 N азотнокислого рас-

твора (уран), экстракции нитрата тория из 3N азотнокислого раствора в присутствии нитрата цинка (торий) и осаждения сульфида висмута из 0,3N азотнокислого раствора (висмут). Радиохимическая очистка суммы редкоземельных элементов производилась путем двух-, трехкратного повторения операций осаждения гидроокиси, оксалата и фторида церия из 0,3 N азотнокислого или солянокислого раствора, а также подата тория и сульфида висмута. Для отделения основной массы церия от радиоизотопов других редкоземельных элементов был использован метод эфирной экстракции церия (IV) из 6N азотнокислого раствора в присутствии висмутата натрия. Дальнейшая радиохимическая очистка церия достигалась осаждением подата церия (IV) и повторной экстракцией. Из водной фазы после экстракции церия производилось осаждение сульфида висмута (0,3N азотнокислый раствор), а затем гидроокиси церия, так как часть его оставалась непроэкстрагированной. Осадок растворялся в соляной кислоте, и раствор, так же как и в случае суммы окисей, выпаривался досуха. Остаток растворялся в 5—10 мл воды, после чего в раствор добавляли от 30 до 200 мг катионита в зависимости от количества разделяемой смеси. Величина загрузки во всех опытах была меньше 1% по отношению к весу катионита в колонке. Раствор перемешивался в течение 30 мин., и катионит с сорбированными редкоземельными элементами промывался водой и переносился в верхнюю часть колонки. Было найдено, что при этих условиях сорбируется 92—98% от исходной активности. Указанный способ перенесения редкоземельных элементов на колонку катионита обеспечивал получение узкой сорбционной полосы. Элюант собирался через определенные промежутки времени отдельными фракциями, аликвотная часть которых наносилась на мишени для измерения активности на торцовом счетчике. Фракции отбирались через 10 мин. при скорости вымывания 0,05—0,1 мл/мин.

Пики на кривых вымывания исследовались на изотопический состав и радиоактивную чистоту. Идентификация производилась по величинам периодов полураспада, энергии β -излучения и по характеру излучения. Последний определялся с помощью магнитного анализатора.

Определение выходов β -активных изотопов производилось по ранее описанному методу [1].

1. Изучение влияния различных факторов на эффективность разделения редкоземельных элементов

Природа комплексобразующего агента. Результаты опытов по разделению редкоземельных элементов с помощью различных комплексобразующих реагентов: 4,75%-ного раствора цитрата аммония, 5%-ного раствора ацетата аммония, 0,1%-ного раствора оксалата аммония и 3,6%-ного раствора лактата аммония—приведены на рис. 1—5. Из рисунков видно, что наиболее эффективное разделение достигается при вымывании 3,6%-ным раствором лактата аммония при $pH=3,4$ (рис. 5); в этом случае все элементы выделяются в радиоактивно чистом виде. Применение 4,75%-ного раствора цитрата аммония (рис. 1) не дало удовлетворительных результатов, так как соседние элементы вымываются в одном пике; например иттербий и эрбий, самарий, прометий и неодим и т. д. Вымывание 5%-ным раствором ацетата аммония (рис. 2 и 3) несколько улучшает степень разделения, однако удовлетворительного разделения всех элементов также не достигается, ибо в радиоактивно чистом состоянии выделены только иттербий, самарий и прометий.

Для разделения тяжелых редкоземельных элементов нами впервые был применен оксалат аммония, который образует растворимые комплексные соединения с этими элементами. При вымывании 0,1%-ным раствором оксалата аммония (рис. 4) в радиоактивно чистом состоянии выделены лютеций и эрбий; тулий и иттербий вымываются вместе.

pH раствора. Влияние pH вымывающего раствора на степень разделения редкоземельных элементов видно из хроматограмм, представленных на рис. 2, 3, 5, 6. Уменьшение pH 5%-ного раствора ацетата аммония от 6 (рис. 6) до 5 (рис. 2 и 3) способствует более эффективному разделению. Дальнейшее же уменьшение pH до 4,5 не дало положительных результатов: в одном пике вымывались вместе иттербий, эрбий и тулий, в другом—самарий и европий. Кроме того, время вымывания значительно увеличивается.

Рис. 1. Разделение смеси редкоземельных элементов 4,75%-ным раствором цитрата аммония ($pH=3,25-3,4$). Состав смеси—сумма оксидов церия, празеодима, неодима, самария, диспрозия, эрбия, иттербия и иттрия примерно по 0,75 мг каждой; катионит дауэкс-50.

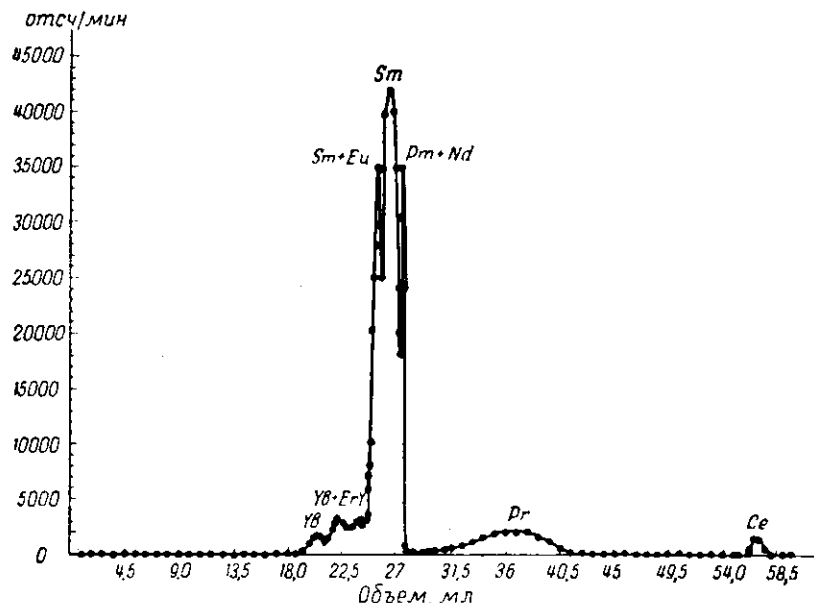


Рис. 1. Разделение смеси редкоземельных элементов 4,75%-ным раствором цитрата аммония ($pH=3,25-3,4$).

Состав смеси—сумма оксидов церия, празеодима, неодима, самария, диспрозия, эрбия, иттербия и иттрия примерно по 0,75 мг каждой; катионит дауэкс-50.

Увеличение pH 3,6%-ного раствора лактата аммония от 3 до 3,4 (рис. 5) привело к увеличению скорости вымывания отдельных элементов и к изменению формы пиков от широких при $pH=3$ к узким и длинным при $pH=3,4$.

Из этих примеров и многих других известных литературных данных следует, что эффективность разделения редкоземельных элементов в значительной степени зависит от pH вымывающего раствора.

Концентрация разделяемых элементов. Одним из авторов данной работы было показано, что при уменьшении концентрации разделяемых элементов происходит более быстрое их вымывание [5]. Этот же вывод следует

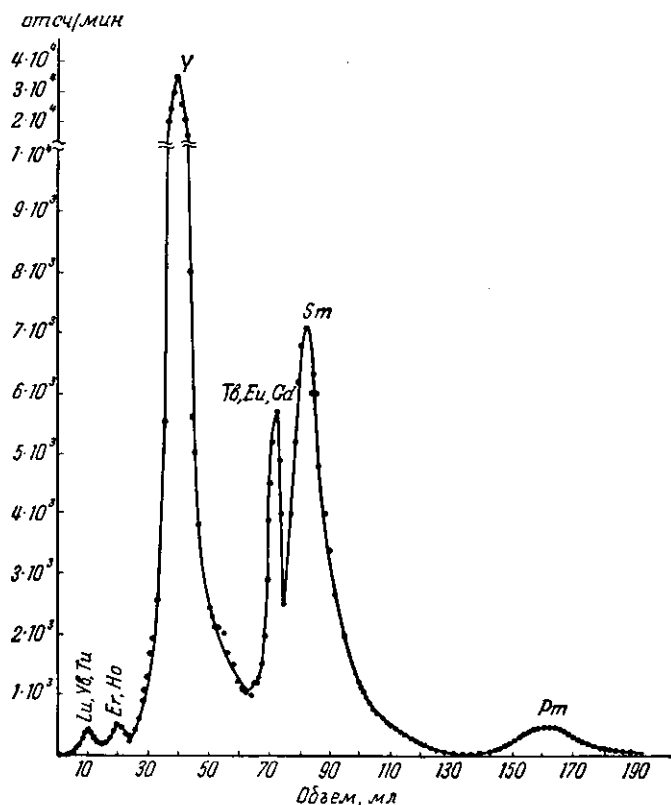


Рис. 2. Разделение радиоизотопов редкоземельных элементов, образующихся при делении урана протонами с энергией 680 Мэв, 5%-ным раствором ацетата аммония (рН=5,0). Состав смеси—радиоизотопы всех редкоземельных элементов без носителей; катионит—КУ-2.

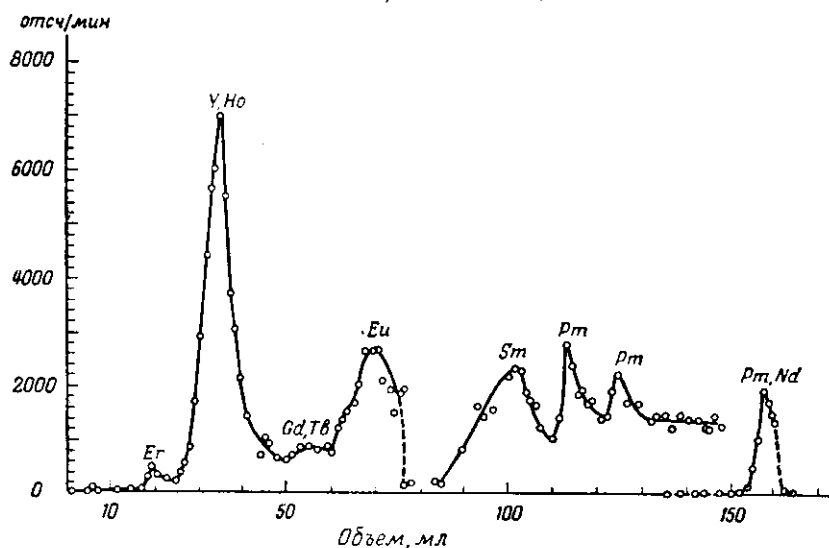


Рис. 3. Разделение радиоизотопов редкоземельных элементов, образующихся при делении тория протонами с энергией 680 Мэв, 5%-ным раствором ацетата аммония (рН=5,0). Состав смеси—радиоизотопы всех редкоземельных элементов без носителей; катионит—КУ-2.

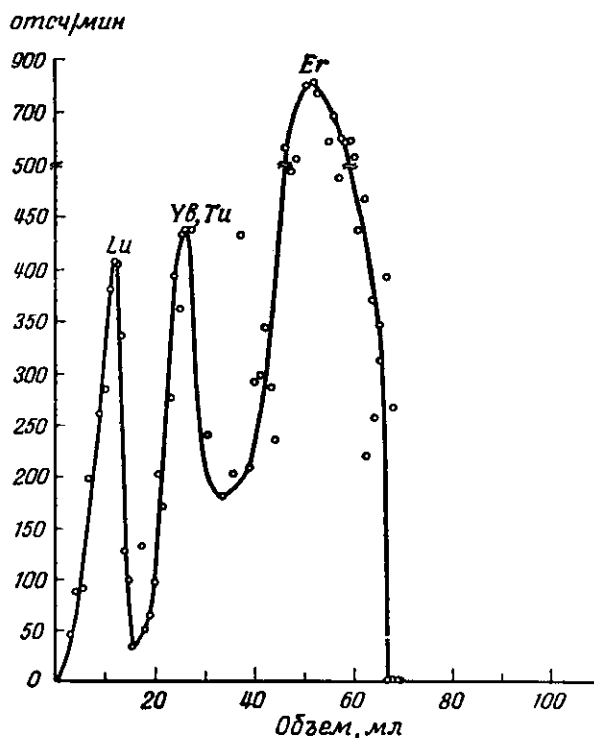


Рис. 4. Разделение радиоизотопов редкоземельных элементов, образующихся при делении висмута протонами с энергией 680 Мэв, 0,1%-ным раствором оксалата аммония.

Состав смеси—радиоизотопы всех редкоземельных элементов без носителей; катионит—КУ-2.

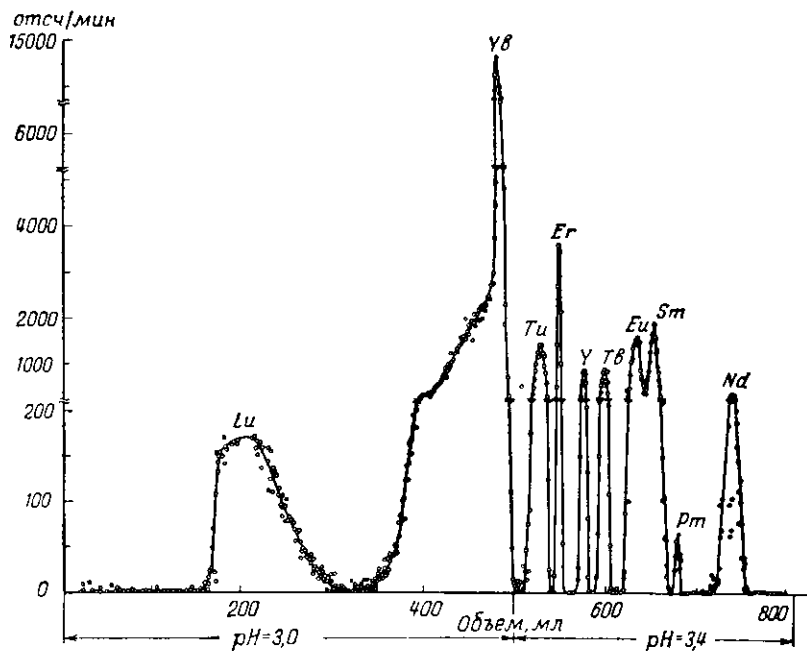


Рис. 5. Разделение смеси редкоземельных элементов 3,6%-ным раствором лактата аммония ($pH=3,0-3,4$).

Состав смеси—сумма окисей лантана, церия, празеодима, неодима, самария, гадолиния, эрбия, иттербия и иттрия примерно по 0,5 мг каждой; примеси—европий и тулий; катионит—дауэкс-50.

из данных рис. 4 и 7, на которых изображены кривые вымывания 0,1%-ным раствором оксалата аммония невесомых количеств редкоземельных элементов и 3,7 мг суммы оксидов иттербия, эрбия, самария и европия. Из рисунков видно, что в случае невесомых концентраций иттербий начинает вы-

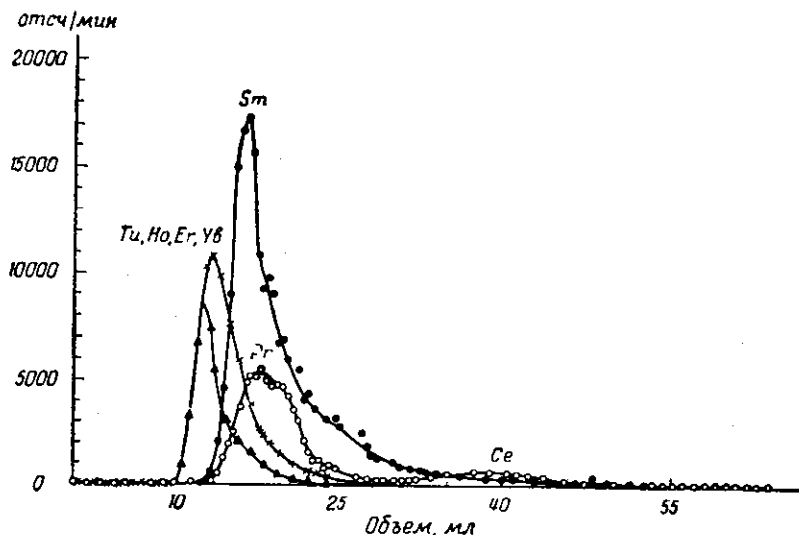


Рис. 6. Вымывание редкоземельных элементов 5%-ным раствором ацетата аммония (рН=6,0). Катионит—КУ-2.

▲—0,65 мг окиси эрбия; ●—0,6 мг окиси самария; ○—0,4 мг окиси празеодима; ×—0,5 мг окиси иттербия.

мываться после пропускания 20 мл раствора; в присутствии же весовых концентраций (0,3 мг Yb_2O_3)—после пропускания 100 мл раствора. Такой сдвиг пиков при ультрама-

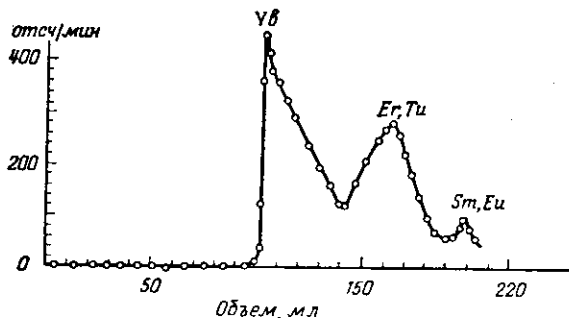


Рис. 7. Разделение смеси редкоземельных элементов 0,1%-ным раствором оксалата аммония.

Состав смеси—сумма оксидов иттербия, эрбия и самария примерно по 0,3 мг каждой; примеси—тулий и европий; катионит—КУ-2.

лых концентрациях редкоземельных элементов имеет существенное значение для их эффективного разделения и поэтому требует детального исследования.

2. Определение изотопного состава и выходов радиоизотопов редкоземельных элементов при делении урана, тория и висмута протонами с энергией 680 Мэв

Результаты хроматографического разделения радиоизотопов редкоземельных элементов, получающихся при делении урана, тория и висмута протонами с энергией 680 Мэв, приведены на рис. 2, 3 и 4.

Из данных таблицы, в которой сведены все полученные нами результаты по определению изотопного состава и выходов некоторых радиоизотопов редкоземельных элементов, следует, что при делении урана, тория и висмута протонами с энергией 680 Мэв образуются радиоизотопы всех редкоземельных элементов в отличие от деления урана медленными нейтронами, при котором изотопы тяжелых редких земель не образуются.

Следует указать, что в связи с отсутствием удовлетворительной методики определения выходов E -захватных изотопов были оценены выходы только β -активных изотопов. Поэтому по этим данным нельзя судить о полной картине выходов продуктов деления в области редкоземельных элементов; они дают лишь сведения об изотопном составе редкоземельных элементов (особенно в случае деления висмута).

Многие из идентифицированных радиоизотопов распадаются путем позитронного излучения или захвата орбитального электрона, что указывает на образование радиоизотопов с недостатком нейтронов, которые не обнаружены при делении урана медленными нейтронами.

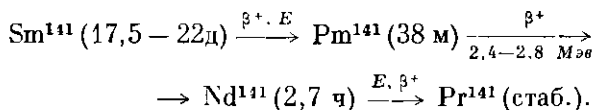
Во фракциях самария обнаружена радиоактивность с $T=17,5-22$ дням, которая не может быть объяснена наличием примесей радиоизотопов соседних элементов, а принадлежит, вероятно, новому изотопу самария— Sm^{141} . По обнаруженным во фракциях соседних элементов короткоживущим

Результаты радиохимического исследования

№ пп	Идентифици- рованный радиоизотоп	Тип излучения (данные работ [6]—[8])	Период полураспада		Поперечное сечение образования, 10 ⁻²⁷ см ²		
			найдено	данные работ [6]—[8]	из урана	из тория	из вис- мута
1	58Ce 134	E, γ, e^-	68—95 ч	72 ч	+	+	+
2		E, γ, e^-	131—157 д	140 д	+	+	+
3		β^-, γ	26—36 *	30,6 д	+	+	+
4		β^-, γ	24,5—33 ч	33 ч	8,0	23,0	0,67
5		β^-, γ	274—281 д	275—290 д	—	+	+
6	59Pr 139	β^-	1,75—2 ч	1,8 ч	+	—	+
7		E, β^+	3,3 *	4,2 *	+	—	—
8		β^-, γ, e^-	18 *	19,34 *	+	—	—
9		β^-	10,75—13,5 д	13,5 д	4,9	11,2	+
10	60Nd 139	E, β^+	5 ч	5,5 ч	+	—	—
11		E, γ	2,8—3,3 д	3,3 д	+	+	—
12		E, β^+	2,7 ч	2,4 ч	—	+	—
13	61Pm ?	?	9,5—14 *	12,5 *	+	+	—
14		β^+	38—40 м	20 м	—	+	—
15		β^+	8,5—16 д	14—18 д	+	—	+
16		β^-, γ	47—48,5 *	42—48 *	+	—	+
17	149+151	β^-, γ	37—50 ч	27,5 ч } 55 *	+	+	+
18	62Sm (141 ?)	?	17,5—22 д	?	+	+	+
19		E, γ	111—180 *	>72,150 д	+	+	+
20		β^-, γ	42—56 ч	47 ч	6,4	+	+
21		β^-	9,5 *	10 *	—	+	—
22	63Eu 152	β^-, γ, e^-	8,75—12 *	9,2 *	5,0	6,6	—
23		β^-, γ	13—16 д	15,4 д	5,3	2,7	+
24		β^-, γ	16—19,5 ч	18 ч	0,1	0,3	+
25	64Tb 160	β^-, γ	68 д	73,5 д	—	0,07	—
26		β^-, γ	5,5—10,5 д	6,75 *	0,6	0,06	—
27	66Dy 166	β^-	60 ч	80 ч	—	—	+
28	67Ho 162	E, β^-	63,5—80 д	65 д	+	—	—
29		E, e^-	5,25—7 *	5,2—7 *	+	+	+
30	68Er 160	$\beta^+ (?)$	18,5—21 ч	~17 ч } ~65 *	0,02	0,009	+
31		β^+	40—60 *	—	—	—	+
32		E	—	10 *	—	—	—
33	или 69Tu 166	β^-, γ	10,25 *	7,5 *	0,05	—	—
34		E, β^+, γ, e^-	7 *	7,7 *	+	—	—
35	70Yb 166	β^-, γ	114—129 д	127 д	0,04	—	+
36		E	36 ч	62 ч	—	—	+
37	71Lu 169	E, γ	22,5 д	33 д	+	—	—
38		β^-, γ	108—116 ч	99 ч	0,01	—	+
39		E, γ, e^-	16—19,5 *	16,8 *	+	—	+
40	174	E, β^+	175 д	165 д	—	—	+
	177	β^-, γ	7,6 *	6,8 *	—	—	+

Примечание. Знак + означает, что данный радиоизотоп идентифицирован, но выход не определен. Знак — означает, что радиоизотоп не идентифицирован.

активностям с $T=40$ мин. и 2,7 часа через 30 час. после облучения мишени и определенной энергии β -излучения фракции самария (2,4—2,8 $Mэв$) можно написать следующую схему распада этого изотопа:



Полученные данные относительно выходов некоторых радиоизотопов позволили по-

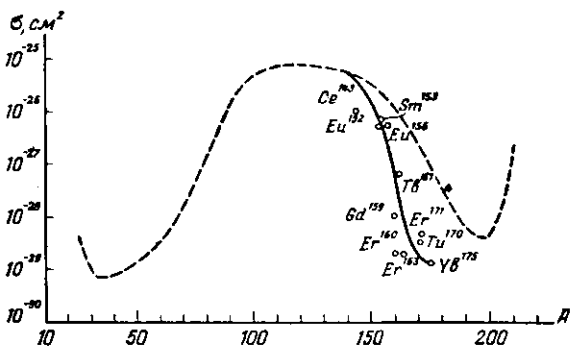


Рис. 8 Кривая распределения выходов радиоизотопов редкоземельных элементов, образующихся при делении урана протонами с энергией 680 $Mэв$, по их массовым числам.

строить кривые распределения выходов β -активных изотопов редкоземельных элемен-

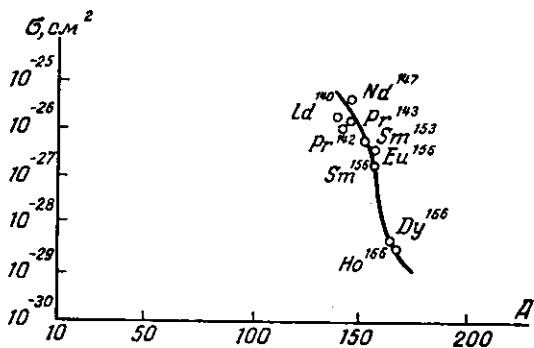


Рис. 9. Выходы β -активных изотопов редкоземельных элементов, образующихся при делении урана протонами с энергией 680 $Mэв$ (сплошная линия) и 340 $Mэв$ (○).

тов по их массовым числам. Такая кривая при делении урана представлена на рис. 8. Пунктирной линией обозначена кривая рас-

пределения изотопов по массовым числам при бомбардировке урана протонами с энергией 480 $Mэв$, которая в области редкоземельных элементов была проведена произвольно.

При делении тория получена аналогичная кривая.

Сравнение полученной при делении урана кривой с данными по делению урана протонами с энергией 340 $Mэв$ для β -активных изотопов редкоземельных элементов [9], изображенными на рис. 9, показывает, что выходы β -активных изотопов не изменяются при увеличении энергии бомбардирующих протонов от 340 до 680 $Mэв$.

Выводы

1. На продуктах деления урана, тория и висмута протонами с энергией 680 $Mэв$ и на смесях редкоземельных элементов было изучено влияние природы комплексообразующего реагента (ацетата, цитрата, оксалата и лактата аммония), величины pH вымывающего раствора и концентрации редкоземельных элементов на степень их разделения. Было найдено, что наиболее эффективное разделение достигается при вымывании 3,6%-ным раствором лактата аммония при $pH=3,4$.

2. Определены изотопный состав и выходы β -активных изотопов редкоземельных элементов, образующихся при делении урана, тория и висмута протонами с энергией 680 $Mэв$.

3. Сравнение полученных результатов с данными других исследователей позволило сделать вывод о том, что выход β -активных изотопов редкоземельных элементов, образующихся при делении урана, не изменяется при увеличении энергии протонов от 340 до 680 $Mэв$.

4. Предполагается образование нового изотопа самария— Sm^{141} с $T=20$ дням.

Для получения более полных данных о радиоизотопах редкоземельных элементов, образующихся при делении ядер урана, тория и висмута протонами с энергией 680 $Mэв$, необходимо проведение дальнейших исследований. При этом следует обратить внимание на оценку выхода изотопов, распадающихся путем электронного захвата.

Поступила в редакцию 29 V 1956 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Виноградов, И. Алимарин, Б. Баранов, А. Лаврухина, Т. Баранова, Ф. Павлоцкая, А. Брагина, Ю. Яковлев, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии. Отд. хим. наук, 1955, стр. 97.
 2. G. Higgins, K. Street, J. Am. Chem. Soc. 72, 5321 (1950).
 3. I. Marinsky, L. Glendenin, C. Gowell, J. Am. Chem. Soc. 69, 2781 (1947).
 4. М. Сенявин, В. Клинаев, Применение меченых атомов в аналитической химии, Сб. работ, изд. АН СССР, 1955, стр. 118.
 5. А. Лаврухина, Докторская диссертация. ГЕОХИ АН СССР, М., 1955.
 6. Н. Семенов, Атомные ядра и ядерные превращения, Гостехиздат, М.—Л., 1951.
 7. А. Несмеянов, А. Напцкий, Н. Руденко, Получение радиоактивных изотопов, Гостехиздат, М., 1954.
 8. J. Hollander, I. Perlman, G. Seaborg, Rev. Modern Phys. 25, 469 (1953).
 9. R. Folger, P. Stevenson, G. Seaborg, Phys. Rev. 38, 107 (1955).
-