

# ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОРАДИОАКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ НЕЙТРОНО- ДЕФИЦИТНЫХ ИЗОТОПОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ЯДЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*Ф. Мольнар, В. Халкин,  
Э. Херрманн*

Объединенный институт ядерных  
исследований, Дубна

Рассматриваются методы отделения нейтронодефицитных изотопов редкоземельных элементов от макроколичеств лантаноида — мишени, после облучения протонами с энергией 660 *Мэв*. Для этой цели использовались: 1) экстракционная хроматография с ди-(2-этилгексил)ортофосфорной кислотой, 2) анионообменная хроматография из водно-метанольных растворов нейтральных нитратов, 3) цементация микроколичеств лантаноидов цериевой подгруппы РЗЭ амальгамой натрия, 4) эффект Сзиларда — Чалмерса в диэтилен триаминпентаацетатных комплексах РЗЭ. Приводится описание хроматографического разделения суммарного высокорадиоактивного препарата продуктов ядерных реакций на отдельные элементы и подготовка разделенных элементов к измерениям спектров конверсионных электронов и масс-сепарации.

A survey of methods for the separation of neutron deficient isotopes of rare earths from macroamounts of lanthanide targets irradiated with 600 *Mev* protons was made. For the separation of this type (1) extraction chromatography with di (2-ethylhexyl) orthophosphoric acid, (2) anion exchange chromatography from aqueous-methanol solutions of neutral nitrates, (3) cementation of micro amount rare earths with sodium amalgam and the (4) Szilard — Chalmers effect in diethylenetriaminepentaacetates of the rare earth elements are used. The chromatographic separation of the high radioactive nuclear reaction products isolated from the target, and the preparation of the separated elements for electromagnetic isotope separation and for investigation of conversion electron spectra were also considered.

## ВВЕДЕНИЕ

Исследованием нейтронодефицитных изотопов редкоземельных элементов (РЗЭ) занимаются Лаборатория ядерных проблем (ЛЯП) ОИЯИ и многие лаборатории в странах — участницах ОИЯИ [1]. Широкое развитие этих работ возможно в результате высокой интенсивности внутреннего пучка протонов синхроциклотрона — ЛЯП: 2,3 *мка* при энергии 660—680 *Мэв*.

Сечения ядерных реакций глубокого расщепления, в которых могут получаться изотопы отдельных элементов с дефицитом в 5—10 нейтронов, невелики даже при оптимальном выборе материала мишени; они не выше 30—50 *мбарн* для нескольких ядер и значительно ниже для большинства других [2]. Однако в тех случаях, когда по реакциям глубокого расщепления нужно получить высокорadioактивные препараты того или иного элемента, низкие сечения образования удается компенсировать большой массой мишеней, так как «прозрачность» всех материалов для протонов высоких энергий позволяет равномерно облучать образцы толщиной 30—40  $г \cdot с^{-2}$ . Поэтому при бомбардировке металлических мишеней внутри вакуумной камеры ускорителя протонами с энергией 660—680 *Мэв* накопление отдельных видов ядер идет со скоростью  $10^{10} - 10^{11}$  *атом/(г \cdot ат \cdot мка)*. В результате мишень массой 2—3 *г* после 1 *ч* экспозиции эквивалентна по  $\gamma$ -излучению  $\simeq 3$  *г* радия, а radioактивности отдельных изотопов, с периодами полураспада в интервале 1—10 *ч* достигают нескольких десятков милликюри. Этих количеств вполне достаточно для проведения исследований свойств изотопов с помощью прецизионных спектрометров, обычно обладающих малой светосилой и, следовательно, требующих источников излучения высокой активности [4].

Очевидно, что перед физическими измерениями необходимо сначала разделить radioхимическим способом продукты ядерных реакций от материала мишени, выделить чистые препараты элементов и приготовить из них источники излучения. К этим работам ядерная спектроскопия предъявляет ряд весьма жестких требований.

1. Ядерно-спектроскопические исследования, проводимые в Дубне, направлены в основном на короткоживущие изотопы, которые недоступны для лабораторий, не имеющих ускорителей. Продолжительность химической подготовки препаратов к измерениям в данном случае определяется условиями измерений и периодами полураспада ( $T_{1/2}$ ) исследуемых изотопов. Магнитные спектрометры и спектрографы позволяют исследовать ядра с  $T_{1/2} \geq 1$  *ч*. Более короткоживущие изотопы изучаются с помощью кристаллических детекторов с многоканальными амплитудными анализаторами. Здесь желателен минимальный по времени химический способ: чем короче методика, тем больше изотопов становятся доступными для изучения.

2. Необходимость получения интенсивных препаратов отдельных радиоизотопов приводит к обработке высокорadioактивных мишеней. Химическую обработку при таком высоком уровне ионизирующего излучения без вреда для исполнителя можно проводить только за мощной биологической защитой с помощью копирующих манипуляторов или других дистанционных устройств. Работа в камерах существенно затрудняет контроль за процессом

разделения, и все параметры «горячего» эксперимента выбирают на основании результатов модельных опытов на индикаторном уровне радиоактивности.

Следовательно, химическая методика должна хорошо воспроизводиться, не требовать постоянного контроля по ходу выполнения разделений и быть пригодной для дистанционного выполнения всех операций. Иными словами, сложность работы, вызванная большой радиоактивностью, не должна отрицательно влиять на химические выходы выделяемых элементов, которые должны быть максимально высокими. Это связано с тем, что нейтронодефицитные изотопы относятся к категории редких изотопов, получаемых только в ограниченных количествах, что связано как с механизмом образования ядер, так и с условиями облучения и  $T_{1/2}$ . Как правило, при химической подготовке радиоактивных препаратов для спектроскопических исследований недопустимо введение изотопных носителей. Это тоже существенный фактор, осложняющий выбор способа и проведение химической обработки, и, наконец, полученные препараты должны иметь не только высокие полные и удельные активности, но и такой макросостав растворов, который позволял бы с минимальными потерями изготавливать на металлических подложках площадью 3—5 мм<sup>2</sup> интенсивные тонкие источники излучений.

3. Требования к радиохимической чистоте методики вряд ли нуждаются в детальной расшифровке. Для корректной физической интерпретации результатов измерений количество радиоактивных загрязнений в источнике излучений, как правило, не должно быть более 1%. В некоторых случаях допустимые уровни загрязнений еще ниже. Это заставляет при выборе или разработке химической методики уделять вопросам селективности и чистоты больше внимания, чем другим перечисленным факторам.

Совершенно очевидно, что полностью удовлетворяющую всем требованиям ядерной спектроскопии химическую методику разработать практически невозможно. И те радиохимические решения проблемы получения препаратов РЗЭ, которые будут рассмотрены ниже, являются оптимальными вариантами, исходящими из возможностей химиков и в какой-то мере соответствующими запросам физиков.

В первые годы работы с лантаноидами главное внимание уделялось тяжелым РЗЭ от Lu до Tb. Исследования нейтронодефицитных изотопов этих элементов с массовыми числами от 150 до 173, дали обширный материал о структуре деформированных ядер лантаноидов [1], которые готовились облучением Ta протонами с энергией 660—680 Мэв.

Металлический тантал очень удобный материал для изготовления синхроциклотронных мишеней: высокая температура плавления позволяет вести облучение протонным пучком максималь-

ной интенсивности без опасений расплавить мишень; механические свойства металла гарантируют от загрязнений радиоактивными аэрозолями помещений ускорителя и лабораторий при транспортировке мишени; низкая стоимость танталовой жести высокой

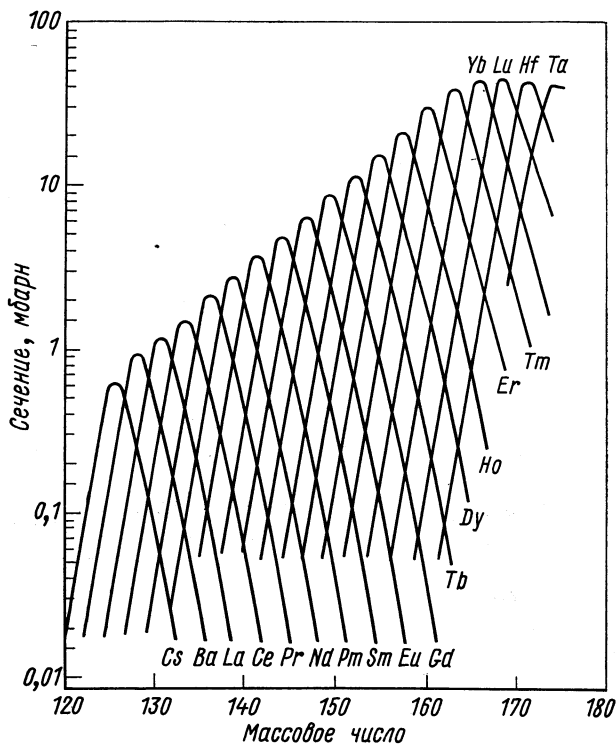


Рис. 1. Сечения образования изотопов редкоземельных элементов при облучении тантала протонами с энергией 660 МэВ [4].

чистоты делает этот материал легко доступным. Не представляет большого труда и процесс отделения тантала от редкоземельных продуктов ядерных реакций глубокого расщепления: Та быстро растворяется в смеси фтористоводородной и азотной кислот. Микроколичества РЗЭ из этого раствора сорбируются на фториде лантана, играющего роль изоморфного коллектора. Но, к сожалению, Та мало пригоден как материал мишени для приготовления изотопов легких лантаноидов от Gd до La с массовыми числами  $130 \leq A \leq 150$ . Сечения ядерных реакций их образования из Та на порядок ниже, чем для тяжелых РЗЭ (рис. 1) [4]. Поэтому

полученные радиоактивности отдельных элементов и изотопов были недостаточны для проведения некоторых точных измерений спектров конверсионных электронов возбужденных ядер, лежащих вне области деформации.

Увеличение продолжительности облучений и массы облучаемого материала не решает вопроса о получении интенсивных пре-

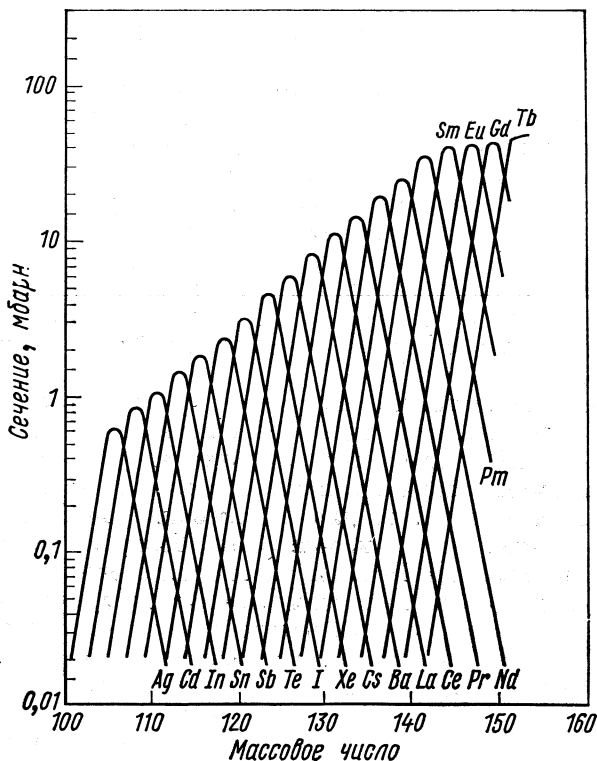


Рис. 2. Сечения образования изотопов редкоземельных элементов при облучении тербия протонами с энергией 660 Мэв [4].

паратов короткоживущих изотопов. Единственно возможный путь — замена танталовой мишени более легкой, изготовленной из какого-либо металла середины редкоземельной группы. Например, выполненные на основании эмпирической формулы Рудстама расчеты (рис. 2) показывают, что при прочих равных условиях при облучении тербиевой мишени радиоактивность препаратов легких лантаноидов удастся поднять в 5—10 раз. Однако такая замена требует решения сложной химической задачи: быстрого

проведения разделений микро- ( $\sim 10^{-7}$  г) и макро-(2—3 г) количеств очень близких по свойствам РЗЭ. Естественно, что эта задача дополнительно усложняется всеми теми требованиями к радиохимическим методикам получения препаратов для ядерной спектроскопии, которые были изложены выше.

На первый взгляд кажется очевидным, что наиболее просто разделение можно осуществить, используя специфичные свойства отдельных лантаноидов, не характерные для других РЗЭ. Именно из этих соображений исходили авторы, предлагавшие использовать для облучений Eu или Sm [5—7]. Эти элементы относительно легко удаляются из растворов за счет восстановления до металлов на ртутном катоде. Однако полной очистки от материала мишени достигнуть нельзя. В растворах остается до 1% Eu и Sm. Это практически исключает качественное последующее разделение смеси на отдельные РЗЭ на микрохроматографической колонне, так как примеси макроколичеств лантаноидов при проведении этой операции не должны превышать 1 мг. По тем же причинам непригодна и методика, основанная на восстановлении  $\text{Eu(III)} \rightarrow \text{Eu(II)}$  в редукторе Джонса, с последующей экстракцией трехвалентных лантаноидов [8].

Если использовать для выделения из граммовых количеств более тяжелого элемента следов более легких РЗЭ такой мощный многоступенчатый метод, как элюативная хроматография на сульфокатионитах с нарастающим градиентом концентрации иона-комплексобразователя, то для достижения удовлетворительных разделений пришлось бы использовать большие объемы элюентов и большие колонны. После процесса разделения остается сложная задача подготовки микроколичеств лантаноидов к измерениям, что, учитывая большие объемы растворов, содержащих комплексобразователи, тоже требует немало времени. Если судить по имеющимся данным [9, 10], то общие затраты времени при разделении макро-микроколичеств РЗЭ на катионообменных смолах будут порядка 10—20 ч, что, для наших задач как правило, неприемлемо.

Жидкостная противоточная экстракция применяется для выделения и разделения РЗЭ не менее часто, чем ионный обмен [11]. В технологических схемах не представляет труда осуществить многоступенчатый процесс, приводящий к глубокой очистке фракций элементов, однако в лабораторных условиях реализация метода сталкивается с некоторыми трудностями аппаратурно-конструктивного характера. Например, для разделения простейших смесей требуются противоточные устройства, содержащие более 10 смесителей-отстойников [12, 13].

Среди обширных сведений о разделении РЗЭ, приведенных в литературе [9, 14—18], практически не было ни готовых решений этой проблемы, ни таких, которые можно было бы взять за прототип для разработок с уверенностью, что будут достигнуты

положительные результаты. Поэтому, чтобы получить нужные для ядерной спектроскопии препараты, необходимо было вести разработку в нескольких направлениях. Такие исследования начались в 1961 г. и продолжались в течение почти десяти лет. Удовлетворительно решить эту задачу удалось следующими методами:

- 1) экстракционной хроматографией (распределительной хроматографией с обращенными фазами);
- 2) анионным обменом из нейтральных водно-метанольных растворов нитратов;
- 3) цементированием амальгамами щелочных металлов;
- 4) на основе эффекта Сциларда — Чалмерса при облучении хелатов РЗЭ.

Каждым из перечисленных методов можно за относительно короткое время выделить из лантанидной мишени радиоактивные препараты, содержащие сумму РЗЭ. Схема всего процесса получения радиохимически чистых и моноизотопных препаратов РЗЭ приведена на рис. 3. Во всех случаях химический состав и объемы растворов суммарных препаратов позволяют быстро и просто подготавливать их к разделению на элементы с помощью катионообменной хроматографии на колонне с небольшим количеством смолы: не более 150 мг. Использование микрохроматографической колонны диктовалось необходимостью иметь малые объемы фракций отдельных лантаноидов для приготовления источников конверсионных электронов и препаратов РЗЭ для разделений на масс-сепараторах.

Настоящий обзор посвящен вопросам, относящимся к разделению субмикrogramмовых и граммовых количеств лантаноидов: отделению суммы РЗЭ продуктов ядерных реакций глубокого расщепления от материала мишени, описанию последующих операций подготовки препаратов РЗЭ к измерениям  $e^-$ - и  $\gamma$ -спектров и масс-сепарации.

#### 1. РАЗДЕЛЕНИЕ МАКРО- И МИКРОКОЛИЧЕСТВ РЗЭ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ (РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ОБРАЩЕННЫМИ ФАЗАМИ)

Экстракционная хроматография (ЭХ) так же, как и жидкостная экстракция, основана на распределении разделяемых соединений между двумя несмешивающимися жидкими фазами. Существенное различие заключается в том, что в последнем случае экстракционное равновесие устанавливается между неподвижным экстрагентом, фиксированным на гидрофобном материале и протекающим через такой экстрагент водным раствором. При этом достигается эффект многоступенчатой экстракции, позволяющий разделять соединения с близкими экстракционными свойствами.

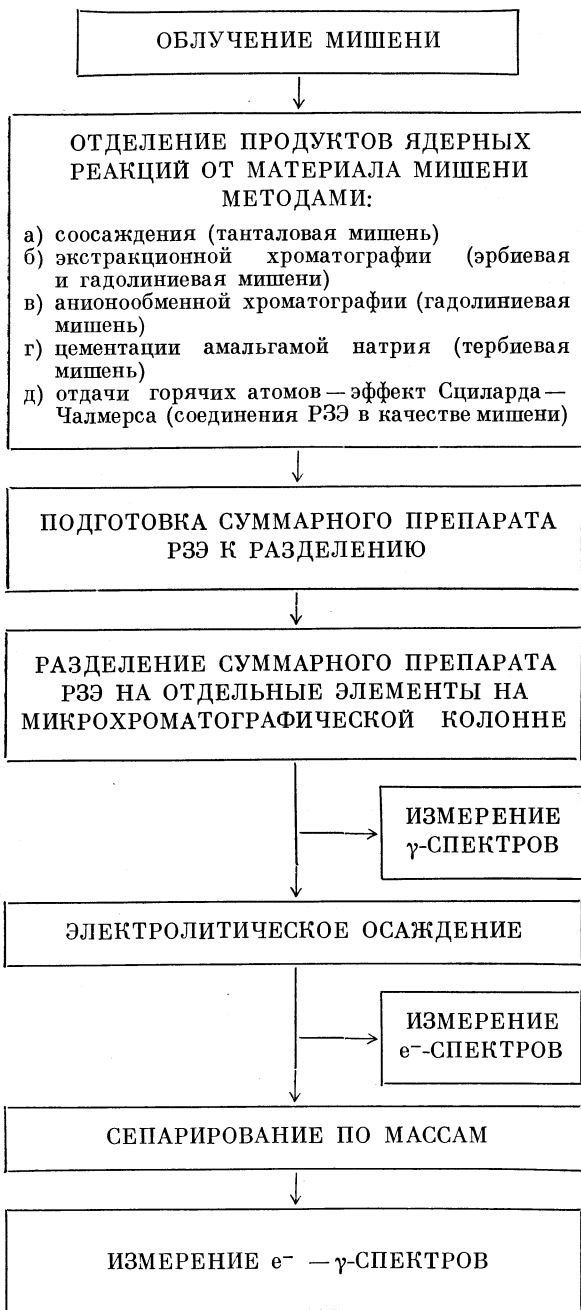
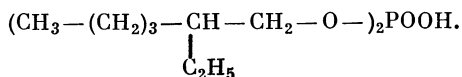


Рис. 3. Схема приготовления препаратов нейтроно-дефицитных изотопов РЗЭ.



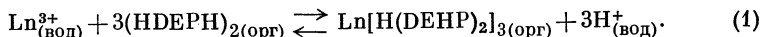
Метод разделения смесей неорганических ионов рассмотрен, например, в подробном обзоре [19].

Экстракционная хроматография для разделения суммы всех редкоземельных элементов впервые была предложена Сикерским [20, 21]. Используя в качестве неподвижного экстрагента трибутилфосфат (ТБФ), нанесенный на гидрофобизированный диметилдихлорсиланом кизельгур, он получил удовлетворительные результаты даже при разделении «трудной» пары РЗЭ — Gd и Eu. Процесс разделения непродолжителен. Вытекающий из колонны раствор содержал только HNO<sub>3</sub>, которая удаляется выпариванием. К недостаткам этой методики следует отнести необходимость применения концентрированной азотной кислоты и относительно невысокий, порядка 2, средний фактор разделения соседних РЗЭ. Эти недостатки привели к поискам более удобного экстрагента для изготовления наполнителя экстракционно-хроматографических колонн. Таким экстрагентом оказалась предложенная ранее Пеппардом и сотр. [22] ди-(2-этилгексил)-ортофосфорная кислота:

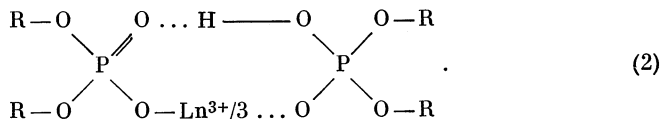


Одно из общепринятых сокращенных написаний этого соединения HDEHP; оно относится к классу одноосновных диэфиров фосфорной кислоты с общей формулой (RO)<sub>2</sub>POOH.

В неполярных растворителях и в чистом виде HDEHP и другие ее аналоги димеризованы [23, 24]. Ион трехвалентного лантаноида при экстракции реагирует с тремя димерами кислоты:



Предполагается [25], что образуется соединение хелатного типа следующей структуры:



Если пренебречь коэффициентами активности и допустить, что другие комплексы не образуются, то можно написать следующее выражение для коэффициента распределения металла между двумя фазами:

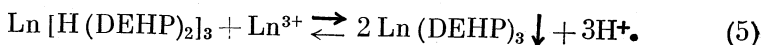
$$E = \frac{[\text{Ln}[\text{H}(\text{DEHP})_2]_{3(\text{орг})}]}{[\text{Ln}^{3+}]_{(\text{вод})}} = k \frac{[(\text{HDEHP})_2]_{(\text{орг})}^3}{[\text{H}^+]_{(\text{вод})}^3} \quad (3)$$

где  $k$  — константа экстракции, или

$$\lg E = \lg k + 3 \lg [(\text{HDEHP})]_{(\text{орг})} - 3 \lg [\text{H}^+]_{(\text{вод})}. \quad (4)$$

Третья степень зависимости  $E$  от концентрации экстрагента и водородных ионов позволяет управлять процессом экстракции, создавая оптимальные условия.

В экстракционных процессах при высоких концентрациях лантаноидов в растворах часто возникает третья гелеобразная фаза [22]. Это связано с образованием полимера с трехмерной структурой



Разделительную способность экстракционной системы для двух элементов I и II можно выразить фактором разделения

$$\beta = E_{\text{I}}/E_{\text{II}}. \quad (6)$$

Средний фактор разделения двух соседних элементов для всей группы РЗЭ от La до Lu при экстракции HDEHP [22] в соответствии с формулой (6) равен

$$\bar{\beta}_{(\text{Ln}_{\text{I}}/\text{Ln}_{\text{II}})} = \bar{\beta}_{(\text{Lu}/\text{La})} = \sqrt[14]{E_{\text{Lu}}/E_{\text{La}}} \approx 2,5. \quad (6a)$$

В радиохимии, аналитической химии, химической технологии ядерного горючего и редких металлов HDEHP широко применяется из-за меньших значений  $E$  по сравнению с другими основными диэфирами фосфорной кислоты. Это свойство HDEHP позволяет использовать экстрагент без разбавления инертным разбавителем, извлекать в малые объемы органической фазы большие количества металлов, в частности редкоземельных, и рекстрагировать большинство из них при достижимых концентрациях сильных минеральных кислот в водной фазе. Поэтому этот экстрагент использовался в наших работах [26—31, 74] \*.

Применение HDEHP для ЭХ-разделения смесей РЗЭ позволяет наилучшим образом использовать положительные качества этого экстрагента. Носителями HDEHP могут быть любые гидрофобные материалы, прочно сорбирующие экстрагент, химически инертные к применяемым для разделений реактивам, позволяющие по своим механическим свойствам получать в колоннах слои с небольшим гидродинамическим сопротивлением, которые не деформируются при фильтрации через них элюентов при повышенном (1—2 ат) давлении и не меняют своих свойств в интервале 20—100° С. Как известно, в качестве носителей HDEHP при разделении РЗЭ применяли окись алюминия [34], полистирол-дивинилбензол [35], целлюлозу [36], поливинилполиацетат (кор-

\* Сводки об экстракции HDEHP некоторых элементов в различных условиях приводятся в работах [32, 33].

вик) [37—39], полихлортрифторэтилен (Kel—F, СТФЕ2·300, Hosta flon C2) [40—43], политетрафторэтилен (фторопласт-4) [8, 44, 45], гидрофобизированные диметилдихлорсиланом кизельгур (диатомит) [46—53] и силикагель [26—31, 54—59, 74].

Качество ЭХ-колоны с различными наполнителями обычно оценивается величиной высоты эффективной теоретической тарелки (ВЭТТ) — понятия, перенесенного в хроматографию из математического аппарата, описывающего процессы разделения в дистилляционных и экстракционных колоннах [60]. Высота эффективной теоретической тарелки соответствует высоте отрезка колонны, на котором достигается такой же эффект разделения, как в отдельном равновесном опыте в статических условиях. Чем меньше ВЭТТ ( $H$ ), тем больше число теоретических тарелок  $N$  укладывается по длине колонны  $l$ , тем эффективней идет процесс разделения, тем лучше качество колонны:

$$N = l/H. \quad (7)$$

ВЭТТ обычно рассчитывается, исходя из кривых элюирования по формуле Глюкуфа [61], справедливой для колонн с числом тарелок больше 25:

$$H = lW^2/8V_{\max}^2, \quad (8)$$

где  $V_{\max}$  — объем элюента, соответствующий максимуму на выходной кривой;  $W$  — ширина выходной кривой на  $1/e$  высоты максимума;  $V_{\max}$  связано с  $E$  хорошо известным соотношением:

$$E = (V_{\max} - V_0)/V_E, \quad (9)$$

где  $V_0$  — объем подвижной фазы;  $V_E$  — объем НДЕНР в колонне.

Из перечисленных материалов — носителей НДЕНР, применявшихся для изготовления наполнителей колонн при разделении микро- и макроколичеств РЗЭ, наиболее подходит силикагель. При оптимальных условиях разделений РЗЭ для колонн на основе гидрофобизированных кизельгура и силикагеля [38, 47, 48, 52, 54] наблюдаются несколько меньшие ВЭТТ, чем в случае применения полимерных материалов. Кроме того, силикагель — радиационно устойчивый материал и колонны из него не меняли своих свойств в течение длительного времени при проведении на них десятков циклов разделений [26, 27]. И наконец, последнее, но не менее важное обстоятельство: силикагель — легкодоступный промышленный материал, имеющий несколько сортов со строго стандартизованными свойствами, из которых можно было подобрать нужные сорта. После серии предварительных экспериментов [29, 30] было найдено, что высоко- и крупнопористые силикагели с малым размером зерен наиболее пригодны в качестве носителей в ЭХ-колонах, предназначенных для разделения макро- и микроколичеств РЗЭ. В данном случае обеспечивается и вы-

сокая емкость колонны, и ее хорошие разделительные качества (малые ВЭТТ). Выбор был остановлен на крупнопористых, обладающих высокой емкостью силикагелях советского производства КСК № 2, КСК № 2, 5 и на силикагеле марки Eisenach производства ГДР. Характеристика применяемых сортов силикагелей приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика силикагелей, применявшихся для изготовления наполнителей. Классификация всех образцов «для хроматографии»

Сорт силикагеля	Внешняя поверхность, м <sup>2</sup> /г	Средний радиус пор, Å	Пористость, %	Кажущийся удельный вес, г/см <sup>3</sup>	Влажность при 200% влажности воздуха, вес. %	Объем пор, см <sup>3</sup> /г
Eisenach (GDR)	295	—	—	—	—	—
КСК № 2	338	70	72,2	0,611	119	1,49
КСК № 2,5	376	51,6	67,4	0,706	97,9	0,971

Техника изготовления наполнителей ЭХ-колонн подробно описана в работах [26, 30]. Для изготовления наполнителей используют в основном две фракции с размером зерна  $15 \pm 4$  мкм и 63—80 мкм. После тщательного высушивания проводят гидрофобизацию силикагеля диметилдихлорсиланом из расчета 0,2 мл/г силикагеля. Такие количества гидрофобизатора позволяют получать прочно удерживающий НДЕНР носитель. Из колонн, изготовленных на его основе, микроколичества РЗЭ элюируются резкими симметричными пиками.

Пропитку носителей НДЕНР осуществляют добавлением при непрерывном перемешивании неразбавленной кислоты к силикагелю. Различные сорта впитывают разные максимальные количества НДЕНР, внешне оставаясь сухими, порошкообразными. Наибольшие количества, порядка 0,8 мл/г, поглощает КСК № 2, несколько меньше, около 0,6—0,7 мл/г, — КСК № 2,5 и Eisenach. Наполнители с такими загрузками НДЕНР ( $Q$ ) образуют в колоннах равномерные, состоящие из отдельных зерен слои с минимальными значениями ВЭТТ при разделении РЗЭ. Для этих силикагелей указанные загрузки считаются оптимальными. Удельная объемная емкость колонн с наполнителем  $15 \pm 4$  мкм была 0,81 мэкв/мл для КСК № 2, 0,63 мэкв/мл — для КСК № 2,5 и 0,72 мэкв/мл — для Eisenach. При элюировании субмикrogramмовых количеств Gd и Eu из колонны с наполнителем на основе КСК № 2 ( $15$  мкм,  $Q = 0,8$  мл/г,  $0,73$  мл·см<sup>-2</sup>·мин<sup>-1</sup>, 65° С) получили  $H = 0,09$  мм.

Мелкозернистый наполнитель, обеспечивающий хорошее разделение, создает большое гидродинамическое сопротивление в колонне. Поэтому зернение наполнителя подбирается оптимальным в зависимости от того, нужно ли получить четкое разделение независимо от времени процесса, или можно поступиться в какой-то мере качеством за счет скорости, как это бывает при обработке препаратов, содержащих короткоживущие изотопы.

На разделении РЗЭ методом ЭХ в системе HDEHP — HCl положительно сказывается увеличение рабочей температуры колонны. В данном случае повышаются скорости диффузионных процессов, что существенно уменьшает ВЭТТ (рис. 4). Наиболее резкий спад значений ВЭТТ происходит в интервале 20—40°С. Температура  $45 \pm 5^\circ\text{C}$  является оптимальной для работы больших разделительных колонн, предназначенных для многократного использования. При более высоком нагреве, например до  $65^\circ\text{C}$ , начинается процесс медлен-

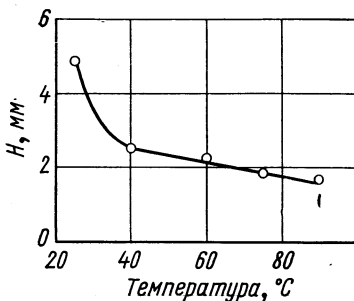


Рис. 4. Температурная зависимость ВЭТТ при вымывании субмикrogramмовых количеств  $\text{Er}$  из колонны  $\varnothing 4,3 \text{ мм} \times 148 \text{ мм}$ . Наполнитель на основе силикагеля Eisenach  $45 \pm 14 \text{ мкм}$ ,  $Q = 0,6 \text{ мл/г}$ ; элюент:  $0,8 \text{ M HCl}$ ,  $1,3 \text{ мл/(см}^2 \cdot \text{мин)}$ .

Таблица 2

Факторы разделения соседних РЗЭ в системе HDEHP — HCl при различных температурах

Пары РЗЭ	23°С	40°С	65°С
Ce/La	2,6	$2,92 \pm 0,05$	$2,9 \pm 0,06$
Pr/Ce	—	$1,36 \pm 0,02$	$1,49 \pm 0,01$
Nd/Pr	—	$1,33 \pm 0,01$	$1,31 \pm 0,02$
Pm/Nd	—	$2,20 \pm 0,03$	2,1
Sm/Pm	2,7	$2,63 \pm 0,06$	$2,56 \pm 0,07$
Eu/Sm	2,0	$1,94 \pm 0,02$	$1,93 \pm 0,03$
Gd/Eu	1,5	$1,53 \pm 0,01$	$1,48 \pm 0,01$
Tb/Gd	5,0	$4,35 \pm 0,08$	$4,02 \pm 0,07$
Dy/Tb	2,6	$2,51 \pm 0,03$	$2,31 \pm 0,04$
Ho/Dy	—	$1,89 \pm 0,02$	$1,84 \pm 0,02$
Er/Ho	—	$2,51 \pm 0,03$	$2,31 \pm 0,04$
Tm/Er	—	$3,13 \pm 0,03$	$3,03 \pm 0,03$
Yb/Tm	2,6	$3,14 \pm 0,06$	$2,73 \pm 0,08$
Lu/Yb	1,8	$1,74 \pm 0,02$	$1,70 \pm 0,3$

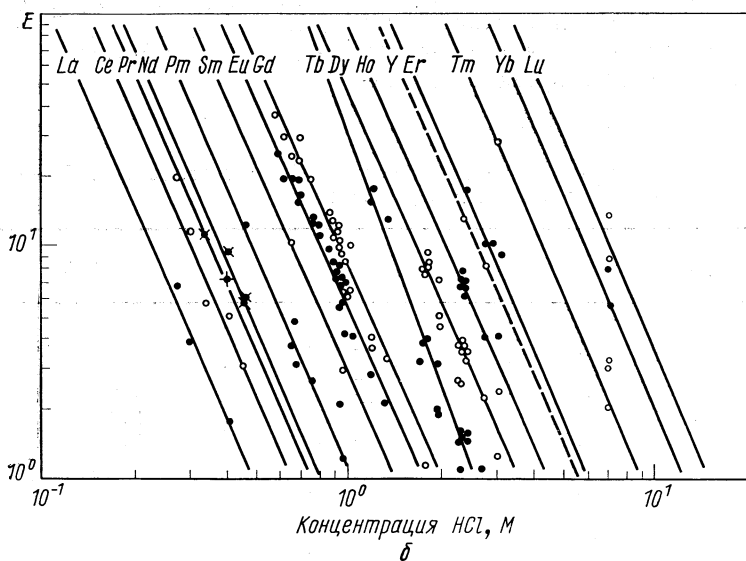
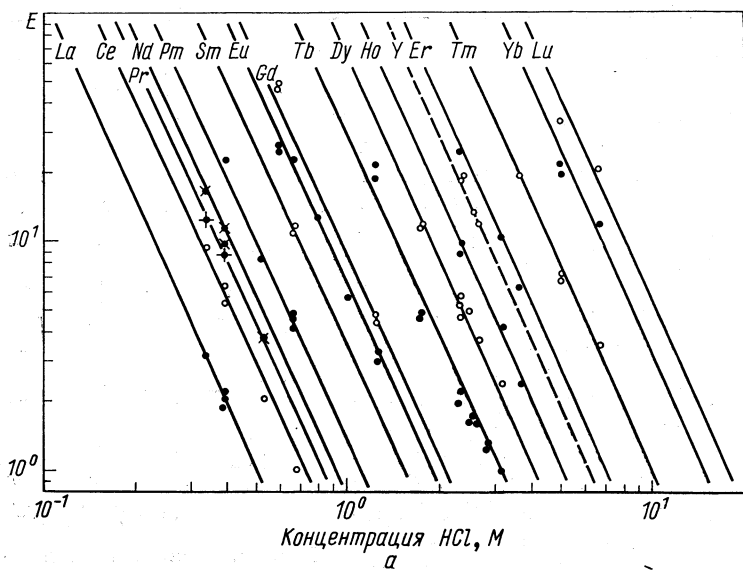


Рис. 5. Зависимость распределения РЗЭ между сорбированной на силикагеле неразбавленной НДЕНР и раствором HCl от кислотности элюента при 40° С (а) и 65° С (б).

ного «сползания» НДЕНР с носителя. Возможно, это связано с разрушением горячими кислотами гидрофобного покрытия зерен силикагеля.

Влияние температуры на разделение лантаноидов не ограничивается уменьшением значений ВЭТТ. С температурой заметно изменяются и коэффициенты распределения ( $E$ ) отдельных элементов (что видно при сравнении рис. 5, а и 5, б), и, следовательно, факторы разделения пар РЗЭ ( $\beta$ ) (табл. 2). Средний фактор разделения для всей группы лантаноидов при 40° С  $\bar{\beta}(\text{Lu/La}) = 2,24$ ; он ниже для элементов цериевой подгруппы:  $\bar{\beta}(\text{Gd/La}) = 1,91$  и выше для более тяжелых:  $\bar{\beta}(\text{Lu/Gd}) = 2,64$ .

Распределение микроколичеств РЗЭ между сорбированной на силикагеле НДЕНР и водной фазой, в зависимости от кислотности элюента, удовлетворительно согласуется с тем, что можно было бы ожидать, исходя из уравнения (4): в координатах  $\lg E - \lg [\text{H}^+]$  зависимости для всех лантаноидов имеют примерно линейный характер с наклоном около  $-3$  (см. рис. 5).

Приведенные экспериментальные данные о влиянии различных факторов на разделение редкоземельных элементов в экстракционно-хроматографических колоннах с силикагелем в качестве материала — носителя НДЕНР были получены при использовании препаратов радиоактивных изотопов лантаноидов, содержащих менее  $10^{-8}$  г элемента. Эти данные позволили получить четкие представления об оптимальных условиях приготовления наполнителя и работе колонн. Однако они не дают ответа на вопрос о применении этих колонн для быстрых разделений макро-микроколичеств РЗЭ.

Эксперименты по отделению микроколичеств лантаноидов от макроколичеств более тяжелого по атомному весу редкоземельного элемента выполнены с гадолинием и эрбием. Использование этих металлов в качестве материала мишеней перспективно с точки зрения получения с высокими выходами ядер переходных РЗЭ (Тb, Gd) и элементов начала лантаноидной группы. При этом учитывается также, что оба металла относительно дешевы и легко доступны.

Из разбавленных растворов HCl макроколичества лантаноидов сорбируются наполнителем, образуя хорошо видимые, четкие, окрашенные зоны. Зона Er, например, розовая, а Dy, Y и Gd — белая. Зоны увеличивают гидродинамическое сопротивление колонны и для поддержания постоянной скорости протекания растворов в процессе загрузки, и в начале элюирования приходится поднимать давление воздуха или азота в колонне и в склянках с элюентами.

Как видно из рис. 6, размер зоны всегда несколько больше, чем следовало бы при насыщении наполнителя только соедине-

ниями типа  $\text{Ln}(\text{DEHP})_3$ . При прочих равных условиях зона нанесения тем длиннее, чем ниже температура и крупнее зернение наполнителя. Возможно, что гель  $\text{Ln}(\text{DEHP})_3$  замуровывает устья пор силикагеля, в которых содержится НДЕНР, и таким

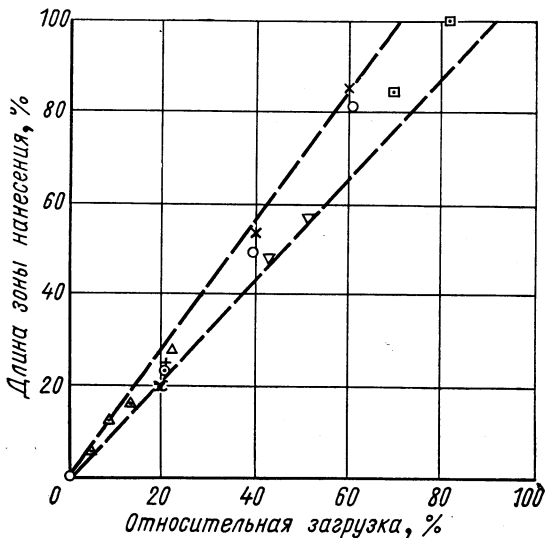


Рис. 6. Зависимость относительных длин сорбционных зон макроколичеств лантаноидов в экстракционно-хроматографической колонне с неразбавленной НДЕНР от загрузки колонны. При расчете загрузки было принято, что в зоне нанесения лантаноид находится в форме  $\text{Ln}(\text{DEHP})_3$ . Состав исходных растворов:  $[\text{Ln}^{3+}] = 0,2 \text{ M}$ ,  $[\text{HCl}] = 0,1 \text{ M}$ ;

× — Nd, температура 40° С, размер зерен силикагеля 30—60 мкм, скорость потока 1,2 мл/(см<sup>2</sup>·мин); ○ — Nd, температура 75° С, размер зерен силикагеля 30—60 мкм; скорость потока 1,3 мл/(см<sup>2</sup>·мин); △ — Gd, температура 65° С, размер зерен 15 мкм, скорость потока 1,3 мл/(см<sup>2</sup>·мин); □ — Er, температура 21° С, размер зерен 15 мкм, скорость потока 1,3 мл/(см<sup>2</sup>·мин); + — Er, температура 40° С, размер зерен 80—100 мкм, скорость потока 1,2 мл/(см<sup>2</sup>·мин); x — Er, температура 40° С, размер зерен 50—70 мкм, скорость потока 1,2 мл/(см<sup>2</sup>·мин); ▽ — Er, температура 65° С, размер зерен 15 мкм, скорость потока 1,5 мл/(см<sup>2</sup>·мин).

образом мешает взаимодействию некоторой части экстрагента с ионами лантаноида. При одинаковых кислотностях исходных растворов относительная длина зоны нанесения более тяжелого лантанида короче, чем у более легкого, что четко видно на примере Er и Nd (см. рис. 6). Это, по-видимому, указывает на различную вероятность образования  $\text{Ln}(\text{DEHP})_3$  соединений по реак-



Рис. 7. Эффективная емкость колонны для Gd при постоянном содержании  $Gd^{3+}$ , равном 40 мг/мл, и различных концентрациях HCl в исходных растворах.

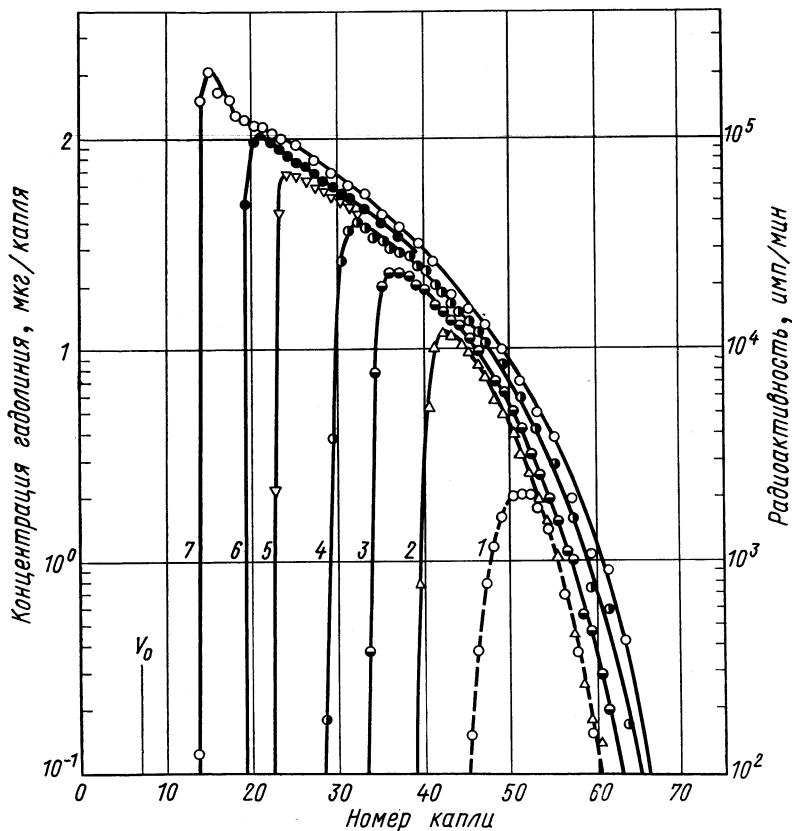
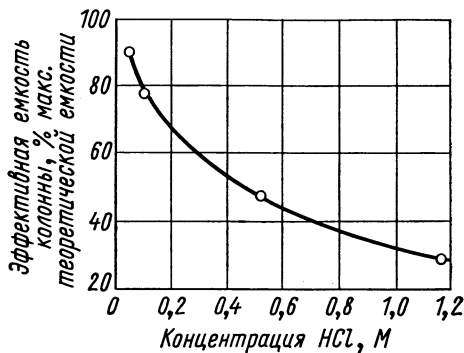


Рис. 8. Зависимость вымывания гадолиния от загрузки колонны элементом:

1 —  $^{149,146}Gd$  без носителя; 2 — 0,8% (0,1 мг); 3 — 2,0% (0,25 мг); 4 — 4,1% (0,6 мг); 5 — 8,2% (1,0 мг); 6 — 12,3% (1,5 мг); 7 — 20,5% (2,5 мг); колонна:  $\varnothing 2,2$  мм  $\times$  68 мм; элюент: 0,87 М HCl, 1,3 мл/(см<sup>2</sup>·мин).

ции (5): из общих соображений она должна быть тем больше, чем ниже кислотность и выше атомный номер РЗЭ.

Для одного и того же элемента, например для Gd, при его постоянной концентрации в питающем растворе (40 мг/мл) максимальное количество элемента, которое может сорбироваться в колонне, очень зависит от концентрации кислоты. Величина удержания Gd в колонне при различных содержаниях HCl в исходном растворе дана на рис. 7 в процентах от максимальной теоретической емкости колонны. Под максимальной теоретической емкостью понимается полная загрузка колонны соединениями типа Ln (DEHP)<sub>3</sub>. Очевидно, что полное насыщение колонны Gd возможно только при pH > 2.

Величина загрузки определяет начало вымывания лантаноида из колонны и форму кривой элюирования (рис. 8): чем выше загрузка, чем раньше начинается вымывание, тем резче передний фронт кривой элюирования и более затянута нисходящая часть. Такую форму кривых можно объяснить тем, что по мере увеличения загрузки уменьшается содержание свободного экстрагента в органической фазе и поэтому  $(\partial E/\partial [Ln^{3+}]) < 0$ . Следовательно, чем выше загрузка, тем быстрее лантаноид двигается вдоль колонны. При статистическом размывании переднего фронта элюиционной полосы уход вперед небольших количеств элемента приводит к тому, что эти количества попадают в область более высоких  $E$  и их быстро догоняет основная часть лантаноида. Таким образом, постоянно осуществляется саморегулирование резкости очертаний переднего фронта полосы. Аналогично можно объяснить и затянутый «хвост» при вымывании макроколичеств из ЭХ-колонны. Основная масса элемента никак не влияет на оставшиеся ионы. И чем меньше становится концентрация РЗЭ в единице объема наполнителя, тем выше  $E$  (в пределе они достигают величин коэффициентов распределения радиоактивных изотопов в состояниях, свободных от носителей), тем относительно медленнее идет процесс элюирования.

С точки зрения проведения препаративных разделений РЗЭ, важно знать объем, при котором концентрация лантаноида в эффлюенте достигает некоторой заметной величины, которую приняли равной  $10^{-6}$  M. Этот объем называют началом вымывания макроколичеств из колонны ( $V_A$ ). Чтобы  $V_A$  не зависело от размера колонны, его нормировали по объему экстрагента, содержащегося в наполнителе ( $V_E$ ):

$$A = (V_A - V_0)/V_E. \quad (10)$$

Зависимость величины нормированного начала вымывания  $A$  от загрузки колонны Er, Gd и Y приведена на рис. 9. Хорошо видно, что в полулогарифмических координатах через экспериментальные точки, полученные для всех элементов в диапазоне

загрузок от 3 до 25% при различных концентрациях кислоты в элюентах, можно провести параллельные прямые.

Если принять, что для всех лантаноидов независимо от концентрации кислоты в элюенте во-первых, будут наблюдаться зависимости  $A$  от загрузок  $B^*$ , аналогичные приведенным на рис. 9,

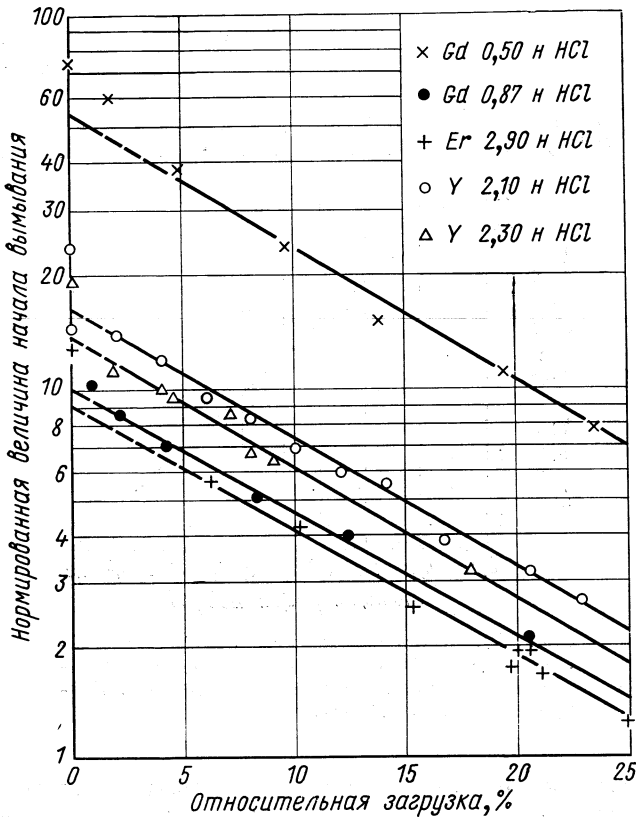


Рис. 9. Зависимость нормированной величины начала вымывания макроколичеств лантаноидов ( $A$ ) от загрузки колонны элементом.

Точками на оси ординат показаны коэффициенты распределения микроколичеств рассматриваемых лантаноидов при соответствующих концентрациях  $HCl$  в элюентах.

и, во-вторых, что отношение  $E/A_0 = \text{const} = 1,4$ , где  $E$  — коэффициент распределения микроколичеств данного РЗЭ и  $A_0$  — полученное линейной экстраполяцией значение  $A$  при  $B = 0$ ,

\* В процентах максимальной теоретической емкости.

то можно вывести эмпирическое уравнение, позволяющее рассчитывать  $A$  для макроколичеств любого лантаноида при заданной загрузке колонны и известной концентрации кислоты в элюенте:

$$\lg A = \lg E - 0,15 - 0,036B. \quad (11)$$

По этому уравнению рассчитано, что при 20,5%-ной загрузке колонны диспрозием и последующем его вымывании 1,7  $M$   $HCl$   $A = 1,70$ . Экспериментальные определения дают значения  $A = 1,73$ .

Из уравнения (11) очевидно, что при постоянной загрузке колонны РЗЭ  $A = E \text{ const}$ . Следовательно, нормированная вели-

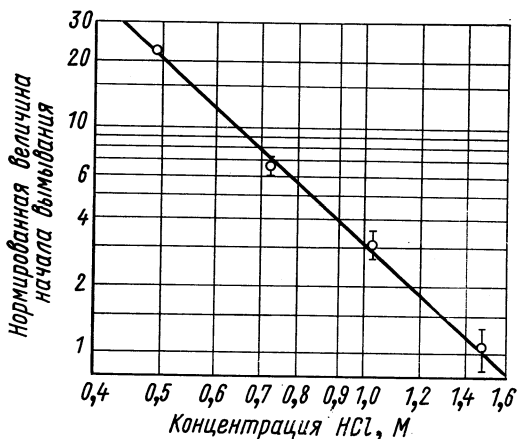


Рис. 10. Зависимость изменения нормированной величины начала вымывания гадولиния от концентрации  $HCl$  в элюенте. Загрузка колонны 12,4%.

чина начала вымывания, так же как и коэффициент распределения, обратно пропорциональна кубу концентрации водородных ионов. Действительно, в опытах с  $Gd$  зависимость  $\lg A$  от  $\lg [H^+]$  имеет прямолинейный характер с наклоном примерно  $-3$  (рис. 10).

При отделении от макроколичеств лантаноидов следов более легких РЗЭ величина загрузки колонны не влияет на коэффициенты распределения выделяемых микроэлементов  $E_{\text{микро}}$  и на высоту эффективной теоретической тарелки  $H$  [уравнение (8)] до тех пор, пока не перекрываются элюционные полосы макро- и микроколичеств. Практически это означает, что при  $1 \leq E_{\text{микро}} \leq 2$  хорошее разделение было возможно, если отношение

$$A_{\text{макро}}/E_{\text{микро}} \geq 1,5. \quad (12)$$

В качестве примера можно привести результаты, полученные при выделении Tb из Eg (рис. 11).

Чем больше отношение (12) (чем ниже загрузка), тем более четко происходит разделение и меньше «хвост» у пика микроэлемента. С повышением загрузки хвост увеличивается, наблюдается заметное перекрытие элюиционных полос и в предельном

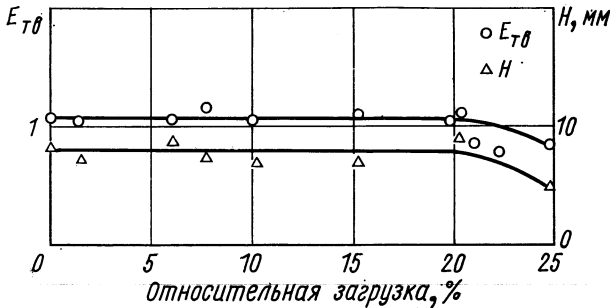


Рис. 11. Зависимость коэффициента распределения и ВЭТТ для микроколичеств тербия от загрузки колонны эрбием.

случае оба элемента вымываются совместно. Происходит лишь некоторое обогащение микроэлементом переднего фронта пика макроэлемента.

Основная причина возникновения хвоста — включение микроэлемента в структуру геля типа  $L_n(ДЕНР)_3$ , который образуется при сорбции макроэлемента из слабокислых исходных растворов. В водную фазу микроэлемент переходит в процессе элюирования только по мере разрушения три-диалкилфосфата.

Процесс образования соединений типа  $L_n(ДЕНР)_3$  в определенной степени можно подавить, если нанесение разделяемой смеси на колонну проводить при повышенных концентрациях ионов  $H^+$  [58]. Однако здесь существует опасность пророска макрокомпонента.

Фиксация микроэлементов гелем  $L_n(ДЕНР)_3$  приводит к тому, что выполнение условий, задаваемых отношением (12), является необходимым, но недостаточным фактором для проведения качественных разделений. Даже в тех случаях, когда для рассматриваемых элементов  $A_{\text{макро}}/E_{\text{микро}} \gg 1,5$ , например, при выделении Nd и более легких РЗЭ из Tm, только при загрузках колонны  $B \leq 50\%$  достигается высокий фактор обогащения суммарного препарата микроэлементов, так как для их вымывания необходим переход три-диалкилфосфатов лантаноидов в  $L_n[H(ДЕНР)_2]_3$ . Но для пары близлежащих элементов отношение (12) позволяет оценить максимальную загрузку колонны,

при которой можно провести удовлетворительное разделение. В частности, для выделения ТЬ из Ег  $B_{\text{макс}} = 21\%$ . Такая загрузка позволяет получать препараты, содержащие до 80% ТЬ,

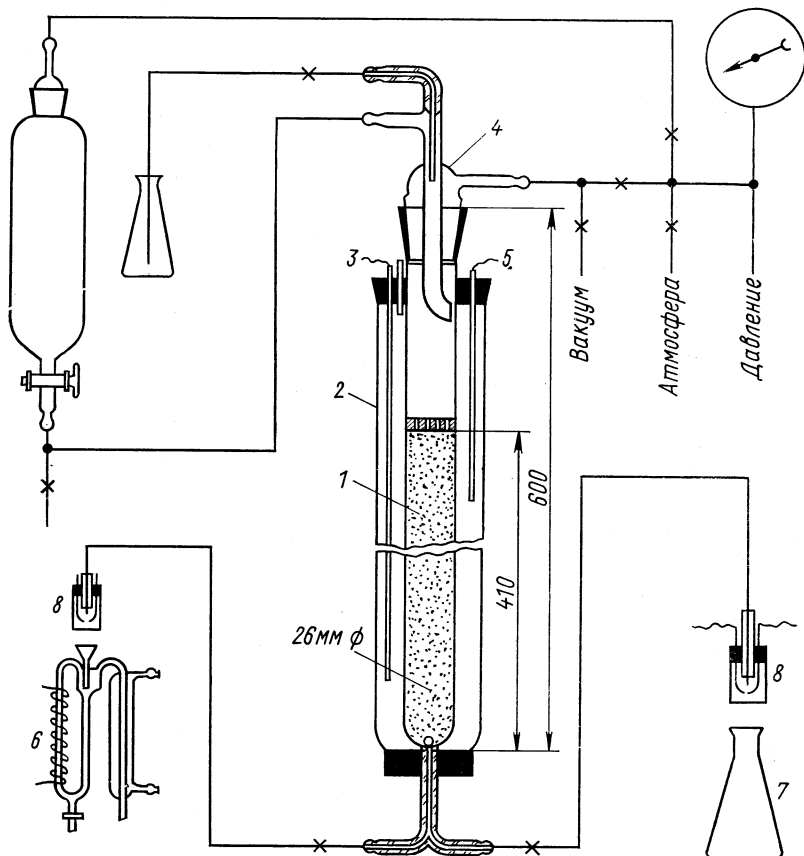


Рис. 12. Схема колонны для разделения субмикrogramмных количеств РЗЭ — продуктов ядерных реакций и макроколичеств лантаноида — материала мишени:

1 — наполнитель; 2 — нагревательная рубашка; 3 — нагревательные элементы; 4 — головка; 5 — термисторные датчики; 6 — испаритель; 7 — колба; 8 — контактные датчики.

образовавшегося в ядерных реакциях или присутствовавшего как загрязнение. Содержание эрбия в препарате было не более  $2 \cdot 10^{-4}\%$  загруженного в колонну.

Разделительная колонна для обработки высокорadioактивных мишеней имела диаметр, примерно равный 26 мм, и высоту слоя наполнителя 400—410 мм (рис. 12). Стеклянная трубка 1,

содержащая наполнитель, вставляется с помощью резиновых уплотнителей в стеклянную нагревательную рубашку 2, в которую заливают воду и помещают нагревательные элементы 3. Термисторные датчики 5 контролируют температуру обогрева и поддерживают ее на заданном уровне. Система стеклянных

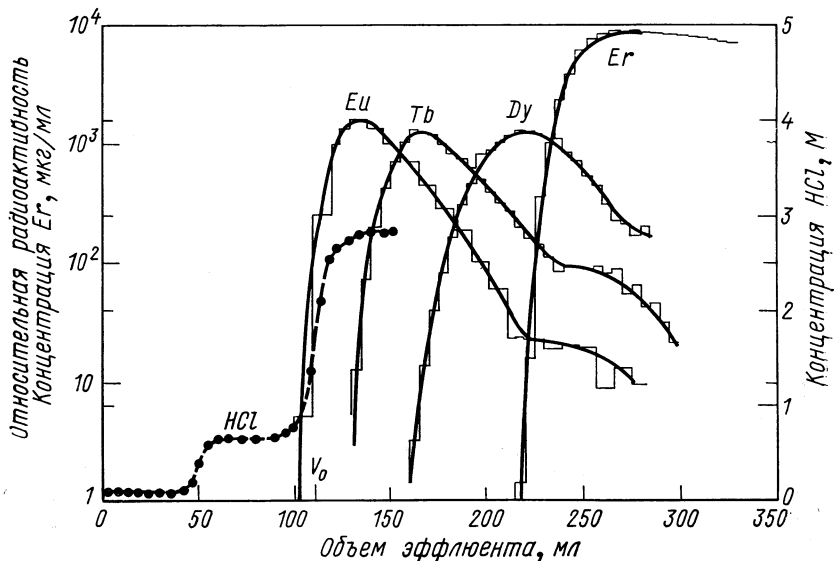


Рис. 13. Выделение микроколичеств Eu, Tb и Dy из 2-г эрбия.

Колонна:  $\varnothing$  26 мм  $\times$  410 мм, наполнитель на основе силиката Eisenach  $70 \pm 10$  мкм;  $Q \approx 0,6$  мл/г; элюент 2,86 М HCl, 1,3 мл/(см<sup>2</sup>·мин); 40° С.

и электромагнитных кранов обеспечивает дистанционное обслуживание колонны, помещенной за биологической защитой. Они позволяют, создавая в колонне разрежение или избыточное давление, загружать через головку 4 активный раствор, продавливать его через слой наполнителя и собирать эфлюент или в быстродействующем испарителе 6, или в колбе 7. Контактные датчики 8, соединенные с электромеханическими счетчиками (типа СБ-1 М/100) позволяют по числу капель точно ( $\pm 0,1$  мл) определять объем раствора, прошедшего через колонну. Последнее очень важно, так как из-за сложного элементарного и изотопного состава препарата, полученного после облучения редкоземельной мишени протонами высоких энергий, нельзя радиометрически определить  $V_A$ . Приходится после предварительного расчета уточнять  $V_A$  в модельных разделениях и далее использовать эту величину при работе с высокорadioактивными растворами. Практика работы показывает, что однажды определенное значение  $V_A$  для данной колонны при точном соблюдении

условий загрузки остается неизменным в пределах  $\pm 0,1$  мл. Для того чтобы гарантировать препарат легких лантаноидов от попадания материала мишени, его отбор прекращают за 3 мл до достижения  $V_A$ .

Результаты модельных опытов по отделению микроколичеств легких лантаноидов от граммовых количеств Ег и Gd показаны на рис. 13 и 14. Из 2 г Ег примерно за 40 мин, считая с момента

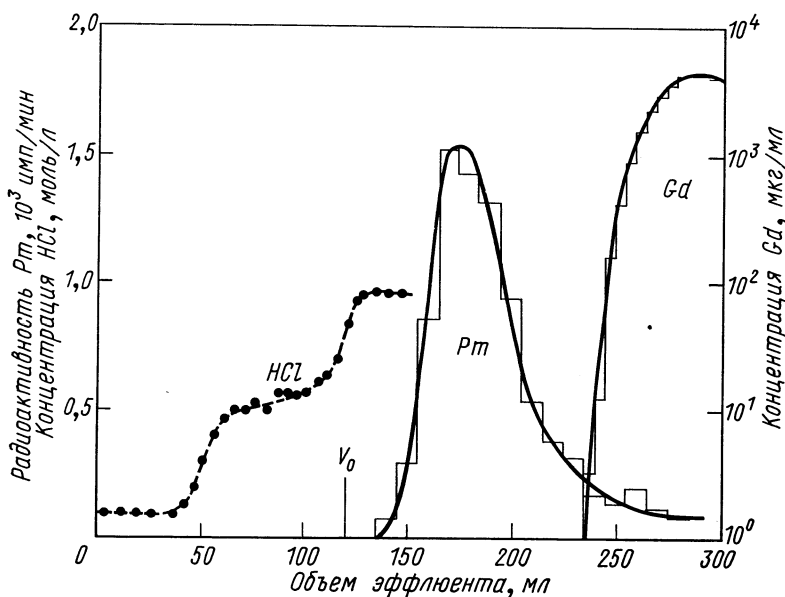


Рис. 14. Выделение Рт из 1,9 г гадолиния.

Колонна:  $\varnothing 26$  мм  $\times$  410 мм, наполнитель на основе силикагеля Eisenach  $70 \pm \pm 10$  мкм,  $Q \approx 0,6$  мл/г; элюент: 0,95 М HCl, 1,3 мл/(см<sup>2</sup>·мин); 40° С.

загрузки препарата в колонну, можно выделить  $15 \pm 5\%$  Dy,  $68 \pm 8\%$  Tb,  $82 \pm 6\%$  Gd, порядка 90—95% более легких лантаноидов, образовавшихся при облучении. Выход Рт из мишени Gd массой 1,9 г около 60% и более высокий для других легких редкоземельных элементов — продуктов ядерных реакций глубокого расщепления. Вся процедура от окончания облучения до получения радиохимически чистых препаратов отдельных РЗЭ занимает не более 3 ч. Описанный метод очень надежен. Наполнитель в колоннах не меняет своих свойств в течение 2—3 лет при проведении на нем за это время нескольких десятков рабочих и модельных разделений.

Эрбиевые мишени для получения высокорadioактивных препаратов легких РЗЭ использовались для большого цикла исследова-



дований возбужденных уровней ядер переходной области, образующихся при распаде изотопов Tb [62, 63], Gd, Eu и Sm [64—69, 74]. Эти ядра находятся вблизи границы области статической деформации, и в некоторых возбужденных состояниях они могут иметь вполне заметную деформацию. Для правильной теоретической интерпретации их свойств и была необходима точная, развернутая информация ядерноспектроскопического характера.

Поскольку из эрбиевой мишени с относительно высокими выходами получались также РЗЭ легче Sm, некоторые измерения выполнены с препаратами Nd, Pr, Ce и La [70—73]. Однако для приготовления изотопов этих РЗЭ в основном служит гадолиниевая мишень.

Кроме радиохимического аспекта силикагелевые колонны с НДЕНР очень полезны в аналитическом плане [27]. Совместно с сотрудниками ГИРЕДМЕТА на основе экстракционной хроматографии была разработана методика повышения чувствительности анализа  $Y$  высокой чистоты на содержание примесей РЗЭ [28]. Обогащение в  $10^5$  раз существенно повышает чувствительность анализа  $Y$  при количественном определении содержания элементов-загрязнений методами эмиссионной спектроскопии и нейтронноактивационного анализа.

## 2. РАЗДЕЛЕНИЕ МАКРО- И МИКРОКОЛИЧЕСТВ РЗЭ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

Анионообменную методику обработки мишеней из редкоземельных металлов разрабатывали параллельно с экстракционно-хроматографической. Заранее было очевидно, что в отличие от универсальной методики распределительной хроматографии с обращенными фазами область применения анионитов ограничена в основном цериевой подгруппой лантаноидов. Но для решения частных задач, например, при обработке гадолиниевой мишени анионообменный процесс удобней, чем экстракция НДЕНР — жидким катионитом.

Использование анионитов для разделения РЗЭ весьма подробно рассмотрено в некоторых обзорах [16, 76, 77]. Известно, что из растворов минеральных кислот редкоземельные элементы не сорбируются ионитами типа четвертичных аммониевых оснований [9, 78, 79]. Исключение составляют только самые легкие из них: La, Ce и Pr, при изучении сорбции которых на дауэкс-1 наблюдались в 4—8  $M$   $HNO_3$  коэффициенты распределения  $2 < D < 10$  [80, 81]. Низкие факторы разделения легких РЗЭ позволяют использовать анионный обмен в азотнокислых растворах лишь для группового обогащения.

Значительно лучше сорбция лантаноидов идет на сильноосновных анионитах из концентрированных растворов нитратов. Так,

было показано [82], что коэффициенты распределения празеодима прямо пропорциональны концентрации нитратов и растут в следующей последовательности при изменении природы катиона в растворах:  $H < NH_4 < Li < Ca < Cu < Fe < Al$ . При использовании в качестве элюента  $4,4 M LiNO_3$  на колонне анионита дауэкс 1X6 хорошо разделяются La и Ac [82].

Более детально использование  $LiNO_3$  для разделения лантаноидов изучено в работах [83, 84]. Авторы пришли к заключению, что только эта соль пригодна для хроматографического процесса фракционирования суммы легких лантаноидов. Коэффициенты распределения и факторы разделения РЗЭ растут с увеличением концентрации  $LiNO_3$ . На этих величинах отрицательно сказывается понижение  $pH < 2$ . При  $[LiNO_3] > 4M$  и  $pH \approx 3$  полученные значения  $D$  и  $\bar{\beta}$  указывают на возможность проведения анионообменного разделения легких лантаноидов. Действительно, используя градиентное элюирование раствором  $LiNO_3$ , концентрация которого убывает от 6 до 3  $M$  со скоростью 0,16 *моль/св. объем*, удастся провести удачное фракционирование смеси легких РЗЭ при 78°С [83].

По аналогии с экстракцией РЗЭ высокомолекулярными четвертичными аминами предполагается [84], что анионитом сорбируется нитратный комплекс вида  $[Ln(NO_3)_5]^{2-}$ . Опыты по электромиграции подтверждают наличие отрицательно заряженных соединений РЗЭ в концентрированных растворах нитратов.

Анионный обмен в растворах  $LiNO_3$  (и возможно  $NH_4NO_3$  [80]) хотя и позволяет проводить при повышенных температурах и градиентной технике элюирования разделение соседних лантаноидов, очевидно, мало удобен для применения к высокорadioактивным препаратам, главным образом из-за последующей обработки эфлюентов. Известную трудность вносит и получение больших количеств нитрата лития высокой чистоты.

Более перспективное направление поиска осуществления анионообменных методов разделения лантаноидов — использование водно-органических систем, успешно применяемых при анализе сложных смесей элементов [85]. Было показано [86], что в солянокислых водно-органических растворах все лантаноиды ведут себя тождественно. Но в азотнокислых системах разделение лантаноидов оказалось возможным. Первые исследования поведения отдельных РЗЭ в растворах этанол — азотная кислота показали, что La и Nd сорбируются анионитами значительно лучше Y [81]. Сорбция на дауэкс 1X8 прямо пропорциональна концентрации  $HNO_3$  и спирта. Высокая сорбируемость лантаноидов сильноосновными анионитами наблюдается в водно-метанольных растворах [87—92] (рис. 15 и 16) и в растворах, содержащих другие алифатические спирты и ацетон [88, 93—96]. В общем случае сорбция РЗЭ из растворов, содержащих спирты, пони-

жается при увеличении длины углеводородной цепочки спирта. Для всех систем наблюдается аналогичная картина, коэффициенты распределения растут с повышением концентрации кислоты и падают при уменьшении содержания неводной компоненты.

Состав сорбируемых из азотнокислых водно-спиртовых растворов комплексов РЗЭ экспериментально, по-видимому, не опре-

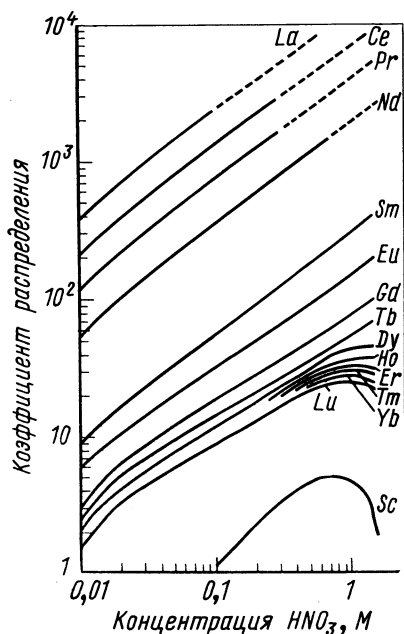


Рис. 15. Зависимость изменения коэффициента распределения РЗЭ от концентрации азотной кислоты. Анионит дауэкс 1X4, 200 — 400 меш, 10% водного раствора  $\text{HNO}_3$  — 90%  $\text{CH}_3\text{OH}$  [76].

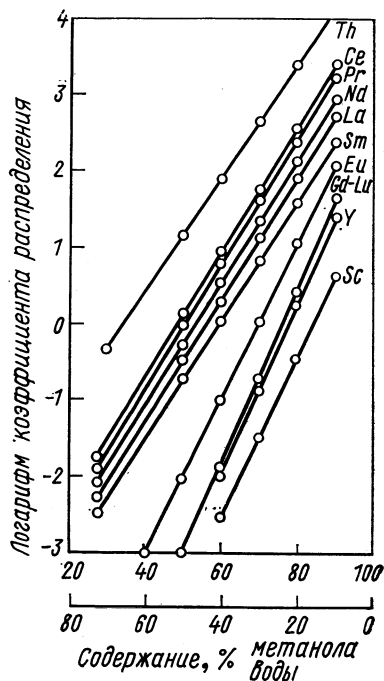


Рис. 16. Влияние концентрации метанола на коэффициенты распределения РЗЭ между азотнокислыми ( $0,5\text{M}$   $\text{HNO}_3$ ) водно-метанольными растворами и анионитам дауэкс 1X8, 100—200 меш [85].

делялся. В ацетоновых растворах было найдено, что все лантаноиды образуют нитратные комплексы одного и того же состава:  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$  [97]. Сорбция РЗЭ из спиртовых и ацетоновых растворов качественно совершенно одинакова [95]. На основании этого можно предположить, что в обоих случаях сорбируются аналогичные соединения. Вероятнее всего, что так же, как и при сорбции из концентрированных растворов  $\text{LiNO}_3$  [84], это пентанитратные комплексы лантаноидов. Смешанные водно-спирто-

вые растворы успешно используются для групповых разделений более тяжелых по атомному весу лантаноидов от легких [88, 90, 92, 93]. Например [90], на анионообменной колонне  $\varnothing 1,4 \text{ см} \times 9 \text{ см}$  была разделена модельная смесь, состоявшая из Y (8 мг), Er, Dy, Gd, Eu, Sm (по 0,8 мг) Nd, Pr, Ce, La (по 1 мг). Сумма тяжелых элементов (Sm — Er) и иттрий вымывались 65%  $\text{CH}_3\text{OH}$  —

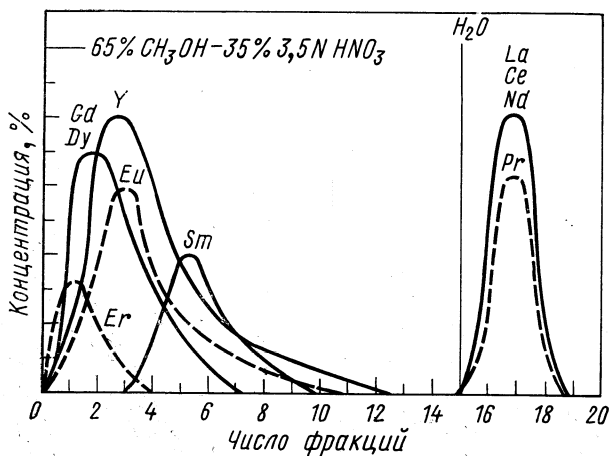


Рис. 17. Кривые элюирования редкоземельных элементов из колонны, заполненной анионом De Acidite FFX7—9,100—200 меш,  $\varnothing 14 \times 90 \text{ мм}$ ; элюирование раствором  $\text{HNO}_3$ — $\text{CH}_3\text{OH}$  0,75 мл/мин, водой 1 мл/мин. Исходный препарат: 8 мг Y, по 0,8 мг Er, Dy, Gd, Eu, Sm и по 1 мг Ce, Nd, Pr, La в 5 мг элюирующего раствора. Объем фракции 14 мл [90].

35%, 3,5 н  $\text{HNO}_3$ , 0,75 мл/мин, а сумма легких (La — Nd) — водой (рис. 17). Загрузка колонны в этом эксперименте примерно 1%, если исходить из предположения, что на смоле сорбируется анионный комплекс, связывающий две функциональные группы анионита:  $\text{R}_2^+[(\text{NO}_3)_5\text{La}]^{2-}$  [84]. Для разделения, показанного на рис. 17, требовалось 4—5 ч.

В некоторых оригинальных и обзорных работах по анионообменной хроматографии РЗЭ в азотнокислых водно-спиртовых растворах указывается на пригодность метода для разделения соседних элементов. Однако нигде не приводятся конкретные экспериментальные данные. Более того, в обзоре [77] отмечается, что в водно-спиртовых, в частности, метанольных, смесях вряд ли возможно качественное хроматографическое разделение РЗЭ на анионитах из-за частичного перекрытия элюиционных полос соседних лантаноидов. Единственное относительно удачное раз-

деление осуществлено только при замене спирта ацетоном [95]. Существенный недостаток метода заключается, во-первых, в его длительности и, во-вторых, неустойчивости применявшегося элюента [например, смесь 40%  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1,42 \text{ г/мл}$ ) — 60% ацетона самопроизвольно взрывалась через 24 ч].

Казалось очевидным, что анионообменное разделение РЗЭ из водно-органических растворов можно провести более четко при повышенных температурах хроматографической колонны. Тогда за счет улучшения кинетических факторов сокращается время разделения и получают более резко ограниченные зоны вымывания отдельных элементов. Однако для систем, содержащих относительно большие количества  $\text{HNO}_3$ , повышение температуры будет сопровождаться ускорением реакций окисления спирта и анионита.

Нам представлялось, что решением вопроса было бы использование в качестве элюентов разбавленных водно-органических растворов нитратов, устойчивых при повышенных температурах. Ранее подобные системы для хроматографического анионообменного разделения РЗЭ не применялись. Поэтому была проведена проверка возможности их использования для этой цели [98].

Метанол выбран в качестве неводной компоненты в основном потому, что сорбция лантаноидов на анионитах наиболее детально изучена в азотнокислых водно-метанольных системах, в которых наблюдается хорошая воспроизводимость результатов. Эти результаты были очень полезны и для сравнений, и для ориентировки на первых этапах работы с нейтральными нитратными системами. Большая часть опытов проведена с сильноосновным анионитом типа четвертичных аммониевых оснований IRA 400 (—400 меш) в нитратной форме. При замене этого ионита на дауэкс 1X8 получают практически тождественные результаты.

Главными объектами наших исследований являлись системы с относительно низкими ( $D < 10^2$ ), так как конечная цель их — выбор оптимальных условий быстрых сбросов материалов мишеней и получения концентратов радиоактивных изотопов легких лантаноидов с содержанием макрокомпонента не более  $10^{-4}$  г. Коэффициенты распределения рассчитывались из результатов опытов с радиоактивными изотопами РЗЭ, выполненных или в статистических условиях — по удельным радиоактивностям смолы и растворов после достижения равновесия, или в динамических — по объему  $V_{\text{макс}}$ , соответствующему максимальной радиоактивности эфлюента [уравнение (19)]:

$$D = (V_{\text{макс}} - V_0)/g, \quad (13)$$

где  $V_0$  — свободный объем колонны;  $g$  — масса абсолютно сухой загруженной в колонну смолы, г.

Т а б л и ц а 3

Коэффициенты распределения гадолиния  
между IRA 400 и 65% метанол — 1N  
нитратными растворами при 20° С

Катион	<i>D</i>	Катион	<i>D</i>
H <sup>+</sup>	3,6	Ba <sup>2+</sup>	4,8
Li <sup>+</sup>	6,4	Ca <sup>2+</sup>	1,2
Na <sup>+</sup>	2,2	Mg <sup>2+</sup>	4,9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3,2		

Первые определения, выполненные с микроколичествами Gd, подтвердили предположение о сорбируемости РЗЭ анионитами из водно-метанольных растворов нитратов. Как и следовало ожидать, исходя из представлений о влиянии сольватации ионов лантаноидов на их анионообменную сорбцию, в растворах идентичного состава, но содержащих различные катионы, коэффициенты распределения *D* были разными (табл. 3). Для систем с одновалентными катионами самые высокие *D* наблюдались в присутствии Li — наиболее сильно гидратированного катиона. Обращает на себя внимание низкое *D* в растворах Ca (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. По-видимому, в этих условиях Ca сорбируется анионитом и таким образом понижает вероятность сорбции Gd. Зависимости сорбции смолой IRA 400 Gd и более легких лантаноидов от содержания метанола в смеси (рис. 18) и концентрации нитрата аммония (рис. 19) качественно такие же, как и при сорбции РЗЭ на дауэкс 1X8 из азотнокислых водно-метанольных растворов (см. рис. 15 и 16). В исследованной области концентраций NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> lg *D* для всех легких лантаноидов является линейной функцией lg [NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>] с наклоном близким к единице. Это означает, что зависимости *D* от концентраций NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> в водно-метанольных смесях описываются уравнениями прямых, проходящих через

Т а б л и ц а 4

Значение параметров *a* и факторов разделения *β* легких лантаноидов в системе 65% СН<sub>3</sub>ОН — NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> — IRA 400 при 20° С, *β* = 1,50

Элемент	Gd	Eu	Sm	Pm	Nd	Pr	Ce	La
<i>a</i>	3,2	4,5	6,5	11,1	17,3	27,1	40,4	53,0
<i>β</i>	1,40	1,44	1,71	1,56	1,56	1,49	1,31	

начало координат. Следовательно, в данном случае с хорошим приближением можно записать:

$$D = a [\text{NH}_4\text{NO}_3], \quad (14)$$

где  $a$  — постоянная величина, характерная для каждого лантаноида при заданных содержаниях метанола, температуре и виде анионообменной смолы. Уравнение (14) справедливо для содержания метанола  $55\% \leq C \leq 85\%$ . Отношение параметров  $a$  и  $\beta$  для

лантаноидов соответствует их фактору разделения  $\beta$  в конкретных экспериментальных условиях. Значения  $a$  и  $\beta$  для

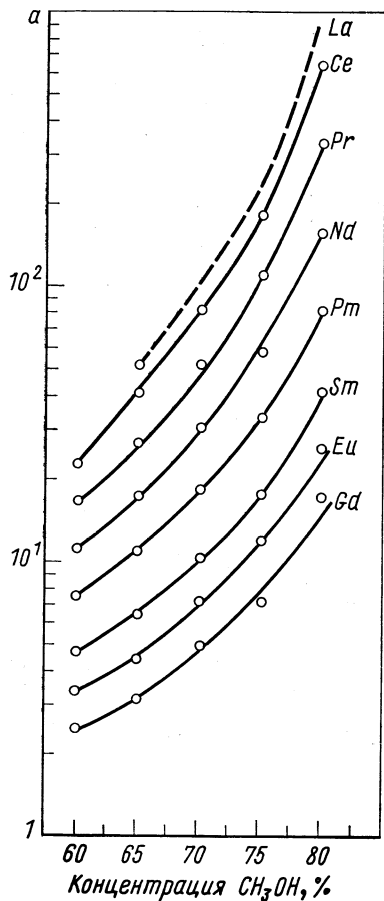


Рис. 18. Зависимость распределения Gd и более легких РЗЭ между анионом IRA 400 и 1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  от концентрации метанола в системе при 20° С.

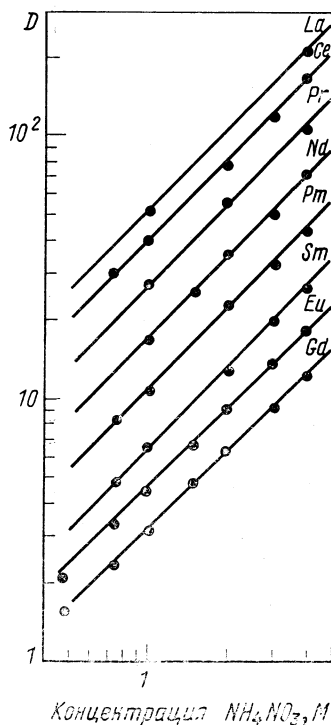


Рис. 19. Зависимость коэффициента распределения Gd и более легких РЗЭ от концентрации  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в системе 65%  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{NH}_4\text{NO}_3$ —IRA 400; при 20° С.

системы 65%  $\text{CH}_3\text{OH}$  —  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  — IRA 400 при температуре  $20^\circ\text{C}$  приведены в табл. 4.

С повышением температуры до  $60^\circ\text{C}$  коэффициент  $D$  уменьшался, но факторы разделения оставались практически постоянными [98]. Как и следовало ожидать, с повышением температуры резко улучшается качество хроматографических разделений легких РЗЭ на сильноосновных анионитах за счет роста числа эффективных теоретических тарелок колонн (см. рис. 20).

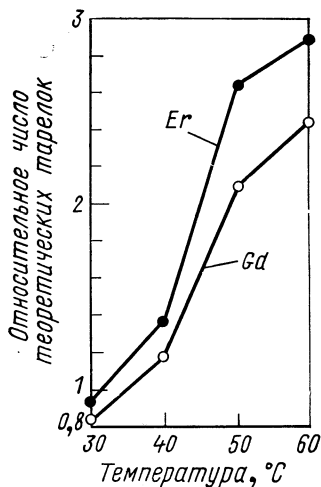


Рис. 20. Влияние температуры на относительное число эффективных теоретических тарелок колонны, заполненной анионитом IRA 400. Элюент: 65%  $\text{CH}_3\text{OH}$  — 2,5 М  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

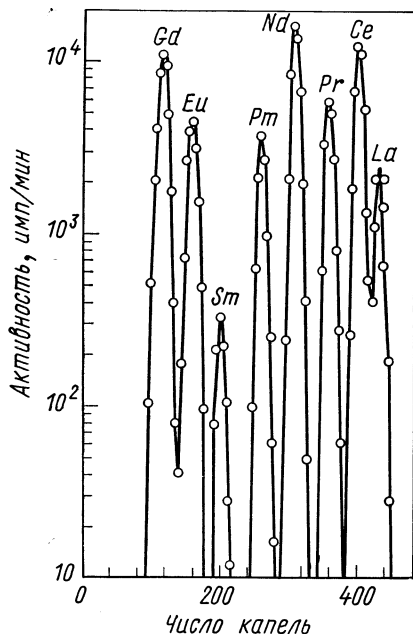


Рис. 21. Разделение свободных носителей РЗЭ цериевой группы на колонне анионита IRA 400  $\varnothing 2 \text{ мм} \times 105 \text{ мм}$  при  $50^\circ\text{C}$ . Элюент: 65%  $\text{CH}_3\text{OH}$  — 2,5 М  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (pH = 2) до капли 100, далее градиентное элюирование,  $V_1=2,0 \text{ мл}$ ,  $C_1=2,5 \text{ М}$ .

При повышенных температурах, применяя элюирование лантаноидов водно-метанольным раствором с убывающей концентрацией нитратов аммония, нам впервые удалось осуществить на анионообменной колонне хроматографическое разделение суммы всех элементов цериевой подгруппы РЗЭ [99] (рис. 21). Непрерывное изменение состава элюента достигается с помощью простой системы, состоящей из закрытой смесительной камеры и резервуара. Изменение концентрации нитрата в смесительной камере можно описать уравнением [100]:

$$C(v) = C_0 + (C_1 - C_0) \exp(-v/V_1), \quad (15)$$



где  $C_0$ ,  $C_1$  — исходная концентрация нитрата в резервуаре и в смесительной камере;  $V_1$  — объем смесительной камеры. Так как в наших экспериментах  $C_0 = 0$ , то уравнение (15) принимает вид:

$$C(v) = C_1 \exp(-v/V_1). \quad (16)$$

Прямолинейный характер зависимости коэффициентов распределения легких лантаноидов от концентрации соли в системе  $\text{CH}_3\text{OH} - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{IRA 400}$  (14) позволил вывести формулу, которая при вымывании элемента из анионообменной колонны раствором с убывающей концентрацией  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  связывает объем  $V_z$ , соответствующий максимуму на кривой элюирования РЗЭ, с атомным номером  $Z$  и постоянным для этого лантаноида параметром  $a$  [99]:

$$V_z = V_0 + V_1 \ln \left( \frac{aC_{1g}}{V_1} + 1 \right). \quad (17)$$

Особую ценность представляет возможность рассчитывать по уравнению (17) значение параметра  $a$  в широком диапазоне экспериментальных условий:

$$a = V_1 [\exp(V_z - V_0)/V_1 - 1]/C_{1g}. \quad (18)$$

Проводя разделение суммы легких лантаноидов методом градиентного элюирования при любых выбранных содержаниях метанола и температурах, можно получить зависимость  $a$  и, следовательно,  $D$  от этих факторов для всей группы элементов одновременно в интересующих условиях. Такой метод требует гораздо меньше времени, чем другие методы определения  $D$ .

Значения  $a$ , определенные методом градиентного элюирования, приведены в табл. 5.

Таблица 5

Значения  $a$  и факторы разделения легких РЗЭ в системе 80%  $\text{CH}_3\text{OH} - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{IRA 400}$  при 20° С.

Элемент	Gd	Eu	Sm	Pm	Nd	Pr	Ce	La
$a$	16,2	26,1	42,0	81,4	156	330	631	1065
$\beta$	1,52	1,61	1,94	1,92	2,12	1,91	1,69	

На рис. 22 показаны расчетные значения  $D$  и определенные обычными методами. Очевидно, что результаты хорошо согласуются.

Исследования анионообменной сорбции микроколичеств РЗЭ из водно-метанольных растворов нитратов послужили основой для постановки экспериментов, которые проводились с целью сбора информации о разделении суммы микроколичеств легких РЗЭ и макроколичеств соседнего лантаноида. Изучено вымывание макроколичеств Gd, Sm, Nd

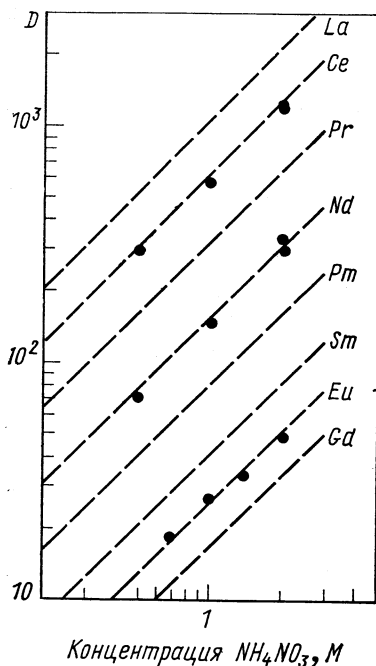


Рис. 22. Зависимость  $D$  от концентрации  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в системе  $80\% \text{CH}_3\text{OH} - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{IRA 400}$ : — — рассчитаны по уравнениям (18) и (14); ● определены обычными методами.

и Pr из заполненных сильноосновными анионитами колонн при 10%-ной загрузке смолы (рис. 23—25) [101—103]. Формы пиков макроколичеств РЗЭ очень похожи на кривые элюирования, получающиеся при экстракционной хроматографии: они не симметричны, с более резко нарастающим передним фронтом и затянутым задним. При увеличении загрузки колонны ускоряется начало вымывания лантаноидов (см. рис. 23, а). У более легкого микроэлемента затягивается передний фронт элюционной полосы, а задний остается без заметных изменений, что приводит к увеличению перекрытий пиков. Большое перекрытие элюционных полос макро- и микроколичеств наблюдается и при понижении температуры, при которой проводится разделение (см. рис. 23, д). Пики элюирования более тяжелых микроэлементов из-за эффекта вытеснения имеют резко очерченную симметричную форму (см. рис. 23, в; рис. 24, а, б и рис. 25 а, б).

Сумма выполненных экспериментов ясно показывает, что анионный обмен из водно-метанольных растворов нейтральных нитратов предлагает новые возможности эффективного выделения редкоземельных продуктов ядерных реакций глубокого расщепления из лантаноидных мишеней. Условия выделения легко варьировать в зависимости от поставленной физической задачи. Например, из облученного Gd, как правило, не целесообразно выделять Eu, поскольку его можно получить с высоким выходом из Er. В данном случае целью первичной обработки мишени является быстрый сброс Gd с последующим вымыванием радио-

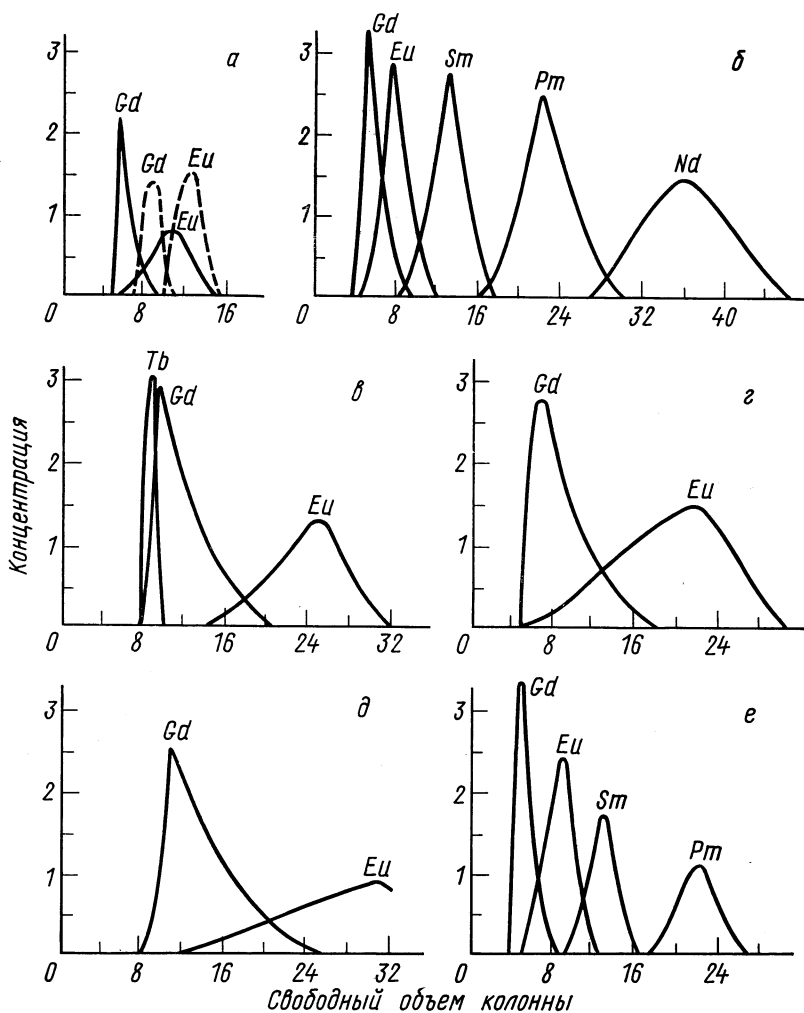


Рис. 23. Анионообменное хроматографическое разделение следов легких РЗЭ и макроколичеств Gd на колонне анионита IRA 400, 200—400 меш,  $0,3 \text{ см}^2 \times 22,5 \text{ см}$ ; 60 мг  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  при элюировании:

а — 70%  $\text{CH}_3\text{OH}$  — 2 М  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 2 мл/(см<sup>2</sup>·мин), при 50° С; — — — — разделение субмикrogramмовых количеств Eu и Gd в аналогичных условиях; б — 80%  $\text{CH}_3\text{OH}$  — 0,3 М  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 2 мл/(см<sup>2</sup>·мин), при 50° С; анионит дауэкс 1 × 8; в — 80%  $\text{CH}_3\text{OH}$  — 1,5 М  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  — 1 мл/(см<sup>2</sup>·мин), при 50° С; г — 80%  $\text{CH}_3\text{OH}$  — 1,5 М  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 1 мл/(см<sup>2</sup>·мин), при 50° С; 120 мг  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ; д — 80%  $\text{CH}_3\text{OH}$  — 1,1 М  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 1 мл/(см<sup>2</sup> × × мин), при 20° С; е — 65%  $\text{CH}_3\text{OH}$  — 2,5 М  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 2 мл/(см<sup>2</sup>·мин), при 50° С.

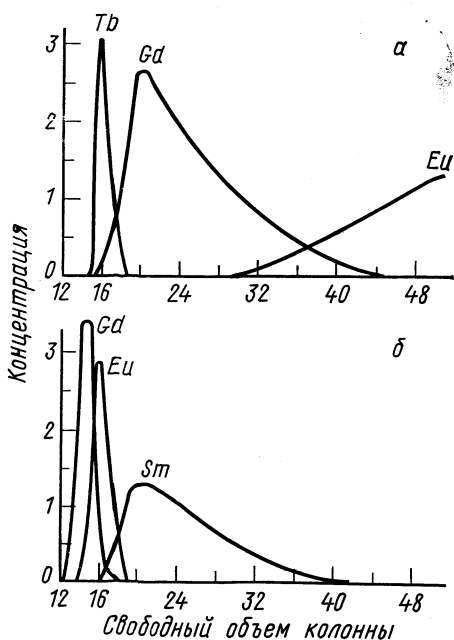


Рис. 24. Анионообменное хроматографическое разделение следов РЗЭ и 60 мг  $Gd_2O_3$  или  $Sm_2O_3$ . Анионит IRA 400, 200—400 меш; колонна  $0,3 \text{ см}^2 \times 22,5 \text{ см}$ ;  $50^\circ \text{C}$ ;  $1 \text{ мл}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$ :  
 $\alpha$  — 85%  $CH_3OH$  —  $1,5 \text{ M } NH_4NO_3$ ;  
 $\delta$  — 80%  $CH_3OH$  —  $1,5 \text{ M } NH_4NO_3$ .  
 Неодим в этих условиях вымывается после 90-го свободного объема колонны.

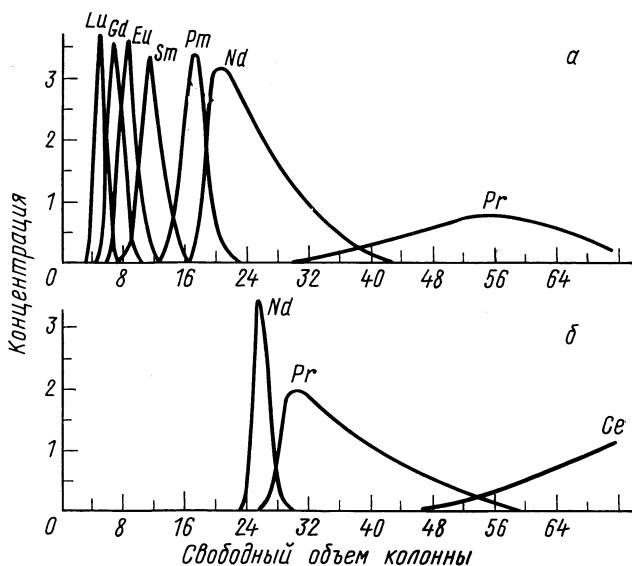


Рис. 25. Разделение макроколичеств Nd или Pr и следов РЗЭ. Колонна:  $0,3 \text{ см}^2 \times 22,5 \text{ см}$ ;  $50^\circ \text{C}$ :  
 $\alpha$  — 60 мг  $Nd_2O_3$ , 80%  $CH_3OH$  —  $0,5 \text{ M } NH_4NO_3$ , дауэкс  $1 \times 8$ ;  $2 \text{ мл}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$ ;  
 $\delta$  — 30 мг  $Pr_6O_{11}$ , 80%  $CH_3OH$  —  $1,5 \text{ M } NH_4NO_3$ , IRA 400;  $1 \text{ мл}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$ .

активного концентрата, содержащего Sm и более легкие элементы. Для проведения этой операции наиболее удобно Gd элюировать 65%  $\text{CH}_3\text{OH}$  — 2,5 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (см. рис. 23, е) или 80%  $\text{CH}_3\text{OH}$  — 0,3 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (см. рис. 23, б) с последующим вымыванием Sm и других легких лантаноидов 0,02 M  $\text{HNO}_3$ .

При увеличении размера анионообменной колонны пропорционально количеству сорбированного на смоле лантанида с учетом, чтобы загрузка оставалась порядка 10% теоретически предполагаемой, всегда получают хорошо воспроизводимые выходы микроэлементов и очистка их концентратов от материала мишени. Стабильность результатов разделений позволяет успешно обрабатывать высокорadioактивные препараты, опираясь только на данные модельных опытов и не контролируя состав эфлюентов, что относительно сложно делать в «горячем» эксперименте.

На рис. 26 [162] в качестве иллюстрации приведена радиохроматограмма, полученная при вымывании из анионообменной колонны Gd и продуктов ядерных реакций, образовавшихся при его облучении протонами с энергией 660 Мэв. Радиоактивность первых фракций (1—5 св. объем. кол.) связана с вымыванием Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, V, Cr, Mn, Zr, Co, Cu, Ag, Zn, Cd, Ga, In и, вероятно, некоторых других элементов, поведение которых не исследовалось. Далее элюировались Tb и Gd. Максимум радиоактивности на 10—12 св. объем. кол. соответствует вымыванию Gd и Eu. Эфлюент практически свободен от материала мишени после 13 св. объем. кол. Поэтому далее сумма легких лантаноидов вымывается 0,02 M  $\text{HNO}_3$ . Полученный концентрат содержит порядка  $10^{-5}\%$  Gd, 10% Eu, 85% Sm и 100% более легких лантаноидов. Разделение этой суммы на катионите в

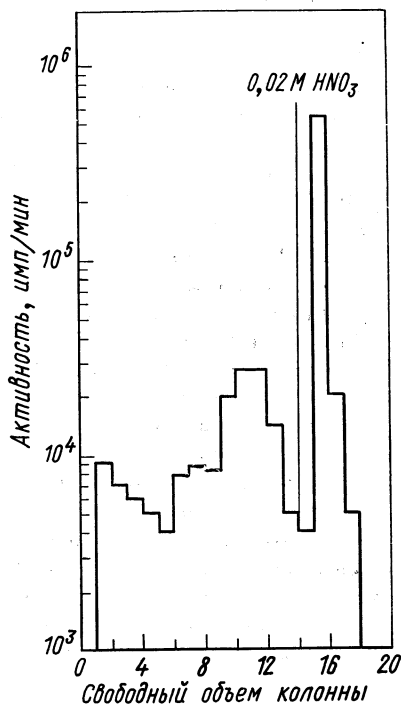


Рис. 26. Радиохроматограмма анионообменного разделения Gd, облученного протонами с энергией 660 Мэв, и продуктов ядерных реакций. 260 мг Gd, колонна: дауэкс 1 X 8, 200—400 меш,  $1,5 \text{ см}^2 \times 25 \text{ см}$ ; 80%  $\text{CH}_3\text{OH}$ —0,6 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 2,6 мл/( $\text{см}^2 \cdot \text{мин}$ ).

процессе элюирования ее  $\alpha$ -гидрооксиизобутиратом аммония не обнаружило загрязнения препаратов отдельных лантаноидов радиоизотопами других элементов, образующихся в реакциях деления и глубокого расщепления Gd протонами высоких энергий.

Для обработки мишени из Gd весом 1,5—3 г используют колонну со слоем анионита  $8,5 \text{ см}^2 \times 25 \text{ см}$ , которая аналогична по устройству показанной на рис. 12. Сброс материала мишени на этой колонне выполняется при 10%-ной загрузке за 40 мин. На всю процедуру по получению концентрата легких лантаноидов требуется около 1 ч.

При необходимости загрузку колонны Gd можно увеличить вдвое — до 20% теоретически предполагаемой [102]. При этом на 10—15% увеличивается время, необходимое для вымывания материала мишени, и несколько сокращается извлечение в концентрате радиоизотопов Eu и Sm (до 5% и 75% соответственно). Кроме мишеней из Gd методом анионообменной хроматографии обрабатываются также мишени из Nd [102].

Примеры анионообменных разделений макро- и микроколичеств РЗЭ хорошо иллюстрируют лабильность методики по отношению к задачам препаративной радиохимии элементов цериевой подгруппы лантаноидов.

Анионообменная хроматография в водно-метанольных растворах нейтральных нитратов при повышенных температурах стала основным методом разделения макро-микроколичеств РЗЭ при обработке мишеней из Gd. В частном случае, по нашему мнению, метод несколько удобней в эксплуатации, чем экстракционная хроматография с HDEHP в качестве фиксированной фазы. Во-первых, проще подготовка разделительных колонн, для заполнения которых используются коммерческие смолы, и, во-вторых, сумма легких лантаноидов вымывается из колонн водой или очень разбавленной кислотой, что позволяет быстрее и проще подготавливать концентрат к разделению на отдельные элементы с помощью катионообменной микрохроматографической колонны.

Основное целевое назначение мишени из Gd — получение изотопов лантаноидов с  $135 < A < 145$ , которые располагаются между областью новой деформации и областью сферических ядер. Со стороны меньших  $A$  они соседствуют с ядрами с заполненной нейтронной оболочкой ( $N = 82$ ). Поэтому нейтронодефицитные изотопы легких РЗЭ — чрезвычайно интересный объект для исследований методами ядерной спектроскопии. Приготовленные из гадолиниевых мишеней высокорadioактивные препараты лантаноидов использовались и используются до настоящего времени для изучения  $e^-$ ,  $\gamma$ -спектров возбужденных ядер, образующихся при распаде  $^{136-141}\text{Nd}$ ,  $^{138, 140}\text{Pr}$ ,  $^{132}\text{Ce}$  и  $^{134}\text{La}$  [72, 104—117].

### 3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЦЕМЕНТАЦИИ РЗЭ АМАЛЬГАМОЙ Na ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ МИКРО- И МАКРОКОЛИЧЕСТВ ЛАНТАНОИДОВ

Лантаноиды образуют прочные интерметаллические соединения с ртутью типа  $\text{LnHg}_n$  [118—121]. Это приводит к снижению потенциала разряда РЗЭ на Hg и восстановлению их до металла в процессах электролиза с ртутно-амальгамными катодами и восстановления амальгамами щелочных металлов из водных растворов [67, 121—157].

Для подавления конкурирующих реакций восстановления водородных ионов и предупреждения выпадения гидроокисей РЗЭ оба процесса проводят в буферных растворах органических кислот, анионы которых образуют с лантаноидами комплексные соединения при  $\text{pH} = 3-7$ .

Восстановление элементов на поверхности амальгам щелочных металлов называют цементацией, так же как и подобные электрохимические процессы, при которых выделяющийся металл приобретает электроны вытесняющего металла, переходящего в раствор. Общие представления о процессе цементации металлов амальгамами хорошо изложены в монографии [158].

Для разделения макро-микроколичеств лантаноидов — материала мишени и продуктов ядерных реакций — казалось возможным применить как электролиз, так и цементацию. Но предпочтение было отдано процессу цементации, более удобному для дистанционных разделений и протекающему на порядок быстрее, чем электролиз.

В амальгаму из водных растворов наиболее легко извлекаются Sm, Eu и Yb [122—125, 139—150]. Были также найдены условия 100%-ной цементации La, Ce, Pr, Sm, Eu, Yb и 93% Nd [126] 0,2%-ной амальгамой натрия из ацетатно-хлоридных растворов. При замене амальгамы натрия 0,06%-ной амальгамой Li помимо перечисленных элементов из растворов с начальным  $\text{pH} = 3,09-4,19$  извлекается 30—35% Gd. Тербий и более тяжелые лантаноиды не цементируются амальгамами щелочных металлов. Их амальгамы удается получать только при электролизе с литиевым амальгамным катодом, обладающим наиболее высоким отрицательным потенциалом [151, 155—157].

Цементация лантаноидов проходит тем лучше, чем выше их концентрация в растворе и содержание щелочного металла Na в амальгаме [126, 128]. Эффективность цементации снижается при переходе от амальгамы Li или Na к амальгамам K [128], Rb и Cs [131].

Цементация Sm, Eu и Yb менее чувствительна к природе цементирующего металла [128]. Предполагается [128, 129, 131], что это связано с восстановлением данных РЗЭ до металлов через

двухвалентные состояния, тогда как у остальных лантаноидов на поверхности амальгамы происходит разряд трехзарядных ионов:



Хотя извлечение лантаноидов из водных растворов цементацией (и электролизом с ртутно-амальгамным катодом) — процесс безусловно электрохимический, объяснить, почему одни элементы количественно экстрагируются амальгамами, а другие в этих условиях полностью остаются в растворе, не представляется возможным исходя только из нормальных окислительных потенциалов РЗЭ [159] или э. д. с. амальгамных ячеек [128]. Поэтому наблюдаемый общий эффект необходимо интерпретировать как сумму электрохимических и гидролитических реакций [128]. Размеры гидратированных катионов РЗЭ растут от La к Lu, и, следовательно, чем тяжелее элемент, тем более вероятно образование моно- и полиядерных гидролизированных катионов в растворах даже с относительно низкими значениями рН. Общая тенденция к понижению способности цементироваться с повышением атомного номера РЗЭ объясняется именно образованием невосстанавливаемых полиядерных гидроксо- и аквакомплексов лантаноидов. Для элементов, образующих устойчивые двухвалентные слабо гидратирующиеся ионы, эта тенденция нарушается.

Существует и другая точка зрения на причины различного амальгамирования лантаноидов (и актиноидов) [146]. В этой работе авторы исходили из представлений об устойчивости эвентуального двухвалентного состояния РЗЭ. Для описания процесса перехода элементов в амальгаму было предложено понятие «периода амальгамирования». Чем менее устойчиво промежуточное двухвалентное состояние, тем длительней период амальгамирования и хуже извлечение элементов в амальгаму. Примерно с таких же позиций рассматривается цементация амальгамой натрия Cf, Es, Fm и Md [132—134].

Методы цементационного выделения РЗЭ мало применялись в препаративной радиохимии. Известны нам всего две статьи об отделении с помощью амальгамы Na короткоживущих изотопов Eu с массовыми числами 142, 143 и 144 от облученного протонами Sm [135] и о цементации амальгамой лития  $^{155}\text{Eu}$  из раствора, содержащего смесь продуктов деления [136]. В обоих случаях использовали изотопный носитель. Сведений о цементации лантаноидов в состояниях, свободных от носителей, практически нет, кроме некоторых данных в работах [132—134].

Процесс цементации микроколичеств РЗЭ ( $10^{-10}$  —  $10^{-12}$  г) исследовался нами для случая экстракции лантаноидов амальгамой натрия из ацетатно-хлоридных растворов [160]. Изучение цементации микроколичеств Sm, Eu и Yb, имеющих устойчивое двухвалентное состояние, показало, что при прочих равных



условиях количество перешедшего в амальгаму элемента зависит от концентрации натрий-ацетатного буфера (табл 6).

Таблица 6

Цементация Yb, Eu и Sm 2 мл 0,53%-ной амальгамы Na из 10 мл ацетатных буферных растворов различной концентрации с исходным pH=2,8. Перемешивание — барботированием N<sub>2</sub> в течение 2 мин, при температуре 20±2° C

[(Na <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> ) Acet]	pH после цементации	Цементация, %			[(Na <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> ) Acet]	pH после цементации	Цементация, %		
		Yb	Eu	Sm			Yb	Eu	Sm
0,4	6,4—6,5	97	98	98	0,75	5,20—5,28	33	48	88
0,5	6,1—6,3	98	97	96	0,80	5,10—5,16	2,6	9,0	52
0,6	5,6—5,8	96	98	97	0,85	5,0—5,13	0,23	2,2	6,0
0,65	5,65—5,75	97	96	98	0,90	4,85—4,93	—	1,2	2,4
0,70	5,58—5,62	74	84	98	0,95	4,8	—	—	1,3

Таблица 7

Цементация Ce, Pr, Nd и Eu 2 мл 0,53%-ной амальгамы Na из 10 мл ацетатных буферных растворов различной концентрации с исходным pH=3,85. Перемешивание — механической мешалкой 2 мин при 20±2° C

∑ [Acet], M	pH после цементации	Цементация, %			
		Ce	Pr	Nd	Eu
0,2	6,8—7,15	86	88	89	88
0,3	6,85—6,91	88	90	89	—
0,4	6,58—6,71	88	90	88	94
0,5	6,25—6,42	89	87	85	—
0,6	5,87—6,03	—	81	68	94
0,7	5,77—5,84	85	71	—	—
0,8	5,63—5,71	69	54	40	81
1,0	5,18—5,24	44	30	17	5
1,2	4,89—4,93	22	17	10	1

Этот эффект скорее всего связан не с комплексообразованием, а является следствием различной степени окисления Na<sup>0</sup>(Hg) H<sup>+</sup>-иона уксусной кислоты. Например, из 0,65 M буферного раствора за 2 мин цементируется 96% Eu. За счет нейтрализации

pH вырастает до 5,75, что соответствует  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,59 \text{ M}$ . Если использовать 0,8 M буфер, то цементируется 9% Eu, хотя в данных условиях нейтрализация проходит лишь до pH = 5,16, и, следовательно, меньше концентрация ацетат-ионов:  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,57 \text{ M}$ . Высокая степень цементации ( $\geq 95\%$ )

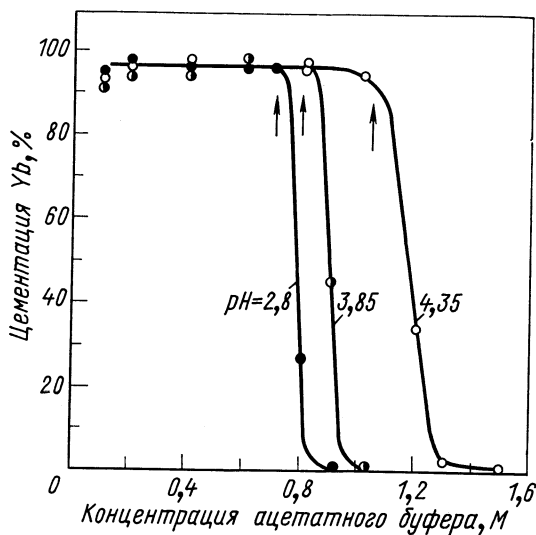


Рис. 27. Цементация иттербия без носителя 0,56%-ной амальгамой натрия из натрий-ацетатных буферных растворов различной концентрации. Стрелками отмечены точки, соответствующие эквивалентным количествам  $\text{Na}^0$  и  $\text{HAcet}$  в системе перед цементацией.

достигается только тогда, когда исходное количество  $\text{Na}^0(\text{Hg})$  эквивалентно (или больше) содержанию  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в буферном растворе (рис. 27). Если это условие не выполняется, то вслед за Na начинается окисление ионами  $\text{H}^+$  микроколичеств отцементированных лантаноидов (см. рис. 27).

Для элементов, не имеющих устойчивого двухвалентного состояния, цементация при прочих равных условиях тоже уменьшается с увеличением концентрации ацетатного буфера, но не столь резко, как для Sm, Eu и Yb (табл. 7).

По-видимому, это связано с большей устойчивостью амальгам Ce, Pr и Nd. В частности, было показано, что амальгама Nd устойчивей амальгамы Sm [124].

Поскольку потенциал амальгамы Na уменьшается с увеличением концентрации  $\text{Na}^+$  в буферном растворе, можно было предположить, что за счет этого будет снижаться и цементация лан-

таноидов. Действительно, увеличение концентрации NaCl снижает извлечение Ce, Pr, Nd и Gd, но не влияет на цементацию Sm, Eu и Yb (табл. 8).

Таблица 8

Влияние концентрации NaCl на цементацию лантаноидов 2 мл 0,33%-ной амальгамы Na из 10 мл 0,25 М ацетатных буферных растворов с исходным pH = 3,85. Перемешивание механической мешалкой 4 мин при  $20 \pm 2^\circ \text{C}$

Концентрация NaCl, М	pH после цементации	Цементация, %						
		Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb
0,1	6,11—6,28	94	93	95	95	95	54	96
0,3	5,45—5,60	90	93	—	—	—	—	—
0,5	5,55—5,87	88	92	86	95	95	11	97
1,0	5,49—5,63	81	90	77	97	98	6,5	96
1,5	5,23—5,43	71	80	51	95	95	1,8	97
2,0	5,35—5,56	65	75	43	97	97	0,8	96
2,5	5,31—5,4	56	52	26	97	98	—	97
3,0	5,12—5,3	48	45	14	98	99	—	97
3,5	5,10—5,18	41	25	11	96	96	—	97
4,0	5,05—5,20	34	16	7,5	97	97	—	97

Такие результаты, по-видимому, можно рассматривать как указание на разные механизмы перехода в амальгаму Na, ультрамалых количеств РЗЭ, имеющих и не имеющих устойчивое двухвалентное состояние в водных растворах. Из данных таблицы очевидно, что толерантная концентрация  $\text{Na}^+$  в растворах при цементации микроколичеств легких лантаноидов меньше 1 М.

Интересным результатом, полученным в этой серии опытов, является относительно высокая (54%) цементация Gd в состоянии, свободном от носителя, тогда как макроколичества Gd амальгамой Na практически не экстрагируются. При работе с лантаноидами от Lu до Tb, не цементирующимися амальгамой Na в макроколичествах, было найдено, что их радиоактивные изотопы в состояниях, свободных от носителей, также не цементируются: извлечение Lu, Tm и Eг было меньше  $10^{-3}\%$ .

Первые опыты по разделению цементацией микро- и макроколичеств РЗЭ были выполнены с Ce, Nd, Eu и Tb. Выяснилось, что цементация резко снижается уже при концентрации 0,1 мг/мл Tb (рис. 28). Наиболее вероятно, что это связано с сорбцией микроколичеств гидроокисью Tb, которая образуется непосредственно у поверхности амальгамы, где за счет разряда ионов  $\text{H}^+$  создается зона с pH = 11—12 [161, 162]. Поэтому казалось вполне возможным, что при цементации микроколичеств на фоне нецементирующихся макроколичеств извлечение возрастает при интен-

сивном перемешивании амальгамы и раствора из-за уменьшения толщины гидроокисного слоя, увеличения и более частого обновления поверхности амальгамы. Это предположение было проверено на примере микроколичеств Се и Еу, которые цементировались 0,52%-ной амальгамой Na из 0,4 М буферных ацетатных растворов с  $pH = 3,75$ , содержащих различные количества тяжелых

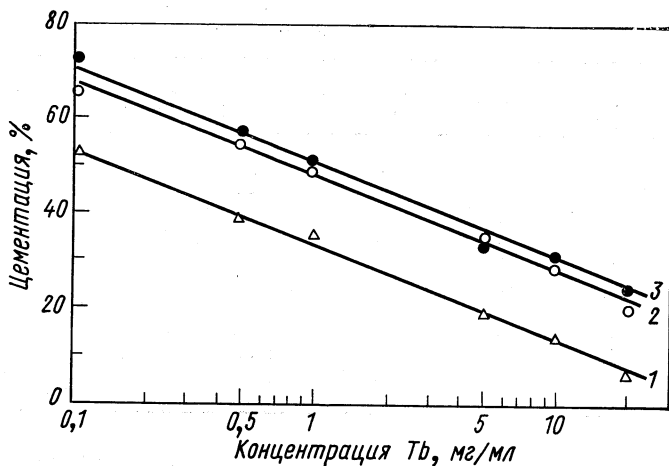


Рис. 28. Зависимость цементации субмикrogramмовых количеств Nd (1), Се (2) и Еу (3) от концентрации нецементирующегося Тв:  $pH = 3,85$ , 2 мл 0,53% Na(Hg), 10 мл, 0,4 М натрий-ацетатного буфера; перемешивание барботированием азота в течение 2 мин.

лантаноидов [163]. В одной серии опытов перемешивался только раствор над амальгамой, в другой — раствор и амальгама одновременно. Для того чтобы можно было сравнить влияние макроколичеств тяжелых лантаноидов на процесс цементации при различных условиях перемешивания, раствор и амальгама перемешивались 3 мин и только раствор — 10 мин; в обоих случаях из растворов, не содержащих макроколичества РЗЭ, извлекалось около 85% Се.

Наиболее важным результатом опытов по цементации Се и Еу в присутствии весовых количеств тяжелых элементов (табл. 9) является уменьшение отрицательного влияния нецементирующихся РЗЭ на извлечение легких лантаноидов при одновременном перемешивании амальгамы и раствора. Если перемешивается только раствор, то цементация практически подавляется уже при сантиметовых концентрациях Тв, Ег и Lu. В этих условиях при миллимолярных концентрациях Тв и Lu очень четко наблюдается зависимость цементации от природы нецементирующегося иона.

Таблица 9

Зависимость степени цементации микроколичеств Се и Еу от концентрации цементирующихся редкоземельных элементов 5 мл 0,52% Na(Hg), 25 мл 0,4 М ацетатного буферного раствора с исходным рН=3,75 при 20±2° С; пропеллерная мешалка d=25 мм, 500 об/мин

Цементирующийся элемент	Концентрация цементирующегося элемента, М	Перемешивание раствора		Перемешивание амальгамы и раствора	
		Степень цементации Се, %	Степень цементации Еу, %	Степень цементации Се, %	Степень цементации Еу, %
Тб	10 <sup>-5</sup>	84±2	83±4	—	—
	10 <sup>-4</sup>	55±2	57±5	90±9	95±4
	10 <sup>-3</sup>	29±5	42±7	78±4	92±3
	10 <sup>-2</sup>	—	—	65±4	84±3
Ег	10 <sup>-5</sup>	83±6	83±3	—	—
	10 <sup>-4</sup>	45±4	61±3	90±8	96±2
	10 <sup>-3</sup>	23±7	48±4	79±6	89±2
	10 <sup>-2</sup>	—	—	60±8	61±12
Lu	10 <sup>-5</sup>	80±6	87±3	—	—
	10 <sup>-4</sup>	38±8	60±2	84±8	96±2
	10 <sup>-3</sup>	4±1	42±10	74±4	92±2
	10 <sup>-2</sup>	—	—	58±4	69±2

Эти данные хорошо согласуются с имеющимися представлениями [128], согласно которым цементация РЗЭ амальгамами щелочных металлов является суммой двух процессов: гидролиза ионов РЗЭ у поверхности амальгамы, где за счет разряда ионов Н<sup>+</sup> создается слой раствора с высоким значением рН, и электрохимического восстановления ионов РЗЭ на катодных участках амальгамы.

Вполне вероятно, что в буферных растворах, как это имеет место в нашем случае, рН нарастает монотонно по мере приближения к поверхности Hg. Если это предположение правильно, то слой гидроокиси Lu при прочих равных условиях будет больше, чем слой Тб, так как произведение растворимости Lu(OH)<sub>3</sub> [164] меньше, чем для Тб(OH)<sub>3</sub>: 1·10<sup>-27</sup> и 4,9·10<sup>-27</sup> соответственно. Но чем больше гидроокисный слой, тем более вероятен захват гидроокисью цементирующихся микроколичеств, поэтому Се цементируется хуже из растворов, содержащих Lu, чем из тербиевых растворов.

Европий, имеющий устойчивое двухвалентное состояние, менее чувствителен к присутствию весовых количеств Тб, Ег и Lu. Это можно объяснить тем, что первая стадия восстановления Eu<sup>3+</sup> → Eu<sup>2+</sup> не может быть подавлена за счет гидролиза ионов

Т а б л и ц а 10

Зависимость степени цементации микроколичеств легких редкоземельных элементов от концентрации хлорида Tb в растворе при перемешивании амальгамы и раствора пропеллерной мешалкой с диаметром 25 мм при скорости 500 об/мин, 5 мл 0,52% Na(Hg), 25 мл 0,4 М ацетатного буферного раствора с исходным pH = 3,75 при  $20 \pm 2^\circ \text{C}$

Концентрация хлорида тербия, М	Степень цементации, %							
	<sup>140</sup> La	<sup>144</sup> Ce	<sup>143</sup> Pr	<sup>140</sup> Nd	<sup>143</sup> Pm	<sup>152</sup> , <sup>153</sup> Eu	<sup>151</sup> , <sup>153</sup> Gd	<sup>169</sup> Yb
10 <sup>-4</sup>	88±6	90±9	88±3	90±5	91±3	95±2	60±5	93±4
10 <sup>-3</sup>	80±7	68±4	81±6	83±4	80±6	92±3	54±5	88±4
10 <sup>-2</sup>	66±2	65±4	70±4	62±4	67±4	84±3	41±4	83±4
10 <sup>-1</sup>	55±3	54±4	50±6	52±5	53±3	75±4	39±4	76±5

Eu<sup>3+</sup>, так как стандартный потенциал этой пары на ртутном катоде составляет около  $-0,6$  в относительно насыщенного каломельного электрода, а образовавшийся Eu<sup>2+</sup> не захватывается гидроокисями нецементирующихся добавок.

Результаты цементации большинства легких РЗЭ и Yb, полученные при одновременном перемешивании амальгамы и растворов, содержащих от 10<sup>-4</sup> М до 10<sup>-1</sup> М Tb, приведены в табл. 10. Они показывают, что даже при децимолярной концентрации Tb из раствора однократной цементацией выделяется около половины всех легких РЗЭ. Следовательно, можно относительно просто и быстро разделять продукты ядерных реакций глубокого расщепления Tb и материал мишени с помощью цементации амальгамой Na.

На основе полученных результатов был разработан и успешно прошел экспериментальную проверку метод выделения Gd и более легких РЗЭ из Tb, облученного протонами с энергией 660 Мэв на внутреннем пучке синхроциклотрона ОИЯИ [163]. Основным достоинством цементационного метода был быстрый (не более 10 мин) сброс материала мишени — при относительно высоком химическом выходе радиоактивных препаратов РЗЭ цериевой подгруппы: не менее 40% Gd и более 60% других элементов после двухкратной экстракции лантаноидов 20 мл амальгамы Na из 100 мл раствора. К сожалению, необходимость использовать большие количества высокотоксичной ртути при дистанционном проведении операций является существенным недостатком метода, из-за которого цементация при наличии в нашей лаборатории других методов [28, 33, 98, 101] не нашла широкого применения для разделения макро- и микроколичеств лантаноидов.

Однако быстрые и селективные по отношению к отдельным РЗЭ разделения на основе метода цементации оказываются в неко-

торых случаях наиболее удобными, а иногда и единственно возможными решениями препаративных задач, которые возникают в связи с необходимостью проведения тех или иных ядерноспектроскопических измерений. В частности, цементация амальгамой Na используется нами для выделения дочерних элементов из  $^{167}\text{Lu}$ ,  $^{164}\text{Yb}$ ,  $^{142}\text{Sm}$  и  $^{149}\text{Tb}$  [165].

Быстрая цементационная очистка с амальгамой Na дает препараты  $^{167}\text{Yb}$  ( $T_{1/2} = 17,3$  мин), которые содержат  $10^{-4}\%$  радиоактивных примесей к моменту начала измерений. Благодаря исключительно высокой чистоте удается обнаружить позитронный распад у этого изотопа и новые слабые переходы в возбужденном ядре  $^{167}\text{Tm}$  [166].

Глубокая очистка достигнута и при получении амальгамным методом моноизотопного препарата  $^{145}\text{Eu}$  ( $T_{1/2} = 5,6$  дня) из фракции Tb, где он накапливался в результате  $\alpha$ -распада  $^{149}\text{Tb}$ . Загрязнение выделенного препарата Eu радиоактивными изотопами Tb и Gd не превышало  $10^{-3}\%$  [167].

Препараты короткоживущих изотопов  $^{164}\text{Tm}$  ( $T_{1/2} = 2,0 \pm 0,1$  мин) и  $^{142}\text{Pm}$  ( $T_{1/2} = 41,3 \pm 0,4$  сек) получены экстракцией в амальгаму материнских ядер  $^{164}\text{Yb}$  ( $T_{1/2} = 75$  мин) и  $^{142}\text{Sm}$  (73 мин).

Самарий для подавления цементации Pm экстрагируется из растворов 6 M по  $\text{NaClO}_4$ . К моменту начала измерений уровень загрязнений дочерних препаратов был 3—5% общей радиоактивности. Хотя очистка была существенно хуже, чем при извлечении исследуемого элемента в амальгаму, она все-таки была достаточной для того, чтобы уточнить периоды полураспада изотопов и изучить спектр  $\gamma$ -квантов [168].

#### 4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭФФЕКТА СЦИЛАРДА — ЧАЛМЕРСА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕПАРАТОВ КРОТКОЖИВУЩИХ НЕЙТРОНОДЕФИЦИТНЫХ ИЗОТОПОВ ЛАНТАНОИДОВ

Интерес к свойствам нейтрондефицитных изотопов, удаленных от линии ядерной  $\beta$ -стабильности и поэтому обладающих короткими периодами полураспада, стимулировал поиски быстрых методов подготовки радиоактивных препаратов к измерениям с помощью полупроводниковых детекторов. В данном случае требуются препараты, радиоактивность которых на два-три порядка ниже, чем при измерении спектров электронов внутренней конверсии магнитными приборами.

Такие препараты хорошо получают при облучении мишеней внешним протонным пучком синхротронного ускорителя Лантаноидной Лаборатории ОИЯИ, который в настоящее время имеет интенсивность  $6 \cdot 10^{11}$  протон/(см<sup>2</sup>·сек). Мишени при облучении внешним пучком разогреваются лишь до 40—50° С, что позволяет облу-

чать нетермостойкие материалы, суспензии и растворы и использовать для разделений эффект отдачи и химические эффекты при ядерных превращениях.

В частности, для приготовления короткоживущих изотопов тяжелых РЗЭ хорошие результаты были получены при облучении суспензии (0,5 г/мл) прокаленной при 800° С Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с размером частиц 0,5 — 2 мкм [169]. В 0,1 М HCl коэффициент распределения редкоземельных продуктов ядерных реакций между материалом мишени и раствором  $D \leq 0,1 \text{ мл} \cdot \text{мл}^{-1}$ . После облучения порядка 40% лантаноидов находится в растворе и отделяется от Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> фильтрованием. Эффект отдачи позволил сократить время приготовления радиоактивных препаратов нейтронодефицитных изотопов тяжелых лантаноидов, что привело к открытию новых короткоживущих ядер и к более тщательному изучению известных ранее, например, <sup>166</sup>Lu ( $T_{1/2} = 3,2 \text{ мин}$ ) и <sup>168</sup>Lu ( $T_{1/2} = 7 \text{ мин}$ ) [170]. Препараты лантаноидов цериевой подгруппы РЗЭ получают из суспензии фосфатов РЗЭ [171], однако фосфиты практически не применяются.

Очень перспективными для разделения лантаноидов на основе эффекта ядерной отдачи казались специально синтезированные для этой цели фталоцианины РЗЭ [193]. Из облученных нейтронами растворов фталоцианинов РЗЭ в хинолине разбавленной (5%) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> извлекалось около 80% радиоактивности. При малых радиационных нагрузках на материал мишени факторы обогащения были порядка 10<sup>4</sup>:

$$F = S_I/S_{II}, \quad (20)$$

где  $S_I$  — удельная радиоактивность препарата продуктов ядерных реакций в отделяемой форме;  $S_{II}$  — удельная радиоактивность облученной мишени. Однако в интенсивных потоках ионизирующего излучения фталоцианиновые соединения претерпевают относительно сильное радиационное разрушение, резко снижающее факторы обогащения [172, 173].

Фталоцианиновые соединения впервые позволили осуществить разделение ядерных изомеров нейтронодефицитных изотопов лантаноидов: были получены препараты изотопов <sup>158</sup>Ho, <sup>160</sup>Ho, <sup>162</sup>Ho в основном состоянии [174]. Для отделения короткоживущих дочерних изотопов от имеющих более длительный период полураспада материнских ядер был предложен непрерывный процесс разделения, в котором используют колонку, заполненную мелкодисперсным фталоцианином материнского элемента [172]. Таким методом удалось выделить <sup>161</sup>Ho ( $T_{1/2} = 6,8 \text{ сек}$ ) из <sup>161</sup>Er ( $T_{1/2} = 3,8 \text{ ч}$ ). Из-за высокого удержания в твердой фазе выход дочерних продуктов был небольшой. Методика непрерывного разделения [172] существенно улучшена при использовании техники распределительной хроматографии с обращенными фазами [175]. В данном



случае растворами фталоцианинов в хиолине пропитывается гидрофобизированный силикагель. Такое оформление разделения позволило в 20—30 раз повысить выход дочерних изотопов по сравнению с методом [172] (рис. 29).

На примере фталоцианина диспрозия [176] изучалась возможность использования этих соединений в качестве материала мишени для облучения выведенным пучком протонов. Установлено, что

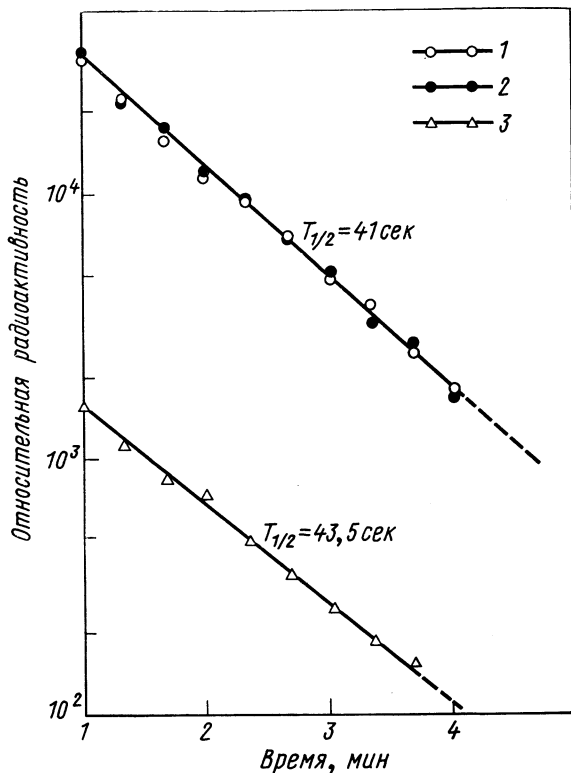


Рис. 29. Кривые распада препаратов  $^{142}\text{Pm}$ , выделенных из фталоцианина Sm экстракцией (1), экстракционно-хроматографическим методом (2) и вымыванием из мелкодисперсного осадка соединения (3).

малая радиационная устойчивость фталоцианинов и относительно низкое содержание металла в соединениях делают их мало пригодными для этих целей.

Желательно было найти для замены фталоцианинов соединения со столь же прочно связанным центральным атомом лантаноида, что обеспечивало бы медленную кинетику обменных реакций,

более радиационностойкие и растворимые в воде. Таким требованиям отвечали очень устойчивые хелатные комплексы РЗЭ с этилендиаминтетрауксусной ( $H_4$ ЭДТА) и диэтилентриаминпентауксусной ( $H_5$ ДТПА) кислотами. На возможность использования этих соединений для разделения генетически связанных изобарных и изомерных пар лантаноидов указывалось неоднократно [177—179]. Но публикаций о применении полиаминокарбонновых кислот для быстрых препаративных разделений на основе эффекта Сциларда — Чалмерса не было. Работ, в которых исследовались химические последствия распада лантаноидов, связанных с комплексонами, немного, и выполнены они исключительно с  $\beta$ -радиоактивными ядрами:  $^{177}Yb$  [177],  $^{143}Ce$  и  $^{144}Ce$  [178, 180—182].

Результаты этих исследований приводят к следующим заключениям.

Мультидентатная природа комплексов, в которых происходит радиоактивный распад центрального атома, препятствует разрушению исходных молекул. Появление дочерних атомов в ионной форме связано в основном не с эффектом отдачи при  $\beta$ -распаде, а с возникновением ионов дочерних элементов, заряд которых больше +4. Высокий заряд иона дочернего элемента, по-видимому, есть главная причина разрушения исходной молекулы за счет возникновения сил кулоновского отталкивания. К образованию же многозарядных ионов приводят процессы внутренней конверсии  $\gamma$ -квантов и «встряски» электронных оболочек при мгновенном изменении заряда ядра в результате  $\beta$ -распада.

Основным типом распада нейтронодефицитных изотопов РЗЭ является  $K$ -захват и испускание позитронов. Как правило, распад идет на возбужденные уровни дочерних ядер. Процессы  $K$ -захвата и внутренней конверсии  $\gamma$ -квантов сопровождаются испусканием электронов Оже, что приводит к накоплению положительных зарядов на периферии атома. Например, средний заряд ионов Хе, образовавшихся в результате эффекта Оже, равен +8,5 [183].

Таким образом, очевидно, что нейтронодефицитные ядра лантаноидов после  $K$ -захвата или конвертированного  $\gamma$ -перехода должны разрушать исходную молекулу и стабилизироваться в ионной форме. Сказанное выше полностью относится и к ядрам, образовавшимся в реакциях с протонами высоких энергий.

Факторы обогащения и величины удержания в форме исходных молекул должны зависеть только от скорости обменных реакций и радиационной стойкости соединений. Скорости реакций изотопного обмена лантаноидов в водных растворах, содержащих ионы и полиаминоацетатные комплексы этих элементов, изучены довольно тщательно [178, 179, 184—187]. Основной фактор, влияющий на скорость реакции обмена, — лабильность карбоксильных групп хелатов по отношению к взаимодействию с  $H^+$ -ионами [184, 186]. Поэтому скорости реакций изотопного обмена прямо

пропорциональны концентрации ионов водорода. Они растут также с увеличением общей концентрации лантаноида в системе и с увеличением температуры. При прочих равных условиях скорости реакций изотопного обмена обратно пропорциональны атомным

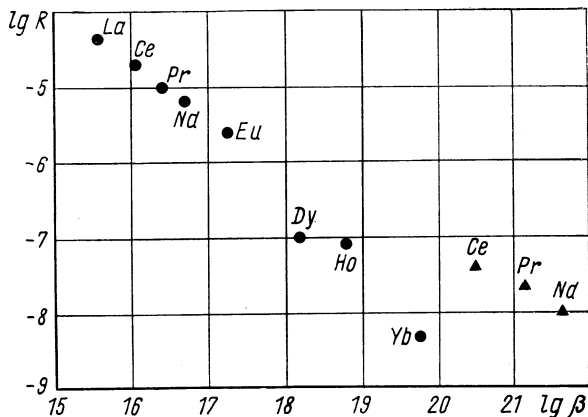


Рис. 30. Зависимость скоростей реакций изотопного обмена  $R$  от констант устойчивости  $\beta$  комплексов  $\text{Ln}$  ( $\text{ЭДТА}$ )<sup>-</sup> (●) и  $\text{Ln}$  ( $\text{ДТПА}$ )<sup>2-</sup> (▲). Скорости ( $M \cdot \text{мин}^{-1}$ ) рассчитаны по данным работ [178, 179, 182, 184—186] для  $\text{pH} = 6$ ,  $[\text{Ln}^{3+}] = [\text{Ln Y}] = 10^{-4} M$  при  $25^\circ \text{C}$ .

номерам РЗЭ. Такая последовательность в первом приближении соответствует термодинамической устойчивости хелатов в группе лантанидов [188]. Из-за высокой прочности комплексов РЗЭ с  $\text{H}_5\text{ДТПА}$ , имеющей восемь координирующих групп, реакции изотопного обмена  $^*\text{Ln}^{3+}/(\text{LnДТПА})^{2-}$  протекают со скоростью почти на три порядка меньшей, чем в системах с  $\text{H}_4\text{ЭДТА}$  (рис. 30).

Обмен близких по свойствам элементов группы лантаноидов, когда один из них находится в ионной форме, а другой — в комплексной, происходит по такому же механизму, как и реакция изотопного обмена [184]. Если в обмене участвуют макро- и микроколичества РЗЭ, то скорость обмена в системе  $^*\text{Ln}_{\text{микро}}^{3+}/(\text{LnЭДТА})_{\text{макро}}^-$  прямо пропорциональна концентрации  $(\text{LnЭДТА})_{\text{макро}}^-$  и обратно пропорциональна  $[\text{Ln}_{\text{макро}}^{3+}]$  и отношению констант устойчивости комплексов  $\beta_{\text{макро}}/\beta_{\text{микро}}$  [184, 186]. Исследования реакций обмена РЗЭ в системах  $^*\text{Ln}_{\text{микро}}^{3+}/(\text{LnДТПА})_{\text{макро}}^{2-}$  не проводились. Но вполне вероятно, что скорости обмена будут зависеть от тех же факторов, как и в системах с  $(\text{LnЭДТА})^-$ , и они должны быть меньше при прочих равных условиях.

Из анализа литературных данных следует, что для препаративных целей при разделении изобарных и изомерных пар РЗЭ и для отделения редкоземельных продуктов ядерных реакций от материала мишени наиболее перспективны диэтилентриаминпентаацетатные комплексы лантаноидов. Эти соединения были главными в наших исследованиях при разработке методов получения препаратов короткоживущих нейтронодефицитных изотопов элементов группы редких земель [176, 189—191].

Разделение генетически связанных ядерных изобар отработывалось на парах  $^{134}\text{Ce}$  ( $T_{1/2} = 72$  ч) —  $^{134}\text{La}$  ( $T_{1/2} = 6,5$  мин) и  $^{140}\text{Na}$  ( $T_{1/2} = 3,3$  дня) —  $^{140}\text{Pr}$  ( $T_{1/2} = 3,5$  мин); в качестве изомерной пары были выбраны  $^{160m}\text{Ho}$  ( $T_{1/2} = 5,3$  ч) —  $^{160g}\text{Ho}$  ( $T_{1/2} = 28$  мин). Оптимальные условия разделений подбирались на примере пары  $^{144}\text{Ce}$  ( $T_{1/2} = 284$  дня) —  $^{144}\text{Pr}$  ( $T_{1/2} = 17,3$  мин). Чистота и выходы оценивались на основании данных, полученных при анализе кривых распада дочерних препаратов. Экстраполяцией кривых к моменту конца накопления  $t_0$  определяли суммарную радиоактивность  $J_{2,1}$  дочерних изотопов и загрязнений в это время.

Разложение кривых распада позволяло определить величину  $J_1$  — радиоактивность, связанную с загрязнением дочернего препарата материнскими изотопами, и радиоактивность дочерних изотопов. Относительные загрязнения дочерних препаратов материнскими изотопами рассчитываются по следующей формуле:

$$V = (J_1/J_{2,1}) \cdot 100\%. \quad (21)$$

Относительные выходы дочерних изотопов определяются по формуле

$$A = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_2} \cdot \frac{J_{2,1} - J_1}{J_2} [\exp(-\lambda_1 \Delta t) - \exp(-\lambda_2 \Delta t)]^{-1} \cdot 100\%, \quad (22)$$

где  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — радиоактивные постоянные материнского и дочернего изотопов;  $J_2$  — радиоактивность дочернего изотопа в препарате, взятом для разделения при достижении условий радиоактивного равновесия;  $\Delta t$  — продолжительность накопления. Величина  $J_2$  определялась экспериментально для каждой изобарной пары с помощью стандартных препаратов материнских изотопов. Для изомерной пары  $^{160m}\text{Ho}/^{160g}\text{Ho}$  относительная величина  $J = 60 \pm 10\%$  была рассчитана, исходя из известных схем распада и энергий позитронов основного и изомерного состояний [192].

Генетически связанные изобарные и изомерные пары лантаноидов разделялись по следующей схеме.

К исходному препарату радиоактивного лантаноида без носителя добавляли комплексообразователь и нейтрализовали раствор до  $\text{pH} = 8$ . Далее к раствору прибавляли лантаноид-носитель в количествах сверхэквивалентных по отношению к комплексообразо-

вателю, и сульфокатионит в  $\text{NH}_4^+$ -форме. Полученную суспензию энергично перемешивали на протяжении всего периода накопления. После этого смолу отфильтровывали, промывали и препарат

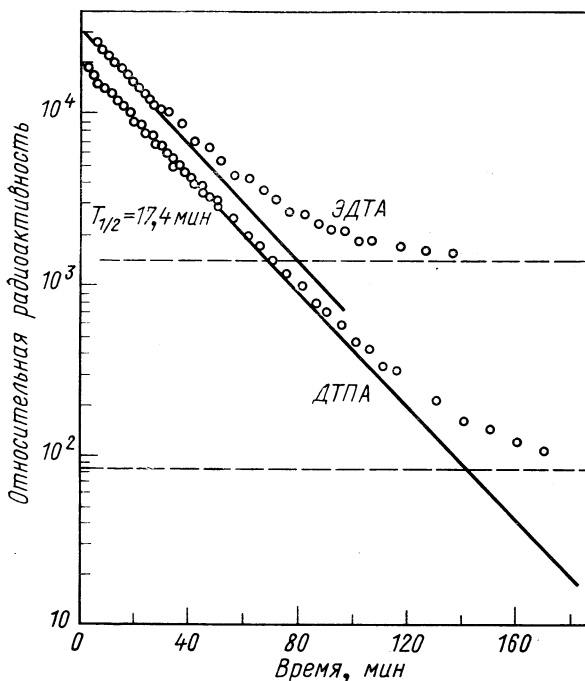


Рис. 31. Распад препаратов  $^{144}\text{Pb}$ , выделенных из  $^{144}\text{Ce}$  ЭДТА и  $^{144}\text{Ce}$  ДТПА на основе эффекта Спиларда — Чалмерса.

передавали на измерения. Фильтрат служил для проведения повторных выделений дочерних элементов. Для этого в него добавляли лантаноид-носитель и новую порцию ионита.

Оптимальная концентрация хелатных комплексов РЗЭ в растворах, подготовленных к выделению дочерних изотопов,  $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ . Ее без ущерба для качества разделений можно увеличить или уменьшить на порядок. Но концентрация лантаноидов в ионной форме в этих растворах не превышала  $10^{-4} \text{ M}$ . При соблюдении таких условий хорошие разделения можно получить при любых объемах растворов. При работе с  $(^{144}\text{Ce} \text{ ЭДТА})^-$  в интервале  $\text{pH} = 7,3-8,2$  загрязнение  $^{144}\text{Pb}$  материнской радиоактивностью достигает 4%. Значительно лучше с препаративной точки зрения получены результаты с  $(^{144}\text{Ce} \text{ ДТПА})^{2-}$ . Для этого комплек-

са загрязнение около 0,3% остается постоянным в интервале рН = 6,6—9,0. На чистоте препаратов практически не сказывалось изменение температуры в интервале от 0 до 25° С.

Данные об оптимальных значениях рН, полученные при проведении экспериментов с  $^{144}\text{Ce}/^{144}\text{Pr}$ , использовались для проведения разделения других пар ядер:  $^{134}\text{Ce}/^{134}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Nd}/^{140}\text{Pr}$  (рис. 31, 32)

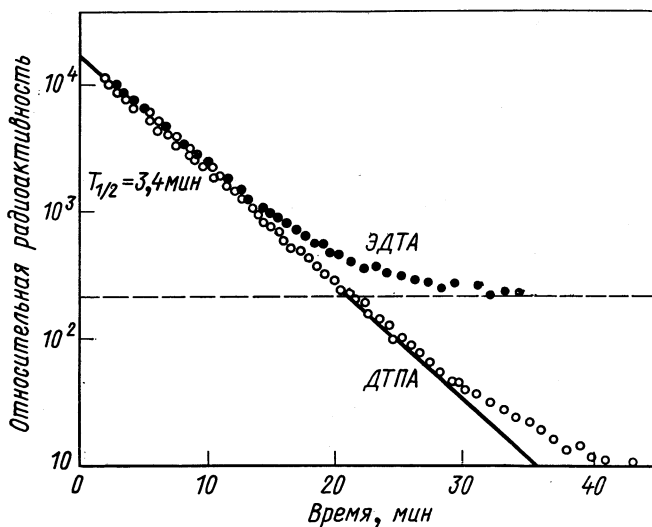


Рис. 32. Распад препаратов  $^{140}\text{Pr}$ , выделенных из  $^{140}\text{Nd}$  ЭДТА и  $^{140}\text{Nd}$  ДТПА на основе эффекта Сцилларда — Чалмерса.

и  $^{160m}\text{Ho}/^{160g}\text{Ho}$  (рис. 33). Выходы дочерних ядер при разделении нейтронодефицитных изобарных и изомерных пар были около 70% и не зависели от того, какой комплексообразователь использовался: ЭДТА или ДТПА. Загрязнение материнской радиоактивностью при работе с ДТПА было от 0,05 до 0,5%; в опытах с ЭДТА соответственно на порядок больше.

Методика однократного разделения изобарных и изомерных пар лантаноидов позволяет отделять дочерние изотопы с периодом полураспада не менее 3 мин от относительно долгоживущих ( $T_{1/2} \geq 1 \text{ ч}$ ) материнских. Более короткоживущие дочерние изотопы можно непрерывно выделять с помощью небольшой анионообменной колонны, ионит в которой находится в форме комплексного аниона материнского элемента —  $(\text{Ln ДТПА})^{2-}$ . При разделении таким методом пары  $^{140}\text{Nd}/^{140}\text{Pr}$ , используя для вымывания нейтральный  $10^{-6} \text{ M}$  раствор  $\text{Pr}^{3+}$ , дочерний изотоп через  $15 \pm 5 \text{ сек}$  после образования в потоке эффлюента переносится к де-

тектору  $\gamma$ -излучения. Эффлюент содержит  $30 \pm 15\%$  дочерних ядер, загрязнение материнской радиоактивностью было  $0,2-0,3\%$ . В принципе непрерывное разделение позволяет снимать  $\gamma$ -спектры дочерних элементов с  $T_{1/2} \geq 5 \text{ сек.}$  При этом время

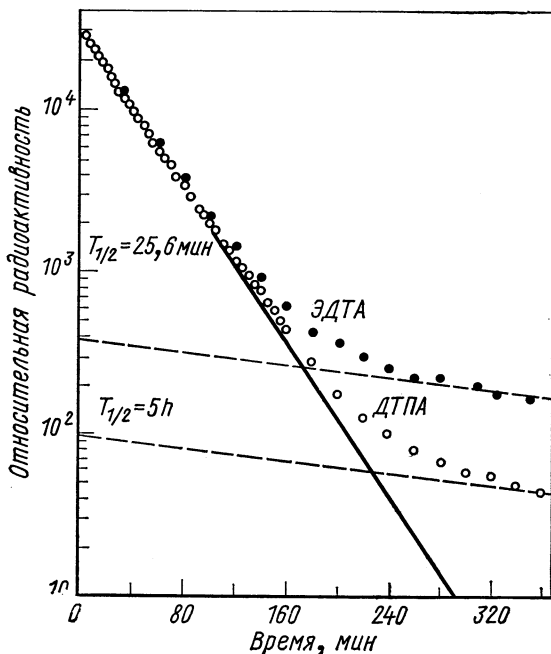


Рис. 33. Распад препаратов  $^{160g} \text{Ho}$ , выделенных из  $^{160m} \text{Ho}$  ЭДТА и  $^{160m} \text{Ho}$  ДТПА на основе эффекта Сцилларда — Чалмерса.

измерений ограничено только периодом полураспада материнского изотопа и его потерями с эффлюентом, связанными, в основном с обменными реакциями.

Таким образом, методы, которые основаны на химических эффектах, сопровождающих распад материнского ядра в комплексном анионе ( $\text{Ln ДТПА}$ )<sup>2-</sup> [189, 190], достаточно полно удовлетворяют требованиям, предъявляемым к разделению генетически связанных изобарных и изомерных пар РЗЭ с точки зрения чистоты, скорости, химического выхода дочерних изотопов, простоты и воспроизводимости. Следует отметить также и относительно высокую радиолитическую устойчивость растворов ДТПА-комплексов лантаноидов. Например, из препарата около 5 мкюри  $^{134}\text{Ce}$  дочерний  $^{134}\text{La}$  был выделен без заметного загрязнения мате-

ринским изотопом, которое можно было бы отнести за счет радиолитического разрушения исходных соединений.

Сухие соединения типа (Ln ДТПА)  $(\text{NH}_4)_2$  тоже обнаружили удовлетворительную радиационную прочность в пучке протонов высоких энергий, что позволило использовать их в качестве материалов мишеней при получении короткоживущих изотопов РЗЭ [176, 191, 194].

Радиолиз и ретенция были определены для комплексов Eг, Ду и d, состав которых соответствовал формуле  $(\text{NH}_4)_2\text{LnC}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Содержание металла в соединениях было  $27,5 \pm 0,5\%$ . Синтезированные соединения содержат некоторый точно известный избыток элемента — мишени в пределе от 0 до 1,8 мол.%, который при растворении комплекса переходит в раствор в ионной форме:

$$u \approx [\text{Ln}^{3+}]/[\text{Ln ДТПА}^{2-}] \cdot 100\%. \quad (23)$$

Кажется очевидным, что полученные данные будут справедливы и для соединений других лантаноидов. Облучение комплексов РЗЭ проводится при комнатной температуре. Под воздействием протонов мишень, по нашим определениям, разогревается до  $40^\circ \text{C}$ . Доза, полученная мишенью в течение 1 ч, измерена с помощью пластмассового дозиметра [195] и составляет  $1,8 \cdot 10^7 \text{ рад}$  при интегральном потоке  $2 \cdot 10^{15}$  протонов. Зависимость радиолитического разрушения  $(\text{NH}_4)_2\text{LnДТПА}$  от интегрального потока протонов показана на рис. 34. Поскольку при облучениях на выведенном протонном пучке основной целью являлось получение изотопов с  $T_{1/2} < 30 \text{ мин}$ , то экспозиции более 30 мин нецелесообразны. Радиолиз облучаемых соединений приводил к образованию за это время 100 мкг лантаноидов в ионной форме на 1 г комплекса.

Относительное суммарное удержание  $R_\Sigma$  продуктов ядерных реакций было результатом двух процессов: удержания в результате стабилизации горячего атома в твердой фазе  $R_s$  и перехода ионов в комплекс в результате реакций обмена  $R_i$  при растворении облученного комплекса

$$R_\Sigma = R_s + R_i. \quad (24)$$

Из-за процесса обмена величина  $R$  тем выше, чем меньше  $u$  (рис. 35). При концентрации  $\text{Ln}^{3+}$  в интервале от 0,1 до 1,8 мол. % суммарное удержание хорошо описывается эмпирическим уравнением

$$R_\Sigma = 14/u^{0,6}, \%. \quad (25)$$

Суммарное удержание радиоактивных РЗЭ в комплексной форме очень слабо зависит от концентрации элемента в ионной форме, добавленного при растворении, и однозначно определяется величиной  $u$  в мишени. Фактор обогащения в условиях наших



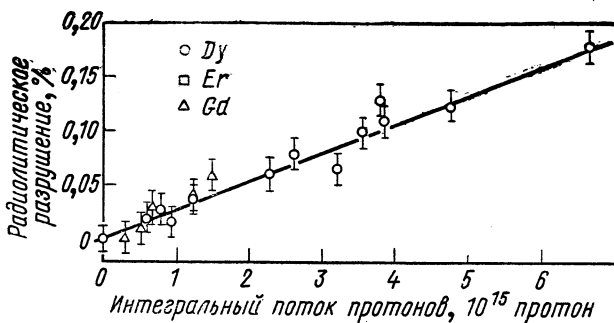


Рис. 34. Зависимость радиолизического разрушения сухих комплексных соединений Dy, Er и Gd с ДТПА при облучении протонами с энергией 660 Мэв от интегрального потока протонов.

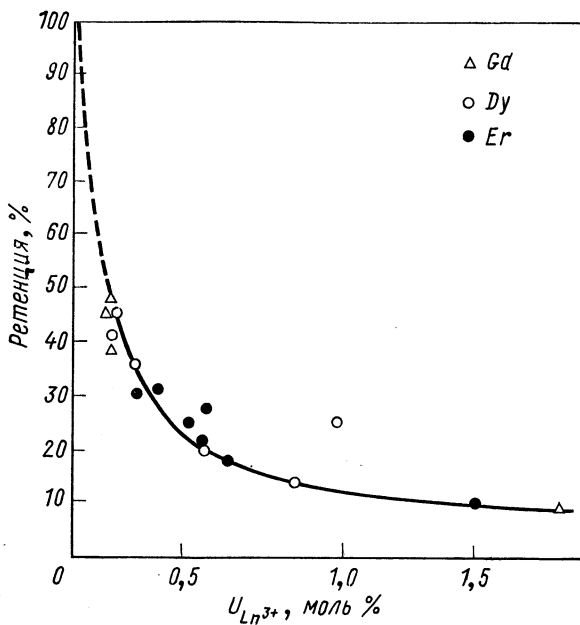


Рис. 35. Зависимость суммарного удержания радиоактивных изотопов РЗЭ в комплексной форме после облучения  $(NH_4)_2Ln$  ДТПА протонами с энергией 660 Мэв от сверхстехиометрического содержания  $Ln^{3+}$  в соединении мишени  $u$ .

опытов не является величиной постоянной, а изменяется в зависимости от ретенции и количества элемента-мишени, присутствующего в ионной форме:

$$F = (100 - R_{\Sigma})/u. \quad (26)$$

Если в уравнение (26) вместо  $R_{\Sigma}$  подставить уравнение (25), то получится выражение:

$$F = 100/u - 14/u^{1,6}. \quad (27)$$

Эта формула хорошо описывает экспериментальные данные, если  $0,1 \leq u \leq 1,8$  (рис. 36). Рис. 35 и 36 показывают, что фак-

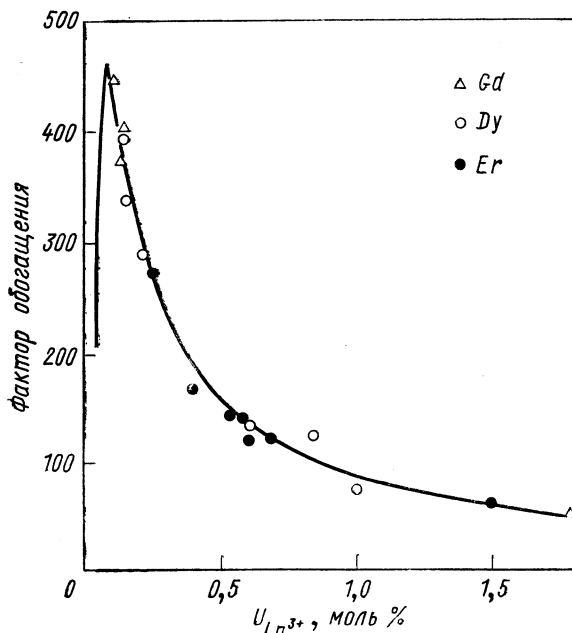


Рис. 36. Зависимость обогащения препарата радиоактивных РЗЭ в ионной форме, полученных при облучении  $(NH_4)_2Ln$  ДТПА протонами с энергией 660 Мэв, от сверхстехиометрического содержания  $Ln^{3+}$  в соединении-мишени  $U$ .

тор обогащения максимален при  $u = 0,1$  мол.%. Исходя из этих данных, в комплексах, синтезированных для препаративных разделений, содержится обязательная примесь  $Ln^{3+}$  порядка  $0,1 \div 0,2$  мол.%. Это позволяло выделять сумму лантаноидов — продуктов ядерных реакций глубокого расщепления с выходом 50—70% при факторе обогащения 300—450. Для выделения суммарного препарата облученные соединения растворяли в воде и из

полученного раствора ( $8 \cdot 10^{-2}$  M Ln ДТПА<sup>2-</sup>) сорбировали ионы Ln<sup>3+</sup> небольшим количеством (20—30 мг) сульфокатионита. Вся операция разделения макро- и микроколичеств лантанидов продолжается 1,5—2 мин. Сорбированная на смоле сумма РЗЭ далее хроматографически разделяется на отдельные элементы. Измерения разделенных препаратов лантаноидов или их подготовка к масс-сепарации начинается через 10—15 мин после конца облучения.

Использование в препаративных целях химических эффектов, вызванных ядерными превращениями лантаноидов в диэтилентриаминпентаацетатных комплексах, сделало доступными для изучения радиоактивные, нейтронодефицитные ядра РЗЭ с периодами полураспада вплоть до 3—5 мин. Это послужило основой для проведения некоторых исследований схем распада короткоживущих изотопов Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd и Tb [196—202].

### 5. ИОНООБМЕННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО ПРЕПАРАТА ЛАНТАНОИДОВ

Разделение суммарного препарата микроколичеств лантаноидов, полученного одним из изложенных выше способов, не потребовало от радиохимиков ОИЯИ специальных разработок: его можно было без особых затруднений выполнить хорошо известными методами катионообменной хроматографии на монофункциональных сульфокатионитах сильнокислотного типа. В качестве элюентов в подобных случаях наиболее часто используются растворы солей молочной (Lact) и α-оксиизомасляной кислот (α — But) [203—218], с которыми РЗЭ дают устойчивые комплексные соединения (рис. 37) [219]. Предпочтительней работать с α — But, позволяющей успешно проводить разделение при комнатной температуре [209, 213, 215, 216].

В тех случаях, когда число разделяемых лантаноидов в смеси больше четырех, рекомендуется применять элюент с положительным градиентом концентрации лиганда в растворе. Использование градиентного элюирования резко сокращает время, необходимое для разделения без заметно-

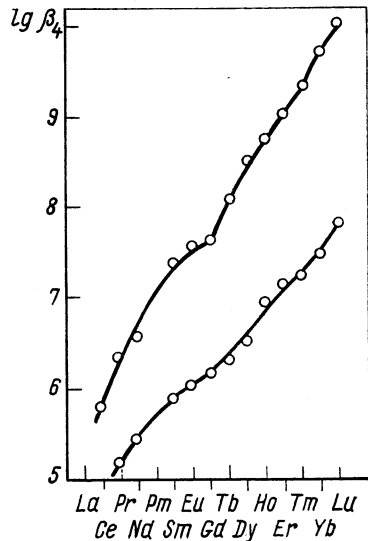


Рис. 37. Константы устойчивости лактатных (нижняя кривая) и α-оксиизобутиратных (верхняя) комплексов лантаноидов [219].

го ухудшения качества. Монотонное повышение вымывающей способности элюента достигается двумя способами: ростом рН раствора при постоянной концентрации комплексообразователя [204] и ростом концентрации при постоянном рН [207]. Последний способ более удобен для практического осуществления и дает лучшие результаты: разделение всей группы РЗЭ от Lu до La с лактатом аммония занимало 3—4 ч, тогда как при градиенте рН требуется около 8 ч.

Положительный концентрационный градиент элюирующего раствора создается в системах подачи элюента, состоящих из сосуда с концентрированным раствором и одной [204, 207], двух [216] или трех [218] смесительных камер. Условия, предложенные в работе [216], в течение многих лет применялись для разделения суммарных препаратов микроколичеств лантаноидов в ОИЯИ. При правильной и тщательно выполненной подготовке разделения всегда проходят без каких-либо осложнений и фракции отдельных РЗЭ получают с хорошей радиохимической чистотой.

В принципе подобрать наиболее благоприятную для данного разделения скорость нарастания концентрации комплексообразователя в элюенте тем легче, чем больше смесительных камер в системе подачи элюента. Концентрацию комплексообразователя в растворе, вытекающем из системы, которая имеет  $k$  закрытых смесителей равного объема  $V$ , можно рассчитать следующим образом [218]:

$$C_k(v) = C_0 + \sum_{p=1}^k (C_p - C_0) (v/V)^{k-p} \exp(-v/V) / (k-p)!, \quad (28)$$

где  $C_0$  — концентрация комплексообразователя в концентрированном растворе;  $C_1, C_2, \dots, C_k$  — концентрации в первом, втором и  $k$ -м смесителях при  $v = 0$ .

Детально вопрос о выборе оптимальных объемов смесителей и концентраций комплексообразователя для трехкамерной системы подачи элюента, позволяющей проводить равномерное последовательное вымывание фракций отдельных РЗЭ из хроматографической колонны, рассмотрен в работе [218].

На рис. 38 показаны рассчитанные по формуле (28) концентрации  $\alpha$  — Вит на выходе из первой, второй и третьей смесительных камер (кривые 1, 2 и 3) при  $\dot{V} = 2$  мл,  $C_0 = 1,65$  М,  $C_1 = 0,3$  М,  $C_2 = 0,15$  М,  $C_3 = 0,1$  М. Растворы элюента имели рН = 4,7—4,8. Условия выбраны для разделения на колонне со слоем смолы  $\varnothing 2$  мм  $\times$  110 мм всей суммы РЗЭ, образующихся при облучении тантала протонами высоких энергий. Если по каким-либо причинам для вымывания лютеция не подходит  $C_3$  и эту концентрацию необходимо заменить на  $C'_3 = \epsilon C_3$ , то соответствующие величины  $C'_0, C'_1$ , и  $C'_2$  находятся простым умножением  $C_0, C_1$  и  $C_2$  на  $\epsilon$ . В тех

случаях, когда первым элементом, который требуется выделить из смеси, является не Lu, а более легкий лантаноид, то, используя рис. 38, по кривой  $k = 3$  можно найти соответствующие значения  $C_3$  и далее  $C_2$  и  $C_1$ . Естественно, что  $C_0$  остается без изменений.

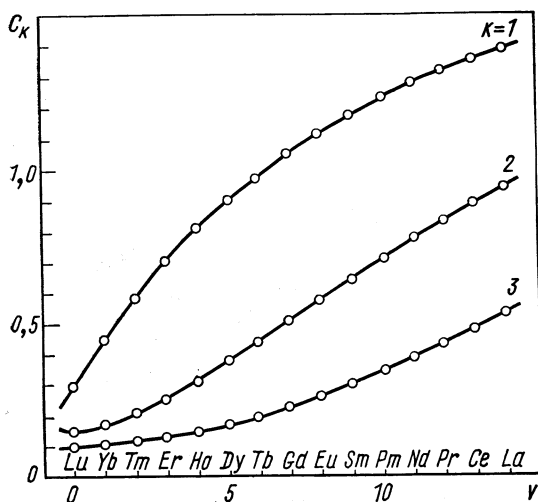


Рис. 38. Зависимость изменения концентрации комплексообразователя на выходе из первой, второй и третьей смесительных камер в закрытой трехкамерной системе подачи элюента от объема, прошедшего через систему раствора.

Предложенный в работе [218] подбор параметров смесительной системы, несмотря на некоторую некорректность, позволяет хорошо ориентироваться при выборе условий хроматографических разделений различных смесей субмикrogramмовых количеств РЗЭ при элюировании  $\alpha$  — But и в этом плане очень полезен для экспериментаторов.

Основные трудности, возникающие при разделении суммарного препарата лантаноидов — продуктов ядерных реакций глубокого расщепления, были связаны с его высокой радиоактивностью. Если сброс материала мишени, получение раствора концентрата и сорбция из этого раствора микроколичеств лантаноидов на мелкодисперсном сульфокатионите легко выполняются с помощью копирующих манипуляторов, то перенос в микрохроматографическую колонну активной суспензии смолы, отмывка стенок верхней части колонны от прилипших с ним частиц ионита и другие операции требуют работы исполнителя в непосредственной близости от интенсивного источника ионизирующих излучений. Это резко ограничивает радиоактивность разделяемых препаратов

нормами радиационной техники безопасности. Преодолеть данное узкое место удалось с помощью электромеханической системы дистанционного обслуживания микрохроматографической колонны [220].

Схема дистанционной системы показана на рис. 39. Микрохроматографическая колонна 1 со слоем смолы  $\varnothing 2 \text{ мм} \times 100 \text{ мм}$

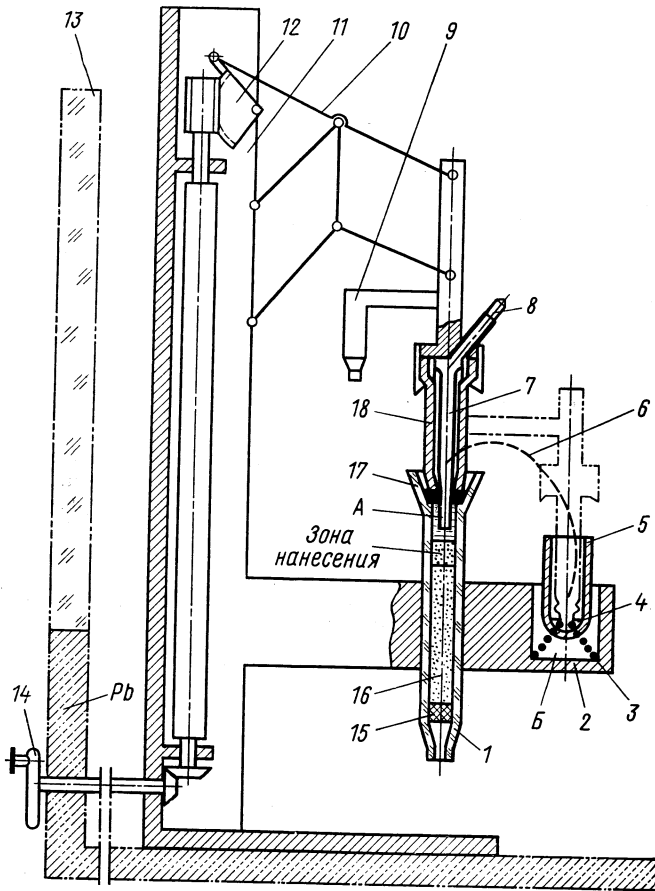


Рис. 39. Схема дистанционной микрохроматографической колонны для разделения высокорadioактивных препаратов РЗЭ:

1 — хроматографическая колонна; 2 — кронштейн; 3 — амортизирующая пружина; 4 — суспензия смолы; 5 — центрифужная пробирка; 6 — траектория кончика пипетки; 7 — стеклянная пипетка; 8 — шланг; 9 — пробка; 10 — рычажная система; 11 — штатив; 12 — червячная пара; 13 — свинцовое стекло; 14 — маховик; 15 — фильтр; 16 — столбик смолы; 17 — резиновое кольцо; 18 — металлический кожух.

в фиксированном положении укрепляется на кронштейне 2, прикрепленном к специальному штативу 11, на котором смонтированы все остальные узлы. Рядом с колонной также в фиксированном положении сделано гнездо с амортизирующей пружиной 3, куда устанавливается центрифужная пробирка 5 с суспензией смолы 4.

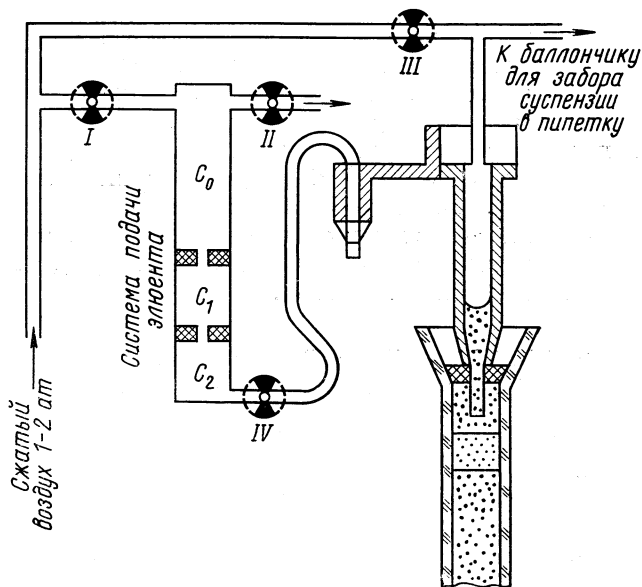


Рис. 40. Схема электромагнитных кранов, регулирующих подачу воздуха и элюента в дистанционную микрохроматографическую колонну.

Стеклянная пипетка 7, помещенная в металлический кожух 18, с помощью рычажной системы 10, которая приводится в движение маховиком 14, выведенным за биологическую защиту, может перемещаться по траектории  $AB$ . В положении  $A$  капиллярный конец пипетки находится в колонне и с помощью резинового кольца 17 герметически ее закрывает. В положении  $B$  кончик пипетки касается дна пробирки, а пробирка 9, через которую осуществляется ввод элюента, плотно закрывает колонну. Колонна шлангом 8 соединяется с небольшим (1—2 мл) резиновым баллончиком (или шприцем), вынесенным за биологическую защиту. С их помощью осуществляется забор суспензии из пробирки в пипетку. Схема системы электромагнитных кранов (I—IV), с помощью которой регулируется подача сжатого воздуха и элюента, изображенная на рис. 40, специальных пояснений не требует. Скорость потока элюента через колонну была порядка  $1 \text{ мл} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ .

Микрохроматографическая колонна с дистанционным управлением устанавливается за биологической защитой вместе с устройством полуавтоматического действия для сбора эффлюента отдельными каплями, измерения их радиоактивности и транспортировки капель в коллектор, откуда их можно выдавать для измерений [221].

Биологическая защита позволяет разделять суммарные препараты РЗЭ с радиоактивностью 3 *г-экв* Ra. Радиационная доза, получаемая исполнителем, порядка 10 *мр*. После того как была введена установка в эксплуатацию, время, требовавшееся для приготовления радиохимических чистых фракций отдельных лантанидов, сократилось на 15—20% и одновременно почти на два порядка возросла радиоактивность выделяемых препаратов. Последнее обстоятельство имеет огромное значение как с точки зрения скорости сбора информации о  $e^-$ -спектрах возбужденных ядер, так и качества получаемых данных.

## 6. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ОДНОРОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ ИЗЛУЧЕНИЯ

При точных измерениях энергий конверсионных электронов на магнитных спектрометрах и спектрографах, имеющих приборное разрешение в области низких и средних энергий порядка 0,1%, требуются очень тонкие источники излучения площадью 10—15 *мм*<sup>2</sup>. Вопросы качества источников чрезвычайно важны для ядерной спектроскопии и неоднократно рассматривались в обзорных работах [222—224].

Наиболее простой метод — выпаривание радиоактивного раствора — даже в тех случаях, когда в растворе нет нелетучих соединений, дает источники с неоднородным слоем [225], и исправить этот недостаток практически невозможно [222, 226]. Качество источников существенно повышается, если использовать для получения тонких однородных слоев катодное осаждение микроколичеств труднорастворимых гидроокисей лантаноидов (и актиноидов) из растворов органических и минеральных кислот и их солей при  $pH > 1,5$  [161, 162, 238, 230—234]. Такой способ подготовки препаратов к измерениям относительно проще и удобней других известных методов [227—229].

Осаждение гидроокисей на катод возможно из-за возникающего в прикатодной области щелочного слоя, толщина которого определяется диффузионными процессами и плотностью тока [235, 238].

При прочих равных условиях скорость осаждения определяется следующим соотношением [162]:

$$n_t = n_\infty [1 - \exp(-kAt/V)], \quad (29)$$



где  $n_t$  — доля осаждения за время электролиза  $t$ , %;  $n_\infty$  — доля осаждения при достижении насыщения, %;  $A$  — площадь катода;  $V$  — объем электролита.

Из соотношения (29) следует, что при небольших размерах катода, как это имеет место в нашем случае, для сокращения времени электролиза требуется малый объем электролита. Исходя из этих соображений была разработана конструкция микроэлектролитической ячейки, которая существенно отличается от ранее применявшихся систем верхним расположением катода к анодам ванночкой, вмещавшей 0,3 мл электролита [236]. Несмотря на то, что вымытые из микрохроматографической колонны растворами Lact и  $\alpha$  — But редкоземельные элементы находятся в основном в форме нейтральных или отрицательных комплексов, представляется возможным проводить катодное осаждение гидроокисей РЗЭ непосредственно из эффлюента. Во-первых, за счет образования на катоде труднорастворимых гидроокисей (произведение растворимостей порядка  $10^{-20}$ ) равновесие реакции  $\text{Ln}^{3+} + n \text{Lig}^- \rightleftharpoons \text{Ln}(\text{Lig})_n^{3-n}$  смещается влево, и, во-вторых, концентрация лиганда убывает в процессе электролиза за счет анодного окисления [237], что тоже приводит к увеличению доли катионов в растворе. Экспериментальная проверка показала, что катодное осаждение гидроокисей лантаноидов действительно возможно из растворов солей оксикарбоксильных кислот: за 20 мин выделяется 75% Eu из 0,5 М  $\text{NH}_4$  Lact на катоде из платиновой проволоки диаметром 0,1 и длиной 10 мм при токе 30 ма. Но электролиз из концентрированных растворов сопровождается 20%-ной потерей радиоактивности из-за разбрызгивания раствора бурно выделявшимися пузырьками газов. Чтобы устранить эти потери и связанные с ними радиоактивные загрязнения рабочих мест, приходится снижать концентрацию Lact и  $\alpha$  — But в препаратах перед электролизом. Это легко достигалось двух-трехкратным упариванием препаратов почти досуха с последующим разбавлением остатков двумя-тремя каплями воды. Из полученных растворов при оптимальных условиях ( $t = 20$  мин,  $J = 10$  ма) выделяется не менее 90% РЗЭ. Материал катода существенно не влияет на полноту процесса электролитического осаждения гидроокисей и качество полученных источников излучения. Известной осторожности требует лишь нанесение лантаноидов на алюминиевую фольгу, катоды из которой начинают разрушаться при плотностях тока свыше 150 ма/см<sup>2</sup>.

Электролитический метод приготовления источников излучения малой площади детально исследован для растворов, содержащих  $\text{NH}_4$  Lact. Найденные в работе [236] условия полностью пригодны и для  $\alpha$ -оксиизобутиратных эффлюентов. Более того, так как  $\text{NH}_4\alpha$  — But в отличие от  $\text{NH}_4$  Lact даже при упаривании досуха не дает смолообразных продуктов, мешающих электролизу,

то в последнем случае процедура нанесения микроколичеств РЗЭ на металлические подложки осуществляется быстрее и с лучшей воспроизводимостью.

Качество источников излучения, полученных электроосаждением, проверялось при снятии спектров конверсионных электронов. На рис. 41 показана линия спектра  $^{169}\text{Yb}$  к 150, полученная на спектрографе с источником, приготовленным высушиванием и электролизом. Электролитический источник излучения обеспечивал достижение расчетного разрешения прибора.

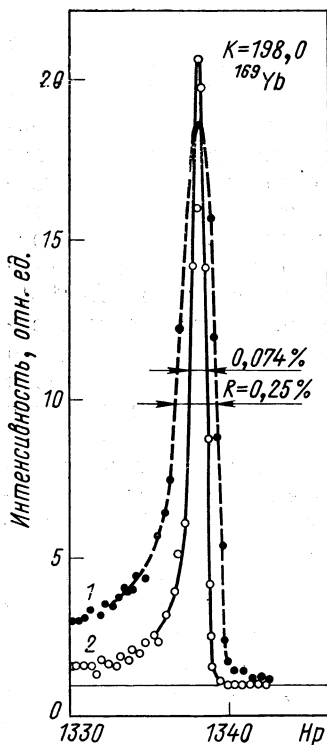


Рис. 41. Линия электронов внутренней конверсии на  $K$ -оболочке  $\gamma$ -перехода 198 кэв в ядре  $^{169}\text{Tm}$ , полученная на спектрографе с использованием источника, приготовленного высушиванием (1) и электролизом (2).

Высокое качество электролитических источников излучения, полученных по приведенному в работе способу [236], позволяет в некоторых случаях обнаружить новые энергетические уровни в возбужденных ядрах, точнее идентифицировать наблюдавшиеся ранее переходы и на этой основе построить более полные и достоверные схемы распада радиоактивных изотопов лантаноидов.

Электролитическое осаждение микроколичеств лантаноидов исключительно полезно при подготовке фракций отдельных РЗЭ к разделению изотопов в электромагнитном масс-сепараторе с использованием ионного источника поверхностно-ионизационного типа [239—241]. Ранее [242, 243] при подготовке фракции радиоактивного элемента ( $\approx 10^{-10}$  г) к сепарации ее смешивали с несколькими миллиграммами окисла соответствующего РЗЭ-носителя и хлорировали, обычно  $\text{CCl}_4$ , в плазменном ионном источнике масс-сепаратора. Процесс был длительный: за первый час работы

удавалось собрать на коллекторе не более 40% изотопов при максимальном выходе 10%. Резко сократить время сепарации, одновременно повысить эффективность процесса разделения изотопов удалось при работе с препаратами РЗЭ без носителя. Отсутствие макроколичеств вещества-носителя — благоприятный фак-

тор, облегчивший создание быстрого и простого ионного источника, основанного на ионизации атомов РЗЭ при столкновении с раскаленной поверхностью W или Re [240, 241]. Разделяемый элемент вносится в такой источник в виде субмикrogramмных количеств окисла, электролитически выделенного на полоске вольфрамовой фольги площадью около 5 мм<sup>2</sup>.

При модельных работах с <sup>140</sup>Nd уже через 3 мин после включения ионного источника эффективность сепарации достигает 78%. Эта величина различна для разных лантаноидов и определяется коэффициентом поверхностной ионизации, который, в свою очередь, зависит от первого потенциала ионизации атомов РЗЭ (рис. 42). При прочих равных условиях на результатах процесса разделения очень резко сказывается качество подготовки препарата к сепарации. Хорошо воспроизводимые результаты получают только при использовании электрохимической методики.

Применительно к задачам электромагнитной сепарации короткоживущих нейтрондефицитных изотопов РЗЭ процедура катодного осаждения гидроокисей сокращена до 5 ± 1 мин. В сочетании с ускоренными методами отделения продуктов ядерных реакций глубокого расщепления от материала мишени [169, 176, 191, 194] это позволяет подготавливать моноизотопные препараты лантаноидов через 25—30 мин после окончания облучения. Таким образом, для тщательных исследований с помощью полупроводниковых детекторов излучения стали доступными изотопы с периодами полураспада 5—10 мин.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные радиохимические методы позволили решить главную задачу, стоявшую перед химиками лаборатории ядерных проблем ОИЯИ,— обеспечить высококачественными источниками излучения, в том числе и моноизотопными, исследования свойств возбужденных ядер нейтрондефицитных изотопов лантаноидов.

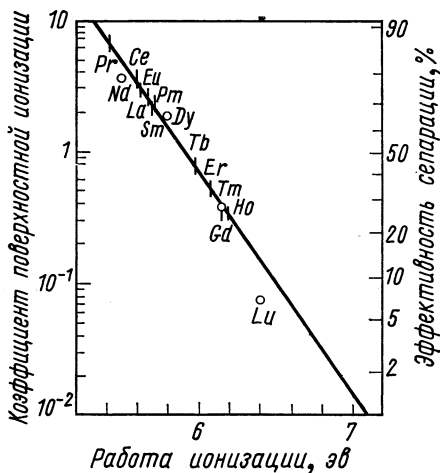


Рис. 42. Эффективность сепарации изотопов различных лантанидов при использовании поверхностно-ионизационного источника из вольфрама с ртутным ионизатором:

—○— экспериментальные величины; температура 3000° К; время сепарации 5 мин.

В настоящее время к измерениям спектров конверсионных электронов на прецизионных магнитных приборах можно подготовить радиохимически чистые, высокорadioактивные препараты всех РЗЭ от La до Lu, позволяющие изучать изотопы с  $T_{1/2} \geq 30$  мин. Для измерений на полупроводниковых спектрометрах, которые предъявляют менее жесткие, чем магнитные приборы, требования к интенсивностям источников излучения, доступны препараты изотопов с  $T_{1/2} \geq 5$  мин при выделении непосредственно из облученной мишени и с  $T_{1/2} \geq 10$  сек, если это дочерний изотоп, образовавшийся при распаде долгоживущего материнского ядра. Значительно более короткоживущие ядра лантаноидов, по-видимому, не могут быть подготовлены к измерениям методами радиохимии и станут доступными для исследований при использовании установок типа ISOLDA и ЯСНАПП-2 — электромагнитных сепараторов, работающих in line с ускорителями протонов высоких энергий.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громов К. Я., Джелепов Б. С. Препринт ОИЯИ 6-3997, 1968; «Атомная энергия», 1969, 26, 362.
2. Rudstam G. Z. Naturforschung, 1966, 21a, 1027.
3. Перфилов Н. А., Ложкин О. В., Остроумов В. Н. Ядерные реакции под действием частиц высоких энергий. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1962.
4. Рунп Э., Фенеш Т. Препринт ОИЯИ 6-4998, 1970.
5. Колесов Г. М., Лаврухина А. К. Материалы 3-го совещания по нейтронодефицитным изотопам. Т. 2, с. 133; Препринт ОИЯИ 712, 1961.
6. Лаврухина А. К., Колесов Г. М., Тан Сяо-ен. «Радиохимия», 1961, 3, 724.
7. Лаврухина А. К., Колесов Г. М. В сб.: Редкоземельные элементы (получение, анализ, применение).— Под ред. Д. И. Рябчикова. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 369.
8. Москвин Л. Н. «Радиохимия», 1963, 5, 747.
9. Stevenson P. C., Nervik V. E. The Radiochemistry of the Rare Earths, Scandium, Yttrium and Actinium. NAS-NS 3020, US Atomic Energy Commission, 1961.
10. Oelsner-Ryde G. K. Radiochimica Acta, 1963, 1, 170.
11. Корпусов Г. В., Паргушева Е. Н. В сб.: Редкоземельные элементы (получение, анализ, применение). Под ред. Д. И. Рябчикова. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 195.
12. Брежнева Н. Е. и др.: Тр. Второй междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Доклады советских ученых. Т. 4. М., Атомиздат, 1959, с. 57.
13. Корпусов Г. В., Крылов Ю. С., Жиров Е. П. В сб.: Редкоземельные элементы (получение, анализ, применение). Под ред. Д. И. Рябчикова. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1963, с. 211.
14. Spedding F. H., Daane A. H. The Rare Earths. J. Wiley and Sons, Inc. N.Y., 1961.
15. Рябчиков Д. И., Рябухин В. А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М., «Наука», 1966.
16. Korkisch J. Modern methods for the separations of rare metal ions. Pergamon Press, 1969.

17. Методы разделения редкоземельных металлов. Сб. под ред. Л. И. Комиссаровой, В. Е. Плющева. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
18. Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов. Сб. под ред. Л. Айринга. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1970.
19. Cerrai E., Ghersini G. Adv. Chromatography. Ed. by I. C. Giddings and R. A. Keller. V. 9, 1970, p. 3—189.
20. Siekierski S., Fidelis I. J. Chromatog., 1960, 4, 60.
21. Fidelis I., Siekierski S. J. Chromatog., 1961, 5, 161.
22. Peppard D. F. e.a. J. Inorg. Nucl. Chem., 1957, 4, 334.
23. Dyrssen D. Acta Chem. Scand., 1957, 11, 1771.
24. Peppard D. F., Ferraro J. R., Mason G. W. J. Inorg. Nucl. Chem., 1957, 4, 374; 1958, 7, 231.
25. Peppard D. F. e.a. J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, 7, 276.
26. Херрманн Э. и др. «Радиохимия», 1964, 6, 756.
27. Босхольм Ю. и др. Доклад Е 93 на XX конгрессе IUPAC, Москва, июль 1965.
28. Земскова М. Г. и др. Препринт ОИЯИ 2637, 1966; «Заводск. лаборатория», 1967, 33, 667.
29. Herrmann E. Dissertation, Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der TU Dresden, 1966.
30. Herrmann E. J. Chromatog., 1968, 38, 498.
31. Херрманн Э., Гроссе-Руйкен Х., Халкин В. А. Препринт ОИЯИ Р12-6306, 1972.
32. Kimura K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1960, 33, 1038.
33. Kimura K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1961, 34, 63.
34. Winchester J. W. Report CF-58-12-43, 1958.
35. Winchester J. W. Report CF 60-3-158, 1960.
36. Cerrai E., Testa C., Triulzi C. Energia Nucleare (Milano), 1962, 9, 193, 377.
37. Pierce T. B., Peck P. F. Nature, 1962, 194, 84; 1962, 195, 597.
38. Pierce T. B., Hobbs R. S. J. Chromatog., 1963, 12, 74.
39. Pierce T. B., Peck P. F., Hobbs R. S. J. Chromatog., 1963, 12, 81.
40. Cerrai E., Testa C. J. Inorg. Nucl. Chem., 1963, 25, 1045.
41. Riccato M. T., Herrmann G. Radiochimica Acta, 1970, 14, 107.
42. Stronski I. Radiochimica Acta, 1970, 13, 25.
43. Michelsen O. B., Smutz M. J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, 33, 265.
44. Москвин Л. Н., Преображенский Б. К. В сб.: Радиохимические методы определения микроэлементов. М.—Л., «Наука», 1965, с. 85.
45. Москвин Л. Н., Новиков В. Т. В сб.: Радиохимические методы определения микроэлементов. М.—Л., «Наука», 1965, с. 95.
46. Winchester J. W. J. Chromatog., 1963, 10, 502.
47. Sochacka R. J., Siekierski S. J. Chromatog., 1964, 16, 376.
48. Siekierski S., Sochacka R. J. J. Chromatog., 1964, 16, 385.
49. Marsh S. F. Anal. Chem., 1967, 39, 641.
50. Watanabe K. J. Nucl. Science and Technology (Jap.), 1965, 2, 45.
51. Rider B. F., Peterson J. R., Ruiz C. P. J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, 28, 266.
52. Horwitz E. P. e.a. J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, 31, 3255.
53. Tomažič B. Analyt. Chim. Acta, 1970, 49, 57.
54. Grosse-Ruyken H., Bosholm J. J. prakt. Chemie, 1964, 25, 79.
55. Bosholm J., Grosse-Ruyken H. J. prakt. Chemie, 1964, 26, 83.
56. Grosse-Ruyken H., Bosholm J. Kernenergie, 1965, 8, 224.
57. Grosse-Ruyken H., Bosholm J., Reinhard G. Isotopenpraxis, 1965, 1, 124.
58. Шманенкова Г. И. и др. «Заводск. лаборатория», 1969, 35, 897.
59. Михайличенко А. И., Пименова Р. М. ЖПХ, 1969, 42, 1010.
60. Martin A. J. P., Syngé R. L., Biochem. J., 1941, 35, 1358.
61. Glueckauf E. Trans. Faraday Soc., 1955, 51, 34.

62. Гонсior М. и др. *Acta Phys. Polonica*, 1971, **В2**, 307.
63. Головкин Н. А. и др. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1967, **31**, 1618.
64. Авотина М. П. и др. Препринт ОИЯИ Р-2273, 1965.
65. Авотина М. П. и др. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1966, **30**, 1204.
66. Авотина М. П. и др. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1966, **30**, 1304.
67. Авотина М. П. и др. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1966, **30**, 1292.
68. Адам И. и др. Доклад на XX совещании по ядерной спектроскопии и структуре ядра, Ленинград, 1970. Программа и тезисы. Ч. I, Л., «Наука», 1970, с. 88.
69. Адам И. и др. Доклад на XX совещании по ядерной спектроскопии и структуре ядра, Ленинград, 1970. Программа и тезисы. Ч. I, Л., «Наука», 1970, с. 103.
70. Громов К. Я. и др. Препринт ОИЯИ Р-1857, 1964; *Nucl. Phys.*, 1965, **73**, 65.
71. Громов К. Я. и др. Препринт ОИЯИ Р-2570, 1966; *Nucl. Phys.*, 1966, **88**, 225.
72. Калинин В. Г. и др. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1970, **34**, 916.
73. Абдумаликов А. А. и др. Препринт ОИЯИ Р-2235, 1965.
74. Hergmann E., Pfeppner G., Christow D. *Radiochim. Acta*, 1967, **7**, 10.
75. Bosholm J., Pippel W. *Z. phys. Chem.*, 1964, **227**, 217.
76. Faris J., Buchanan R. F. Anion Exchange in Nitrate Solutions.—*Progress in nuclear energy, Ser. IX. Analyt. Chem.*, V. 6. Pergamon press, 1966, p. 147.
77. Stewart D. C., Bloomquist C. A. A., Faris J. P. US AEC Report ANL-6999, 1965.
78. Краус К. А., Нельсон Ф. В. в кн.: Химия ядерного горючего. (Докл. иностр. ученых на Международной конф. по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955), М., Госхимиздат, 1956, с. 353.
79. Bunny L. B. e.a. *Anal. Chem.*, 1959, **31**, 324.
80. Buchanan R. F., Faris J. P. *Proceedings of Conf. «Radioisotopes in the Phys. Sci. and Ind.» IAEA, Vienna*, 1962, V. 11, p. 361.
81. Edge R. A. *J. Chromatog.*, 1961, **5**, 526.
82. Danon J. J. *Inorg. Nucl. Chem.* 1958, **7**, 422.
83. Marcus Y., Nelson F. J. *Phys. Chem.* 1959, **63**, 77.
84. Marcus Y., Abrahamer J. J. *Inorg. Nucl. Chem.* 1961, **22**, 141.
85. Korkisch J. Ion Exchange in Mixed and Non-aqueous Media.— *Progress in nuclear energy, Ser. IX. Analyt. Chem.* V. 6. Pergamon Press, 1966, p. 3.
86. Korkisch J., Hazan I. *Talanta*, 1964, **11**, 1157.
87. Korkisch J., Tera F. *Anal. Chem.* 1971, **33**, 1264.
88. Edge R. A. *J. Chromatog.*, 1962, **8**, 419.
89. Faris J. P., Warton J. W. *Anal. Chem.*, 1962, **34**, 1077.
90. Edge R. A. *Anal. Chim. Acta*, 1963, **29**, 321.
91. Cerrai E., Triulzi C. *J. Chromatog.*, 1964, **16**, 365.
92. Deshi H. B., Krishnamoorthy Lyer F., Sankar M. *Talanta*, 1964, **11**, 1249.
93. Korkisch J., Hazan I., Arrhenius G. *Talanta*, 1963, **10**, 865.
94. Fritz J. S., Greene R. G. *Anal. Chem.*, 1964, **36**, 1095.
95. Alstad J., Brunfelt A. O. *Anal. Chim. Acta*, 1967, **38**, 185.
96. Marple L. W. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, 1964, **26**, 859.
97. Полуэктов Н. С., Ефрюгина Н. П. УХЖ, 1971, **37**, 697.
98. Молнар Ф. и др. «Радиохимия», 1966, **8**, 183.
99. Molnar F., Horváth A., Kralkin V. A. *J. Chromatog.*, 1967, **26**, 215.
100. Drake B. *Arkiv kemi*, 1955, **8**, 1.
101. Molnár F., Horváth A., Khalkin V. A. *J. Chromatog.*, 1967, **26**, 225.
102. Молнар Ф., Лебедев Н. А. Препринт ОИЯИ 6-3955, 1968.
103. Molnár F. *Kandidátusi értekezés*, Budapest, 1968.
104. Gromow K. e.a. *Nucl. Phys.*, 1965, **73**, 65.

105. Gromow K., et al. Nucl. Phys. 1966, 88, 225.
106. Бутцев В. С. и др. Препринт ОИЯИ Р6-3541, 1967.
107. Желев Ж. Т. и др. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1968, 32, 1610.
108. Бабаджанов Р. и др. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1967, 31, 1724.
109. Абесалашвили Л. Н. и др. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1968, 32, 793.
110. Арлыт Р. и др. Препринт ОИЯИ, Р6-3540, 1967.
111. Абдуразаков А. А. и др. Препринт ОИЯИ, 6-4378, 1969.
112. Бутцев В. С. и др. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1971, 35, 1618.
113. Афанасьев В. П. и др. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1971, 35, 1603.
114. Байер Г. Ю. и др. Препринт ОИЯИ, Р6-6002, 1971.
115. Zhelev Zh., Kalinnikov V. G., Lebedev N. A. Report JINR D-3893, 1968.
116. Badica T., Morosov V. A., Muminov T. M. Report JINR D-3893, 1968.
117. Абесалашвили Л. Н. и др. Препринт ОИЯИ, Р6-3341, 1967.
118. Krichmayr H. R. Acta Phys. austriaca, 1964, 18, 193.
119. Flad D., Matthes F. Z. Chem., 1964, 4, 466.
120. Palenzona A. J. Less-Comm. Metals, 1966, 10, 290.
121. McCoy H. N. J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 1622.
122. McCoy H. N. J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 3422.
123. Marsh J. K. J. Chem. Soc., 1942, No. 6, 398.
124. Marsh J. K. J. Chem. Soc., 1942, No. 8, 523.
125. Marsh J. K. J. Chem. Soc., 1943, No. 1, 8.
126. Саюн М. Г., Царева К. Х. ЖНХ, 1962, 7, 227.
127. Barrett M. F., Sweasey D., Topp N. E. J. Inorg. Nucl. Chem., 1962, 24, 571.
128. Barrett M. F., Sweasey D., Topp N. E. J. Inorg. Nucl. Chem., 1962, 25, 1273.
129. Гладышев В. П., Еникеев Р. Ш., Наурызбаев М. К. «Радиохимия», 1970, 9, 360.
130. Шведов В. П., Фролков А. З., Корнилов К. Г. «Радиохимия», 1968, 10, 736.
131. Шведов В. П., Фролков А. З. «Радиохимия», 1968, 10, 482.
132. Maly J. Inorg. Nucl. Chem. Lett., 1967, 3, 373.
133. Maly J., Cunningham B. V. Inorg. Nucl. Chem. Lett., 1967, 3, 445.
134. Maly J. J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, 31, 1007.
135. Malan H. P., Münzel H. Radiochimica Acta, 1965, 5, 20.
136. Bubernak J., Lew M. S., Motlak G. M. Anal. Chem., 1965, 37, 1574.
137. Склиренко С. И., Краузе И. Э., Морозова В. А. В сб.: Редкоземельные элементы (получение, анализ, применение). Под ред. Д. И. Рябчикова. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 143.
138. Полуэктов Н. С., Никонова М. П. В сб.: Редкоземельные элементы (получение, анализ, применение). Под ред. Д. И. Рябчикова. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 208.
139. Рябчиков Д. И., Склиренко Ю. С., Строганова Н. С. ЖНХ, 1965, 1, 9.
140. Рябчиков Д. И., Склиренко Ю. С., Строганова Н. С. ЖНХ, 1959, 4, 1985.
141. Рябчиков Д. И., Склиренко Ю. С., Строганова Н. С. ЖНХ, 1959, 4, 2682.
142. Onstott E. I. J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 2129.
143. Onstott E. I. J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 2070.
144. Onstott E. I. J. Amer. Chem. Soc., 1966, 82, 6297.
145. Naumann D., Neyne W. J. Prack. Chem., 1959, 8, 28.
146. David F., Bouissieres G. Inorg. Nucl. Chem. Lett., 1968, 4, 153.
147. Лаврухина А. К., Колесов Г. Н., ТанСяо-ен. «Докл. АН СССР», 1960, 134, 1406.
148. Шведов В. П., И-бей Фу. «Радиохимия», 1960, 2, 57.
149. Шведов В. П., И-бей Фу. «Радиохимия», 1962, 4, 451.
150. Шведов В. П., Антонов П. Г. «Радиохимия», 1963, 5, 616.
151. Шведов В. П., И-бей Фу. «Радиохимия», 1960, 2, 231.

152. Шведов В. П., И-бей Фу. «Радиохимия», 1960, 2, 714.
153. Шведов В. П., И-бей Фу. «Радиохимия», 1962, 4, 457.
154. Шведов В. П., Антонов П. Г. «Радиохимия», 1963, 5, 342.
155. Шведов В. П., Антонов П. Г. «Радиохимия», 1964, 6, 581.
156. Шведов В. П., Антонов П. Г. «Радиохимия», 1967, 9, 478.
157. Антонов П. Г., Шведов В. П. «Радиохимия», 1967, 9, 264.
158. Козловский М. Т. Ртуть и амальгамы в электрохимических методах анализа. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1956.
159. Latimer W. M. The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions. N.-Y., Prenticehall, 1952.
160. Новгородов А. Ф., Халкин В. А., Ван Чуан-пэнь. «Радиохимия», 1966, 8, 347.
161. Hansen P. G. J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, 12, 30.
162. Hansen P. G. J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, 17, 232.
163. Новгородов А. Ф., Новиков М. М., Халкин В. А. «Радиохимия», 1969, 11, 85.
164. Аксельруд Н. В. В сб.: Редкоземельные элементы (получение, анализ, применение). Под ред. Д. И. Рябчикова. М., Изд-во АН СССР, 1969, с. 75.
165. Новгородов А. Ф., Халкин В. А. «Радиохимия», 1968, 10, 884.
166. Ван Чуан-пэнь и др. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1964, 28, 252.
167. Деметер И. и др. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1965, 29, 2198.
168. Басина А. С. и др. «Ядерная физика», 1965, 2, 204.
169. Малек З., Пфреппер Г. Препринт ОИЯИ P12-4013, 1968.
170. Арльт Р. и др. Препринт ОИЯИ P6-4235, 1968.
171. Пфреппер Г., Пфреппер Р. Препринт ОИЯИ P6-4624, 1969.
172. Stenström T., Jung V. Radioch. Acta, 1965, 4, 3.
173. Merz E. Nukleonik, 1966, 8, 248.
174. Jung V., Stenström T. Nucl. Phys., 1965, 64, 209.
175. Пфреппер Г., Херрманн Э., Христов Д. Препринт ОИЯИ 6-4623, 1969.
176. Байер Г. Ю. и др. Препринт ОИЯИ P12-3887, 1968.
177. Glentworth P., Betts R. H. Canad. J. Chem., 1961, 39, 1049.
178. Glentworth P., Wiseall V. Symposium of Chemical Effects Associated with Nuclear Reactions and Radioactive Transformations, Vienna 7—11, December 1964, IAEA II, 483 (1965).
179. Макашев Ю. А., Макашева И. Е., Мельников В. А. «Радиохимия», 1963, 8, 371.
180. Shiokawa T., Kudo H., Omori T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1965, 38, 1340.
181. Omori T., Shiokawa T. IV. Inform. Internat. Hot Atom Chemistry Symposium, Oct. 11—13, Kyoto, Jap., 1967.
182. Glentworth P., Wright C. L. J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, 31, 1263.
183. Perlman M., Miskel J. Phys. Rev., 1953, 91, 899.
184. Betts R. H., Dahinger O. F., Munro D. M. Proc. of the First UNFSKO-Internat. Conf. Paris, 1957, v. 2, Paris, 1958, p. 326.
185. Glentworth P. e.a. J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, 30, 967.
186. Olieslager W. D., Choppin D. R. J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, 33, 127.
187. Asano T., Okado S., Taniguchi S. J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32, 1287.
188. Moeller T. e.a. Chem. Rev., 1965, 65, 1.
189. Байер Г.-Ю., Халкин В. А., Гроссе-Руйкен Х. Препринт ОИЯИ P12-3886, 1968.
190. Beyer G. J., Grosse-Ruyken X., Khalkin W. A. J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, 31, 1867.
191. Beyer G. J. e.a. J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, 31, 2135.
192. Джелепов Б. С., Пекер Л. К., Сергеев В. Д. Схемы распада радиоактивных ядер. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1963.
193. Herr W. Angew. Chem., 1953, 65, 303.
194. Beyer G. J. Dissertation der Technischen Universität, Dresden, 1969.



195. Stolz W., Prokert K. Kernenergie, 1965, 8, 425.
196. Арльт Р. и др. Препринт ОИЯИ Р6-3540, 1967.
197. Арльт Р. и др. Программа и тезисы XIX ежегодного совещания по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра. Ереван, 1969, Ч. I. Л., «Наука», 1969, с. 78.
198. Арльт Р. и др. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1969, 33, 1639.
199. Арльт Р. и др. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1970, 34, 409.
200. Арльт Р. и др. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1970, 34, 753.
201. Абдуразаков А. А. и др. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1970, 34, 333.
202. Арльт Р. и др. Препринт ОИЯИ Р6-5684, 1971.
203. Mayer S. W., Freiling E. C. J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 5647.
204. Nervik W. E. J. Phys. Chem., 1955, 59, 690.
205. Thompson S. G. e.a. J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 6229.
206. Павлоцкая Ф. И., Лаврухина А. К. «Атомная энергия», 1956, 1, 115.
207. Преображенский Б. К. и др. ЖНХ, 1956, 1, 2294.
208. Преображенский Б. К., Калямин А. В., Лилова О. М. ЖНХ, 1957, 2, 1164.
209. Преображенский Б. К., Калямин А. В., Лилова О. М. «Радиохимия», 1960, 2, 239.
210. Брандштетр И. и др. «Радиохимия», 1963, 5, 694.
211. Brücher E., Szarvas P. J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, 28, 236.
212. Choppin G. R., Harvey B. G., Thompson S. G. J. Inorg. Nucl. Chem., 1956, 2, 66.
213. Choppin G. R., Silva R. J. J. Inorg. Nucl. Chem., 1956, 3, 153.
214. Choppin G. R., Choporrian J. A. J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, 22, 97.
215. Smith H. L., Hoffmann D. C. J. Inorg. Nucl. Chem., 1956, 3, 243.
216. Vobecký M., Mařtálka A. Coll. Czech. Chem. Comm., 1963, 28, 709.
217. Höhle G., Born H. J. Radiochim. Acta, 1967, 8, 172.
218. Molnár F. Papers Presented for the Second Symposium on Ion-Exchange, Balatonszéplak 1969. V. 1, Budapest, Hungary, 1969, p. 303.
219. Deelstra H., Verbeek F. Anal. Chim. Acta, 1964, 31, 251.
220. Лебедев Н. А., Толстой Н. С., Халкин В. А. «Радиохимия», 1965, 7, 116.
221. Лебедев Н. А., Толстой Н. С. Препринт ОИЯИ 6-3693, 1968.
222. Dodson R. W. e.a. Miscellaneous Physical and Chemical Techniques of the Los Alamos Project. National Nuclear Energy Series. V. 3, McGraw-Hill, Inc. N.Y., 1952, p. 1.
223. Альфа-, бета- и гамма-спектроскопия. Под ред. К. Зигбана. Пер. с англ. Вып. 1. М., Атомиздат, 1969, с. 382.
224. Yaffe L. Ann. Rev. Nucl. Sci., 1963, 12, 153.
225. Langer L. M., Moffat R. D., Price H. C. Phys. Rev., 1949, 76, 1725.
226. Langer L. M. Rev. Scient. Instrum., 1949, 20, 216.
227. Massey V. J. Report ORNL-2638, 1959.
228. Craswell D., Milsted J. J. Nucl. Energy, 1957, 4, 51.
229. Bruninx E., Rudstam G. Nucl. Instr., 1961, 13, 131.
230. Rassel A. S. Nature, 1931, 127, 273.
231. Miller H. W., Brouns R. I. Anal. Chem., 1952, 24, 536.
232. Lange G., Herrmann G., Strassmann F. J. Inorg. Nucl. Chem., 1957, 4, 146.
233. Herrmann G. J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, 7, 129.
234. Дедов В. Б., Косяков В. И. В кн.: Исследования в области геологии, химии и металлургии. М., Изд-во АН СССР, 1965, с. 250. (Докл. совет. делегации на Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955.)
235. Tödt F. Z. Physik Chem., 1924, 113, 329.
236. Новгородов А. Ф. и др. «Радиохимия», 1964, 6, 73.
237. Брокман К. Электрохимия органических соединений. Л., Госхимиздат, 1937.

238. **Gregors Hansen P.** Risö Report No. 92, Denmark, 1964.
239. **Байер Г. Ю.** и др. Изобретение «Способ получения короткоживущих радиоактивных моноизотопных препаратов редкоземельных элементов». «Бюллетень открытий и изобретений промыш. образцов и товарных знаков», 1972, № 9, с. 127.
240. **Байер Г.** и др. Препринт ОИЯИ Р6-5761, 1971.
241. **Beyer G. J. e.a.** Nucl. Instr. Meth., 1971, 96, 437.
242. **Sidenius G., Skilbreid O. E. M.** Separations of Radioactive isotopes. Vienna 1961, p. 243.
243. **Nielsen O. B.** Nucl. Instr. Meth., 1965, 38, 312.