

Б-346

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ  
МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА  
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМ. М.В.ЛОМОНОСОВА  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
БАЯР Балдангийн 12 - 7948

БЫСТРЫЕ ГАЗОТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
ВЫДЕЛЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ  
НЕКОТОРЫХ ТЯЖЕЛЫХ ПЕРЕХОДНЫХ  
И ПЛАТИНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Специальность - 020014 - радиохимия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

(Диссертация написана на русском языке)

Дубна 1974

Работа выполнена в Отделе ядерной спектроскопии и радиохимии Лаборатории ядерных проблем Объединенного института ядерных исследований.

Научный руководитель:  
кандидат химических наук, ст. научн. сотрудник Н.Г.Зайцева

Официальные оппоненты:  
доктор химических наук, ст. научн. сотрудник И.В.Мелихов,  
кандидат химических наук, научн. сотрудник Т.С.Зварова

Ведущее учреждение:  
Радиевый институт им. В.Г.Хлопина, Ленинград.

Автореферат разослан " " \_\_\_\_\_ 1974 г.

Защита диссертации состоится " " \_\_\_\_\_ 1974 года  
в \_\_\_\_\_ час на заседании специализированного Ученого совета  
по неорганической химии и радиохимии отделения неорганической  
и аналитической химии Химического факультета МГУ, Москва, В-234,  
МГУ, Химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ.

Ученый секретарь Совета  
кандидат химических наук

Л.А.Кучеренко

12 - 7948

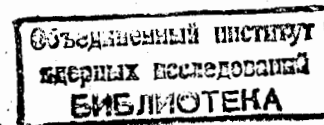
БАЯР Балдангийн

БЫСТРЫЕ ГАЗОТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
ВЫДЕЛЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ  
НЕКОТОРЫХ ТЯЖЕЛЫХ ПЕРЕХОДНЫХ  
И ПЛАТИНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Специальность - 020014 - радиохимия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

(Диссертация написана на русском языке)



## В в е д е н и е

Ядерноспектроскопические исследования короткоживущих изотопов, проводимые по программе ЯСНАПП (ядерная спектроскопия на пучке протонов) в Отделе ядерной спектроскопии и радиохимии Лаборатории ядерных проблем Объединенного института ядерных исследований выдвинули задачи по созданию экспрессных методов получения нейтронодефицитных короткоживущих изотопов различных элементов.

Наличие синхротронного ускорителя ЛЯП ОИЯИ, в котором можно получить пучки протонов с интенсивностью  $10^{11-13}$  p/cm<sup>2</sup>.сек и с энергией от 120 до 660 Мэв, позволяет проводить уникальные исследования короткоживущих, как правило, нейтронодефицитных изотопов почти всех элементов периодической системы. При облучении веществ пучком высокоэнергетических протонов в результате ядерных реакций образуется сложная смесь ядер с порядковым номером, равным  $Z_{\text{мишень}} + I$  и меньше. Для исследования ядерноспектроскопических свойств короткоживущих ядер требуется быстрое (при необходимости, непрерывное) выделение радиоактивных изотопов с высоким выходом, в ряде случаев в состоянии без носителя и в химической форме, удобной для дальнейшего разделения изотопов в масс-сепараторе. Известные до последнего времени классические методы разделения элементов не удовлетворяют этим требованиям, поэтому возникла необходимость в создании новых методов. Эта задача может быть решена, если использовать методы, основанные на принципах газовой химии.

Одним из перспективных и относительно простых методов разделения многокомпонентных смесей является метод газовой термохроматографии (ГТХ), основанный на выносе летучих соединений из зоны высокотемпературного нагрева, где происходит их образование, газом-

-носителем, являющимся в ряде случаев одновременно и газом-реагентом, в трубку, имеющую заданный отрицательный температурный градиент. По мере прохождения вдоль трубки летучие соединения сорбируются или конденсируются на ее стенках в определенных температурных зонах.

Газовый термохроматографический метод позволяет выделять элементы при очень низком их содержании в исходном образце ( $10^{-14}$  -  $10^{-11}$  моль). Поэтому такой метод находит все более широкое использование в радиохимии (например, для идентификации элемента  $105$ , для разделения продуктов деления урана и изучения их химического поведения, для разделения радиоактивных ядер в виде летучих хлоридов и фторидов).

Среди веществ, которые могут быть разделены методом газовой термохроматографии, заслуживает большого внимания группа сравнительно легко летучих окисных соединений (окислы и гидроокиси), получающихся в результате различных термохимических реакций (разложение, образование окислов при сжигании вещества в атмосфере кислорода и т.д.).

Цель нашей работы заключалась в создании быстрых, высокоэффективных ГТХ-методов выделения радиохимически чистых препаратов  $W$ ,  $Re$ ,  $Os$ ,  $Ir$ ,  $Hg$ ,  $Tl$  для ядерной спектроскопии с использованием летучих окисных и гидроокисных соединений этих элементов.

Анализ физико-химических свойств летучих соединений тяжелых платиновых и переходных металлов показал, что выбор летучих окислов и гидроокисей этих элементов может оказаться весьма перспективным при использовании этого класса соединений для высокотемпературного выделения из облученных мишеней и последующего разделе-

ния радиоактивных продуктов ядерных реакций в виде этих соединений.

Специфичность образования и высокая термоустойчивость летучих окислов и гидроокисей интересующих нас элементов, а также значительное различие упругости паров этих соединений создает благоприятные условия для селективного разделения их радиоактивных изотопов методом высокотемпературной термохроматографии. Выбор летучих окислов и гидроокисей также обусловлен тем, что для кислородных систем можно найти такую мишень, вещество которой не подвергается химическим изменениям или, наоборот, сами химические или структурные изменения вещества мишени будут служить основой для быстрого извлечения из нее летучих продуктов.

Как показывают литературные данные, образование летучих окислов иридия, таллия, рения и гидроокисей вольфрама и рения было исследовано только для весовых количеств, и к началу наших исследований ничего не было известно о поведении их ультрамикрочколичеств. Поэтому прежде всего необходимо было провести исследование образования и термохроматографического поведения микро- и ультрамикрочколичеств этих соединений.

В диссертации дан краткий литературный обзор имеющихся быстрых методов выделения радиоактивных изотопов с использованием летучих веществ и представлены экспериментальные результаты, на основании которых разработаны быстрые ГТХ-методы выделения радиоактивных изотопов некоторых тяжелых переходных и платиновых элементов с использованием их летучих окислов и гидроокисей (табл. I).

#### Методика эксперимента

Принципиальная схема экспериментальной установки представлена на рис. I. Установка состоит из кварцевой трубки с широкой реак-



ционной частью (I) и более узкой и длинной частью (2), в которую вставлялась сменяемая кварцевая термохроматографическая колонка (3), герметически соединенная с концом трубки (2) при помощи упругого манжета или шлифа (4). Конец колонки соединялся с ловушкой (5), служащей для поглощения выходящих из колонки летучих радиоактивных продуктов.

Температурный градиент вдоль кварцевой трубки создавался электропечами (6) и металлической трубкой (7) с закрепленным на конце холодильником (8). Температура измерялась с помощью терморезистора с точностью  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ .

Кварцевая ампула (9) с облученным образцом (I0), закрытая с обеих концов тампонами из кварцевой ваты (II), помещалась в реакционную часть установки с помощью пробки (I2), оканчивающейся шлифом (I3). Одновременно при загрузке образца в реакционную часть установки, предварительно нагретую до соответствующей температуры, пропускался газ-носитель с определенной скоростью.

Газообразные продукты, извлекаемые из нагретого образца газом-носителем, поступали в термохроматографическую колонку, где разделялись осаждением в отдельных температурных зонах. Оценка степени улетучивания радиоактивных продуктов из облученных мишеней в зависимости от различных условий эксперимента (время возгонки, температура, состав и скорость газа-носителя) проводилась радиометрическим методом на основе измерений относительной интенсивности наиболее селективных и сильных гамма-линий соответствующих изотопов, наблюдаемых в отдельных участках колонки и в остатке после процесса возгонки. Активность образцов измерялась с помощью  $\text{Ge(Li)}$  - детектора ( $10\text{см}^3$ , разрешение 2,5 кэВ на линии 1332 кэВ  $^{60}\text{Co}$ ) и 4096-канального анализатора типа АИ-4096.

Быстрое выделение радиоактивных препаратов рения, иридия, осмия и ртути в виде летучих окислов из облученного золота методом газовой термохроматографии

В качестве материала мишени использовалось металлическое золото (99,999%), предварительно проплавленное в токе соответствующего газа-носителя для удаления возможных летучих примесей. Облучение проводилось на выведенном пучке протонов синхротрона ЛЯП ОИЯИ с  $E_p = 660\text{ МэВ}$ . Золото, имеющее относительно низкую температуру плавления ( $1063^{\circ}$ ) и высокую точку кипения ( $2600^{\circ}$ ), не образует летучих окислов при высокой температуре ( $1000^{\circ}$ ), и поэтому выделение из него летучих соединений - продуктов ядерных реакций - можно провести многократно, используя одну и ту же мишень, без потерь вещества мишени.

Исследование газо-термохроматографического выделения летучих продуктов проводилось при  $T = 1160 \pm 20^{\circ}\text{C}$ , в качестве газа-носителя применялись сухой кислород (99,7%), воздух или гелий (99,995%).

Экспериментальные результаты показали, что радиоактивные рений, иридий, осмий и ртуть быстро возгоняются из облученного расплава золота и разделяются, осаждаются в отдельных температурных зонах кварцевой колонки в таком порядке с уменьшением температуры: рений ( $500-350^{\circ}\text{C}$ ), иридий ( $180-80^{\circ}\text{C}$ ), ртуть ( $\sim 30^{\circ}\text{C}$ ) и осмий поглощался в ловушке. Содержание примесей во всех препаратах было меньше 0,1%.

Следует отметить, что для хорошей воспроизводимости результатов поверхность кварцевой колонки должна быть предварительно обработана соответствующим образом (удаление пыли, промывка колонки, термическая обработка).

Как показали полученные результаты, скорость газа-носителя и время возгонки не оказывали существенного влияния на распределение получаемых радиоактивных продуктов.

Выход всех этих элементов возрастает со временем, достигая 70-80% за 5-20 мин. в зависимости от элемента и от природы газа-носителя. Иридий лучше всего возгоняется в токе кислорода и почти не возгоняется в токе гелия, ртуть количественно извлекается за 3-5 мин. независимо от природы газа-носителя. Рений, осмий извлекаются из расплава золота быстрее в токе гелия, чем в токе кислорода или воздуха. Поскольку эти элементы не могут возгоняться при температуре  $1160^{\circ}$  в элементарной форме, то наиболее вероятно, что они и в гелии испаряются в форме окислов, а источником кислорода в этом случае могут быть: кислород, выделяющийся из кварца при высокой температуре за счет его термической диссоциации; кислород, проникающий через стенки колонки из внешней среды; кислород, оставшийся в гелии после его очистки. Эти небольшие количества кислорода, видимо, вполне достаточны для образования легко летучих окислов ультрамикрочастиц осмия и рения, но их недостаточно для образования летучих окислов иридия, что качественно подтверждается термодинамическими данными.

Более медленное улетучивание рения и осмия в токе кислорода, по сравнению с током гелия заставляет нас предполагать, что удаление окислов рения и осмия с поверхности золота в среде кислорода замедляется из-за образования окисной пленки на поверхности золота.

Исходя из экспериментально полученных величин "характеристической температуры осаждения", а также на основе анализа свойств летучих окислов, сделано заключение, что в условиях нашего экспе-

римента ультрамикрочастицы рения, иридия, осмия и ртути возгоняются в виде летучих окислов:  $ReO_3$ ,  $IrO_3$ ,  $OsO_4$  и  $HgO(Hg)$ .

Большая скорость испарения ультрамикрочастиц иридия в кислороде и его сравнительно низкая температура осаждения на стенках колонки являются фактом, указывающим на разное поведение ультрамикро- и макрочастиц иридия, а именно, из литературных данных известно невысокое значение упругости паров макрочастиц окислов иридия  $P_{IrO_3}^{1169^{\circ}} = 0,8166$  мм рт.ст., а наши экспериментальные результаты, которые были получены в опытах по изучению термохроматографического поведения макрочастиц иридия, показали, что продукты возгонки осаждались на высокотемпературном, длинном участке ТХ-колонки с максимумом при  $900-1000^{\circ}$ . Наши данные о поведении ультрамикрочастиц иридия можно считать новыми в радиохимии иридия.

На основе теории испарения можно предположить, что поведение ультрамикрочастиц летучих окислов может быть связано и с низкой концентрацией этих элементов в облученном золоте, и с радиационными явлениями, происходящими в облученном веществе мишени.

#### Выделение радиоактивного рения при сжигании облученного металлического осмия в токе кислорода

Как известно, нейтронодефицитные изотопы рения с большим выходом образуются в реакциях глубокого расщепления осмия протонами высокой энергии ( $E_p=660$  Мэв). С целью использования мишени из осмия для получения радиоактивных препаратов рения мы провели исследование быстрого ГТХ выделения изотопов рения из облученного высокоэнергетическими протонами  $Os$  мет при его сжигании в токе кислорода. Осмий может легко возгоняться в виде  $OsO_4$  и тем самым отделяться от продуктов ядерных реакций, в том числе и рения.

Установлено, что при сгорании облученного металлического осмия (~20 мг  $O_{s_{мет}}$  полностью сгорают за 3 мин при 850°C) радиохимически чистый рений без носителя отделялся от макроколичеств осмия, осаждаясь на горячем участке колонки (590–340°C), а основная масса  $O_sO_4$  конденсировалась на холодном участке и остатки – в ловушке. Было также показано, что при сжигании осмия, содержащего различное количество рения (от 4 мкг до 1 мг), меченного  $^{186}Re$ , микроколичества рения (< 10 мкг) осаждались преимущественно в высокотемпературной области колонки, а с увеличением количества рения место осаждения его перемещалось в низкотемпературную зону вследствие изменения химической формы рения ( $ReO_3 \rightarrow Re_2O_7$ ).

Получение препаратов радиоактивных изотопов рения из облученного перрената аммония

Выбор перрената аммония в качестве вещества мишени для получения радиоактивных изотопов рения был сделан по ряду причин: высокий выход радиоактивных изотопов рения при облучении рения высокоэнергетическими протонами и легкость химического выделения. Известно, что перренат аммония разлагается при повышенной температуре согласно реакции  $NH_4ReO_4 \rightarrow \frac{1}{2} H_2O + NH_3 + \frac{1}{2} Re_2O_7$ . Образующиеся в результате термического разложения  $NH_4ReO_4$  летучие окислы (или гидроокиси) рения легко могут отделяться от других нелетучих радиоактивных продуктов при возгонке. С помощью радиоактивных индикаторов предварительно были исследованы кинетика термического разложения кристаллов  $NH_4ReO_4$  и термохроматографическое поведение макроколичеств рения при температуре в интервале 500–800°C и скорости потока кислорода от 6 до 50 мл/мин.

Установлено, что полное разложение 200 мг  $NH_4ReO_4$  происходит при T=600°C и при скорости кислорода 25 мл/мин за 3 мин с по-

следующим осаждением рения на поверхности ТХ-колонки в зоне при ~200°C. При T > 600°C и  $V_{O_2}$  > 25 мл/мин разложение  $NH_4ReO_4$  протекает очень интенсивно, при этом образуется обильный белый дым, большая часть которого, не осаждаясь на стенках колонки, проходит в ловушку.

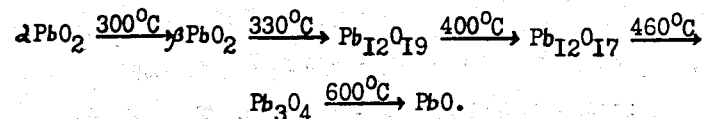
Термохроматографическое получение радиоактивных препаратов рения из облученных высокоэнергетическими протонами ( $E_p=660$  Мэв) кристаллов  $NH_4ReO_4$  проводилось при T=600°C и  $V_{O_2} = 12$  мл/мин. Препараты были радиохимически чистыми и использовались для изучения ядра  $^{179}Re$ .

Выделение радиоактивных изотопов таллия, осмия и ртути из облученных окислов свинца

Основными критериями при выборе окислов свинца в качестве материала мишени, кроме самой химической формы, были большой выход нейтронодефицитных изотопов таллия, а также отсутствие видимого взаимодействия с материалом аппаратуры в противоположность, например, фториду свинца.

В радиохимической практике летучесть окислов таллия до последнего времени не находила практического применения, однако это свойство может быть использовано для быстрого выделения радиоактивных изотопов таллия из облученных окислов свинца.

Известно, что высшие окислы свинца разлагаются при нагревании согласно схеме:



Эксперименты по изучению улетучивания и термохроматографического

поведения ультрамикроколичеств таллия, а также осмия и ртути проводились с использованием в качестве мишеней порошков окислов  $PbO$ ,  $Pb_3O_4$  и  $PbO_2$ .

Облученный протонами с  $E_p=660$  Мэв мелкодисперсный порошок одного из окислов свинца (~1 грамм) вводился в предварительно нагретую до заданной температуры установку. В качестве газа-носителя использовались очищенный кислород или гелий, в отдельных опытах они специально насыщались парами воды ( $P_{H_2O} = 300$  мм рт.ст.).

Изучение распределения летучих продуктов по длине термохроматографической колонки при их осаждении из газовой фазы для мишеней  $PbO_2$ ,  $Pb_3O_4$  и  $PbO$  показало, что таллий осаждается в зоне при  $220 \pm 20^\circ C$ ; ртуть при  $\sim 30^\circ C$ , а осмий поглощается активированным углем. Содержание примесей в препарате было меньше, чем 0,1%.

Было установлено, что кривая температурной зависимости улетучивания таллия из облученных окислов свинца имеет хорошо выраженный 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: уменьшением развитой поверхности окислов свинца при плавлении; уменьшением скорости диффузии таллия через границу раздела фаз с увеличением поверхностного натяжения расплава, которое возрастает с ростом температуры.

При  $830^\circ C$  из облученного  $Pb_3O_4$  за время термического разложения сурика (1 грамм  $Pb_3O_4$  при этой температуре разлагается за 3-5 мин), улетучивалось до 75% Тl и с увеличением времени возгонки до 10-15 мин выход Тl достигал 85%, а из порошка  $PbO$  улету-

чивалось до 55% Тl за ~20 мин. При  $550^\circ C$ , когда сурик еще не разлагается, из него улетучивалось лишь ~35% Тl за 40 мин.

Было замечено, что предварительное перед облучением прокаливание порошка в течение 2-3-х часов приводит к уменьшению выхода таллия в 2 раза, и последующее увеличение времени предварительного отжига не влияет на испарение таллия. Этот факт следует учитывать при использовании  $PbO$  в качестве мишени для длительного выделения таллия методом газовой термохроматографии.

Такие радиоактивные продукты как рений и иридий не возгонялись из окислов свинца, что можно объяснить образованием нелетучих соединений типа  $Pb_2Me_2O_6$  ( $Me = Re, Ir$ ). Было обнаружено, что улетучивание радиоактивного таллия из облученного порошка  $PbO$  и их распределение в колонке зависят от скорости газа-носителя ( $O_2$ ). При небольшой скорости газа-носителя выход таллия был невысок, и он осаждался при температуре  $600-700^\circ C$ ; начиная с  $V_2 > 12$  мл/мин, улетучивание таллия возрастало, достигая плато при  $V_2 = 20$  мл/мин, при этой скорости газа осаждение таллия происходило при более низкой температуре ( $\sim 225^\circ C$ ). Такое поведение ультрамикроколичеств таллия, по-видимому, связано с определенным механизмом улетучивания таллия из окислов свинца, а именно, при низкой скорости газа-носителя определяющим процессом является десорбция его с поверхности  $PbO$ , а при большой скорости - диффузия к поверхности из всего объема.

Наличие паров воды в газе-носителе не влияет на скорость возгонки и место осаждения Тl\* в ТХ-колонке. На основе данных по термохимическим свойствам окислов таллия сделано предположение, что в условиях наших опытов таллий возгоняется в виде  $Tl_2O$ . Образование газообразного  $Tl_2O$  в рассматриваемой нами системе подтверждается и термодинамическими расчетами.



Анализируя полученные результаты, можно сказать, что использование окислов  $PbO_2$  и  $Pb_3O_4$  в качестве мишеней является эффективным для быстрого выделения радиоактивных изотопов таллия в состоянии без носителя. Но окислы свинца менее благоприятны для длительного выделения таллия, поскольку эффективность извлечения таллия снижается со временем в результате превращения высших окислов в  $PbO$ .

Выделение радиоактивного вольфрама методом газовой термохроматографии в виде летучих гидроокисей

Известно, что макроколичества вольфрама при высокой температуре в атмосфере влажного кислорода могут возгоняться в форме гидроокиси  $WO_2(OH)_2$ , а в сухом кислороде - в виде тримера  $(WO_3)_3$ . Упругость паров гидроокиси вольфрама равна  $P_{(WO_2(OH)_2)}^{1200^\circ C} = 2,6$  мм рт.ст. при  $P_{H_2O} = 234$  мм рт.ст., что на 2-3 порядка больше давления паров его окислов в этих условиях. Эти данные послужили предпосылкой для радиохимического выделения вольфрама методом ГТХ в виде  $WO_2(OH)_2$ . В радиохимической практике это соединение не использовалось.

Для получения радиоактивного вольфрама в качестве мишеней служили металлические фольги золота (99,999%) и тантала (99,97%), в которых вольфрам образовывался в ядерных реакциях типа  $Au(\rho, 6p, xn)W^*$  ( $E_p = 660$  Мэв) и  $Ta(\rho, xn)W^*$  ( $E_p = 120$  Мэв) с достаточно высоким выходом.

О поведении ультрамикроколичеств летучих радиоактивных продуктов при их возгонке из расплавленного золота в токе сухого кислорода мы уже говорили (стр. 5), при этом было отмечено, что рений, иридий, осмий и ртуть быстро извлекаются из расплава золота, а радиоактивный вольфрам не возгоняется. Однако введение водяных паров в  $O_2$  влияет на зону осаждения рения, она смещается до  $170^\circ C$ , а в летучих продуктах появляется радиоактивный вольфрам. Что касается

мишени металлического тантала, то он при сжигании в атмосфере кислорода энергично окисляется, превращаясь в нелетучий окисел, и можно ожидать, что происходящая в процессе реакции  $Ta + O_2 \rightarrow Ta_2O_5$  перестройка структуры вещества будет способствовать диффузии из объема и испарению с поверхности летучих соединений вольфрама.

Эксперименты по изучению образования и термохроматографического поведения микро- и ультрамикроколичеств летучих окислов и гидроокисей вольфрама проводились при температуре  $1060^\circ$  и  $1160^\circ C$ .

Газом-реагентом и одновременно носителем служил кислород, насыщенный парами воды. В ряде контрольных опытов использовался тщательно высушенный кислород.

Изучение степени улетучивания микроколичеств вольфрама (~50 мкг металлического порошка, меченного  $^{185}W$ ) показали, что с изменением  $P_{H_2O}$  в интервале от 0 до 60 мм рт.ст. вольфрам или совсем не возгоняется ( $T = 1060^\circ C$ ) или возгоняется в очень небольшой степени (до ~6% при  $T = 1160^\circ C$ ). При дальнейшем же увеличении  $P_{H_2O}$  летучесть  $^{185}W$  резко возрастает.

Продукты возгонки микроколичеств вольфрама осаждаются на стенках колонки в двух зонах с температурой  $900-800^\circ C$  и  $600-500^\circ C$ .

Исходя из значений "характеристической температуры осаждения" и некоторых других экспериментальных фактов, мы показали, что химические формы осаждаемых в этих зонах микроколичеств вольфрама соответствуют  $(WO_3)_3$  и  $WO_2(OH)_2$ .

Исследование газотермохроматографического поведения радиоактивного вольфрама в состоянии без носителя, возгоняемого из облученного металлического золота и тантала в токе влажного кислорода ( $P_{H_2O} = 414$  мм рт.ст.), показало, что  $W^*$  адсорбировался в одной температурной зоне при  $520 \pm 50^\circ C$  в виде  $WO_2(OH)_2$  независимо от природы мишени и величины градиента температуры вдоль ТХ-колонки.

Выход вольфрама из облученного расплава золота растет быстро и достигает плато (82±5%) через 15–20 мин после загрузки образца в реакционную часть установки. Улетучивание вольфрама из облученного тантала со временем растет относительно медленно и доходит до 42±5% в течение 30–40 мин возгонки и можно полагать, что скорость выделения радиоактивного вольфрама из  $Ta_{мет.}$  связана с особенностями механизма окисления тантала.

Измерения гамма-спектров полученных препаратов радиоактивного вольфрама показали, что содержание примесей было меньше 0,1%.

Экспериментальные результаты показывают, что улетучивание ультрамикрочастиц вольфрама из облученного металлического тантала при его сжигании в токе влажного кислорода линейно возрастает с увеличением  $P_{H_2O}$ , что, по-видимому, связано с особенностями образования летучей гидроокиси  $WO_2(OH)_2$  в результате следующих реакций:

1.  $W(Ta) + O_2 \rightarrow WO_2(Ta_2O_5)$
2.  $WO_2(Ta_2O_5) + 1/2 O_2 \rightarrow WO_3(Ta_2O_5)$
3.  $W(Ta) + 3/2 O_2 \rightarrow WO_3(Ta_2O_5)$
4.  $WO_2(Ta_2O_5) + 2 H_2O(газ) \rightarrow WO_2(OH)_2(газ) + H_2(газ)$
5.  $WO_3(Ta_2O_5) + H_2O(газ) \rightarrow WO_2(OH)_2(газ)$
6.  $3 WO_3(Ta_2O_5) \rightarrow (WO_3)_3(газ)$ ,

где  $W(Ta)$ ,  $WO_2(Ta_2O_5)$  и  $WO_3(Ta_2O_5)$  означают химическую формулу  $W^*$ ,  $W^*O_2$ ,  $W^*O_3$  в твердой фазе.

В условиях эксперимента маловероятной кажется реакция 4, поскольку существование  $WO_2(Ta_2O_5)$  ограничено во времени, которое, вероятно, не больше времени полного окисления тантала (5 мин), а улетучивание  $W^*$ , как показывают полученные результаты, происходит значительно медленнее. Тот факт, что в токе сухого кислорода

вольфрам не возгоняется из танталовой мишени, исключает реакцию 6. Таким образом, можно полагать, что наиболее вероятными будут реакции 3 и 5.

Можно считать, что улетучивание  $W^*$  из облученного тантала определяется диффузией паров воды во всей массе твердого вещества, диффузией гидроокиси  $WO_2(OH)_2$  к поверхности  $Ta_2O_5$  и удалением с нее.

Механизм образования газообразного  $WO_2(OH)_2$  в золоте можно считать аналогичным, отличие заключается лишь в том, что из золота  $W^*$  улетучивается быстрее за счет большей скорости диффузии из расплава по сравнению с твердой  $Ta_2O_5$ .

Что касается поведения ультрамикрочастиц Re, Ir, Os и Hg при сублимации их из расплава облученного золота в токе влажного кислорода, то можно отметить следующее: зоны осаждения Ir, Os, Hg не меняют своего положения в зависимости от содержания в газеносителе паров воды, поэтому можно говорить об идентичности химических форм при сублимации ультрамикрочастиц этих элементов из золота в сухом и во влажном  $O_2$ . Перемещение "характеристической температуры осаждения" Re при наличии паров воды объясняется тем, что рений в этом случае переносится в виде летучей гидроокиси.

Образование летучих оксидов и гидроокисей рения  
в системе рений-вольфрам и их газотермохромато-  
графическое поведение

Изучению образования летучих оксидов рения посвящено сравнительно небольшое число работ, характеризующих поведение макроколичеств рения в условиях, приводящих к образованию гидроокиси. Зависимость образования летучих кислородных соединений рения от уп-

ругости паров воды в газе-носителе и концентрации самого металла в случае микроколичеств рения не изучалась. Поэтому мы исследовали ГТХ-поведение микроколичеств рения в присутствии в газе-носителе водяных паров с целью выбора оптимальных условий выделения рения из облученных мишеней  $W_{мет.}$ , которые в практике часто используются для получения радиоактивных препаратов Re.

Исследования возгонки рения из модельной смеси металлических порошков вольфрама и рения (50 мкг W + 10 мкг  $Re^*$ ) в интервале температур от 770 до 1160°C в токе He, содержащего пары  $H_2O$  с удельностью от 0 до 430 мм рт.ст., показали, что рений начинает возгоняться при  $T=870^\circ C$  и  $P_{H_2O}=430$  мм рт.ст. и его количество растет с дальнейшим увеличением как температуры нагрева смеси, так и удельности паров воды в гелии. Количественная возгонка микроколичеств рения наблюдалась при  $T=1060$  и  $1160^\circ C$  и  $P_{H_2O}=430$  и  $177$  мм рт.ст., соответственно. Осаждение рения происходило в четко ограниченной температурной зоне.

На основе расчетов изменения значения изобар-изотермического потенциала реакции между  $Re_{мет.}$  и парами воды, мы показали, что в инертном газе, содержащем пары воды, рений, вероятнее всего, будет испаряться и транспортироваться в виде  $ReO_3(OH)$ , т.к. образующиеся окислы  $ReO_3$  и  $Re_2O_7$  легко превращаются в  $ReO_3(OH)$ . Термохроматографическое распределение рения при его возгонке из образца, содержащего микрограммовые количества рения (~5 мкг  $Re_{мет.}$  на кварцевой вате), изучалось в интервале температур от 640°C до 840°C и в токе кислорода, содержащего пары воды с  $P_{H_2O}$  от 0 до 300 мм рт.ст.

Установлено, что в сухом кислороде микроколичества рения осаждаются в двух зонах: меньшая часть - при 510°C и большая часть - при 150°C. С увеличением содержания паров воды в газе-носителе, на-

чиная от  $P_{H_2O} = 120$  мм рт.ст., высокотемпературная зона осаждения Re исчезает и наблюдается только одна зона осаждения - при ~80°C. Химические формы рения в зонах осаждения соответствуют формам:  $ReO_3$ ,  $Re_2O_7$ ,  $ReO_3(OH)$ .

Сделано предположение об адсорбционном механизме взаимодействия этих соединений с поверхностью колонки и на основе результатов, полученных из временной зависимости переноса рения, адсорбированного первоначально в высокотемпературной зоне колонки, мы оценили теплоту адсорбции  $ReO_3$  на поверхности кварца. Эта величина была равна  $Q = 17,5$  ккал/моль.

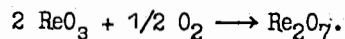
Для выяснения возможности химического взаимодействия малых количеств рения с окисью вольфрама, мы изучали перенос летучих соединений рения, образующихся при сжигании микроколичеств рения (10 мкг Re, меченного  $^{186}Re$ ) в сухом и влажном кислороде, в кварцевой ТХ-колонке, заполненной порошком  $WO_3$ .

В результате этих опытов было установлено, что скорость переноса рения в токе сухого кислорода заметно отличалась от скорости переноса его во влажном кислороде, в обоих случаях наблюдалась одна, узкая зона осаждения, но при разных температурах. В течение изученного интервала времени (20-40 минут) положение этих зон не менялось. Эти данные объясняются тем, что рений транспортируется в разных химических формах, отличающихся теплотой адсорбции на поверхности  $WO_3$ . Наиболее вероятные формы:  $Re_2O_7$  и  $ReO_3(OH)$ . Образование относительно стабильных (по температуре) зон осаждения (при 610°C для  $Re_2O_7$  и 455°C для  $ReO_3(OH)$ ), отличающихся от температуры осаждения аналогичных соединений на поверхности кварцевой трубки (150° и 80°C, соответственно), можно объяснить более высоким значением энергии адсорбции этих продуктов на развитой поверхности порошка  $WO_3$ .

Мы оценили теплоту адсорбции  $\text{Re}_2\text{O}_7$  и  $\text{ReO}_3(\text{OH})$  на поверхности  $\text{WO}_3$  и получили значения 24,2 ккал/моль и 16,6 ккал/моль, соответственно.

Изучение кинетики возгонки ультрамикрочастиц рения при сжигании облученного металлического вольфрама ( $E_p = 120 \text{ МэВ}$ ) в атмосфере сухого и влажного кислорода ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 414 \text{ мм рт.ст.}$ ) при  $1160^\circ\text{C}$  показало, что более 70%  $\text{Re}$  возгонялось за 5–10 мин и выход его достигал  $87 \pm 5\%$  за 20–30 мин. Содержание примесей в препаратах рения было меньше, чем 0,1%.

Рений в состоянии без носителя осаждался в атмосфере влажного кислорода при  $T = 100 \pm 20^\circ\text{C}$  в виде  $\text{ReO}_3(\text{OH})$ , в токе же сухого кислорода сначала образовывались две зоны осаждения:  $400 \pm 20^\circ\text{C}$  и  $170 \pm 20^\circ\text{C}$ , однако через 20–25 мин возгонки высокотемпературная зона исчезала и весь рений перемещался в зону с температурой  $170 \pm 20^\circ\text{C}$ . Исходя из значения "характеристической температуры осаждения" рения было показано, что радиоактивный рений возгоняется из облученного металлического вольфрама в токе сухого кислорода в виде  $\text{ReO}_3$  и  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Экспериментально показано, что образование  $\text{Re}_2\text{O}_7$  возможно не только в самой мишени в процессе окисления, но также и при взаимодействии сорбированного на поверхности кварца в высокотемпературной зоне рения ( $\text{ReO}_3$ ) с кислородом по реакции:



Т.о. использование нами принципа метода газовой термохроматографии позволило получить новые данные о поведении летучих ультрамикрочастиц окислов и гидроокисей некоторых тяжелых переходных и платиновых металлов и создать ряд новых быстрых методов выделения радиоактивных препаратов с заданными свойствами, часть из которых уже нашла практическое применение (табл. I).

Таблица I

Сводные данные по быстрому высокотемпературному газотермохроматографическому выделению радиоактивных изотопов тяжелых переходных и платиновых металлов.

Элементы	Мишень	Летучие продукты	Выход (%) и время выделения (мин)	Были изучены изотопы
W	Au <sub>МЕТ</sub>	$\text{WO}_2(\text{OH})_2$	60–80 (5–15)	
	Ta <sub>МЕТ</sub>	$\text{WO}_2(\text{OH})_2$	30–40 (10–30)	
Re	Au <sub>МЕТ</sub>	$\text{ReO}_3$	60–80 (3–10)	179 <sub>Re</sub>
	W <sub>МЕТ</sub>	$\text{Re}_2\text{O}_7, \text{ReO}_3(\text{OH})$	60–80 (5–10)	
	Os <sub>МЕТ</sub>	$\text{ReO}_3$	100 (3–5)	
	$\text{NH}_4\text{ReO}_4$	$\text{Re}_2\text{O}_7, \text{ReO}_3(\text{OH})$	100 (5)	
Os	Au <sub>МЕТ</sub>	$\text{OsO}_4$	60–90 (2–10)	
	$\text{Pb}_3\text{O}_4, \text{PbO}_2$	$\text{OsO}_4$	50–90 (5–10)	
	PbO	$\text{OsO}_4$	40–70 (5–20)	
Ir	Au <sub>МЕТ</sub>	$\text{IrO}_3$	60–85 (3–10)	178, 180–182 <sub>Ir</sub>
Hg	Au <sub>МЕТ</sub>	Hg	100 (5)	
	$\text{Pb}_3\text{O}_4, \text{PbO}_2$	Hg	100 (5)	
	PbO	Hg	80–100 (5–20)	
Tl	$\text{Pb}_3\text{O}_4, \text{PbO}_2$	$\text{Tl}_2\text{O}$	65–80 (3–10)	
Tl	PbO	$\text{Tl}_2\text{O}$	30–50 (3–10)	

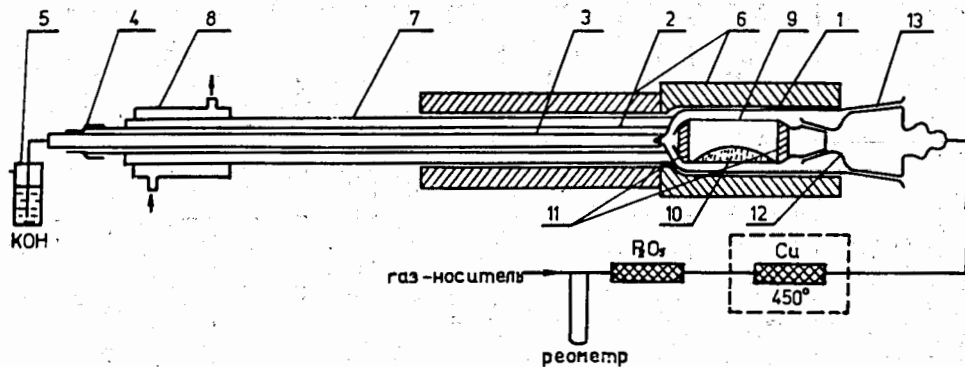


Рис. I. Принципиальная схема установки для выделения радиоактивных продуктов и их термохроматографического разделения (описание в тексте).



## ВЫВОДЫ

Изучено газотермохроматографическое поведение ультрамалых количеств летучих окислов и гидроокисей некоторых тяжелых переходных и платиновых металлов (вольфрама, рения, осмия, иридия, ртути и таллия). Обсуждается механизм происходящих процессов, связанный с образованием летучих окислов и гидроокисей. На основе полученных данных разработаны быстрые методы выделения радиоактивных изотопов этих элементов из сложных смесей продуктов ядерных реакций.

1. Изучены условия быстрого выделения в газовой фазе радиоактивного рения, иридия, осмия и ртути в состоянии без носителя из облученного расплава золота и термохроматографическое поведение этих продуктов в зависимости от времени возгонки, природы и скорости газа-носителя. Обнаружено новое в радиохимии иридия свойство - высокая летучесть ультрамикроколичеств окислов иридия. Получены новые данные о возгонке летучих продуктов осмия и рения в токе инертного газа.

Разработан новый, высокоэффективный и быстрый (при необходимости непрерывный) метод выделения радиоактивных изотопов Re, Ir, Os и Hg в химической форме, удобной для дальнейшего разделения по массам. Метод позволяет исследовать свойства короткоживущих изотопов этих элементов с  $T_{1/2}$  порядка 0,5 минут и выше.

2. Изучено термохроматографическое поведение ультрамалых количеств рения и макроколичеств осмия при сжигании облученного металлического осмия в токе сухого кислорода. Обнаружена зависимость температуры осаждения летучих окислов рения от его концентрации в исходном образце в области  $< 10$  мкг  $Re_{мет}$  вследствие испарения рения в разных химических формах.

Создан быстрый метод выделения радиоактивных изотопов рения из облученного металлического осмия.

3. Изучена кинетика термического разложения кристаллического  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  и образования летучих окислов рения. На основе экспериментальных результатов найдены оптимальные условия для быстрого получения радиохимически чистых радиоактивных препаратов рения из облученных кристаллов  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ .

4. Изучено газотермохроматографическое поведение таллия, осмия и ртути при возгонке их из облученных порошков окислов свинца в зависимости от температуры, продолжительности предварительного обжига окислов свинца, времени возгонки и скорости газа-носителя.

Разработан быстрый высокоэффективный метод выделения радиоактивных изотопов  $\text{Tl}$ ,  $\text{Os}$  и  $\text{Hg}$  в состоянии без носителя.

5. Изучена высокотемпературная сублимация и термохроматографическое поведение ультрамалых и микроколичеств вольфрама, возгоняемого из облученного металлического золота, тантала и модельной смеси  $\text{Ta}_2\text{O}_7 + {}^{185}\text{W}$  в токе кислорода, в зависимости от упругости паров воды в газе-носителе, скорости газа-носителя и времени возгонки.

Обнаружена высокая летучесть ультрамикроколичеств вольфрама из облученного расплава золота в токе влажного кислорода.

На основе экспериментальных данных разработан быстрый, эффективный метод выделения препаратов радиоактивного вольфрама в состоянии без носителя из облученных мишеней золота и тантала.

6. Исследованы процесс испарения и термохроматографическое поведение ультрамалых и микроколичеств рения при сжигании облученного вольфрама и модельной смеси  $\text{WO}_3 + \text{Re}^*_{\text{мет}}$ , соответственно, в токе влажного гелия и кислорода в зависимости от содержания

паров воды в газе-носителе, времени и температуры возгонки. На основании экспериментальных и расчетных данных показано, что ультрамикроколичества рения возгоняются в токе влажного газа, предпочтительнее в виде летучей гидроокиси  $\text{ReO}_3(\text{OH})$ . Сделана оценка теплот адсорбции  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{ReO}_3(\text{OH})$  и  $\text{ReO}_3$  на поверхности окиси вольфрама и кварца.

Создан быстрый высокоэффективный метод получения из облученных мишеней вольфрама радиохимически чистых препаратов рения в состоянии без носителя.

7. Показано, что химические формы сублимации ультрамикроколичеств летучих продуктов были:  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{IrO}_3$ ,  $\text{OsO}_4$ ,  $\text{HgO}(\text{Hg})$ ,  $\text{Pt}_2\text{O}$ ,  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$  и  $\text{ReO}_3(\text{OH})$ . Микроколичества вольфрама ( $\sim 50$  мкг) и рения (5–10 мкг) могут возгоняться во влажном газе-носителе в виде  $(\text{WO}_3)_3$ ,  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$  и  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{ReO}_3(\text{OH})$  соответственно.

8. Разработанные методы частично уже были использованы для ядерноспектроскопических исследований короткоживущих изотопов. Они представляют большие возможности в дальнейших экспериментах для быстрого проведения химического выделения необходимых продуктов "он-лайн" с облучением в дальнейших экспериментах.

Содержание примесей во всех препаратах было меньше 0,1%.

Список работ автора по теме диссертации

1. Б.Баяр, Н.Г.Зайцева, А.Ф.Новгородов. Радиохимия, 15, 4, 553 (1973)  
Radiochem. Radicanal. Lett., 15, 3, 231 (1973).
2. Б.Баяр, И.Воцилка, Н.Г.Зайцева, А.Ф.Новгородов.  
Радиохимия, 16, 3, 329 (1974).
3. Б.Баяр, И.Воцилка, Н.Г.Зайцева, А.Ф.Новгородов.  
Радиохимия, 16, 3, 336 (1974).
4. Б.Баяр, И.Воцилка, Н.Г.Зайцева, А.Ф.Новгородов.  
Препринт ОИЯИ, I2-7525, Дубна (1973).
5. Б.Баяр, И.Воцилка, Н.Г.Зайцева, А.Ф.Новгородов.  
Препринт ОИЯИ, I2-7573, Дубна (1973).

Работы докладывались на Всесоюзных и Международных конференциях (Ежегодные Всесоюзные конференции по ядерной спектроскопии и структуре ядра, УП радиохимической конференции в Марианских Лазнях ЧССР, 1973г., XXIV Конгресс КПАК в Гамбурге, 1973г.).

Рукопись поступила в издательский отдел  
14 мая 1974 года.