

Extracts of the 2003 Annual Report of the (former) JGU "Institute of Nuclear Chemistry"

- Final Result of the CALLISTO-experiment: Formation of Sodium Hassate(VIII)** *Page 2*
A. von Zweidorf, R. Angert,, W. Bröchle, S. Bürger, K. Eberhardt, R. Eichler, H. Hummrich, E. Jäger, R. Jera, H.-O. Kling, J.V. Kratz, U. Krille, B. Kuczewski, G. Lehr, M. Mendel, A. Nähler, A. Peil, V. Pershina, U. Rieth, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, H.-J. Schött, E. Stiel, P. Thörle, N. Trautmann, K. Tsukada, N. Wiehl, G. Wirth
- Indication for a Gaseous Element 112** *Page 3*
S. Soverna for a Univ. Bern - PSI - GSI - Univ. Mainz - TUM - LBNL - UCB - IMP - collaboration
- Das Phänomen der Unterpotenzialabscheidung - Vergleich von radiochemischen und elektrochemischen Experimenten am Beispiel der Abscheidung von Pb an Ag** *Page 4*
H. Hummrich, J.V. Kratz
- Einfluss von Temperatur und Viskosität der Elektrolytlösung auf die Kinetik der elektrochemischen Abscheidung von Tracermengen Pb auf Pd-Elektroden** *Page 5*
H. Hummrich, J.V. Kratz
- Elektrodeposition von ^{210}Po auf Cu und Ag Elektroden aus unterschiedlichen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen** *Page 6*
U. Rieth, J.V. Kratz
- MICROSISAK - A New Device for Fast and Continuous Liquid-liquid Extraction on a Microliter Scale** *Page 7*
K. Eberhardt, S. Andersson, C. Ekberg, B. Horn, J.V. Kratz, A. Müller, M. Nilsson, G. Skarnemark, N. Trautmann

Final result of the CALLISTO-experiment: Formation of sodium hassate(VIII)

A. von Zweidorf¹, R. Angert¹, W. Bröchle¹, S. Bürger², K. Eberhardt², R. Eichler^{1,3}, H. Hummrich², E. Jäger¹, R. Jera², H.-O. Kling², J. V. Kratz², U. Krille², B. Kuczewski², G. Langrock², G. Lehr², M. Mendel², A. Nähler², A. Peil², V. Pershina¹, U. Rieth², M. Schädel¹, B. Schausten¹, E. Schimpf¹, H.-J. Schött¹, E. Stiel¹, P. Thörle², N. Trautmann², K. Tsukada⁴, N. Wiehl², G. Wirth¹

¹Gesellschaft für Schwerionenforschung, Darmstadt, ²Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, ³now at PSI, Villigen, ⁴JAERI, Tokai

In October/November 2002 the CALLISTO-project led to a hassium chemistry experiment at the UNILAC, for which preliminary results have been previously reported [1,2].

For the data evaluation, a time window of five times the literature half-lives and an energy window of ± 150 keV around

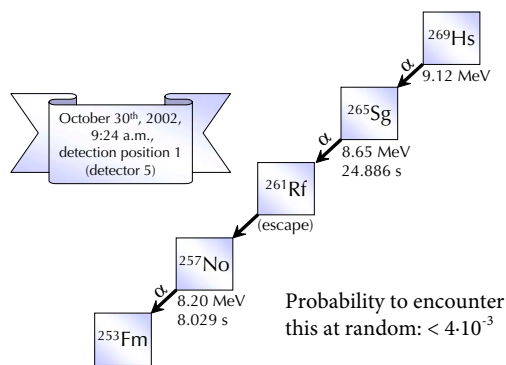


Fig. 1

the known α -decay energies were used. The recently published results, that ²⁶¹Rf decays with an α -decay energy of 8.52 MeV and a half-life of about 4.2 s, which is considered its ground state, were taken into account [3,4,5].

One correlated α - α - α decay chain and five α -SF decay chains were observed (Fig. 1 and 2).

Statistical considerations show, that these six events cannot be explained as background signals. The probability to encounter a random α - α - α -decay chain within the described time-energy-

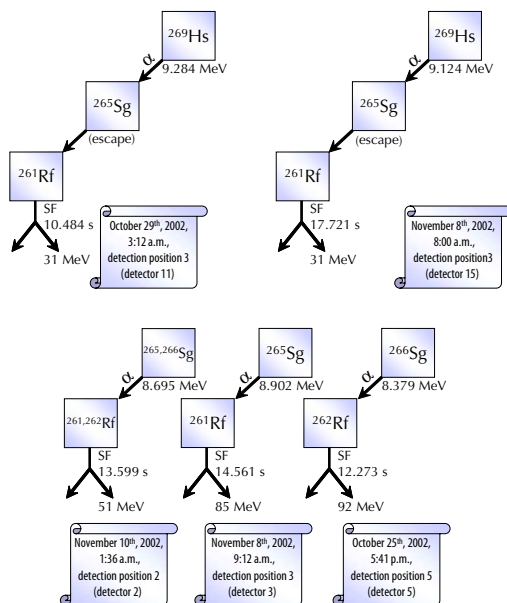


Fig. 2

window is below $4 \cdot 10^{-3}$. The probability to observe a SF-event after an α decay has occurred was calculated to one α -SF-correlation, based on the observed α -decay rate and the measured fission background.

The spatial distribution of Os and Hs in the described deposition and detection system [1,2] should depend on the interac-

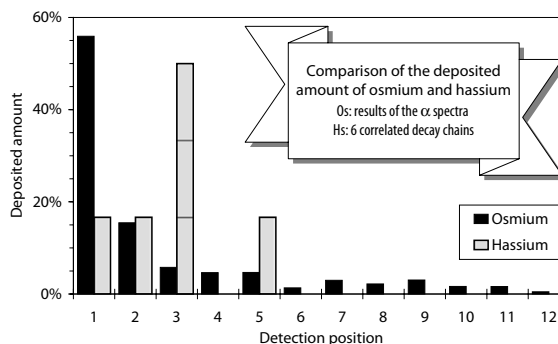
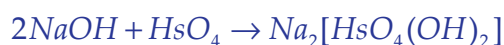


Fig. 3

tion of their tetroxides with the sodium hydroxide layer. In order to be able to investigate where the chemical reaction occurred, the data of all individual detectors had to be transformed. This is possible by defining a DETECTION POSITION, which is the position of detection relative to the gas inlet.

In this experiment, Os-isotopes and Hs-isotopes were produced simultaneously, the volatile OsO_4 as well as the volatile HsO_4 were synthesized in-situ and their deposition on NaOH in the presence of water was investigated. In the case of osmium, the formation of the osmate (VIII) is associated with a maximum at the first detection position (Fig. 3). The decay chains attributed to hassium decays were recorded in detection positions 1, 2, 3 and 5 (see Fig. 1 and 2 for the assignment of the individual decay chains). Since very similar properties of OsO_4 and HsO_4 can be expected, the deposition of hassium can be assumed to be the result of the formation of an analogous hassate (VIII) according to



The present experiment confirmed the formation and stability of the volatile HsO_4 [3]. In addition, from our results we conclude, that for the first time, an acid-base reaction was performed with the tetroxide of hassium leading to the formation of a hassate (VIII). Whether there is some evidence for a lower reactivity of hassium with respect to moisturized NaOH as compared to OsO_4 , remains an open question. Since only a few decay events were observed, further studies of the reactivity of HsO_4 would help to better characterize its chemical properties.

References

- [1] A. von Zweidorf *et al.*, GSI Scientific Report 2002, 175-177; pictures are available at <http://www.callisto.ws>
- [2] A. von Zweidorf, Gaschemische Untersuchungen in situ gebildeter flüchtiger Oxide des Rutheniums, Osmiums und Hassiums, Dissertation Johannes Gutenberg-University Mainz, Ibidem-Verlag Stuttgart, 2003 (ISBN 3-89821-315-3)
- [3] S. Hofmann *et al.*, Eur. Phys. J. A **14**, 147 (2002)
- [4] C. Düllmann *et al.*, Nature, **418**, 859 (2002)
- [5] A. Türler *et al.*, Eur. Phys. J. A **17**, 505 (2003)

Indication for a gaseous element 112

S. Soverna for a Univ. Bern – PSI – GSI – Univ. Mainz – TUM – LBNL – UCB – IMP – collaboration

The expected relativistic stabilization of the closed-shell electronic ground state lead to the prediction of noble gas like properties for element 112 [1]. Other prediction methods yielded a volatile noble metallic character [2,3]. First chemical investigations yielded evidence that element 112 does not behave like Hg at room temperature. An upper limit of the adsorption enthalpy (ΔH_{ads}) of element 112 on gold was deduced as $-\Delta H_{\text{ads}}^{\text{Au}}(\text{E112}) < 60 \text{ kJ/mol}$. [4] Our experiment was designed to measure the adsorption enthalpy of element 112 on Au, which is decisive on whether it forms a metallic bond or a noble-gas like van der Waals interaction. So far, the only directly produced isotope of element 112 with a long enough half-life to be chemically characterised is $^{283}\text{112}$. Recent results [5] show that this isotope can be produced in the nuclear fusion reaction $^{238}\text{U}(^{48}\text{Ca},3n)$ with a cross-section of $\sim 2 \text{ pb}$. It decays via spontaneous fission with $t_{1/2} \sim 5 \text{ min}$. At the UNILAC accelerator at GSI Darmstadt a ^{238}U target was irradiated with about $2.8 \cdot 10^{18}$ particles of ^{48}Ca . Volatile products of the nuclear reaction were thermalized in pure He and swept through a PFA capillary to a getter oven containing Ta and Ti metal and operated at 1000°C in order to remove traces of water and oxygen from the carrier gas. Subsequently, the still volatile products were swept to the thermochromatographic device COLD. The adsorption behaviour of element 112 in the COLD detector was compared simultaneously with that of ^{185}Hg produced in the nuclear reactions of $^{\text{nat}}\text{Nd}$ (admixture to the target) with ^{48}Ca and of ^{220}Rn , a transfer-product of the reaction of ^{238}U and ^{48}Ca . A detailed description of the experimental set-up and the detection technique is given in [6]. The measured distribution of ^{185}Hg and ^{220}Rn is presented in Fig. 1. Applying a kinetic Monte-Carlo based model of gas adsorption chromatography, a quantification of the adsorption enthalpy of Hg and Rn is possible. The deposition pattern of Hg on Au allows the determination of a lower limit of $-\Delta H_{\text{ads}}^{\text{Au}}(\text{Hg}) < 80 \text{ kJ/mol}$, in good agreement with literature values [6]. The deposition pattern of ^{220}Rn is reproduced best assuming an adsorption enthalpy of $-\Delta H_{\text{ads}}(\text{Rn}) = 22 \pm 1 \text{ kJ/mol}$, indicating an ice coverage at the cold end of the detector array. Moreover, analysis of the time dependent change of the α -spectra resolution of the detector yielded evidence for an ice layer formation at temperatures below about -90°C (see Fig. 2). 11 high energy ($E > 35 \text{ MeV}$) events were measured during 16.8 days of experiment, at 3 expected background events. Their distribution along the detector array is presented in Fig. 2. A clear accumulation of 7 events was observed in the detectors #29-31. As no indications for actinide elements – possible transfer products of the ^{238}U with ^{48}Ca reaction – were found neither in the COLD nor in quartz wool filters situated just after the recoil chamber, most of the observed events have been tentatively assigned to the decay of $^{283}\text{112}$. Presumably caused by ice layer the measured energies of the 7 events were lower than expected. Therefore, we interpret our result only as an indication for the observation of SF $^{283}\text{112}$. A Monte-Carlo based statistical approach yielded the adsorp-

tion enthalpy of element 112 on ice surface $-\Delta H_{\text{ads}}^{\text{ice}}(\text{E112}) = 25 \pm 5 \text{ kJ/mol}$ (95% c.i.). Unfortunately, the adsorption of element 112 on ice does not allow conclusions about a chemical similarity either to Rn or to Hg. From the observed non adsorption of element 112 on gold down to temperatures of -90°C , an upper limit adsorption enthalpy of element 112 on Au $-\Delta H_{\text{ads}}^{\text{Au}}(\text{E112}) < 48 \text{ kJ/mol}$ was determined. This result reveals again a significantly weaker interaction of element 112 with Au compared to Hg.

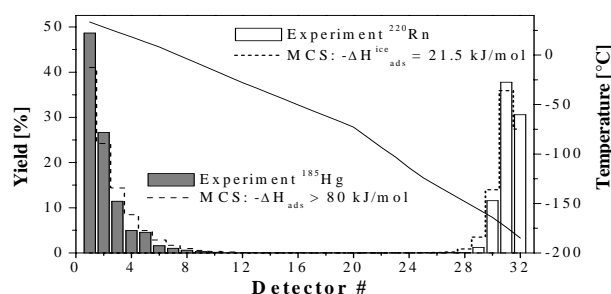


Fig. 1: Thermochromatogram of ^{185}Hg and ^{220}Rn (bars) measured along the detector array. Monte-Carlo simulations (dashed lines) are in good agreement with the experimental results. The temperature gradient is indicated (solid line).

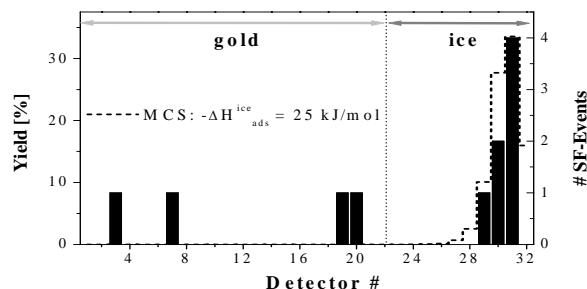


Fig. 2: Distribution of SF-fragments (black bars, right-hand scale) measured along the COLD. Monte-Carlo simulation is shown (dashed line, left-hand scale).

The upper limit of the adsorption enthalpy allows the estimation of an upper limit of the standard sublimation enthalpy of element 112 $\Delta H^0_{(\text{g})}(\text{E112}) < 33 \text{ kJ/mol}$ [7], which is considered as a measure of its volatility. This result reveals element 112 to be more volatile compared to its homologue Hg and gaseous at standard conditions.

References

- [1] K.S. Pitzer, J. Chem. Phys. **63**, 1032 (1975).
- [2] B. Eichler, Kernenergie **19**, 307 (1976).
- [3] V. Pershina et al., Chem. Phys. Lett. **365**, 176 (2002).
- [4] A.B. Yakushev et al., Radiochim. Act. **91**, 433 (2003).
- [5] Yu.Ts. Oganessian et al., Eur. Phys. J. **A19**, 1 (2004).
- [6] S. Soverna et al., PSI Sci. Rep. *TEM* 2002, 65 (2003).
- [7] R. Eichler, PSI Sci. Rep. *TEM* 2003 (2004).

Das Phänomen der Unterpotenzialabscheidung - Vergleich von radiochemischen und elektrochemischen Experimenten am Beispiel der Abscheidung von Pb an Ag

H. Hummrich, J.V. Kratz

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Die elektrochemische Abscheidung eines Metalls A auf einer Elektrode B findet im Sub-Monolagenbereich bei im Vergleich zum Nernstpotenzial positiveren Potenzialen statt, sofern die Wechselwirkung von A mit B thermodynamisch günstiger ist als die von A mit A.

In einem Cyclovoltammogramm ist diese Unterpotenzialabscheidung (upd) durch einen Strompeak sichtbar, der bei der Abscheidung der ersten Monolage auf der Elektrode auftritt und gegenüber dem Peak der Abscheidung der Hauptmenge (Bulk) positiv verschoben ist. Die eingesetzte Metallkonzentration liegt dabei im mmol-Bereich. Unter Verwendung von Radiotraceren kann man dagegen Experimente in stark verdünnten Lösungen durchzuführen. Selbst bei vollständiger Abscheidung des Tracers erhält man in der Regel Bedeckungsgrade, die sehr viel kleiner als eine Monolage sind. Der Nachweis des abgeschiedenen Metalls erfolgt über die Strahlung.

Zur Überprüfung der Vergleichbarkeit der elektrochemisch und radiochemisch gemessenen Unterpotenziale wurde die Abscheidung von Pb an Ag untersucht.

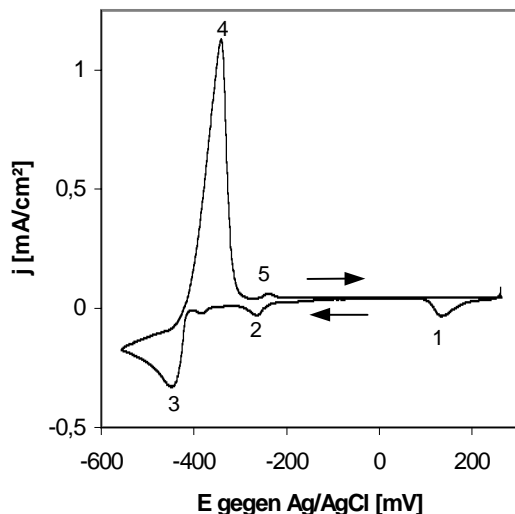


Abb. 1: Cyclovoltammogramm der Pb-Abscheidung an Ag. 10^{-4} mol/L Pb^{2+} in 0,1 M $HClO_4$. Scan: 10 mV/s, (1) Abscheidung von gelöstem Ag^+ , (2): Abscheidung der Pb-Monolage, (3) Bulk-Abscheidung (4) Bulk-Auflösung (5) Auflösung der Pb-Monolage

Für die cyclovoltammetrischen Messungen wurde ein BANK M-Lab-100 Potentiostat eingesetzt. Die Fläche der Ag-Elektrode betrug 2cm^2 . Die Pt-Gegenelektrode wurde durch eine Glasfritte räumlich abgetrennt, um eine Reaktion des zu untersuchenden Metallions an der Gegenelektrode zu verhindern. Der Elektrolyt (Volumen = 25ml) wurde vor der Messung durch Einleiten von N_2 sauerstofffrei gemacht. Im Cyclovoltammogramm (Abb.1) erkennt man sowohl die Abscheidung und Auflösung der Bulkmenge als auch die der Monolage.

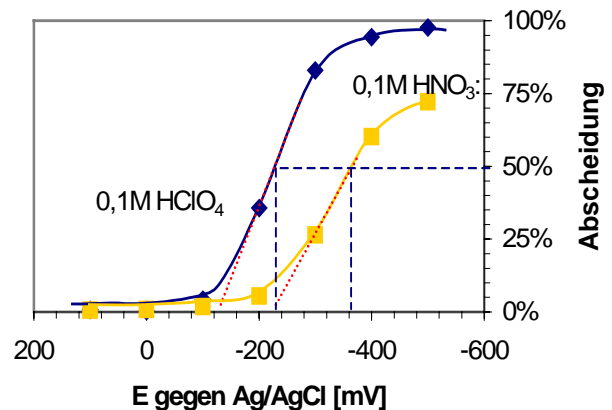


Abb. 2: Abscheidekurven für ^{212}Pb an Ag aus 0,1 M $HClO_4$ und 0,1M HNO_3 . Die Schnittpunkte der Tangenten mit der x-Achse geben das kritische Potenzial, die der gestrichelten Linien das Potenzial bei der Abscheidung von 50% an

Für die radiochemischen Experimente wurde ^{212}Pb eingesetzt. Die benetzte Fläche der Ag-Elektrode betrug 1cm^2 , es wurde eine Pt-Gegenelektrode und eine $Ag/AgCl$ -Referenzelektrode eingesetzt. Der Elektrolyt (Volumen = 1ml) wurde während der Elektrolyse gerührt. Bei der verwendeten Anordnung war die für das gegebene Potenzial maximal mögliche Abscheidung nach 5-10 min. erreicht. Beginnend bei hohen Potenzialen wurde 10 min elektrolysiert, dann wurde die Arbeitselektrode entnommen und die abgeschiedene Aktivität γ -spektrometrisch ermittelt. Danach wurde die Elektrolyse bei einem niedrigeren Potenzial fortgesetzt usw.

Ab einem kritischen Potenzial (E_{crit}) setzt die Abscheidung ein und nähert sich schließlich 100% (Abb. 2). Neben E_{crit} kann aus der Kurve das Potenzial für die Abscheidung von 50% des untersuchten Ions ($E_{50\%}$) entnommen werden.

Tab.1: Vergleich von upd-Potenzialen für die Abscheidung von Pb an Ag aus 0,1M $HClO_4$

	E vs. Ag/AgCl [mV]
<i>Cyclovoltammetrie</i>	
Abscheidung der Pb-Monolage	-280
Auflösung der Pb-Monolage	-254
<i>Radiotracermethode</i>	
$E_{50\%}$ (Pb/Ag)	- 230
E_{crit} (Pb/Ag)	- 130

Das Potenzial der Auflösung der Pb-Monolage (-254mV) stimmt mit dem von Kolb [1] in 1M $NaClO_4$ (pH3) gemessenen Wert überein (-255mV). Aus Tab.1 ist zudem ersichtlich, dass der $E_{50\%}$ -Wert nicht allzu weit von den cyclovoltammetrischen upd-Potenzialen entfernt liegt.

[1] D.M Kolb, M. Przasnyski, H. Gerischer, J. Electroanal. Chem. **54**, 25 (1974)

Einfluss von Temperatur und Viskosität der Elektrolytlösung auf die Kinetik der elektrochemischen Abscheidung von Tracermengen Pb auf Pd-Elektroden

H. Hummrich, J.V. Kratz

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Um die Elektrolyse als Trennverfahren für kurzlebige Radioisotope einsetzen zu können muss die elektrochemische Abscheidung schnell erfolgen. Es ist daher erforderlich, die für die Abscheidetkinetik maßgeblichen Einflussparameter zu untersuchen.

Nach Joliot [1] gilt für die elektrochemische Abscheidung von Tracermengen:

$$\frac{dN_{\text{dep}}}{dt} = \frac{DF}{\delta V} (KN_{\text{tot}} - N_{\text{dep}}) \quad (1)$$

Hierbei ist dN_{dep}/dt die Zahl der abgeschiedenen Atome pro Zeit, N_{tot} die Gesamtzahl der Atome in Lösung, D der Diffusionskoeffizient, δ die Nernst'sche Diffusionsschichtdicke, F die Elektrodenfläche und V das Volumen des Elektrolyten. K gibt den maximal abscheidbaren Anteil für das betrachtete System an. Eine schnelle Abscheidung kann demnach durch ein großes Verhältnis von Elektrodenfläche zu Elektrolytvolumen, eine kleine Nernst'schen Diffusionsschichtdicke (erreichbar z.B. durch intensives Rühren) und durch einen großen Diffusionskoeffizienten erreicht werden.

Für $K=1$ (d.h. bei ausreichend negativem Abscheidetpotenzial) erhält man nach Integration:

$$\ln\left(1 - \frac{N_{\text{dep}}}{N_{\text{tot}}}\right) = -\frac{DF}{\delta V} t \quad (2)$$

Nimmt man das abzuschcheidende, hydratisierte Ion als kugelförmig an, gilt das Stoke'sche Gesetz:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad (3)$$

Hierbei ist a der hydrodynamische Radius des Ions, η die dynamische Viskosität der Lösung, k die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur.

Analog Fahland [2] kann man die Zeit, nach der die Hälfte der in Lösung befindlichen Atome abgeschieden ist, als $t_{50\%}$ definieren. Ersetzt man in Gl.(2) gleichzeitig den Diffusionskoeffizienten gemäß Gl.(3) so erhält man:

$$t_{50\%} = \frac{\ln 2 \cdot 6 \cdot \pi \cdot V \cdot a \cdot \delta \cdot \eta}{F \cdot k \cdot T} \quad (4)$$

Hohe Temperaturen und niedrige Viskositäten führen zu kurzen $t_{50\%}$ -Werten.

Für die durchgeführten Abscheidexperimente diente ^{212}Pb als Tracer. Als Arbeitselektroden wurden Pd-Elektroden mit einer benetzten Fläche von 1cm^2 eingesetzt, als Gegenelektrode diente eine Pt-Elektrode. Als Elektrolyt wurden je 1ml 0,1M Mineralsäure (HClO_4 , HCl und HNO_3), eingesetzt. Die Lösungen wurden mit Hilfe eines Magnetrührers mit 600min^{-1} gerührt. Das Potenzial wurde mittels eines Potentiostaten auf -500mV gegen eine Ag/AgCl -Elektrode eingestellt, was eine maximale Abscheidung von $K=1$ sicherstellt. Die Potenzialänderung der Referenzelektrode durch Temperaturerhöhung beträgt dabei maximal 30mV , damit ist kein Einfluss auf die Abscheidetgeschwindigkeit gegeben. Die Arbeitselektrode wurde in zeitlichen Abständen unter

Spannung aus der Lösung entnommen und γ -spektrometrisch gemessen. Dann wurde die Elektrolyse fortgesetzt.

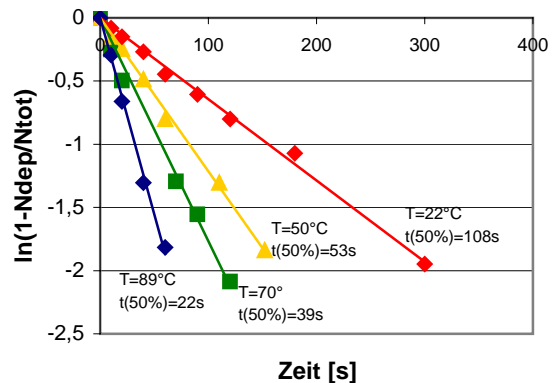


Abb. 1: Abscheidung von ^{212}Pb an Pd-Elektroden aus 0,1M HClO_4 als Funktion der Elektrolysedauer und der Elektrolyttemperatur

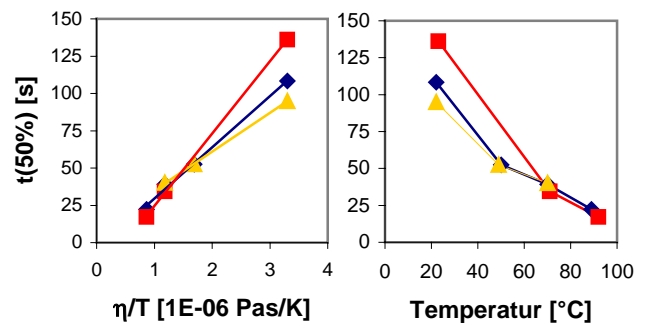


Abb. 2: $t_{50\%}$ als Funktion des Quotienten aus Viskosität und Temperatur bzw. der Temperatur (rot: 0,1M HCl , blau: 0,1M HClO_4 , gelb: 0,1M HNO_3)

Der Zusammenhang zwischen $t_{50\%}$ und dem Quotienten von Viskosität und Temperatur ist erwartungsgemäß linear. Die Erhöhung der Temperatur geht mit einer Erniedrigung der Viskosität der Lösung einher. Da in Gl. (4) die absolute Temperatur eingeht, ist der Einfluss der Viskosität im durchgeführten Experiment entscheidend: eine Temperaturerhöhung von 20°C auf 90°C entspricht einer Erhöhung der absoluten Temperatur um den Faktor 1,2 ($293\text{K} \rightarrow 363\text{K}$), aber einer Erniedrigung der Viskosität um den Faktor 3,2 ($1\text{mPas} \rightarrow 0,315\text{mPas}$).

In weiteren Experimenten soll die Eignung niedrigviskoser Elektrolyten auf nichtwässriger Basis (z.B. Methanol, Aceton) für die elektrochemische Abscheidung von Radiotracer untersucht werden.

[1] F. Joliot, J. Chim. Phys. **27**, 119 (1930)

[2] J. Fahland, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1960)

Elektrodeposition von ^{210}Po auf Cu und Ag Elektroden aus unterschiedlichen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen

U. Rieth, J.V. Kratz

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, D-55099 Mainz

In zwei Versuchsreihen wurden die Ausbeuten der spontanen Elektrodeposition von Polonium bestimmt. Die trägerfreien Lösungen von ^{210}Po in 0.1M HCl bzw. 0.1M HNO_3 wurden wie in [1] beschrieben hergestellt und entweder in reiner Form oder als 1:1-Gemisch mit organischen Lösungsmitteln eingesetzt. Durch den Zusatz der Lösungsmittel wurde Einfluss auf die Viskosität der Lösung genommen, was eine direkte Auswirkung auf die Abscheidengeschwindigkeit haben sollte.

Die Experimente mit reinen Lösungen zeigten eine Begünstigung der Abscheidung aus HCl-saurer Lösung im Vergleich zur salpetersauren Lösung. Wie in Abbildung 1 zu sehen, erreicht man aus 0.1M HCl nach 5-minütiger Reaktion bereits eine vollständige Abscheidung, während bei gleicher Reaktionszeit aus einer 0.1M HNO_3 Lösung nur knapp 50% des Poloniums spontan abgeschieden wurden (Abb.2).

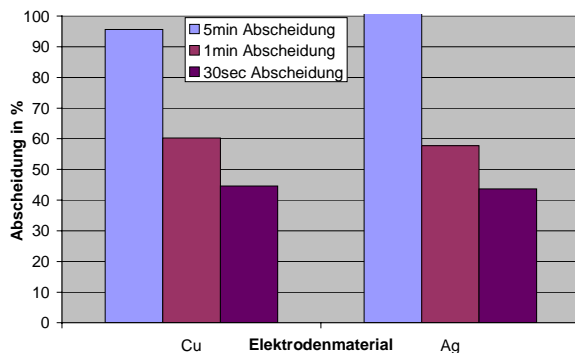


Abbildung 1: Abscheidung von ^{210}Po auf Ag und Cu aus 0.1M HCl.

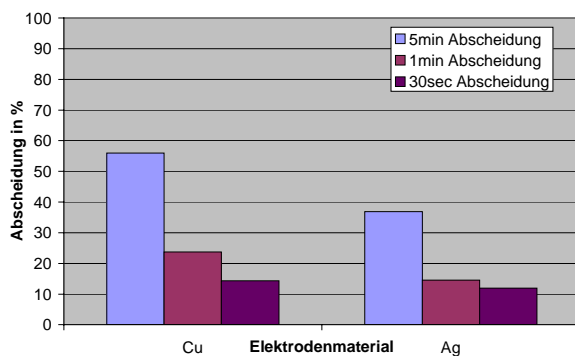


Abbildung 2: Abscheidung von ^{210}Po auf Ag und Cu aus 0.1M HNO_3 .

Als qualitative Deutung dieser Beobachtung könnte die oxidierende Wirkung der Salpetersäure in Betracht gezogen werden. Diese behindert möglicherweise die zur Abscheidung nötige Reduktion der Poloniumionen und verlangsamt so die spontane Elektrodeposition aus salpetersaurer Lösung im Vergleich zur HCl-sauren Lösung.

In der zweiten Versuchsreihe wurden die Polonium-Lösungen jeweils mit 50 Vol-% eines organischen Lösungsmittels gemischt und jeweils für 1min mit der Elektrode kontaktiert. Aus Abbildung 3 kann man erkennen, dass die Lösungsmittelzusätze einen deutlichen Einfluss auf die Abscheideausbeuten haben. Während der Zusatz von Dioxan über eine Viskositätserhöhung die Abscheideausbeute deutlich verringert, führt der Zusatz des viskositätsniedrigenden Acetonitrils zu einer signifikanten Erhöhung der Ausbeute.

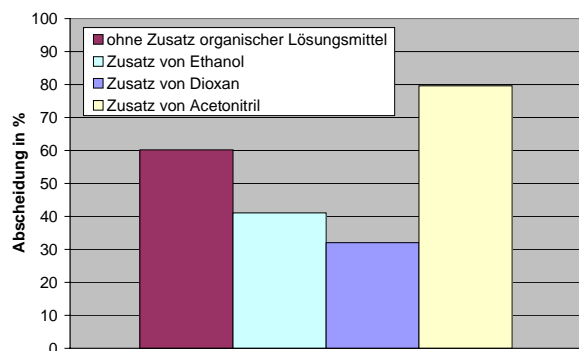


Abbildung 3: Abscheidung von ^{210}Po auf Cu aus 0.1M HCl unter Zusatz verschiedener organischer Lösungsmitteln.

Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen von Hummrich et al. [2] wonach für die Zeit bis zur 50%igen Abscheidung eine direkte Proportionalität zur Viskosität besteht.

[1] U. Rieth et al., Institut für Kernchemie der Universität Mainz, *Jahresbericht 2002*, A8.

[2] H. Hummrich et al., Institut für Kernchemie der Universität Mainz, *dieser Bericht*.

MICROSISAK – A NEW DEVICE FOR FAST AND CONTINUOUS LIQUID-LIQUID EXTRACTIONS ON A MICROLITER SCALE

K. Eberhardt¹, S. Andersson², C. Ekberg², B. Horn³, J.V. Kratz¹,
A. Müller³, M. Nilsson², G. Skarnemark², N. Trautmann¹

¹ Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany; ² Chalmers University of Technology, S-41296 Göteborg, Sweden; ³ Institut für Mikrotechnik Mainz, D-55133 Mainz

The fast liquid-liquid extraction system SISAK-3 is based on small centrifuges with continuous feed and output of the liquid phases at flow rates ranging from 0.5 up to 3.0 ml/s [1]. With SISAK-3, the investigation of nuclides with half-lives down to about 1 s is possible. Recently, SISAK-3 combined with an on-line detection system for α -particles and SF-events [2] based on liquid scintillation counting (LSC) has been applied to study 4.3-s ^{257}Rf , produced in the reaction $^{208}\text{Pb}(^{50}\text{Ti},1n)$ [3].

From the high flow rates inherent in the application of SISAK-3 various drawbacks result:

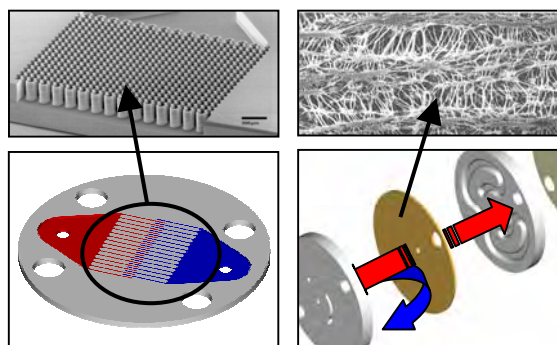
- High consumption of organic solvents and extracting agents. Thus, continuous recycling of chemicals during a long-term experiment is irrevocable
- LSC suffers from poor energy resolution and is also sensitive to β -particles and γ -rays interfering with the detection of α -particles.

In order to overcome these problems, a new device for continuous liquid-liquid extraction on a microliter scale has been developed in a co-operation between the Chalmers University of Technology, the Institut für Mikrotechnik Mainz (IMM) and the Institut für Kernchemie. MicroSISAK consists of a stack of microstructured discs with an overall diameter of 8 mm sealed in a Ti-housing. For mixing the aqueous phase with the organic phase, a micro-mixer unit fabricated at IMM is used, where the phases are conducted as two counter-flows through 2 mm long and 20-50 μm broad interdigital channels (see figure 1a). The laminated flow leaves the device perpendicular to the direction of the feed flows and - due to the small thickness of the lamellae - fast mixing takes place through diffusion [4]. The mixer can be made of titanium, stainless steel or SiO_2 . The mixed phases are then fed into a filter unit (see figure 1b) for instant phase separation using a teflon filter with a pore size of 0.5-1 μm . Here, the aqueous phase is completely retained from the hydrophobous filter, while the organic phase penetrates the filter. A small differential pressure (10-50 mbar) must be applied across the membrane [5]. The volume of the mixer and the filter unit, respectively, is in the order of 2-5 μl . The system is designed to provide a hold-up

time of about 1 s for the mixer-filter combination at a flow rate of 0.02 ml/s.

Phase separation has been checked with an aqueous NaCO_3 -solution and toluene as organic phase. Aliquots of the outgoing phases were irradiated at the research reactor TRIGA Mainz. The ^{24}Na -activity in the two phases delivers the phase purity. It could be shown that at flow rates of 0.002-0.04 ml/s less than 0.5% aqueous phase contamination is in the organic phase.

Next, the D-values of Gd extracted into toluene with 2-ethyl-hexyl-orthophosphoric acid (HDEHP) from 0.050 M HNO_3 and of Hf into dibutyl-phosphate (DPB)/toluene from 6 M HNO_3 will be determined. Further experiments are planned to measure the total hold-up time of the system and to optimize the extraction yield for flow rates below 0.002 ml/s. Under these conditions a new detection system can be applied where the outgoing organic phase is evaporated rapidly to dryness and assayed for activity by silicon detectors.



(1a) Mixer unit

(1b) Filter unit

Figure 1: Schematic view of the new MicroSISAK-device with a microstructured unit for intense mixing of phases (1a) and a filter unit for subsequent phase separation (1b).

References

- [1] H. Persson et al., *Radiochim. Acta* **48**, 177 (1989)
- [2] B. Wierczinski et al., *Nucl. Instr. Meth.* **A370**, 532 (1996)
- [3] J.P. Omtvedt et al., *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **3**, 143 (2002)
- [4] W. Ehrfeld et al., *Microreactors*, Wiley-VCM Weinheim (2000)
- [5] K. Eberhardt et al., *Institut für Kernchemie Annual Report* (2003)