

P6-2007-136

Е. Е. Терешатов, Х. Брухертзайфер\*, Г. А. Божиков,  
Н. В. Аксенов, Г. Я. Стародуб, Г. К. Востокин, А. Г. Белов,  
С. В. Шишкин, С. Н. Дмитриев, Х. В. Геггелер\*,  
Р. Айхлер\*, Д. Шуманн\*

**КАТИОНООБМЕННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ  
ГРУППЫ 5**

Направлено в журнал «Радиохимия»

---

\*Институт им. Пауля Шеррера, Виллиген СН-5232, Швейцария

Терешатов Е. Е. и др.

P6-2007-136

Катионообменное разделение элементов группы 5

В рамках изучения химических свойств долгоживущих изотопов Db методами водной химии разработана методика катионообменного разделения элементов группы 5 и отделения их от Zr, Hf и лантаноидов с помощью разбавленных HCl/HF растворов. Исходя из результатов работы, можно предположить следующую последовательность устойчивости фторидных комплексов элементов групп 4 и 5:  $Nb \approx Pa > Zr > Hf > Ta$ . В целом поведение изучаемых элементов в указанных средах хорошо согласуется с результатами проведенных ранее исследований и теоретическими расчетами.

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

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2007

Tereshatov E. E. et al.

P6-2007-136

Cation Exchange Separation of the Group 5 Elements

In the framework of the investigation of chemical properties of long-lived Db isotopes by means of liquid chemistry methods the procedure of cation exchange separation of the group 5 elements and their isolation from Zr, Hf and lanthanides by diluted HCl/HF solutions has been developed. Based on the derived data, it is possible to suggest the following order of stability of fluoride complexes of the elements of groups 4 and 5:  $Nb \approx Pa > Zr > Hf > Ta$ . The order of the complex formation is in agreement with earlier investigations and theoretical predictions.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2007

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в программе синтеза новых сверхтяжелых элементов Периодической таблицы Д. И. Менделеева особое внимание уделяется вопросам химической идентификации и изучению химических свойств трансактиноидных элементов (ТАЭ). Относительно большие времена жизни синтезированных в реакциях с  $^{48}\text{Ca}$  новых нуклидов и продуктов их распада впервые открывают возможность проводить эксперименты не только в режиме on-line (непосредственно на пучках тяжелых ионов при непрерывном выделении продуктов реакций), но и в off-line режиме (относительно длительное облучение мишеней с последующим выделением исследуемых нуклидов). Первый такой эксперимент по химической идентификации Db как конечного продукта распада элемента 115 был проведен в ЛЯР в 2004 г. [1, 2].

Изотоп 115-го элемента с массовым числом 288 впервые был синтезирован в физическом эксперименте (использовался газонаполненный сепаратор продуктов реакций) авторами [3] в реакции  $^{48}\text{Ca} + ^{243}\text{Am} \rightarrow ^{288}115 + 3n$ . Он испытывал пять последовательных  $\alpha$ -распадов, которые оканчивались спонтанным делением  $^{268}\text{Db}$  (рис. 1). Суммарное время пяти  $\alpha$ -переходов составляло около 20 с. Период полураспада конечного ядра —  $^{268}\text{Db}$ , определенный по трем наблюдаемым в цитируемой работе событиям, составлял  $16_{-6}^{+19}$  ч.

В ходе химического эксперимента было зарегистрировано 15 событий спонтанного деления  $^{268}\text{Db}$ . Из временного распределения событий был уточнен период полураспада  $^{268}\text{Db}$  —  $T_{1/2} = 29$  ч, определены энергии осколков деления и множественность эмиссии нейтронов при делении [4]. В целом данные «химического» эксперимента явились независимым доказательством синтеза 115-го, равно как и 113-го элементов в реакции  $^{48}\text{Ca} + ^{243}\text{Am}$ .

Для дальнейшего развития этих работ вызывает несомненный интерес постановка off-line экспериментов не только для химической идентификации, но и детального изучения химических свойств Db. При этом представляется целесообразным использовать методику получения долгоживущего изотопа  $^{268}\text{Db}$ , аналогичную описанной в работе [1]. На последующих стадиях необходимо использовать более селективные методики, которые позволили бы проводить не только выделение элементов группы 5, но и их разделение внутри группы, что естественно является более сложной задачей. Разработке

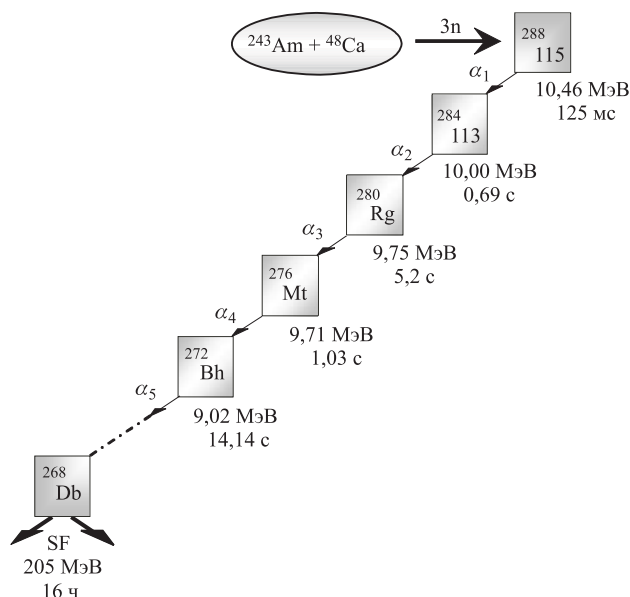


Рис. 1. Цепочка распада  $^{288}_{115}$ , наблюдаемая с помощью газонаполненного сепаратора (ЛЯР) в реакции  $^{243}\text{Am} + ^{48}\text{Ca}$  [3]

методики катионообменного выделения и разделения элементов группы 5 и посвящено настоящее сообщение.

При разработке методики учитывали результаты on-line экспериментов по изучению химических свойств дубния.

Так, в работах [5–9] изучалась экстракция Nb, Ta, Pa и Db из растворов галогеноводородных кислот (HF, HCl, HBr) алифатическими аминами. Было показано, что устойчивость комплексных соединений элементов группы 5 с галогенидными лигандами уменьшается в ряду  $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$ . Тем не менее, результаты исследований не позволяют сделать однозначный вывод о прочности галогенидных комплексов Db по сравнению с комплексами его гомологов Nb и Ta и псевдогомолога Pa.

В работах [10, 11] исследовались гидролиз и комплексообразование элементов группы 5 (Nb, Ta и Pa) в растворах галогеноводородных кислот. Авторами на основании теоретических квантовохимических расчетов сделано предположение о том, что гидролиз изменяется в ряду  $\text{Ta} > \text{Db} > \text{Nb} > \text{Pa}$ , а комплексообразование с галогенид-ионами как конкурирующий процесс — в обратном порядке  $\text{Pa} \gg \text{Nb} > \text{Db} > \text{Ta}$ .

Исследование сорбции элементов групп 4 и 5 на анионите из фторидных сред проводилось в работах [12, 13]. Авторами [12] показано, что в

широком диапазоне концентраций плавиковой кислоты адсорбционная способность элементов этих групп уменьшается в ряду  $Ta > Hf \approx Zr > Pa$ , а при концентрации HF ниже 0,3 М —  $Ta > Hf \approx Zr > Pa > Nb$  [13].

В работах [14, 15] проводилось исследование комплексообразования элементов групп 4 и 5 в водных растворах плавиковой кислоты различной концентрации. Авторами было обнаружено, что в растворах разбавленной фтороводородной кислоты Zr образует комплексы, которые сорбируются на катионообменной смоле. В то же время отрицательно заряженные комплексы ниобия остаются в растворе. Показано, что в растворах 0,1 М HCl, содержащих HF с концентрацией  $10^{-3} - 10^{-5}$  М, Nb образует анионные фторидные комплексы, а при более низких концентрациях HF ( $< 5 \cdot 10^{-4}$  М) ниобий начинает образовывать нейтральные и катионные комплексы.

Из приведенных выше литературных данных можно видеть, что наибольшего отличия в поведении элементов групп 4 и 5 можно ожидать в разбавленных HCl/HF растворах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для разработки методики химического разделения были получены безносительные трассеры в реакциях  $(\alpha, xn)$ ,  $(n, \gamma)$  и расщепления  $(p; xn, yp, f)$  на циклотроне У-200, микротроне МТ-25 (ЛЯР, ОИЯИ) и синхроциклотроне «Ф» (ЛЯП ОИЯИ) соответственно. Характеристики и методы получения изотопов элементов, используемых в настоящей работе, представлены в таблице.

**Краткое описание используемых в работе радиоизотопов**

Изотоп	Реакция получения	Период полураспада
$^{233}\text{Pa}$	$^{232}\text{Th} (n; \gamma) ^{233}\text{Th} \rightarrow ^{233}\text{Pa}$	27,0 сут
$^{92m}\text{Nb}$	$^{\text{nat}}\text{Y} (\alpha; xn) ^{92m}\text{Nb}$	10,15 сут
$^{177}\text{Ta}$	$^{\text{nat}}\text{Lu} (\alpha; xn) ^{177}\text{Ta}$	56,6 ч
$^{88}\text{Zr}$	$^{\text{nat}}\text{Sr} (\alpha; xn) ^{88}\text{Zr}$	83,4 сут
$^{175}\text{Hf}$	$^{\text{nat}}\text{Yb} (\alpha; xn) ^{175}\text{Hf}$	70 сут
$^{87m}\text{Sr}$	$^{\text{nat}}\text{Rb} (\alpha; xn) ^{87}\text{Y} \rightarrow ^{87m}\text{Sr}$	2,81 ч
$^{173}\text{Lu}$	$^{\text{nat}}\text{Ta} (p; xn, yp, f) ^{173}\text{Lu}$	1,37 г

Химическое выделение элементов Pa, Nb и Ta проводилось по следующим методикам.

*Получение  $^{233}\text{Pa}$ .* Набор ториевых фольг различной толщины и общей массой 0,9 г помещали в цилиндрический пластмассовый контейнер и облучали тепловыми нейтронами с использованием U-Be конвертора микротрона МТ-25 (поток нейтронов —  $10^8$  н/см<sup>2</sup>·с) в течение 10 ч. По окончании облучения фольги выдерживали в течение 3 сут и растворяли в 10 мл 11,3 М HCl с добавлением 1–2 капель 2 М HF (для улучшения растворения). Полученный раствор пропускали через анионообменную колонку (8 × 40 мм) со смолой AG 1 × 8 (100–200 меш). После чего колонку промывали 9 мл 8 М HCl и элюировали Pa 6 мл 2 М HCl. Степень выделения Pa составила ~ 95 %.

*Получение  $^{92m}\text{Nb}$  ( $^{177}\text{Ta}$ ).* На алюминиевую подложку наносили нитрат иттрия (нитрат лютеция) и прокаливали. Образовавшийся оксид  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ) массой 100–130 мг/10 см<sup>2</sup> облучали на ускорителе У-200  $\alpha$ -частицами с энергией 32–33 МэВ в течение 10 ч (6 ч) при среднем токе 10 мкА (7 мкА). По окончании облучения подложку выдерживали в течение 100 ч. Затем облученный слой оксида растворяли в 10 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Полученный раствор упаривали досуха и растворяли сухой остаток в азотной кислоте с добавлением HF для осаждения  $\text{YF}_3$  ( $\text{LuF}_3$ ) так, чтобы конечный состав смеси соответствовал 0,5 М  $\text{HNO}_3$ /1–1,5 М HF. После этого проводили центрифугирование раствора в течение пяти минут (4000 об/мин). Полученный после центрифугирования раствор отделяли декантацией с последующим упариванием досуха. Сухой остаток растворяли в 100 мкл 3 М HF и пропускали полученный раствор через анионообменную колонку (2 × 50 мм) со смолой Dowex 1 × 8 (200–400 меш). Элюирование Nb (Ta) проводили раствором 0,5 М  $\text{HNO}_3$  / 1,5 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Подробное описание методик выделения Lu, Zr, Hf и Sr приведено в работах [2, 16, 17].

Необходимые для эксперимента растворы, содержащие радиоактивные изотопы, смешивали, добавляли 1 мкг носителя соответствующего элемента и 1 мг La (в форме  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ). Количество используемого лантана определялось методикой отделения продуктов реакций от материала сборника, описанной в работе [1]. Полученный раствор переупаривали с несколькими каплями царской водки и упаривали досуха.

Сухой остаток растворяли в 0,5 мл 0,2 М HCl. Полученный раствор вносили в колонку (6 · 30 мм) со смолой Dowex 50 × 8 (100–200 меш). Разделяемые элементы элюировали растворами минеральных кислот различных концентраций. Фракции элементов анализировали на  $\gamma$ -спектрометре с Ге-детектором (ORTEC) по стандартной методике.

Выбор условий сорбции исследуемых элементов на катионообменной смоле (0,2 М HCl) был сделан на основании оценочных данных, полученных с помощью программы «Speciation» (IUPAC SC-Database/Academic Software) [18].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первый эксперимент по изучению ионообменного поведения элементов групп 4 и 5 включал в себя катионообменное разделение Nb, Zr, Hf и Lu на смоле Dowex 50 × 8 (рис. 2). Первым элюировали ниобий смесью растворов 0,2 М HCl /  $5 \cdot 10^{-4}$  М HF, далее элементы группы 4 (Zr и Hf) — 0,2 М HCl /  $2 \cdot 10^{-3}$  М HF и, наконец, Lu — 6 М HCl. Кроме того, следует обратить внимание на отделение Nb от Zr и Hf, что, в свою очередь, доказывает правильность подхода при выборе начальных условий разделения. Поведение разделяемых элементов подтверждает результаты по on-line разделению Nb и Zr на установке SISAK, сообщенные в работе [14]. Следует отметить и тот факт, что коэффициент разделения Zr и Hf больше единицы ( $\alpha_{Zr/Hf} \approx 1,1$ ), а стало быть, в подобных условиях возможно разделение этих элементов. Также удалось отделить фракции элементов групп 4 и 5 от актиноидов, в качестве гомологов которых использовался самый тяжелый лантаноид Lu.

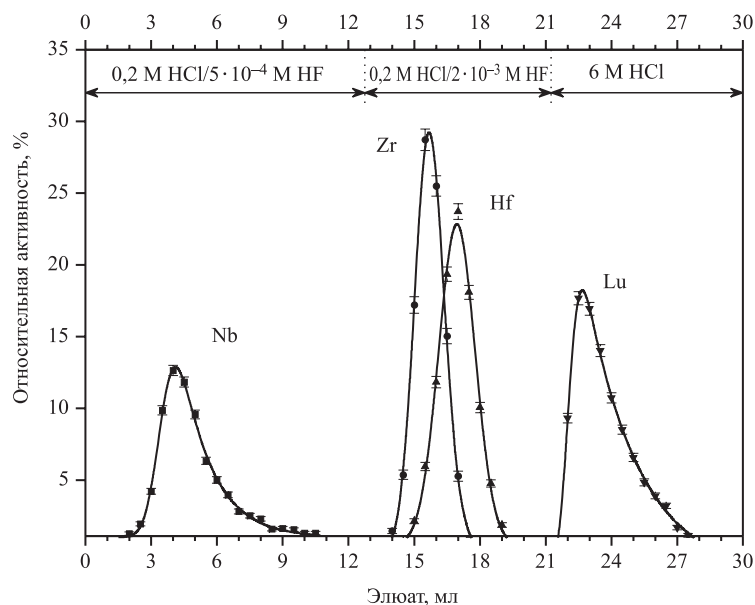


Рис. 2. Катионообменное разделение Nb, Zr, Hf и Lu (Dowex 50 × 8, 100–200 меш, 6 × 30 мм)

На следующем этапе исследования представляло интерес изучение поведения в выбранных условиях Pa (псевдогомолога Db) и Ta. Помимо этого, в разделяемую смесь был внесен изотоп  $^{87m}\text{Sr}$ , являющийся по своему химическому поведению аналогом No, который может образоваться по следующей реакции:  $\text{Db} \xrightarrow{\alpha, \beta} \text{Rf} \xrightarrow{\alpha} \text{No}$ . Результаты разделения представлены на рис. 3.

Протактиний элюировали смесью растворов 0,2 М HCl /  $7,5 \cdot 10^{-4}$  М HF, далее элементы группы 4 (цирконий и гафний) — 0,2 М HCl /  $5 \cdot 10^{-3}$  М HF, тантал — 1 М HF, стронций — 2 М HNO<sub>3</sub> и, наконец, лютеций — 6 М HCl.

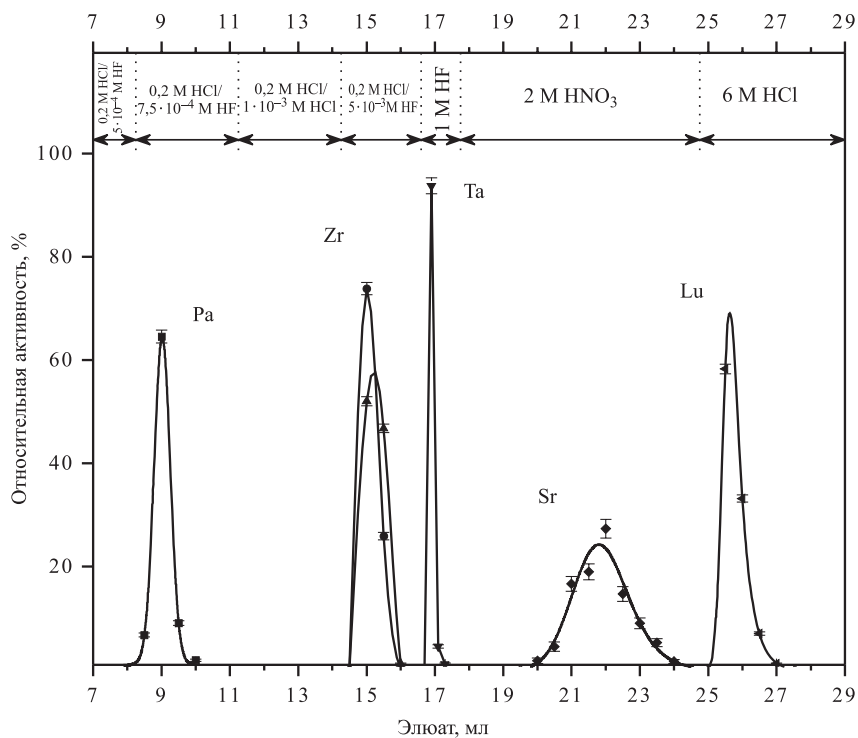


Рис. 3. Катионообменное разделение Pa, Zr, Hf, Ta, Sr и Lu (Dowex 50 × 8, 100–200 меш, 6 × 30 мм)

Представляет интерес положение тантала на хроматограмме, поскольку он вымывается после элементов группы 4. Можно предположить, что в случае образования одинаковых типов комплексов он имеет значительно меньшую константу устойчивости фторидного комплекса. Результаты первых экспериментов показали также, что пики элюирования Pa и Nb близки.

Кроме того, в случае образования No по указанной выше схеме предлагаемая методика, как показывает хроматограмма, позволяет осуществить полное отделение элементов групп 4 и 5 от Sr (аналог No), а также от Lu (аналог 3-валентных актиноидов). Таким образом, можно с высокой степенью очистки ( $\sim 10^4$ ) отделить изучаемые элементы от актиноидов.



Итак, разработана методика катионообменного разделения пар элементов Nb/Ta и Pa/Ta и отделения их от Zr, Hf и лантаноидов в разбавленных HCl/HF растворах. Исследование поведения пары элементов Pa и Nb в условиях проведенных экспериментов требует дополнительного изучения.

На основании данных представленной работы можно предположить следующую последовательность устойчивости фторидных комплексов элементов групп 4 и 5:  $Nb \approx Pa > Zr > Hf > Ta$ . В целом поведение изучаемых элементов в указанных средах хорошо согласуется с результатами проведенных ранее исследований и теоретическими расчетами.

Использование предложенной методики позволит селективно отделять элементы группы 5 от аналогов резерфордия (Zr и Hf) и тяжелых актиноидов (Cm и Cf), а также проводить ядерно-физический анализ нескольких фракций, получаемых при изучении химических свойств дубния и его идентификации.

**Благодарности.** Авторы выражают свою благодарность Т. В. Шишкиной за помощь в проведении радиохимических разделений и Ц. Н. Пиперову за участие в теоретических расчетах. Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 04-03-32047 и 07-03-00430).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Dmitriev S. N., Oganessian Yu. Ts., Utyonkov V. K. et al. // *Mendelev Communica-tions*. 2005. V. 15, № 1. P. 1–4.
2. Schumann D., Bruchertseifer H., Eichler R. et al. // *Radiochim. Acta*. 2005. V. 93. P. 727–732.
3. Oganessian Yu. Ts., Utyonkov V. K., Lobanov Yu. V. et al. // *Phys. Rev. C*. 2004. V. 69. P. 021601(R).
4. Oganessian Yu. Ts., Utyonkov V. K., Dmitriev S. N. et al. // *Phys. Rev. C*. 2005. V. 72. P. 034611.
5. Kratz J. V., Zimmermann H. P., Scherer U. W. et al. // *Radiochim. Acta*. 1989. V. 48. P. 121–133.
6. Zimmermann H. P., Gober M. K., Kratz J. V. et al. // *Radiochim. Acta*. 1993. V. 60. P. 11–16.
7. Gober M. K., Kratz J. V., Zimmermann H. P. et al. // *Radiochim. Acta*. 1992. V. 57. P. 77–84.
8. Paulus W., Kratz J. V., Strub E. et al. // *J. Alloys Comp.* 1998. № 271–273. P. 292–295.

9. *Paulus W., Kratz J. V., Strub E. et al.* // *Radiochim. Acta.* 1999. V. 84. P. 69–77.
10. *Pershina V.* // *Radiochim. Acta.* 1998. V. 80. P. 75–84.
11. *Pershina V., Bastug T.* // *Radiochim. Acta.* 1999. V. 84. P. 79–84.
12. *Caletka R., Krivan V.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1990. V. 142, № 2. P. 359–371.
13. *Monroy-Guzman F., Trubert D., Brillard L. et al.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1996. V. 208, № 2. P. 461–466.
14. *Bruchertseifer H., Heller W., Haberberger F. et al.* // *GSI Scientific Report 1990*, GSI, 91-1, Darmstadt, 1991, P. 265.
15. *Bruchertseifer H., Heller W., Binder R., et al.* // *ZFI-Mitteilungen*, ZFI, № 166, Leipzig, 1991. P. 53–56.
16. *Bozhikov G. A., Priemyshev A. N., Bontchev G. D. et al.* // *Heavy Ion Physics*, JINR FLNR, Scientific Report 1999-2000. Dubna, 2001. P. 127.
17. *Suess R., Bruchertseifer H., Heller W. et al.* // *ZFI-Report*, ZFI, № 81, Leipzig, 1989. P. 5.
18. *Pettit L. D., Powell K. J.* *Speciation program. The IUPAC Stability Constants Database (IUPAC and Academic Software)* <http://www.acadsoft.co.uk/> 1993–2001.

Получено 17 сентября 2007 г.

Редактор *М. И. Зарубина*

Подписано в печать 9.11.2007.

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

Усл. печ. л. 0,68. Уч.-изд. л. 0,80. Тираж 310 экз. Заказ № 55956.

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

E-mail: [publish@jinr.ru](mailto:publish@jinr.ru)

[www.jinr.ru/publish/](http://www.jinr.ru/publish/)