

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА



Б-346

4/III-74

12 - 7573

828/2-74

Б. Баяр, Н.Г. Зайцева, А.Ф. Новгородов

БЫСТРЫЕ ГАЗОТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ  
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ  
РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
6. ВЫДЕЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ  
ИЗОТОПОВ ТАЛЛИЯ  
ИЗ ОБЛУЧЕННЫХ ОКИСЛОВ СВИНЦА

**1973**

**ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ**

12 - 7573

Б. Баяр, Н.Г. Зайцева, А.Ф. Новгородов

·БЫСТРЫЕ ГАЗОТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ  
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

6. ВЫДЕЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ

ИЗОТОПОВ ТАЛЛИЯ

ИЗ ОБЛУЧЕННЫХ ОКИСЛОВ СВИНЦА

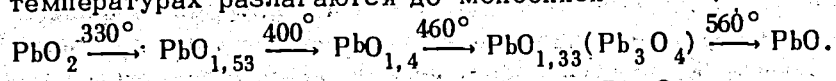
Направлено в журнал "Радиохимия"

Объединенный институт  
ядерных исследований  
БИБЛИОТЕКА

С целью быстрого выделения радиоактивных изотопов таллия из смеси продуктов ядерных реакций в ряде работ использовалась сравнительно высокая летучесть элементарного таллия /1/ и его соединений: алкилов /2/, фторидов /3/.

Для получения короткоживущих препаратов таллия с высокой удельной активностью по реакции  $Pb(p,2\alpha n)Tl$  в работе /3/ мишенью служил фторид свинца, использование которого позволило получить новые данные по ядерной спектроскопии короткоживущих изотопов таллия /4-6/. Некоторым недостатком этого соединения можно считать то, что примерно через 30-40 час. непрерывной работы мишень, устройство которой показано в работе /6/, следует менять на новую из-за коррозии кварцевой аппаратуры. Нам казалось, что для длительной работы с одной и той же мишенью более благоприятными могли бы быть окислы свинца, которые менее подвержены коррозии и более доступны.

Известно, что свинец имеет несколько устойчивых окислов:  $PbO$ ,  $PbO_2$ ,  $Pb_3O_4$ . Высшие окислы свинца являются сильными окислителями и при повышенных температурах разлагаются до монооксида /7-9/:



При термическом разложении  $PbO_2$  и  $Pb_3O_4$  происходит перестройка кристаллической структуры и интенсивное выделение кислорода, поэтому можно ожидать, что в результате этих процессов из облученных окислов свинца будут быстро и количественно возгоняться летучие окислы элементов - продуктов ядерных реакций.

В табл. 1 приведены термодинамические данные по сублимации окислов свинца, таллия и других близлежащих элементов, радиоактивные изотопы которых образуются в реакции глубокого расщепления свинца под действием высокоэнергетических протонов. Видно, что с наибольшей вероятностью должны сублимироваться осмий, ртуть, галлий и рений.

Цель нашей работы заключалась в изучении газотермохроматографического поведения летучих окислов таллия и других тяжелых элементов (Re, Os, Ir, Hg) в состоянии без носителя при возгонке их из облученных окислов свинца ( $PbO$ ,  $PbO_2$ ,  $Pb_3O_4$ ) с тем, чтобы на основе полученных результатов можно было судить о преимуществах и недостатках окислов свинца как еще одной мишени для получения радиоактивных препаратов таллия.

#### Экспериментальная часть

Установка для проведения возгонки летучих окислов и их газовой термохроматографии, а также условия облучения подробно описаны в нашей работе /13/.

Окислы свинца  $Pb_3O_4$  и  $PbO$  готовились прокаливанием порошка  $PbO_2$  (марки "ХЧ") в течение 8-10 час. при  $500^\circ C$  для получения  $Pb_3O_4$  и  $800^\circ C$  для получения  $PbO$ . Перед облучением порошки окислов предварительно высушивались:  $PbO_2$  при  $150^\circ C$ ,  $Pb_3O_4$  и  $PbO$  при  $500^\circ C$ , и хранились в эксикаторе над  $P_2O_5$ .

Облученный порошок ( $\approx 1$  г) равномерно размещался в платиновой лодочке (20 x 8 мм), которая вводилась в нагретую до заданной температуры установку. Образующиеся летучие соединения транспортировались током газа-носителя и адсорбировались в термохроматографической колонке. Для улавливания возможных аэрозолей окислов свинца в самом начале колонки помещался тампон из кварцевой ваты. Газами-носителями служили предварительно осушенные кислород или гелий; в отдельных опытах они специально насыщались парами воды

Таблица I

Термодинамические данные сублимации некоторых тяжелых окислов

Окисел	$T^\circ C$	$\Delta H$ субл. (ккал/моль)	Ссылка
$Tl_2O$	493	30,2	10
$Tl_2O_3$	разл. 717	-	11
$PbO$	1472	53,8	12
$Pb_3O_4$	разл. 560	-	7 - 9
$PbO_2$	разл. 330	-	7 - 9
$OsO_4$	130	12,9	11
$Re_2O_7$	362	33,5	11
$ReO_3$	614	49,8	12
$IrO_3$	субл. $\leq 350$	-	13
$WO_3$	2100	130,0	14
$Hg_{мет.}$	357	14,0	11

( $P_{H_2O} = 300$  мм рт.ст.). Расход газа-носителя в большинстве опытов был 20 мл/мин. Улетучивание радиоактивных элементов и их распределение по колонке определялись радиометрически <sup>13/</sup>. Наиболее интенсивные гамма-линии, принадлежащие изотопам таллия и выбранные для их идентификации, приведены в табл. 2.

Идентификация радиоактивных изотопов других элементов выполнялась аналогично <sup>13/</sup>. Для контроля за поведением свинца была выбрана интенсивная гамма-линия 280 кэВ, принадлежащая <sup>203</sup>Pb ( $T_{1/2} = 52,1$  час).

### Результаты и их обсуждение

Прежде всего следует сказать, что результаты, полученные для окислов  $Pb_3O_4$  и  $PbO_2$ , полностью совпали во всех опытах, поэтому, в принципе, в дальнейших опытах можно ограничиться исследованием одного из них.

На рис. 1 представлена температурная зависимость улетучивания таллия (выход) из облученных окислов  $Pb_3O_4$  и  $PbO_2$  (кривая 1) и  $PbO$  (кривая 2). Как видно, характер улетучивания таллия был практически идентичным для всех трех окислов, хотя испарение таллия более полно протекало из высших окислов свинца. Обе кривые имеют резкий максимум при температуре, совпадающей с температурой плавления  $PbO$ . Такой характер кривых позволяет сделать предположение, что испарение таллия происходит более интенсивно из твердой фазы в процессе ее перестройки. Последующее (после плавления) замедление процесса испарения может быть обусловлено рядом причин: резким уменьшением развитой поверхности окислов свинца при плавлении, растворением окислов таллия в расплаве  $PbO$ , приводящим к частичному связыванию таллия в плюмбаты <sup>16/</sup>, или тем, что скорость диффузии таллия через границу раздела фаз уменьшается с увеличением поверхностного натяжения расплава  $PbO$ , которое возрастает с ростом температуры <sup>17/</sup>.

Таблица 2  
Энергия гамма-линий изотопов таллия <sup>15/</sup>, выбранных для анализа

$E_{\gamma}$ , кэВ	Относительная интенсивность (% на распад)	Изотоп	$T_{1/2}$
368,0	100	<sup>200</sup> Tl	26,1 час
440,1	10	<sup>202</sup> Tl	12 дн.
579,1	12	<sup>200</sup> Tl	26,1 час
1207,0	33	<sup>200</sup> Tl	" "

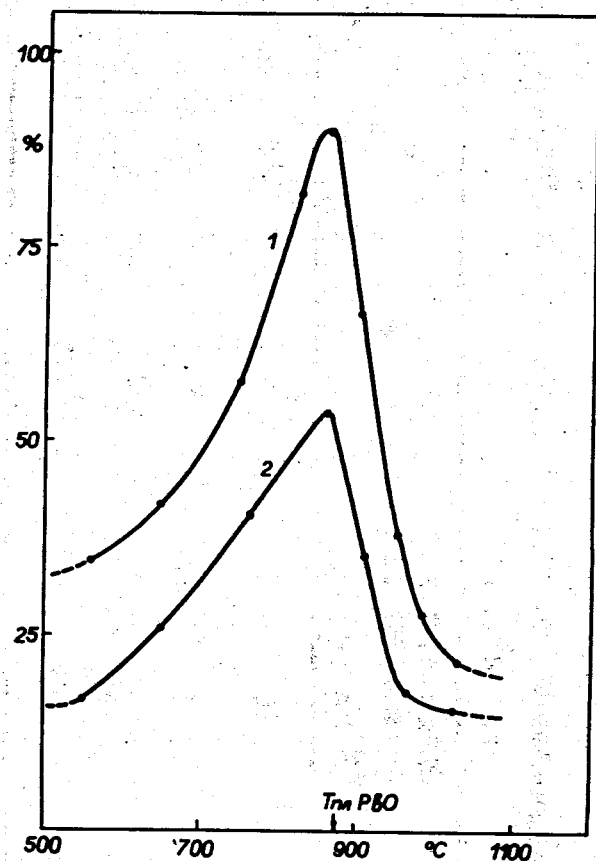


Рис. 1. Зависимость улетучивания таллия от температуры из облученных окислов свинца: 1 -  $Pb_3O_4$  и  $PbO_2$ , 2 -  $PbO$ . Скорость газа-носителя  $O_2$  20 мл/мин, время - 20 мин.

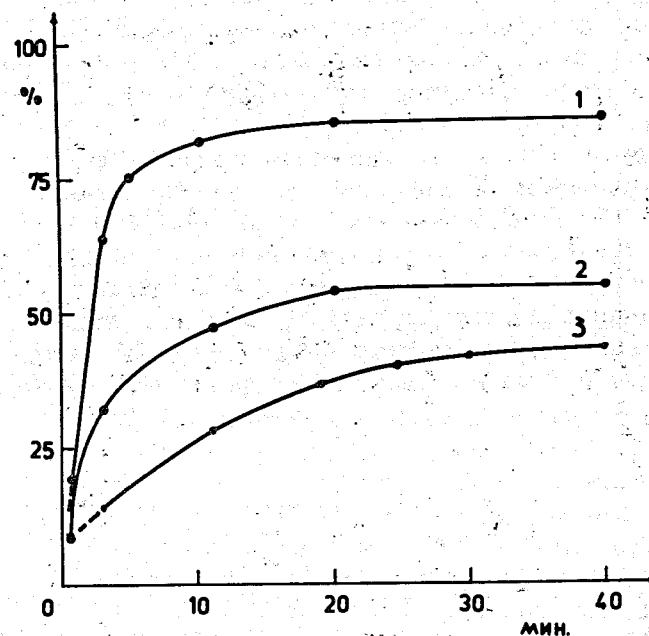


Рис. 2. Зависимость улетучивания таллия от времени: 1 -  $Pb_3O_4$  ( $PbO_2$ ) и 2 -  $PbO$  при температуре возгонки  $830^\circ C$ ; 3 -  $Pb_3O_4$  при температуре  $555^\circ C$ ,  $V_{O_2} = 20$  мл/мин.

На рис. 2 показана зависимость улетучивания таллия от времени. Видно, что из облученного  $Pb_3O_4$  (кривая 1) основное количество таллия ( $\approx 80\%$ ) улетучивается при  $830^\circ C$  за время термического разложения сурика (1 г  $Pb_3O_4$  при этой температуре разлагается за 2-3 мин.), а при  $555^\circ C$ , т.е. когда  $Pb_3O_4$  разлагается незначительно, испарение таллия протекает менее интенсивно, лишь до  $\approx 35\%$ . Улетучивание таллия из  $PbO$  при  $830^\circ C$  достигает примерно 50% (кривая 2). Полученные результаты позволяют сказать, что степень улетучивания таллия зависит от состояния окислов свинца, которое

меняется в процессе нагрева: в случае  $Pb_3O_4$  идет разложение с выделением кислорода, в случае  $PbO$  возможно спекание. С увеличением времени нагрева улетучивание таллия приобретает относительно постоянный характер, примерно через 10–20 мин. кривая выходит на плато.

В связи с этим мы решили проверить, какое влияние будет оказывать на процесс улетучивания таллия предварительный (до облучения) отжиг  $PbO$ . На рис. 3 показана зависимость выхода таллия от времени предварительного отжига  $PbO$  при  $800^\circ C$ . Видно, что прокаливание порошка в течение 2–3 час. завершает те процессы, которые приводят к уменьшению выхода таллия почти в 2 раза, после чего увеличение времени

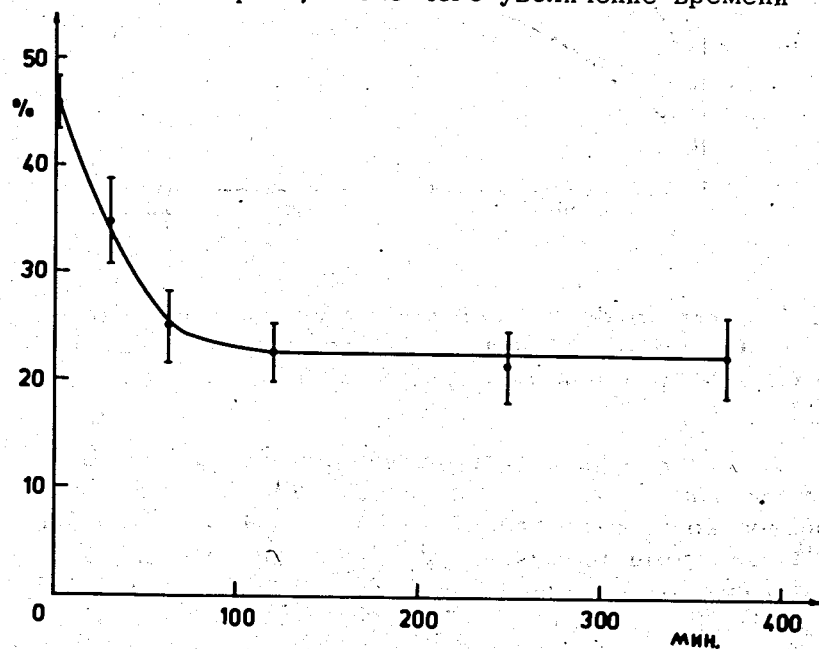
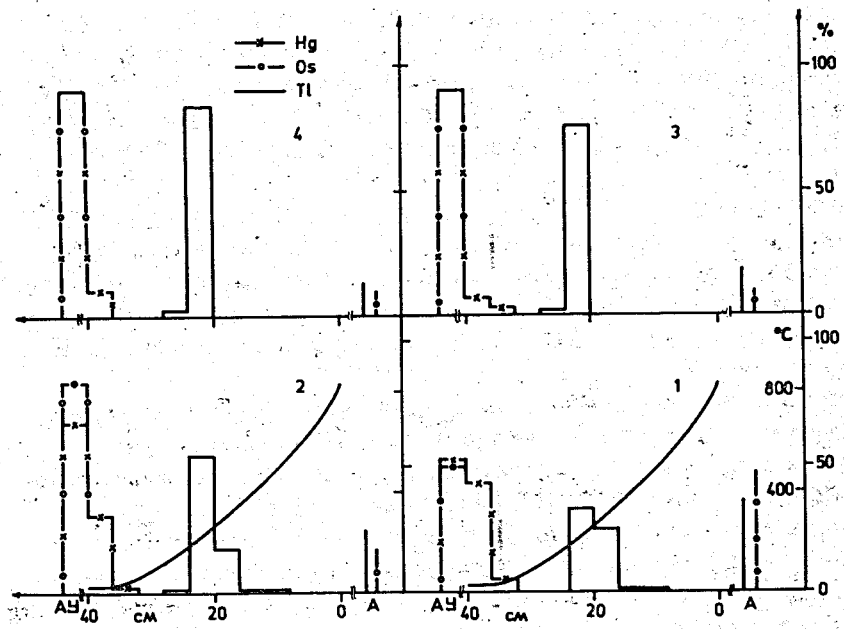


Рис. 3. Зависимость улетучивания таллия от времени предварительного отжига  $PbO$  при  $800^\circ C$ . Температура возгонки  $830^\circ C$ ; время – 5 мин.,  $V_{O_2} = 20$  мл/мин.

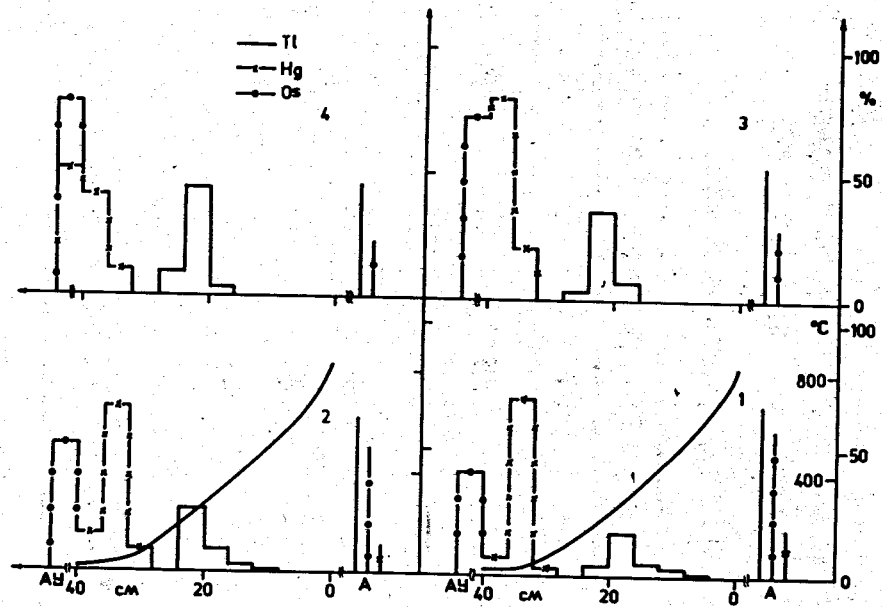
отжига не влияет на испарение таллия. Этот факт следует учитывать при использовании  $PbO$  в качестве мишени для длительного непрерывного выделения таллия методом газовой термохроматографии.

На рис. 4 показано распределение летучих продуктов по длине термохроматографической колонки при их осаждении из газовой фазы в процессе возгонки из мишеней  $Pb_3O_4(PbO_2)$  и  $PbO$ . Как видно, в наших экспериментальных условиях кроме таллия, из окислов свинца улетучиваются и осаждаются в ТХ-колонке также осмий и ртуть, но не были обнаружены ни рений, ни иридий, хотя их появления можно было ожидать, исходя из термодинамических данных (табл. 1). Вероятно, это связано с образованием нелетучих соединений типа  $Pb_2Me_2O_6$  /18/, где  $Me = Ir, Re$ . Лишь при нагревании образцов при температуре  $830^\circ C$  в течение более чем 40 мин. следы этих элементов появлялись в колонке в зоне  $400 - 500^\circ C$ . Как видно из рисунка, для каждого элемента наблюдалась только одна, довольно узкая зона осаждения: для таллия при  $\approx 220 \pm 20^\circ C$ , ртути  $\approx 30^\circ C$ , осмий задерживался на активированном угле (АУ). Было замечено, что улетучивание радиоактивных продуктов и их распределение в колонке зависят от скорости газаносителя (табл. 3). При небольшой скорости газаносителя выход таллия был невысок, и зона его осаждения наблюдалась при сравнительно высокой температуре ( $590^\circ C$ ). Начиная с  $V_{O_2} = 12$  мл/мин улетучивание таллия возрастало, достигая плато при  $V_{O_2} = 20$  мл/мин, а осаждение происходило при более низкой температуре ( $\approx 225^\circ C$ ). Здесь следует заметить, что на температурный режим колонки поток газа в пределах его скорости от 4 до 60 мл/мин заметно не влияет.

Мы предполагаем, что наблюдаемое поведение таллия связано с тем, что при относительно небольшой скорости потока газаносителя обеспечивается хороший контакт газообразных веществ с поверхностью колонки, в результате чего может происходить хемосорбция таллия на поверхности кварца с образованием нелетучих силикатов таллия в зоне с высокой температурой /19/.



а)



б)

Рис. 4. Распределение летучих радиоактивных продуктов Tl, Os и Hg по длине колонки в зависимости от времени возгонки (мин.): 1 - 5; 2 - 10; 3 - 20; 4 - 40.  
 а)  $Pb_3O_4(PbO)$ , б)  $PbO$ .  $T = 830^\circ C$ ,  $V_{02} = 20$  мл/мин.  
 Кривая - распределение температуры.



Выход таллия (%) и его распределение вдоль колонки в зависимости от скорости газа-носителя ( $O_2$ )

( $PbO$ ,  $T = 850^\circ C$ , время - 5 мин)

Зоны	Температура зоны ( $^\circ C$ )	Скорость газа-носителя (мл/мин)					
		4	8	12	20	30	42
A	850	87	85	67	62	61	62
I	720	5	4	2	-	-	-
2	590	8	9	10	-	-	-
3	495	-	2	5	1	1	1
4	405	-	-	3	3	2	5
5	320	-	-	13	9	13	10
6	225	-	-	-	25	23	22

A - Место расположения ампулы.

Действительно, таллий, адсорбированный при этой температуре, не возгоняется в токе кислорода при повторном нагреве этой зоны до  $830^\circ C$ , тогда как адсорбированный при  $280 - 220^\circ C$  - легко улетает при повторном нагревании до менее высокой температуры ( $380^\circ C$ ). Зависимость выхода таллия от скорости потока может быть связана с механизмом улетучивания таллия из окислов свинца, а именно, при низкой скорости газа-носителя определяющим процессом является десорбция с поверхности  $PbO$ , при большой скорости - диффузия из всего объема. Поэтому выход таллия становится постоянным при  $V_{O_2} \geq 20$  мл/мин.

Эксперименты, проведенные с использованием в качестве газа-носителя гелия, дали аналогичные результаты для таллия, осмия, ртути, только зоны их осаждения оказались несколько более размытыми.

В наших экспериментах мы не обнаружили влияния паров воды на степень улетучивания таллия из  $PbO$ , что можно объяснить неустойчивостью гидроокиси  $TiOH$  при повышенной температуре /20/.

О химической форме ультрамикроколичеств таллия, выделяющегося из облученных окислов свинца в токе кислорода при  $830^\circ C$ , мы можем высказать некоторые предположения. Известно, что макроколичества окислов таллия испаряются в форме  $Tl_2O$  /21,22/, это подтвердилось масс-спектрометрическим методом /23/. Окислы  $TlO_2$  и  $Tl_2O_3$  являются неустойчивыми соединениями, они разлагаются выше  $490^\circ$  и  $717^\circ C$ , соответственно /24,11/.

В связи с ультрамалой концентрацией таллия, образующегося в результате ядерных реакций при облучении окислов свинца, маловероятно образование газообразного  $Tl_2O$ . Однако таллий может испаряться в форме  $Tl_2O$ , если в исходных образцах окислов свинца были в качестве загрязнения следы таллия, которые нам трудно оценить, так как их концентрация ниже чувствительности определения обычными аналитическими методами. Для окончательного выяснения химической формы ультрамикроколичеств таллия, переходящих в газовую фазу, требуются дополнительные опыты.

Таким образом, сравнивая результаты настоящей работы и работы /3/, посвященной изучению улетучивания таллия из фторида свинца, можно сказать, что использование высших окислов  $PbO_2$  и  $Pb_3O_4$  в качестве мишени для быстрого однократного выделения радиоактивных изотопов таллия в состоянии без носителя является удобным и эффективным, однако для длительного непрерывного выделения таллия окислы свинца менее благоприятны из-за меньшей эффективности извлечения таллия, хотя селективность разделения остается хорошей.

### Заключение

1. Изучено газотермохроматографическое поведение ультрамикрочастиц таллия при их возгонке из облуженных окислов свинца.

2. На основе полученных результатов сделаны предположения о механизме поведения летучих окислов таллия и их химической форме при испарении и переносе в газовой фазе.

3. Окислы  $PbO_2$  и  $Pb_3O_4$  могут быть использованы в качестве мишеней для быстрого однократного выделения радиоактивных изотопов таллия, осмия, ртути.

### Литература

1. Б.Айхлер. Препринт ОИЯИ, P12-6661, Дубна, 1972.
2. P.Hoffmann, K.Bachmann, H.Klenk, K.H.Lieser. *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 7, 7, 577 (1971).
3. Я.Вандлик, Т.Вандлик, Н.Г.Зайцева, З.Матэ, И.Махунка. *Радиохимия*, 15, 6, 831 (1973).
4. Я.Вандлик, Н.Г.Зайцева, З.Матэ, И.Махунка, М.Махунка, Т.Фенеш. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 34, 8, 1656 (1970).
5. Т. Вандлик, Я.Вандлик, Н.Г.Зайцева, З.Матэ, Т.Махунка, М.Махунка, Т.Фенеш, Х.Тыррофф, М.Яким: Письма ЖЭТФ, 15, 7, 386 (1972).

6. T.Fenyés, I.Mahunka, M.Mahunka, Z.Mate, A.Piotrowski, L.Trón, H.Tyrroff, J.Vandlik, N.G.Zaitseva. *Proceed.Int.Conf. Properties Nucl., Leysin, Switz., Sept. 1970, CERN 70-30, vol.2, 1081 (1970).*
7. Г.В.Малинин, Ю.М.Толмачев. *ЖНХ* 14, 2, 307 (1969).
8. E.M.Otto, *J.Electrochem.Soc.*, 113, 6, 525 (1966).
9. M.I.Gillibrand, B.Halliwel. *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 34, 4, 1143 (1972).
10. М.Г.Шахтактинский, А.А.Кулиев. *ДАН СССР*, 123, 1071 (1958).
11. У.Д.Верятин, В.П.Маширев, Н.Г.Рябцев, В.И.Тарасов, В.Д.Рогозкин, И.В.Коробков. *Термодинамические свойства неорганических веществ*. Атомиздат М., 1965.
12. В.И.Деев, В.И.Смирнов. *ДАН СССР*, 140, 4, 822 (1961).
13. Б.Баяр, И.Воцилка, Н.Г.Зайцева, А.Ф.Новгородов. Препринт ОИЯИ P12-7164, Дубна, 1973.
14. W.A.Chupka, J.Berkowitz, M.G.Inghram, *J.Chem.Phys.*, 27, 1, 85 (1957).
15. И.П.Селинов. *Изотопы*, т. 2, "Наука", М., 1970.
16. R.Marchand, M.Tournoux. *Compt.Rend.*, 272 (c), 3, 297 (1971).
17. *Справочник по расплавленным солям*. т. 2, 116, "Химия", 1972.
18. I.M.Longo, P.M.Racah, I.V.Goodenough. *Mat.Res.Bull.*, 4, 3, 191 (1969).
19. A.V.F.Duncan. *J.Amer.Chem.Soc.*, 51, 9, 2697 (1929).
20. E.M.Bulewicz, T.M.Sugden. *Trans.Faraday Soc.*, 54, 6, 830 (1958).
21. D.Cubicciotti, F.J.Keneshea. *J.Phys.Chem.*, 71, 3, 808 (1967).
22. M.D.Karkhanavala, S.H.Darlowalla. *J.Ind.Chem.Soc.*, 46, 12, 1112 (1969).
23. С.А.Шукарев, Г.А.Семенов, И.А.Ратьковский. *ЖПХ*, 35, 7, 1454 (1962)

24. О.Кубашевский. Б.Гопкинс. Окисление металлов и сплавов. ИЛ, М., (1955), стр. 31.

Рукопись поступила в издательский отдел  
26 ноября 1973 года.