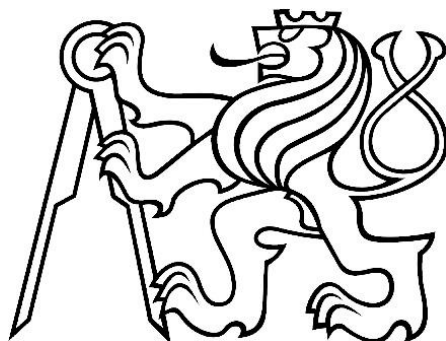


FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ

KATEDRA JADERNÉ CHEMIE

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Separační chemie nejtěžších aktinoidů

Autorka: Daniela Dvořáková

Vedoucí práce: prof. Ing. Jan John, CSc.

Praha, 2022

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce prof. Ing. Jana Johna, CSc., s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této práce.

V Praze, dne

.....

Daniela Dvořáková

Poděkování

Děkuji panu prof. Ing. Janu Johnovi, CSc. za odborné vedení mé bakalářské práce, za jeho podporu a motivaci. Dále bych chtěla poděkovat Středisku ELSA při ČVUT, zejména Mgr. Barboře Čalkovské, za pomoc s organizací mého studia.

Název práce: **Separční chemie nejtěžších aktinoidů**

Autorka: Daniela Dvořáková

Studijní obor: Jaderná chemie

Druh práce: Bakalářská práce

Vedoucí práce: prof. Ing. Jan John, CSc.

Konzultant: RNDr. Ing. Petr Distler, Ph.D. et Ph.D.

České vysoké učení technické v Praze

Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra jaderné chemie

Abstrakt

Tato bakalářská práce se věnuje transfermiovým prvkům (Md, No, Lr) a návrhu jejich separace. V teoretické části práce je popsána historie objevů těchto prvků, dále vlastnosti jejich izotopů, možnost výroby a jejich separace a chemie v roztoku. Dále se tato práce zabývá studiem redukce europia (Eu) jako nejvhodnějšího chemického analogu pro studium redox potenciálů transfermiových prvků. Teoretickou část uzavírá popis kapalinové extrakce jako možné metody pro separaci dvojmocných a trojmocných nejtěžších aktinoidů. Experimentální část této bakalářské práce se věnuje vlastní kapalinové extrakci chemických analogů transfermiových prvků a nalezení vhodného extrakčního systému pro jejich vzájemnou separaci. Tato práce ověřila možnost využití kyseliny HDEHP (di-(2-ethylhexyl) fosforečná kyselina) pro kapalinovou extrakci transfermiových prvků. V rámci experimentální části byl nalezen vhodný rozsah koncentrací kyseliny dusičné pro vzájemnou separaci dvojmocných a trojmocných aktinoidů.

Klíčová slova

Transfermiové prvky, separace, redukce europia, kapalinová extrakce

Title: **Separation chemistry of the heaviest actinoids**

Author: Daniela Dvořáková

Field of Study: Nuclear Chemistry

Type of thesis: Bachelor's Degree Thesis

Supervisor: prof. Ing. Jan John, CSc.

Consultant: RNDr. Ing. Petr Distler, Ph.D. et Ph.D.

Czech Technical University in Prague

Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering

Department of Nuclear Chemistry

Abstract

This bachelor's thesis is focused on transfermium elements (Md, No, Lr) and on the proposal of their separation. The history of the discoveries of these elements is described in the theoretical part, as well as the attributes of their isotopes, the variety of production and their separation, and their chemistry in solution. Furthermore, this work describes the reduction of europium (Eu) as the most suitable chemical analogue for studying the redox potentials of transfermium elements. There is a description of liquid extraction as a possible method for the separation of divalent and trivalent heaviest actinoids at the end of the theoretical part. The experimental part of this bachelor thesis is focused on the liquid extraction of chemical analogues of transfermium elements and on finding a suitable extraction system for their mutual separation. This work verified the possibility of using HDEHP acid (bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid) for liquid extraction of transfermium elements. A suitable range of concentrations of nitric acid for mutual separation of divalent and trivalent actinoids was found in the experimental part.

Keywords

Transfermium elements, separation, reduction of europium, liquid-liquid extraction

Obsah

Úvod	7
1. Transfermiové prvky.....	8
1.1. Mendělevium	8
1.1.1. Izotopy	9
1.1.2. Výroba a separace	10
1.1.3. Chemie v roztoku.....	11
1.2. Nobelium	12
1.2.1. Izotopy	12
1.2.2. Výroba a separace	13
1.2.3. Chemie v roztoku.....	14
1.3. Lawrencium	14
1.3.1. Izotopy	15
1.3.2. Výroba a separace	16
1.3.3. Chemie v roztoku.....	16
2. Možnosti redukce europia jako homologu An^{2+}/An^{3+} aktinoidů.....	17
2.1. Elektrochemická redukce Eu	17
2.2. Radiačně chemická redukce Eu	18
2.3. Fotochemická redukce Eu	18
3. Kapalinová extrakce pro separaci An^{2+} a An^{3+}	20
3.1. Podstata kapalinové extrakce	20
3.2. Extrakce chelátů	21
3.2.1. Vlivy podmínek na extrakci chelátů.....	21
3.2.2. Di-(2-ethylhexyl) fosforečná kyselina (HDEHP)	22
3.3. Experimentální provedení extrakce	23
4. Experimentální část	24
4.1. Použité radionuklidy.....	24
4.2. Použité chemikálie.....	24
4.3. Použitá přístrojová technika.....	25
4.4. Postup práce.....	25
5. Výsledky a diskuze	30
Závěr	33
Použitá literatura.....	34
Přílohy.....	37

Úvod

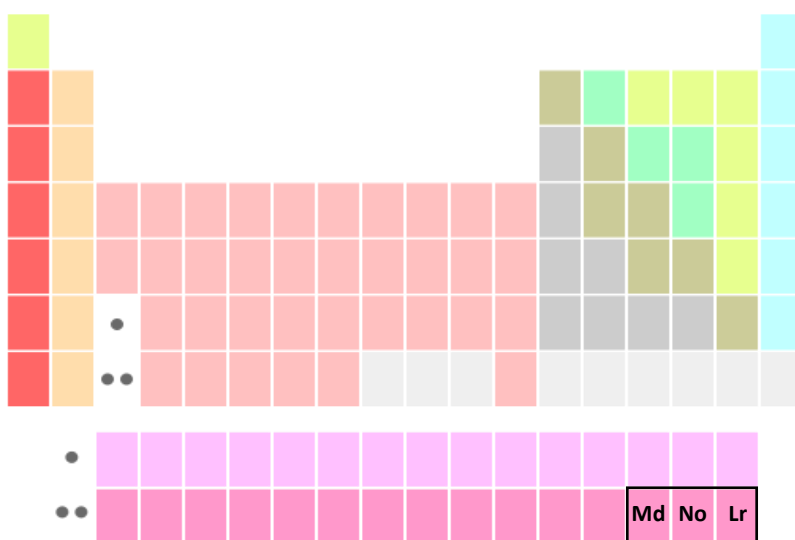
Transfermiové prvky byly objeveny v padesátých letech dvacátého století, dosud nemají širší využití krom zkoumání v rámci primárního výzkumu a jejich výroba je náročná a nákladná. Toto může být jedna z příčin, proč jejich vlastnosti a chování nejsou dostatečně prozkoumány a zdokumentovány. K tomuto tématu existuje omezené množství literatury a informace v nich uváděné nejsou vždy shodné. Příkladem tohoto stavu můžou být rozdílné informace o poločasech rozpadu jednotlivých izotopů transfermiových prvků. Určitá neprobádanost této oblasti chemie byla pro mě výzvou a důvodem, proč jsem se tímto tématem začala zabývat v rámci mé bakalářské práce. Cílem mé bakalářské práce bylo sjednotit teoretické znalosti o transfermiových prvcích, doporučit metodu pro ověření vybraných vlastností těchto prvků a navrhnout experiment pro jejich vlastní separaci.

Vypracování teoretického přehledu vlastností transfermiových prvků je pouze jedním z kroků, jak je lépe poznat. Vzhledem k aktuálnosti informací o těchto prvcích by bylo vhodné najít metodu a způsob, jak tyto vlastnosti ověřit. Jednou z možností, jak toto provést, je volba vhodného analogu, který by svým chováním reprezentoval chování těchto prvků. Europium vykazuje chování podobné transfermiovým prvkům, proto by bylo možno využít jeho redukčního systému na výzkum vlastností zmíněných prvků. Jedny z vlastností, které by se touto formou daly určit, jsou oxidačně-redukční (redox) potenciály, jejichž hodnoty jsou v literatuře těžko dohledatelné a ověřitelné.

Experimentální část této bakalářské práce byla prováděna v rámci společného projektu s JINR Dubna. Hlavními úkoly experimentální části bylo ověřit teoretický předpoklad, že HDEHP lze využít jako organickou fázi při kapalinových extrakcích transfermiových prvků a experimentálně určit vhodný rozsah koncentrací vodné fáze, při kterých by bylo možné odseparovat od sebe dvojmocné a trojmocné prvky. Samotný princip fungování kapalinové extrakce je popsán v teoretické části.

1. Transfermiové prvky

Název transfermiové prvky vychází z jejich polohy za fermiem, jejich protonové číslo je tedy větší než 100. Tyto prvky mají několik společných vlastností: všechny se vyrábějí uměle, jejich výroba je velmi obtížná a jejich chování a vlastnosti nejsou dostatečně probádané. K tomu výrazně přispívá fakt, že transfermiové prvky nelze připravit dlouhodobým ozařováním ve važitelném množství, jelikož neexistuje izotop fermia, který by byl β^- zářičem. Poloha transfermiových prvků v periodické tabulce je uvedena na Obr. č. 1.



Obr. č. 1 – Poloha transfermiových prvků [1]

1.1. Mendělevium

První izotop Md byl vyroben v roce 1955 na univerzitě v Berkeley Ghiorsem, Harveyem, Choppinem, Thompsonem a Seaborgem. Syntetizován byl z bombardování atomů ^{253}Es alfa částicemi s energií 41 MeV. Identifikace byla provedena na základě jeho eluční polohy těsně před fermiem, použita byla kolona naplněná měničem kationtů a jako eluční činidlo kyselina α -hydroxyisomáselná. Mendělevium bylo detekováno pozorováním spontánního štěpení dceřiného ^{256}Fm vznikajícího elektronovým záchytem. Analýza dat a další experimenty ukázaly, že identifikovaný izotop má hmotnostní číslo rovno 256 a že se rozpadá elektronovým záchytem s poločasem rozpadu 1,5 h. Název mendělevium nese po Dimitriji Mendělejevi. [2-5]

1.1.1. Izotopy

Dnes jsou známy izotopy od hmotnostního čísla 245 do 260. Mohou být vyrobeny pouze ozařováním nabitými částicemi v urychlovačích. Nejdelší poločas rozpadu (56 dní) má izotop ^{258}Md , avšak v experimentech je nejhojněji využíván izotop ^{256}Md , jelikož může být vyroben v relativně větším množství. [2] Izotopy mendělevia a jejich základní vlastnosti jsou uvedeny v Tabulce č. 1.

Tabulka č. 1 – Izotopy Md a jejich základní vlastnosti [6]

Hmotnostní číslo	Poločas rozpadu	Typ rozpadu
245	0,9 ms	Není známo
245m	0,35 s	Není známo
246	0,9 s	α
246m	4,4 s	EZ
247	1,2 s	α , SF
247m	0,25 s	α
248	7 s	EZ, α
249	21,7 s	α , EZ
250	52 s	EZ, α
251	4,0 m	EZ, α
252	2,3 m	EZ
253	6 m	EZ, α
254	10 m	EZ
254m	28 m	Není známo
255	27 m	EZ, α
256	77,7 m	EZ, α , SF
257	5,52 h	EZ, α , SF
258	51,5 d	α , SF
258m	57 m	EZ, β^-

1.1.2. Výroba a separace

Urychlovače

Izotop ^{256}Es se nejlépe vyrábí v cyklotronech nebo lineárních urychlovačích reakcemi $^{253}\text{Es}(\alpha, n)$ nebo $^{254}\text{Es}(\alpha, 2n)$. Kvůli delšímu poločasu ^{254}Es oproti ^{253}Es je vhodnější použít jako terčový materiál ^{254}Es .

"Gas jet" metoda

Experimenty s menděleviem byly první, u kterých byla zpětná hybnost, která byla udělena vzniklému atomu během jeho vzniku bombardujícím iontem, použita k provedení okamžité separace atomu z terčového materiálu. Odražené atomy byly sbírány na fólii umístěné za terčem v evakuované reakční komoře. To významně zkrátilo čas separace a umožnilo použít stejný terč pro opakované bombardování.

Později bylo zjištěno, že odražené atomy mohly být zpomaleny a zastaveny v plynné atmosféře, nejčastěji v heliu. Plyn mohl být čerpán z reakční komory skrz malý otvor, čímž se vytvořila tzv. „plynová tryska“ („gas-jet“). Pokud tento proud plynu dopadal na povrch fólie, určitá část (nejčastěji 70 – 80 %) netěkavých vzniklých atomů se trvale usadila na jejím povrchu. Fólie se mohla vyjmout a použít ke zpracování, místo ní se instalovala nová fólie. Metodou "gas jet" je možné transportovat a sbírat jednotlivé vzniklé atomy ve zlomku sekundy, proto se tato metoda používá při výrobě a izolaci transfermiových prvků.

Po převodu atomů ^{256}Md ze sběrné fólie do roztoku (leptáním kyselinou, rozpuštěním fólie) lze od ostatních produktů oddělit a izolovat různými technikami. [2]

Spolusrážení s fluoridem lanthanitým

Mendělevium lze od většiny štěpných produktů a od rozpuštěné sběrné fólie (nejčastěji Be, Al, Pt, Au) oddělit spolusrážením s fluoridem lanthanitým. Následná separace trojmocných aktinoidů od štěpných produktů lanthanoidů a nosiče může být provedena na koloně s měničem iontů za použití 10% ethanolového roztoku nasyceného HCl jako elučního činidla. Konečnou izolaci Md^{3+} lze provést selektivní elucí z kolony s měničem kationtů za použití kyseliny α -hydroxyizomáselné. [2]

Extrakční chromatografie Md³⁺ (solvent extraction chromatography)

Separaci vnitřních skupin trojmocných aktinoidů lze uskutečnit také pomocí extrakční chromatografie. Jako stacionární organická fáze se používá HDEHP a jako mobilní vodná fáze HNO₃. V tomto případě je sekvence obrácená a Md se eluuje těsně po Fm. Výhodou této metody je lepší konečná separace Md od Fm, avšak nevýhodou je pozdní eluce Md. [2]

Extrakční chromatografie Md²⁺

Po rozpuštění sběrné fólie a spolusrážení s fluoridem terbia je k menděleviu přidáno 50 mg Cr jako redukčního činidla. Mendělevium je následně spoluredukováno s Zn nebo Hg v 0,1 M HCl. Roztok se vede přes extrakčně-chromatografickou kolonu, která na inertním nosiči obsahuje adsorbovanou HDEHP, ta slouží jako stacionární organická fáze. Trojmocné aktinoidy a lanthanoidy jsou extrahovány pomocí HDEHP a zachyceny na koloně, avšak dvojmocné Md je extrahováno minimálně a eluuje se v 0,1 M HCl. Po reoxidaci Md a Cr na trojmocenství pomocí H₂O₂ se na koloně (Dowex 50x12 koloidní měnič iontů) zbytkové nečistoty oddělí od Md selektivní elucí 2 M HCl, elucí 6 M HCl se pak z kolony vymyje samotné Md. [2]

1.1.3. Chemie v roztoku

Před objevením mendělevia se předpokládalo, že nejstabilnější bude ve vodném roztoku v trojmocenství a bude vykazovat chemické chování podobné ostatním trojmocným aktinoidům a lanthanoidům. Pořadí eluce Md³⁺ v eluční sekvenci trojmocných aktinoidů u kationtoměničové kolony tento předpoklad potvrzuje. [2]

Mendělevium tvoří nerozpustné hydroxidy a fluoridy, které lze kvantitativně vysrážet s trojmocnými lanthanoidy. Metody izolace pomocí kationtoměničové pryskyřice a pomocí extrakce HDEHP potvrdily trojmocný stav Md. [2]

Anomálního chemického chování Md si poprvé všiml Hulet a jeho spolupracovníci. V přítomnosti různých redukčních činidel provedli vysrážení 10⁵ - 10⁶ atomů s BaSO₄ a extrakční chromatografií s HDEHP. Tyto experimenty ukázaly, že Md³⁺ lze snadno redukovat na ve vodném roztoku poměrně stabilní Md²⁺. Potenciál E⁰ (Md³⁺ → Md²⁺) byl odhadnut na přibližnou hodnotu -0,2 V. Maly a Cunningham provedli podobné experimenty a E⁰ odhadli na -0,1 V. [2]

Hodnoty potenciálů E^0 byly odhadnuty i pro jiné páry. David a spolupracovníci uvedli hodnoty E^0 pro pár Md^{3+} -Md hodnotu -1,7 V a pro pár Md^{2+} - Md hodnotu E^0 -2,4 V. Pro pár Md^{4+} - Md^{3+} byla hodnota E^0 předpovězena na +5,4 V Nugentem. [2]

V roce 1973 Mikheev a kol. uvedli, že v roztocích ethanolu může dokonce vzniknout stabilní monovalentní iont Md, který se sráží spolu s CsCl. Avšak Samhoun a jeho spolupracovníci, kteří studovali celkovou redukci Md^{3+} na amalgámu pomocí řízené potenciální elektrolýzy, dospěli k závěru, že Md nelze považovat za prvek podobný cesiu. Zároveň nezískali důkazy o výskytu monovalentního stavu Md. Hulet a spolupracovníci některé Mikheevovy experimenty zopakovali a sami pracovali na přípravě Md^+ redukcí pomocí Sm^{2+} v roztocích ethanolu a v taveném KCl médiu. Bylo zjištěno, že s použitím Sm^{2+} nelze Md redukovat na monovalentní stav, což vyvrátilo Mikheevovo tvrzení. [2]

Byla i snaha o oxidaci Md^{3+} na Md^{4+} pomocí vizmutičnanu sodného, avšak neúspěšně. V souvislosti s Nugentovým předpokladem pro dvojici Md^{4+} - Md^{3+} se Md^{3+} obtížně oxiduje. [2]

1.2. Nobelium

Objev prvního izotopu nobelia oznámil v roce 1957 mezinárodní tým vědců pracující v Nobelově institutu ve Stockholmu. Během bombardování ^{244}Cm terče ionty ^{13}C byly pozorovány izotopy s rozpadem alfa s poločasem rozpadu cca 10 minut. Tyto nově vzniklé izotopy se eluovaly těsně před Es a Fm na koloně s katexovou pryskyřicí za použití kyseliny alfa-hydroxyisomáselné jako elučního činidla a poté se objevily se ve frakci trivalentních aktinoidů s Cf a Fm po eluování 6 M kyselinou chlorovodíkovou. [2,3] Výsledky těchto experimentů nebyly nikdy potvrzeny, v následujících objevitelských experimentech v Kalifornii a v Rusku byly pro přípravu a separaci tohoto nuklidu použity jaderně-fyzikální postupy (technika dvojího odrazu). [7] Jméno nobelium nese prvek po Alfredu Nobelovi a po Nobelově institutu, kde byl objeven. [2, 3, 8, 9] Základní mocenství nobelia je No^{2+} , ale vyskytuje se i ve formě No^{3+} . [2]

1.2.1. Izotopy

Dnes jsou známy izotopy od hmotnostního čísla 248 do 262. Izotop 259 je nejdéle žijící, poločas rozpadu má 58 minut. Další nejdéle žijící izotop je izotop 255 s poločasem rozpadu 3,5 minuty.

Tento izotop byl nejčastěji využíván v experimentech, jelikož ho lze vyrobit v poměrně velkém množství. [2] Izotopy nobelia a jejich základní vlastnosti jsou uvedeny v Tabulce č. 2.

Tabulka č. 2 – Izotopy No a jejich základní vlastnosti [6]

Hmotnostní číslo	Poločas rozpadu	Typ rozpadu
248	2 μ s	Není známo
250	4,2 μ s	SF, α
250m	46 μ s	Není známo
251	0,8 s	α , SF, EZ
251m	1,02 s	α
252	2,44 s	α , SF, EZ
253	1,63 m	α , EZ
254	51,2 s	α , EZ
254m	Není známo	IT
255	3,52 m	EZ, α
256	2,91 s	α , SF
257	24,5 s	α , EZ, SF
258	1,2 ms	SF
259	58 m	α , EZ, SF
260	106 ms	SF
262	5 ms	SF

1.2.2. Výroba a separace

Izotop ^{255}No může být vyroben např. reakcí $^{249}\text{Cf}(^{12}\text{C},\alpha 2n)$. Během desetiminutového ozařování ^{249}Cf ionty ^{12}C o energii 73 MeV lze získat kolem 1200 atomů ^{255}No . [2]

Zachycování odražených atomů

Podobně jako u Md lze fyzické oddělení atomů nobelia od cílového materiálu provést pomocí techniky zachycování odražených atomů. Tuto techniku je výhodné kombinovat s technikou „gas-jet“, jelikož atomy se na záchytné fólii deponují téměř v monovrstvě a lze je snadno smýt z povrchu zředěnou kyselinou bez úplného rozpuštění fólie. [2]

Extrakce

Izotopy nobelia lze oddělit od jiných aktinoidů vzniklých při bombardování a od cílového materiálu zachyceného na fólii separací dvojmocných iontů od trojmocných, například použitím extrakční chromatografií za použití HDEHP jako stacionární organické fáze a HCl jako mobilní vodné fáze. Za těchto podmínek prochází No kolonou v prvních několika objemech, trojmocné aktinoidy jsou silně adsorbovány. Selektivní eluce z kolony s měničem kationtů může být také provedena s použitím HCl jako elučního činidla. Zde se No opět eluuje v prvních několika objemech kolony, zatímco trojmocné aktinoidy zůstávají na koloně. [2]

1.2.3. Chemie v roztoku

Před objevem nobelia se předpokládalo, že bude ve vodném roztoku trojmocné a že jeho chování bude podobné předchozím aktinoidům. Již v roce 1949 však bylo Seaborgem předpovězeno, že nobelium by mohlo existovat v relativně stabilním dvojmocenství kvůli naplněné konfiguraci $5f^{14}$. O dvacet let později byla tato předpověď potvrzena. [2]

Nobelium vykazuje chování odlišné od trojmocných aktinoidů, ale podobné dvojmocným prvkům alkalických zemin (Sr, Ba, Ra). Ve vodném roztoku je tedy nobelium nejstabilnější ve stavu $2+$. [2]

Chování nobelia při elucích bylo zkoumáno v systému měnič kationtů/HCl a bylo porovnáváno s kovy alkalických zemin. Během této studie bylo zjištěno, že nobelium je nejpodobnější kationtu Ca^{2+} . V kapalinových extrakcích s HDEHP se ukázalo, že chování nobelia je mezi Ca^{2+} a Sr^{2+} . [2]

Dále byla zkoumána i tendence dvojmocného No tvořit komplexy s citrátovými, oxalátovými a acetátovými ionty ve vodném roztoku. Toto chování se blíží chování Sr. [2]

I když je základním mocenstvím No v roztoku dvojmocenství, lze ho zoxidovat i do trojmocenství. Hodnoty redox potenciálů jsou uvedeny a diskutovány v následující kapitole.

1.3. Lawrencium

Lawrencium bylo poprvé objeveno v roce 1961 v Lawrence Berkeley Laboratory. Bylo vyrobeno bombardováním Cf ionty ^{10}B a ^{11}B , pozorovány byly izotopy s alfa rozpadem

s poločasem rozpadu 8 sekund. Objev lawrencia byl následně potvrzen bombardováním jiných terčů jinými ionty. Kvůli krátkému poločasu rozpadu a kvůli výskytu izotopů Cf nebylo možné provést chemickou identifikaci a jednoznačně určit hmotnost objeveného lawrencia. Název lawrencium se symbolem Lw byl navržen na počest vynálezce cyklotronu a zakladatele Lawrence Berkeley Laboratory, E. O. Lawrence. Mezinárodní unie pro čistou a aplikovanou chemii (IUPAC) název přijala, ale symbol prvku byl změněn na Lr. [2, 3, 10, 11]

1.3.1. Izotopy

Nyní jsou známy izotopy lawrencia s hmotností 252 - 262. Nejdéle žijící izotopy jsou ^{262}Lr a ^{261}Lr s poločasy rozpadu 4 hodiny a 39 minut. Další dlouho žijící izotop je ^{260}Lr s poločasem rozpadu 3 minuty. Produkce tohoto izotopu má však nízké výtěžky, za 10 minut bombardování vznikne pouze 1 atom. Ke studiu se používá izotop ^{256}Lr , protože jeho produkce je významně rychlejší. [2] Izotopy lawrencia a jejich základní vlastnosti jsou uvedeny v Tabulce č. 3.

Tabulka č. 3 – Izotopy Lr a jejich základní vlastnosti [6]

Hmotnostní číslo	Poločas rozpadu	Typ rozpadu
252	0,36 s	Není známo
253	0,57 s	α , SF
253m	1,49 s	α
254	18,1 s	α , EZ, SF
254m	Není známo	Není známo
255	31,1 s	α , EZ, SF
255m	2,54 s	IT, α
256	27,9 s	α , EZ, SF
257	4 s	α , EZ, SF
258	3,92 s	α , EZ
259	6,2 s	α , SF
260	180 s	α , EZ
261	39 m	Není známo
262	4 h	SF

1.3.2. Výroba a separace

Jak už bylo zmíněno, v nejvyšších výtěžcích lze vyrobit izotop ^{256}Lr . Vyrábí se reakcí $^{249}\text{Cf}(^{11}\text{B},4n)$, během třiminutového ozařování terče obsahujícího $250 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^{249}Cf ionty ^{11}B ($5 \cdot 10^{12}$ částic za sekundu) s energií 70 MeV se vyprodukuje asi 10 atomů. [2]

Stejně jako u Md a No se izotopy Lr od cílového materiálu oddělují metodou "gas-jet". Kvůli krátkému poločasu ^{256}Lr je další chemické čištění obtížné, od ostatních nuklidů emitujících alfa záření se ale odlišuje energií alfa částic 8,24 MeV. [2]

1.3.3. Chemie v roztoku

V roce 1949 bylo Seaborgem předpovězeno, že lawrencium bude posledním členem navrhované aktinoidové řady a že jeho chování bude podobné luteciu - oxidační stav 3+ ve vodném roztoku. Tato předpověď byla potvrzena o 20 let později, když Silva a spolupracovníci provedli rychlou extrakci rozpouštědlem za použití methyloisobutylketonu obsahujícího chelatační činidlo thenoyltrifluoracetone (TTA) jako organickou fázi a pufované acetátové roztoky jako vodnou fázi k rozlišení oxidačních stavů 2+, 3+ a 4+. Extrakční chování ^{256}Lr bylo porovnáno s chováním čtyřmocných (Th, Pu) a trojmocných (Fm, Cf, Cm, Am, Ac) aktinoidů a s několika dvojmocnými ionty (No, Ba, Ra). Během těchto experimentů bylo zjištěno, že lawrencium se do organické fáze extrahuje na spodním konci rozsahu pH spolu s Fm a Cf, což potvrzuje předpoklad, že 3+ je nejstabilnější oxidační stav Lr ve vodném roztoku. [2]

2. Možnosti redukce europia jako homologu An^{2+}/An^{3+} aktinoidů

Některé redox potenciály transfermiových prvků (nebo jejich odhady) jsou uvedeny v The chemistry of actinide elements, volume 2. [2] Hodnoty těchto redox potenciálů jsou přehledně sepsány do Tabulky č. 4.

Tabulka č. 4 – Redox potenciály transfermiových prvků [2]

	$An^{4+} - An^{3+}$	$An^{3+} - An^{2+}$	$An^{2+} - An^{1+}$	$An^{3+} - An^{1+}$
Md	+5,4 V	-0,2 V -0,1 V	-2,4 V	-1,7 V
No	+6,5 V	+1,45 V	-1,6 V -2,6 V	-1,25 V
Lr	+7,9 V			-2,0 V

„The chemistry of actinide elements“ byla poprvé vydána v roce 1957. [2] Od prvního vydání této publikace uběhlo téměř 70 let, od té doby bylo získáno mnoho nových poznatků v oblasti jaderných věd, a proto by bylo vhodné redukční potenciály transfermiových prvků přeměřit. Pro takovouto studii je potřeba najít systém vhodný na měření redox potenciálů radioaktivních prvků s krátkým poločasem přeměny v NCA koncentracích. Jako nejvhodnější chemický analog se přitom jeví europium, možnostem jeho redukce se proto věnuje následující kapitola.

2.1. Elektrochemická redukce Eu

K elektrochemické redukci Eu se používá elementární zinek, ale trojmocné europium (Eu^{3+}) lze efektivněji redukovat amalgámovaným zinkem v Jonesově reduktoru, což je skleněná trubice, v jejíž spodní části je filtrační vložka obsahující sloupec amalgamovaného zinku. Podmínky pro redukci za použití Jonesova reduktoru zformulovali Stone a Hume: zrna zinku musí mít průměr 0,9 - 1,3 mm a musí být amalgamována (0,1 - 5 %). [12]

Rafinací Eu pomocí Jonesova reduktoru a extrakční kolonovou chromatografií se zabývala Ing. Ludmila Řandová z Ústavu nerostných surovin v Kutné Hoře. [13] Její aparatura se skládala ze dvou skleněných kolon s pevnou fritou, které byly zábrusově spojeny bez přístupu vzduchu, objem tohoto systému kolon byl 15 ml. Jedna kolona tvořila vlastní Jonesův reduktor, jehož náplň byl amalgamovaný Zn, druhá kolona byla kolonou extrakční, jejíž náplň tvořila kyselina

HDEHP zakotvená na pevném hydrofobním nosiči (teflon) ve váhovém poměru 1:5. Výchozím roztokem byla směs 90 % Eu, 5 % Sm, 5 % Gd. Výsledná křivka měla 3 části: průtokovou, ve které proběhla vlastní redukce Eu, promývací a eluční. V průtokové (redukční) části bylo nalezeno 99 % původní nástřikové hmotnosti Eu o vysoké čistotě, v eluční (reextrakční) části bylo nalezeno 100 % výchozí hmotnosti Sm a Gd a 1 % původní hmotnosti Eu. Extrakce iontů Zn^{2+} byla potlačena pomocí NH_4Cl . Účinnost redukce byla 98 %, získán byl 99,7 % roztok. Tato metoda tedy byla a je vhodná k rafinaci Eu, protože je vysoce účinná a poměrně technicky nenáročná. [12, 13]

Ing. Řandová také oddělovala zredukované Eu od doprovodných prvků (Sm, Gd) srážením v síranovém prostředí. Tato metoda však není natolik účinná, aby byla vhodná k rafinaci Eu. [14]

2.2. Radiačně chemická redukce Eu

Radiačně chemickou redukcí se zabýval Pikajev a spol. [15] Z jeho práce vyplývá, že s použitím ionizujícího záření lze ve vodných roztocích redukovat Ln^{3+} na Ln^{2+} .

Radiačně chemickou redukcí Eu a jeho následným srážením jako $EuSO_4$ se zabýval Shastri. [15] Ozařována byla směs Eu^{3+} - Ln^{3+} (Sm nebo Pr), H_2SO_4 , 2-propanol, destilovaná voda. K ozařování se využívalo zdroje záření gama ^{60}Co , dávkový příkon byl $4 - 4,3 \cdot 10^{20}$ eV/l · min. Při ozařování roztoku 0,02 M Eu^{3+} s 0,04 M H_2SO_4 a 1,3 M 2-propanolem se vysráželo 80 % Eu, radiačně chemický výtěžek byl roven 5,9. Vyššího separačního faktoru bylo dosaženo ve směsi s praseodymem. [15]

Při radiačně chemických redukcích se používají izotopové zdroje gama záření (^{60}Co , ^{137}Cs), lze také využít brzdné záření produkované např. mikrotronem. [16]

2.3. Fotochemická redukce Eu

Výchozí studií pro fotochemické redukce je práce Y. Haase a spol. z roku 1970. [17] Tito vědci se zabývali studiem fotofyzikálních a fotochemických jevů spojených s absorpcí UV záření v oblasti LMCT (ligand to metal charge transfer) přechodu $Eu^{3+}_{(aq)}$. [17] O dva roky později byla stejnou vědeckou skupinou publikována další studie, která se fotochemickou redukcí Eu zabývala podrobněji. [17] Zde se k ozařování používala rtuťová výbojka a pracovalo se s mravenčanem sodným a 2-propanolem. [17]

Při fotochemických redukcích se používají rtuťové výbojky (nejvhodnější jsou nízkotlaké) a ArF excimerové lasery o $\lambda = 193 \text{ nm}$. Výhodnější je použití rtuťových výbojek kvůli jejich vyšší účinnosti převodu elektrické energie na energii zářivou, nižší pořizovací ceně a provozním nákladům a také kvůli tomu, že obsluha nemusí být tolik kvalifikovaná jako při obsluze laseru. Nevýhoda použití ArF laseru spočívá především v tom, že v UV oblasti je nutné použít jako optický materiál na čele kyvet čistý tavený křemen. Kvůli silné absorpci UV záření ve vodě dochází k nežádoucím reakcím na rozhraní čela kyvety a vodné fáze, což při delším provozu způsobuje snížení propustnosti čela kyvety. [16]

3. Kapalinová extrakce pro separaci An^{2+} a An^{3+}

V dnešní době je známo mnoho separačních metod, jež se v praxi hojně používají (např. extrakční metody, chromatografické metody, metody srážení, sorpce aj). Metod použitelných k separaci transfermiových prvků je však k dispozici velmi omezené množství, proto je v této práci jako možná metoda separace uvedena jen kapalinová extrakce. Důraz je přitom položen na extrakci chelátů, jako komplexů nejčastěji využívaných pro separace aktinoidů.

3.1. Podstata kapalinové extrakce

Princip extrakce kapalina-kapalina spočívá v tom, že rozpuštěná látka v jedné kapalně fázi přejde do druhé nemísitelné kapalně fáze. Podstatou fungování této metody je předpoklad, že rozpuštěná látka má v jednotlivých fázích rozdílnou rozpustnost, což umožňuje její přechod z jedné fáze do druhé. Obvykle se jako kapalně fáze volí vodný roztok a organické rozpouštědlo. [18, 19]

Extrakční metodu popisuje Nernstova konstanta K_D , která je podílem rovnovážné koncentrace rozpuštěné látky B v organické fázi a rovnovážné koncentrace rozpuštěné látky B ve vodné fázi. [18, 19]

$$K_D = \frac{[B]_{org}}{[B]_{aq}} \quad (1)$$

K popisu extrakce se používá veličina distribuční (rozdělovací) poměr D. Distribuční poměr je definován jako podíl celkové koncentrace rozpuštěné látky v organické fázi a celkové koncentrace rozpuštěné látky ve vodné fázi. [19, 20]

$$D = \frac{c_{org}}{c_{aq}} \quad (2)$$

Často se využívá i procenta extrakce E, které udává množství rozpuštěné látky, která přešla do organické fáze. [20]

$$E = \frac{n_{org}}{n_0} \cdot 100 \% \quad (3)$$

Veličina n_0 je celkové látkové množství látky v systému:

$$n_0 = n_{aq} + n_{org} \quad (4)$$

Pokud využijeme vztah pro distribuční poměr D, můžeme procento extrakce vyjádřit jako

$$E = \frac{D}{D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \cdot 100 \% \quad (5)$$

3.2. Extrakce chelátů

Cheláty iontů kovů jsou koordinační sloučeniny, které vznikají reakcí iontu kovu s vícedonorovou zásadou. Tato zásada je schopna vytěsnit molekuly vody koordinačně vázané na ion kovu, čímž vzniká cyklická sloučenina, nejčastěji pětičlenný nebo šestičlenný kruh. Vzniklé cheláty jsou elektroneutrální a dobře se extrahují nepolárními rozpouštědly. [21]

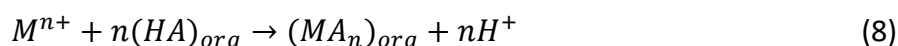
Chelátotvorná činidla se rozdělují na:

- 1) Dvojdonorová
 - a) Čtyřčlenný cyklus (Diethyldithiokarbamidy, xanthogenany, dithiofosforečné kyseliny)
 - b) Pětičlenný cyklus (N-acyl hydroxylaminy, N-nitroso-N-arylhydroxylaminy, α -dioximy, 8-hydroxychinoliny, 8-merkaptochinoliny, diarylthiokarbazony, o-dimerkaptobenzeny)
 - c) Šestičlenný cyklus (β -diketony, o-nitrosofenoly, o-hydroxyloximy)
 - d) Vícečlenné cykly (mono-, dialkylfosforečné kyseliny)
- 2) Vícedonorová
 - a) Pyridylazonaftoly
 - b) Bis-(salicyliden)ethylendiiminy

3.2.1. Vlivy podmínek na extrakci chelátů

Vliv pH

Extrakci chelátů lze popsat rovnicí



Rovnovážnou konstantou této reakce je extrakční konstanta K_{ex}

$$K_{ex} = \frac{[MA_n]_{org}[H^+]^n}{[M^{n+}][HA]_{org}^n} \quad (9)$$

Pokud předpokládáme, že se kov vyskytuje ve vodné fázi pouze ve formě volného kationtu, lze rovnici upravit na tvar níže, kde D vyjadřuje distribuční poměr iontu mezi organickou a vodnou fází. [21]

$$K_{ex} = D \frac{[H^+]^n}{[HA]_{org}^n} \quad (10)$$

Zlogaritmováním rovnice a pro $D=1$ dostaneme rovnici

$$\frac{-\log K_{ex}}{n} = pH_{1/2} + \log [HA]_{org} \quad (11)$$

Z uvedených rovnic vyplývá, že závislost procenta extrakce E na pH má tvar symetrické S-křivky.

Aby byla extrakce co nejefektivnější, musí platit 2 podmínky:

- Malá rozpustnost chelátu ve vodě
- Zanedbatelná tvorba ve vodě rozpustných komplexů při zvoleném pH [21]

Vliv koncentrace organického činidla

Extrakce chelátů závisí na rovnovážné koncentraci organického činidla. Velikost rovnovážné koncentrace organického činidla je přímo úměrná distribučnímu poměru a pH, což znamená, že při vyšší rovnovážné koncentraci bude extrakce probíhat v kyselější oblasti. [21]

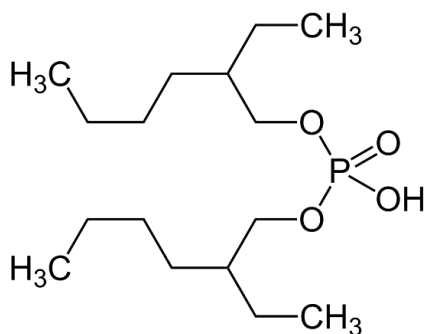
Vliv koncentrace kovu

Pokud se pracuje s koncentrací kovu menší než 10^{-3} M, nemá koncentrace kovu až na výjimky vliv na distribuční poměr. [21] „*Tento fakt má značný význam pro izolaci radionuklidů bez nosiče, neboť na základě údajů o extrakci makromnožství určitého prvku lze najít vhodné podmínky pro izolaci mikromnožství izotopu tohoto prvku.*“ [22]

Při vyšších koncentracích probíhá extrakce obtížněji, což lze vysvětlit změnou iontové síly vodné fáze, tvorbou polymerů ve vodné fázi, snížením rovnovážné koncentrace organického činidla nebo omezenou rozpustností chelátu v používaném rozpouštědle. [21]

3.2.2. Di-(2-ethylhexyl) fosforečná kyselina (HDEHP)

Jak bylo uvedeno v kapitolách výše, kyselina HDEHP je jedním z činidel nejčastěji využívaných pro separaci aktinoidů. Kyselina HDEHP je bezbarvá viskózní kapalina, která má hustotu rovnu $0,975 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a relativní molekulovou hmotnost rovnu 322,4. Velmi dobře se rozpouští v organických činidlech, špatně se rozpouští ve vodě. Tato kyselina vytváří velmi pevné cheláty s ionty trojmocných a čtyřmocných kovů. [23] Molekula kyseliny HDEHP je zobrazena na Obr. č. 2.



Obr. č. 2 – molekula HDEHP [24]

3.3. Experimentální provedení extrakce

Extrakci kapalina-kapalina lze provádět s využitím různé aparatury. Rychlost mezifázového transportu látky z jedné do druhé fáze při konstantním objemu fází se vyjadřuje jako:

$$\frac{dc_i}{dt} \propto S \cdot \Delta c_i \quad (12)$$

kde S je velikost styčné plochy mezi fázemi a Δc_i je okamžitá koncentrace dělené látky. Z tohoto vztahu vyplývá, že aby byla extrakce co nejrychlejší a nejefektivnější, je potřeba zajistit co největší možnou velikost styčné plochy S . Velikost této plochy lze ovlivnit m.j. výběrem vhodného typu třepací aparatury. [25]

V praxi jsou – kromě nejjednoduššího třepání v ruce - používány tyto druhy třepaček:

- Překlápěcí třepačka
- Orbitální třepačka
- Vibračně-rotační třepačka (vortex) [25]

4. Experimentální část

Experimentální část této bakalářské práce se v souladu se zadáním zaměřuje kapalinové extrakce. V rámci teoretické přípravy experimentální části jsem se seznámila s již provedenými experimenty, kdy se během kapalinové extrakce používala jako organická fáze kyselina HDEHP. Tato kyselina byla zvolena i pro vlastní experimenty, jako vodná fáze byla použita kyselina dusičná. Pro použití kyseliny dusičné však bylo nutné stanovit řadu jejích vhodných koncentrací pro extrakci simulantu dvojmocného a trojmocného aktinoidu. Takto zvolené chemikálie byly použity pro hlavní část experimentu, v rámci kterého byly prováděny vlastní kapalinové extrakce na pracovišti v ÚJV Řež a ve fakultní laboratoři.

Při provádění kapalinových extrakcí v Řeži byly použity radionuklidy thulia a kadmia, ve fakultní laboratoři byly použity radionuklidy europa a barya.

Během experimentální části se pracovalo se stejnými objemy fází a při měření se odebíralo pokaždé stejné množství analytu, vztahy (2) a (5) z teoretické části bylo možné tedy upravit jako: [20]

$$D = \frac{c_{org}}{c_{aq}} \cong \frac{I_{org}}{I_{aq}} \quad (6)$$

$$E = \frac{D}{1+D} \cdot 100 \% \quad (7)$$

4.1. Použité radionuklidy

Pro měření v této bakalářské práci byly použity následující radionuklidy:

- Holmiový terč – ^{165}Ho , Goodfellow, UK
- Palladiový terč – $^{\text{nat}}\text{Pd}$, Goodfellow, UK
- Europium - ^{152}Eu , REu-2, Polatom
- Baryum - ^{133}Ba v 0,25 M HCl, A = 10187 cpm/1 μl k 27. 5. 2001

4.2. Použité chemikálie

Pro měření v této bakalářské práci byly použity následující chemikálie:

- Kyselina dusičná – HNO_3 o koncentraci 65 %, Lach-Ner
- Bis(2-ethylhexyl)fosfát – HDEHP o koncentraci ≥ 95.0 %, Merck spol s. r. o.

- Kerosen – koncentrace $\leq 100\%$, Sigma-Aldrich

4.3. Použitá přístrojová technika

Pro měření v této bakalářské práci byla použita následující přístrojová technika:

- Cyklotron U-120M vybavený He gas-jet systémem
- 45% HPGe detektor (Ortec, USA) připojený k programu Maestro (Ortec, USA)
- Třepačka vortex - Heidolph, Multi Reax Shaker
- Centrifuga - Hettich, EBA 20
- Automatické pipety s nastavitelným objemem – Eppendorf

4.4. Postup práce

Stanovení vhodného rozsahu koncentrací HNO_3

Pro stanovení vhodného rozsahu koncentrací vodné fáze trojmocného aktinoidu byly připraveny zásobní roztoky, a to kyseliny dusičné o koncentracích 0,2 M a 2 M a zásobní roztok 0,5 M kyseliny HDEHP, pro jehož přípravu byla použita koncentrovaná kyselina HDEHP a kerosin. Pro vlastní stanovení vhodného rozsahu koncentrací byly použity 2 ampule, do kterých byly nejprve odpipetovány 2 μl Eu a ty byly doplněny na celkový objem 0,5 ml různými koncentracemi kyseliny HNO_3 . K takto připraveným radioaktivním vodným fázím bylo přidáno 0,5 ml kyseliny HDEHP z připraveného zásobního roztoku. Poté byly prováděny vlastní kapalinové extrakce. Roztoky byly extrahovány na vortexu po dobu 5 minut a následně byly minutu centrifugovány při 6000 rpm. Po oddělení fází bylo odpipetováno do vialek 0,4 ml každé fáze. Takto získané vodné a organické fáze byly měřeny na gama detektoru po dobu 300 s a 1000 s. Z výsledků získaných měření byl vypočítán distribuční poměr a procento extrakce. Vhodný rozsah koncentrací kyseliny dusičné byl tedy na základě výsledků zvolen od 0,2 M do 2 M, konkrétně na: 0,2 M, 0,3 M, 0,5 M, 0,8 M, 1,3 M a 2 M. V průběhu hlavní části experimentu byl tento rozsah doplněn o koncentrace 3 M, 5 M, 8 M HNO_3 . Pro simulant dvojmocného aktinoidu byl rozsah koncentrací HNO_3 zvolen na: 10^{-5} M, 10^{-4} M, 10^{-3} M, 10^{-2} M, 0,1 M a 1 M.

Extrakce izotopů thulia (simulant trojmocného aktinoidu)

Pro vlastní kapalinovou extrakci byly připraveny zásobní roztoky HNO_3 o koncentracích 0,3 M, 0,8 M, 2 M, 3 M, 8 M a zásobní roztok 0,5 M HDEHP.

Holmiový článek byl ozařován He-3 na cyklotronu U-120M po dobu 7200 s. Energie svazku byla 49,547 MeV. Vznikající izotopy Tm byly zastaveny v komoře naplněné heliem, transportovány He gas-jet systémem (1,5 l/min) skrz trubku s KCl aerosoly do laboratoře, kde byly zachycovány na filtrech ze skleněných mikrovláken. Celkem bylo provedeno 5 náběrů pro 5 dvojic koncentrací kyselin (0,2 + 0,3 M, 0,5 + 0,8 M, 1,3 + 2 M, 2 + 3 M, 5 + 8 M). Po ukončení ozařování byly aerosoly s radionuklidy rozpuštěny a použity pro vlastní kapalinové extrakce. Během výroby izotopů thulia nebyly použity žádné nosiče. Pro každou z dvojic kyselin byl realizován níže uvedený postup.

Filtr byl promyt 6x 0,5 ml koncentrovanější kyselinou z dvojice, tím byl získán radioaktivní vzorek. Do plastových ampulek bylo odpipetováno 0,5 ml vzorku, k jedné ampulce bylo přidáno 0,5 ml koncentrovanější kyseliny z dvojice a ke druhé ampulce bylo odpipetováno takové množství kyseliny a destilované vody, aby byla získána požadovaná koncentrace. K oběma ampulkám byl přidán 1 ml HDEHP ze zásobního roztoku. Experiment byl replikovaný, aby pro každou z koncentrací byla celkem 2 měření. Takto připravené vzorky byly extrahovány na vortexu při 3000 rpm po dobu 5 minut, následně byly centrifugovány při 6000 rpm po dobu 1 minuty. Z každého vzorku bylo do předem připravených plastových vialek odpipetováno 0,8 ml každé fáze, měření probíhalo na gama detektoru po dobu 10 minut. Jako standard se do čisté plastové ampulky odpipetovalo 0,4 ml radioaktivního vzorku a 0,4 ml kyseliny. Hodnoty procenta extrakce pro záporné logaritmy jednotlivých koncentrací HNO_3 jsou uvedeny v Tabulce č. 5, jejich závislost je zobrazena na Grafu č. 1.

Dvojice kyselin pro jednotlivé náběry

1) 0,2 M + 0,3 M

- 0,3 M – 0,5 ml vzorku + 0,5 ml 0,3 M HNO_3 , 1 ml 0,5 M HDEHP
- 0,2 M – 0,5 ml vzorku, 167 μl 0,3 M HNO_3 + 333 μl H_2O , 1 ml 0,5 M HDEHP

- 2) 0,5 M a 0,8 M
- 0,8 M – 0,5 ml vzorku, 0,5 ml 0,8 M HNO₃, 1 ml 0,5 M HDEHP
 - 0,5 M – 0,5 ml vzorku, 125 µl 0,8 M HNO₃ + 375 µl H₂O, 1 ml 0,5 M HDEHP
- 3) 1,3 M a 2 M
- 2 M – 0,5 ml vzorku, 0,5 ml 2M HNO₃, 1 ml 0,5 M HDEHP
 - 1,3 M – 0,5 ml vzorku, 150 µl 2M HNO₃ + 350 µl H₂O, 1 ml 0,5 M HDEHP
- 4) 2 M a 3 M
- 3 M – 0,5 ml vzorku, 0,5 ml 3M HNO₃, 1 ml 0,5 M HDEHP
 - 2 M – 0,5 ml vzorku, 167 µl 3 M HNO₃ + 333 µl H₂O, 1 ml 0,5 M HDEHP
- 5) 5 M a 8 M
- 8 M – 0,5 ml vzorku, 0,5 ml 8M HNO₃, 1 ml 0,5 M HDEHP
 - 5 M – 0,5 ml vzorku, 125 µl 8 M HNO₃ + 375 µl H₂O, 1 ml 0,5 M HDEHP

Extrakce izotopů kadmia (simulant dvojmocného aktinoidu)

Pro extrakci byly připraveny zásobní roztoky HNO₃ o koncentracích 10⁻⁵ M, 10⁻³ M, 0,1 M. Roztok 2M HNO₃ a zásobní roztok 0,5 M HDEHP se použil z předchozího experimentu.

Při experimentu se postupovalo obdobně jako při měření s holmiovým článkem. V tomto případě byl ozařovaný palladiový článek. Palladiový článek byl ozařován He-3 na cyklotronu U-120M po dobu 600 s. Energie svazku byla 49,541 MeV. Vznikající izotopy Cd byly zastaveny v komoře naplněné heliem, transportovány He gas-jet systémem (1,5 l/min) skrz trubku s KCl aerosoly do laboratoře, kde byly zachycovány na filtrech ze skleněných mikrovláken. Celkem byly provedeny 3 náběry pro 3 dvojice koncentrací kyselin (10⁻⁵ + 10⁻⁴ M, 10⁻³ + 10⁻² M, 0,1 + 1 M). Po ukončení ozařování byly aerosoly s radionuklidy rozpuštěny a použity pro vlastní kapalinové extrakce. Během výroby izotopů kadmia nebyly použity žádné nosiče. Pro každou z dvojic kyselin byl realizován níže uvedený postup.

Filtr byl promyt 6x 0,5 ml méně koncentrovanější kyselinou z dvojice, tím byl získán radioaktivní vzorek. Do plastových ampulek bylo odpipetováno 0,5 ml vzorku, k jedné ampulce

bylo přidáno 0,5 ml méně koncentrovanější kyseliny z dvojice a ke druhé ampulce bylo odpipetováno takové množství kyseliny a destilované vody, aby byla získána požadovaná koncentrace. K oběma ampulkám byl přidán 1 ml HDEHP ze zásobního roztoku. Experiment byl replikovaný, aby pro každou z koncentrací byla celkem 2 měření. Takto připravené vzorky byly extrahovány na vortexu při 3000 rpm po dobu 5 minut, následně byly centrifugovány při 6000 rpm po dobu 1 minuty. Z každého vzorku bylo do předem připravených plastových vialek odpipetováno 0,8 ml každé fáze, měření probíhalo na gama detektoru po dobu 10 minut. Jako standard se do čisté plastové ampulky odpipetovalo 0,4 ml radioaktivního vzorku a 0,4 ml kyseliny. Hodnoty procenta extrakce pro záporné logaritmy jednotlivých koncentrací HNO_3 jsou uvedeny v Tabulce č. 5, jejich závislost je zobrazena na Grafu č. 1.

Dvojice kyselin pro jednotlivé náběry

1) 10^{-5} M a 10^{-4} M

- 10^{-5} : 0,5 ml vzorku, 0,5 ml 10^{-5} HNO_3 , 1 ml 0,5 M HDEHP
- 10^{-4} : 0,5 ml vzorku, 95 μl 10^{-3} M HNO_3 + 405 μl H_2O , 1 ml 0,5 M HDEHP

2) 10^{-3} a 10^{-2} M

- 10^{-3} : 0,5 ml vzorku, 0,5 ml 10^{-3} HNO_3 , 1 ml 0,5 M HDEHP
- 10^{-2} : 0,5 ml vzorku, 95 μl 0,1 M HNO_3 + 405 μl H_2O , 1 ml 0,5 M HDEHP

3) 0,1 a 1 M

- 0,1 M: 0,5 ml vzorku, 0,5 ml 0,1 M HNO_3 , 1 ml 0,5 M HDEHP
- 1 M: 0,5 ml vzorku, 25 μl H_2O + 475 μl 2M HNO_3 , 1 ml 0,5 M HDEHP

Extrakce izotopů europia (simulant trojmocného aktinoidu)

Pro vlastní kapalinovou extrakci byly použity zásobní roztoky HNO_3 o koncentracích 0,2 M, 0,3 M, 0,5 M, 0,8 M, 1,3 M, 2 M, 3 M, 5 M, 8 M a zásobní roztok 0,5 M HDEHP.

Roztoky pro kapalinovou extrakci byly připraveny níže uvedeným postupem.

Bylo odpipetováno 1,18 ml konkrétní koncentrace kyseliny, k tomu bylo přidáno 20 μl Eu. Z tohoto roztoku byly odebrány 0,2 ml jako standard. Ke zbylému 1 ml radioaktivního vzorku v HNO_3 byl přidán 1 ml 0,5 M HDEHP. Takto připravený vzorek byl extrahován na vortexu při 3000 rpm po dobu 5 minut, následně byl centrifugován při 6000 rpm po dobu 1 minuty. Ze vzorku bylo odebráno 0,5 ml každé fáze, měření probíhalo na detektoru po dobu 15 minut. Hodnoty procenta extrakce pro záporné logaritmy jednotlivých koncentrací HNO_3 jsou uvedeny v Tabulce č. 6, jejich závislost je zobrazena na Grafu č. 2.

Extrakce izotopů barya (simulant dvojmocného aktinoidu)

Pro vlastní kapalinovou extrakci byly použity zásobní roztoky HNO_3 o koncentracích 10^{-4} M, 10^{-3} M, 10^{-2} M, 0,1 M, 1 M a zásobní roztok 0,5 M HDEHP.

Roztoky pro kapalinovou extrakci byly připraveny níže uvedeným postupem.

Nejprve byly odpipetovány 2 μl Ba a tomu bylo na objem 1,2 ml odpipetována konkrétní koncentrace kyseliny. Z tohoto roztoku byly odebrány 0,2 ml jako standard. Ke zbylému 1 ml radioaktivního vzorku v HNO_3 byl přidán 1 ml 0,5 M HDEHP. Takto připravený vzorek byl extrahován na vortexu při 3000 rpm po dobu 5 minut, následně byl centrifugován při 6000 rpm po dobu 1 minuty. Ze vzorku bylo odebráno 0,5 ml každé fáze, měření probíhalo na detektoru po dobu 10 minut. Hodnoty procenta extrakce pro záporné logaritmy jednotlivých koncentrací HNO_3 jsou uvedeny v Tabulce č. 6, jejich závislost je zobrazena na Grafu č. 2.

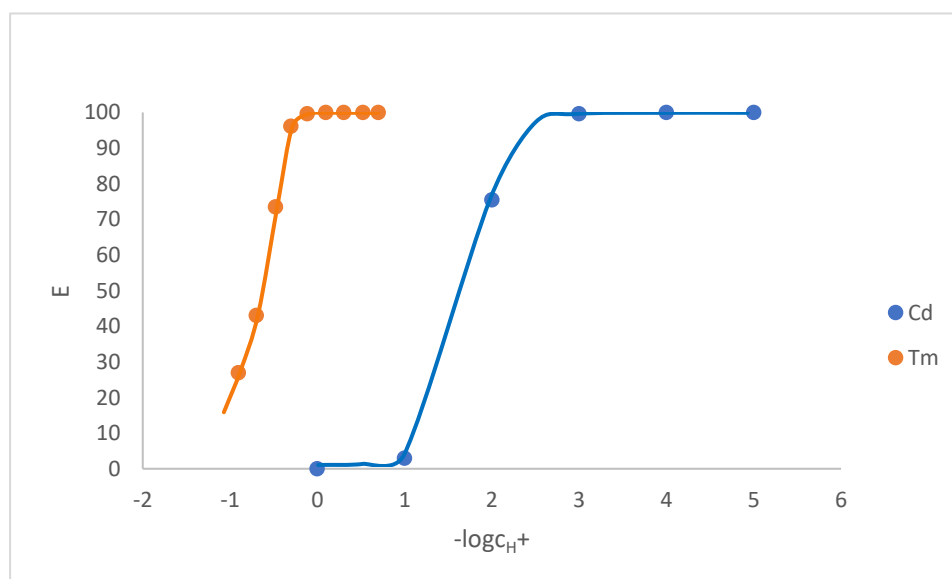
5. Výsledky a diskuze

Kapalinové extrakce Tm a Cd

V rámci experimentu byly provedeny kapalinové extrakce pro simulant trojmocného aktinoidu (Tm) a pro simulant dvojmocného aktinoidu (Cd). Z naměřených hodnot byly pomocí rovnic (6) a (7) spočítány distribuční poměry a procenta extrakce pro celý rozsah měření. Závislost procenta extrakce na záporném logaritmu koncentrace kyseliny dusičné je uvedena na Grafu č. 1.

Tabulka č. 5 – Vypočítané hodnoty procenta extrakce pro záporné logaritmy koncentrací pro Tm^{3+} a Cd^{2+}

Tm^{3+}		Cd^{2+}	
$-\log c_{H^+}$	E (%)	$-\log c_{H^+}$	E (%)
0,699	100	5	100
0,523	99,7	4	98,4
0,301	100	3	100
0,097	100	2	74,8
-0,114	97,0	1	3,70
-0,301	98,2	0	0,40
-0,477	74,1		
-0,699	42,4		
-0,903	29,1		



Graf č. 1 – Závislost procenta extrakce na záporném logaritmu koncentrace kyseliny dusičné pro Tm^{3+} a Cd^{2+}

Výsledky grafu reprezentuje charakteristická S-křivka, která odpovídá teoretickému tvaru. Z grafu je patrné, že kyselina HDEHP je vhodná pro kapalinovou extrakci izotopů Tm^{3+} a Cd^{2+} , protože oba izotopy byly při určitých koncentracích extrahovány téměř 100%. U izotopu thulia dochází k téměř stoprocentní extrakci už při koncentraci HNO_3 rovné 2 M, snižováním koncentrace se procento extrakce zvyšuje. U izotopu kadmia dochází k téměř stoprocentní extrakci u koncentrace 10^{-3} M HNO_3 . Vzájemným porovnáním křivek grafů experiment ukázal, že izotopy lze od sebe vzájemně odseparovat kapalinovou extrakcí při koncentraci HNO_3 pohybující se kolem 1 M. Se snižující se koncentrací HNO_3 (od 0,1 M) se již v organické fázi bude objevovat izotop Cd^{2+} , se zvyšující se koncentrací (cca od 2 M) se bude množství Tm^{3+} v organické fázi snižovat.

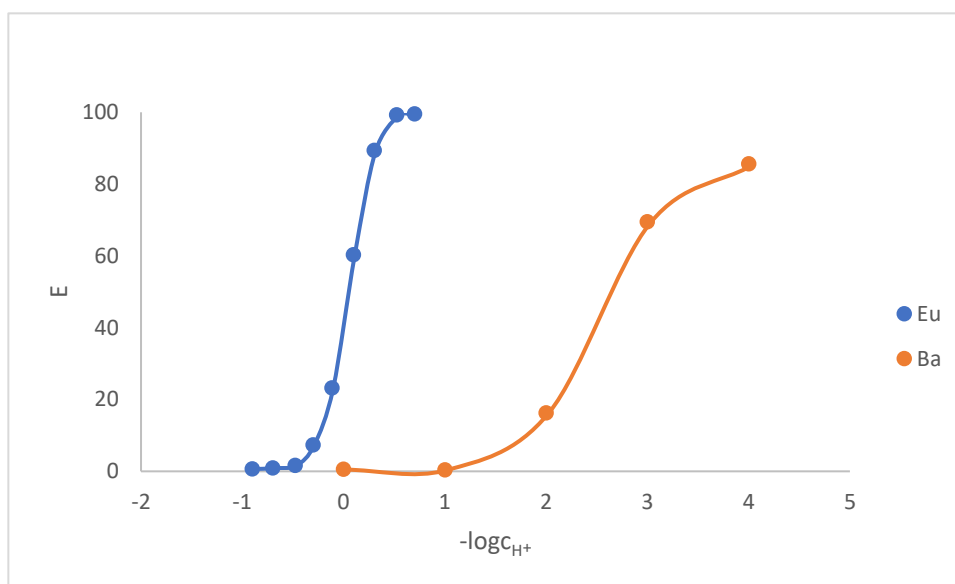
Kapalinové extrakce Eu a Ba

V rámci experimentu byly provedeny kapalinové extrakce pro simulant trojmocného aktinoidu (Eu) a pro simulant dvojmocného aktinoidu (Ba). Z naměřených hodnot byly pomocí rovnic (6) a (7) spočítány distribuční poměry a procenta extrakce pro celý rozsah měření. Závislost procenta extrakce na záporném logaritmu koncentrace kyseliny dusičné je uvedena na Grafu č. 2.

Tabulka č. 6 - Vypočítané hodnoty procenta extrakce pro záporné logaritmy koncentrací pro Eu^{3+} a

Ba^{2+}

Eu^{3+}		Ba^{2+}	
$-\log_{CH^+}$	E (%)	$-\log_{CH^+}$	E (%)
0,699	99,5	4	85,6
0,523	99,3	3	69,5
0,301	89,4	2	16,3
0,097	60,3	1	0,40
-0,114	23,2	0	0,53
-0,301	7,29		
-0,477	1,65		
-0,699	0,93		
-0,903	0,69		



Graf č. 2 – Závislost procenta extrakce na záporném logaritmu koncentrace kyseliny dusičné pro Eu^{3+} a Ba^{2+}

Výsledky grafu reprezentuje charakteristická S-křivka, která odpovídá teoretickému tvaru. Z grafu je patrné, že kyselina HDEHP je vhodná pro kapalinovou extrakci izotopů Eu^{3+} a Ba^{2+} , protože oba izotopy byly při určitých koncentracích extrahovány téměř 100%. U izotopu europia dochází k téměř stoprocentní extrakci při koncentraci HNO_3 rovné 0,3 M, snižováním koncentrace se procento extrakce zvyšuje. Nejvyšší procento extrakce u izotopu barya bylo 86 % při koncentraci 10^{-4} M HNO_3 . Vzájemným porovnáním křivek grafů experiment ukázal, že izotopy lze od sebe vzájemně odseparovat kapalinovou extrakcí při koncentraci HNO_3 pohybující se kolem 0,2 M. Se snižující se koncentrací HNO_3 (nižší než 0,1 M) se již v organické fázi bude objevovat izotop Ba^{2+} , se zvyšující se koncentrací (vyšší než 0,3 M) se bude množství Eu^{3+} v organické fázi snižovat.

V rámci experimentální části se mi povedlo ověřit předpoklad, že kyselina HDEHP je vodná pro extrakci nejtěžších aktinoidů. Vzájemná separace dvojmocných a trojmocných aktinoidů je možná, lze pro ni použít kyselinu dusičnou jako vodnou fázi o koncentraci 1 M.

Závěr

V teoretické části této bakalářské práce byl vypracován stručný přehled vlastností transfermiových prvků, přehled způsobů jejich výroby a separace a chování těchto prvků v roztocích. Dále byly popsány tři různé způsoby redukce europia, které by se potenciálně daly využít i pro redukci transfermiových prvků. Teoretická část byla uzavřena studiem kapalinových extrakcí jako možností separace těchto prvků.

Experimentální část byla zaměřena na kapalinové extrakce analogů transfermiových prvků. Jako analogy trojmocného aktinoidu byly použity izotopy thulia a europia, jako analogy dvojmocného aktinoidu byly použity izotopy kadmia a barya. Experimentální část probíhala kromě fakultní laboratoře i na pracovišti v ÚJV Řež. Experimentální výsledky ověřily předpoklad, že kyselinu HDEHP lze použít jako organickou fázi pro kapalinové extrakce transfermiových prvků. Jako vodná fáze byla použita kyselina dusičná a byla nalezena její vhodná koncentrace, při které je možné od sebe oddělit analogové izotopy. U izotopů Tm a Cd se jednalo o koncentraci 1 M, u izotopů Eu a Ba se jednalo o koncentraci 0,2 M.

Výsledky uvedené v této bakalářské práci, spolu s výsledky, které v rámci společného projektu získala dubněnská skupina, byly základem pro příspěvek na konferenci RadChem, která proběhla v květnu 2022 v Mariánských Lázních.

Použitá literatura

[1] Periodic Table overview (standard).svg, Wikimedia Commons, the free media repository [online] [vid. 1. 8. 2022]

Dostupné z:

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Periodic_Table_overview_%28standard%29.svg

[2] SILVA, R. J. Transeinsteinium elements. In: KATZ, Joseph J., Glenn Theodore SEABORG a Lester R. MORSS. *The Chemistry of the actinide elements*. 2nd ed. New York: Chapman and Hall, 1986, str. 1093-1102. ISBN 0-412-27370-5.

[3] Transuranium elements. In: CHOPPIN, Gregory R., Gregory R. CHOPPIN, Jan-Olov LILJENZIN a Jan RYDBERG. *Radiochemistry and nuclear chemistry* [online]. 3rd ed. Woburn, MA: Butterworth-Heinemann, c2002, str. 424-426 [cit. 6. 7. 2022] ISBN 978-0-7506-7463-8.

Dostupné z:

<http://jol.liljenzin.se/KAPITEL/CH16NY3.PDF>

[4] Mendeleevium, Periodic table, Royal Society of chemistry [online]. [cit. 6. 7. 2022].

Dostupné z:

<https://www.rsc.org/periodic-table/element/101/mendelevium>

[5] Mendeleevium, Britannica [online]. [cit. 6. 7. 2022].

Dostupné z:

<https://www.britannica.com/science/mendelevium>

[6] Isotope Browser (IAEA Nuclear Data Section, Android application available from Google Play)

[7] Norman M. EDELSTEIN and Lester R. MORSS: Radioelements: Actinides, In: Frank RÖSCH, Ed.: Nuclear- and Radiochemistry, Vol. 2: Modern Applications, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston 2016, s. 255-292, ISBN 978-3-11-022185-5

[8] Nobelium, Britannica [online]. [cit. 6. 7. 2022].

Dostupné z:

<https://www.britannica.com/science/nobelium>

[9] Nobelium, Periodic table, Royal Society of chemistry [online]. [cit. 6. 7. 2022].

Dostupné z:

<https://www.rsc.org/periodic-table/element/102/nobelium>

[10] Lawrencium, Periodic table, Royal Society of chemistry [online]. [cit. 6. 7. 2022].

Dostupné z:

<https://www.rsc.org/periodic-table/element/103/lawrencium>

[11] Nobelium, Britannica [online]. [cit. 6. 7. 2022].

Dostupné z:

<https://www.britannica.com/science/lawrencium>

- [12] *Chemická a elektrochemická redukcia Eu^{III}*. In: HRICOVÁ, Viera. *Štúdium fotochemickej a radiačnochemickej redukcie Eu^{III} vo vodných roztokoch*, str. 6-8 Praha, 1989. Studentská vědecká práce. ČVUT v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, katedra jaderné chemie
- [13] ŘANDOVÁ, Ludmila. *Rafinace Eu pomocí Jonesova reduktoru a extrakční kolonové chromatografie*. In: III. Konferencia o prvkuoch vzácnych zemín, zborník. Zemplínska Šírava, Slovenský výbor hutníckej spoločnosti ČSVTS, Katedra chémie HF VŠT Košice, Laboratórium chémie vzácnych prvkov SAV a VŠT Košice, Dom techniky ČSVTS Košice, 25. – 28. 9. 1989. str. 57-58. ISBN 80-232-0035-6
- [14] ŘANDOVÁ, Ludmila. *Redukce Eu Jonesovým reduktorem*. In: *Vzácné zeminy*. Nové Město na Moravě, Dům techniky ČSVTS Ústí nad Labem, duben 1989. str. 56-60. ISBN 80-02-99611-9
- [15] *Radiačnochemická redukcia redukcia Eu^{III}*. In: HRICOVÁ, Viera. *Štúdium fotochemickej a radiačnochemickej redukcie Eu^{III} vo vodných roztokoch*, str. 8-10. Praha, 1989. Studentská vědecká práce. ČVUT v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, katedra jaderné chemie
- [16] *Některé všeobecné aspekty fotochemické a radiačně chemické redukce Eu³⁺*. In: ŠEBESTA, F., V. SPĚVÁČKOVÁ a L. JUHA. *Laboratorní výzkum separace vybraných vzácných zemin*, str. 13-14. Praha, březen 1990. ČVUT v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, katedra jaderné chemie
- [17] *Fotochemická redukcia Eu^{III}*. In: HRICOVÁ, Viera. *Štúdium fotochemickej a radiačnochemickej redukcie Eu^{III} vo vodných roztokoch*, str. 14-16. Praha, 1989. Studentská vědecká práce. ČVUT v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, katedra jaderné chemie
- [18] STARÝ, J. *Extrakční metoda. Základní pojmy, extrahovatelnost látek*. In: STARÝ, Jiří, Miroslav KYRŠ a Milan MARHOL. *Separální metody v radiochemii*. Vyd. 1. Praha: Academia, 1975. str. 17-20
- [19] *Extrakce. Kapalinová extrakce*. In: ŠPENDLÍKOVÁ, Irena. *Studium extrakčních vlastností thiacalixarenů jako činidel perspektivních pro proces partitioning*, str. 11-13. Praha, 2008. Bakalářská práce. ČVUT v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, katedra jaderné chemie
- [20] *Základy kapalinové extrakce*. In: Mojmír NĚMEC, Kateřina ČUBOVÁ, Miroslava SEMELOVÁ a Pavel BARTL. *Praktikum z jaderné chemie a radiochemie I*. str. 33-34. České vysoké učení technické v Praze, 2020.
- [21] STARÝ, J. *Extrakční metoda. Extrakce chelátů*. In: STARÝ, Jiří, Miroslav KYRŠ a Milan MARHOL. *Separální metody v radiochemii*. Vyd. 1. Praha: Academia, 1975. str. 23-26, 32
- [22] STARÝ, J. *Extrakční metoda. Extrakce chelátů. Vliv koncentrace kovu*. In: STARÝ, Jiří, Miroslav KYRŠ a Milan MARHOL. *Separální metody v radiochemii*. Vyd. 1. Praha: Academia, 1975. str. 32

[23] STARÝ, J. *Extrakční metoda. Extrakce chelátů. Extrakce monoalkyl- a dialkylfosfátů*. In: STARÝ, Jiří, Miroslav KYRŠ a Milan MARHOL. *Separční metody v radiochemii*. Vyd. 1. Praha: Academia, 1975. str. 67-68

[24] Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid Structural Formula V1.svg, Wikimedia Commons, the free media repository [online] [vid. 6. 7. 2022]

Dostupné z:

[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Di-\(2-ethylhexyl\)phosphoric_acid_Structural_Formula_V1.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Di-(2-ethylhexyl)phosphoric_acid_Structural_Formula_V1.svg)

[25] *Základy kapalinové extrakce*. In: Mojmír NĚMEC, Kateřina ČUBOVÁ, Miroslava SEMELOVÁ a Pavel BARTL. *Praktikum z jaderné chemie a radiochemie I*. str. 33, 35. České vysoké učení technické v Praze, 2020.

Přílohy

Příloha č. 1: Poster prezentovaný na konferenci RadChem v květnu 2022 v Mariánských Lázních

Separations of the heaviest actinoids

Daniela Dvořáková, Jakub Sochor, Aleksandr Yu. Bodrov, Gospodin A. Bozhikov, Nikolay V. Aksenov, Václav Zach, Jan Štursa, Jon Petter Omtvedt, Mojmir Němec, Jan John

GOALS

Overall: Contribute to the knowledge of chemistry of the heaviest actinoids
Specific: • Novel methods for An(II) and An(III) separations for the electrochemistry studies of Md, No and Lr
• Development of a model for determining the separation parameters in non-equilibrium processes at one-atom-at-a time level

An(II) and An(III) separations

Premises

1. HDEHP — promising extractant for the mutual separation of di- and trivalent actinides
2. Electrochemistry — promising tool for valence state manipulation

Step by step

U-120M cyclotron at the NPI in Řež equipped with a He gas-jet system
Trivalent An simulant: thulium, $^{169}\text{Ho}(\text{He},\text{xn})^{65}\text{Tm}$
Divalent An simulant: cadmium, $^{107}\text{Pd}(\text{He},\text{xn})^{70}\text{Cd}$

1. Irradiation of self-supporting metallic target foils with $\sim 50 \text{ MeV } ^3\text{He}^{2+}$ ion-beam, intensity of 250–400 nA
2. Products stopped in a recoil chamber filled with He-gas seeded with KCl aerosols, transported by a 25 m long gas-jet (1.5 l He/min) to the laboratory, collected on glass-microfiber filters
3. Aerosols dissolved and used for the liquid–liquid extraction experiments, no carriers added

Liquid–liquid extractions
Extractant: 0.5M HDEHP in kerosene medium: nitric acid, concentration range from 10^{-1} to 8.0 mol/L

Electrochemistry experiments
Gamry Reference 600 Potentiostat, electrochemical cells, large spectrum of electrodes
“Cold” introductory experiments: Completion and commissioning of the electrochemical equipment (functionality verification, calibrations).

Dependence of extraction yield (E %) of Tm and Cd by 0.5 M HDEHP in kerosene on the nitric acid concentration evaluated

Model for determining the separation parameters

Calculated dependences of the Cf distribution coefficient on the equilibrium concentration of α -HIB

Development of the model algorithm for description of the chromatographic peaks:
Numerical integration of the mass transfer equations with and without diffusion under conditions corresponding to the processes in the CIX- α -HIB chemical system (linear shape of the sorption isotherm, fast desorption kinetics after complexation).
Machine learning algorithm proposed for determining the distribution coefficients and construction of a theoretical chromatogram for α -HIB and Am, Cm and Cf

Chromatographic experiments
Aminex A5 (Bio-Rad) cation exchange resin

1. The initial solution of α -HIB at a given pH containing the radioisotopes Am, Cm, Cf fed into the column.
2. The average linear flow rates of the eluent determined experimentally.
3. The equilibrium concentration of the ligand calculated via the dissociation constant α -HIB.
4. The eluate collected drop by drop and analysed for the content of Am, Cm or Cf
5. Depending on the elution time and the volume of the eluate, the distribution coefficients of Am, Cm or Cf were determined

HDEHP is a suitable candidate for the separation of carrier-free di- and trivalent ions of cyclotron-produced short-lived radionuclides in electrochemistry studies of their properties

Machine learning algorithm for determining the distribution coefficients and construction of theoretical chromatograms of α -HIB for Am, Cm and Cf was developed and experimentally verified.

CONCLUSIONS

This work was supported by the Centre for advanced applied science, project No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000778, and the “JINR 3+3” project, both supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic.

FACULTY OF
NUCLEAR SCIENCES
AND PHYSICAL
ENGINEERING
CTU IN PRAGUE

Czech Technical University in Prague, Department of Nuclear Chemistry, Břichová 7, 1159 Prague 1, Czech Republic
Joint Institute for Nuclear Research, Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, Dubna, Moscow Region, Russian Federation
Nuclear Physics Institute, Czech Academy of Sciences, 250 68 Řež, Czech Republic
Department of Chemistry, University of Oslo, Blindern, P.O. Box 1033, NO-0316 Oslo, Norway

UNIVERSITY
OF OSLO

Příloha č. 2: Abstrakt k posteru prezentovanému na konferenci RadChem v květnu 2022 v Mariánských Lázních

Separations of the heaviest actinoids

D. Dvořáková, J. Sochor, A. Yu. Bodrov, G. A. Bozhikov, N. V. Aksenov, V. Zach, J. Štursa, J. P. Omtvedt, M. Němec, J. John

Overall goal of this project is to contribute to the knowledge of the heaviest actinides. The research was carried out in two main directions: development of a method for radiochemical separation of actinoid series by liquid chromatography, including a model for determining separation parameters in non-equilibrium processes at one-atom-at-a-time level and novel methods for An(II) and An(III) separations for the studies of Md, No and Lr, including completion of a setup for the electrochemistry studies of NCA radionuclides.

During development of the model algorithm for describing the chromatographic peak, the numerical integration of the mass transfer equations with and without diffusion was performed. To solve these equations, the finite difference method was used under these conditions: linear shape of the sorption isotherm and fast desorption kinetics after complexation. These conditions correspond to the processes in the CIX- α -HIB system. The program was written in Matlab. The main result of this work is the proposed machine learning algorithm for determining the distribution coefficients of α -HIB for Am, Cm and Cf.

Chromatographic experiments were carried out on a glass column at room temperature. The cation exchange resin was used as a sorbent. The initial solution of α -HIB at a given pH containing Am, Cm, and Cf was fed into the column under an inert gas. The equilibrium concentration of the ligand was calculated via the dissociation constant α -HIB at a given pH. The eluate was collected drop by drop and analyzed for the content of Am, Cm or Cf. Analysis of the data obtained on the effect of diffusion on the chromatographic process allows to conclude that the process is in equilibrium when studying the behavior of actinide at micro-concentrations in the cationite- α -HIB system.

To simulate the conditions in experiments with transactinoid elements, the studies of methods for An(II) and An(III) separations were performed in a radiochemistry laboratory at the U-120M cyclotron (Institute of Nuclear Physics, Řež) equipped by a He gas-jet system. The nuclides used were produced by irradiating self-supporting metallic target foils with $^3\text{He}^{2+}$ ion-beam. Products recoiling out of the target foil were stopped in a chamber filled with He-gas, transported by a He gas-jet seeded with KCl aerosols and collected on glass-microfiber filters. The aerosols with the radionuclides were then dissolved and used for the liquid-liquid extractions.

Thulium, prepared by irradiation of Ho, was used as a simulant of trivalent ions while cadmium, prepared by irradiation of Pd, was used as a divalent ion. HDEHP in kerosen was

used as the extractant. The extractions were carried out from the medium of nitric acid. The data obtained confirmed that HDEHP is a suitable candidate for the separation of carrier-free di- and trivalent ions of cyclotron-produced short-lived radionuclides in acidic solution.

An extensive search of methods already used in practice for influencing the oxidation states of (radio)nuclides at low concentrations was performed and completion and commissioning of an electrochemical equipment was carried out. The basic components of this electrochemical apparatus are the potentiostat, electrochemical cells and a large spectrum of electrodes. The first experiments were aimed at verification of the correct functionality of all present components, including the correctness of the calibrations.