

С 448

Б-532

3/2-71

СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

1430/2-71



14-5573

ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ

А.И.Бескровный, Н.А.Лебедев, Ю.М.Останевич,  
В. Хильдебрандт

ВЫДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ-67  
И ПРИГОТОВЛЕНИЕ ИСТОЧНИКОВ  
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТА  
МЁССБАУЭРА В ЦИНКЕ-67

1971

14-5573

А.И.Бескровный, Н.А.Лебедев, Ю.М.Останевич,  
В. Хильдебрандт

ВЫДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ-67  
И ПРИГОТОВЛЕНИЕ ИСТОЧНИКОВ  
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТА  
МЁССБАУЭРА В ЦИНКЕ-67



## 1. Введение

Несмотря на значительные успехи мёссбауэровской спектроскопии, достигнутые с помощью широко известных излучателей -  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  и др., определенный интерес представляет разработка техники эксперимента и с более чувствительными излучателями. Одним из представителей этого поколения мёссбауэровских излучателей является изотоп цинк-67 (уровень 92 кэв,  $\Gamma/E=5.10^{-16}$ ). Первые опыты<sup>1,2/</sup> показали, что этот излучатель следует отнести к числу методически трудных. Трудность работы с ним обусловлена как малостью наблюдаемого резонансного эффекта ( $\leq 0,2\%$ ), так и сравнительно коротким временем жизни материнского ядра - галлия-67 ( $T_{1/2}=78$  час). Одним из способов преодоления этих неблагоприятных обстоятельств является применение весьма сильных источников.

Используемый в предыдущих опытах метод приготовления  $^{67}\text{Ga}$  - облучение пластинки  $\text{ZnO}$  протонами или дейтонами - позволяет получать источники с активностью 1-2 мкюри. Ограничения здесь возникают в основном из-за невозможности обеспечить достаточно хороший съем тепла с пластинки окиси цинка. Так, при облучении на внутреннем пучке циклотрона У-150 мощность пучка должна быть не более 30-50 ватт, иначе мишень перегревается и быстро разрушается.

Прогресс на этом пути возможен, если применять металлическую мишень с водяным охлаждением, а радиоактивные ядра  $^{67}\text{Ga}$ , выделенные

радиохимически, вносить в исследуемое вещество (например,  $ZnO$ ) путем термодиффузии.

## 2. Техника облучения

Материал мишени должен удовлетворять ряду специфических требований: обеспечивать достаточно высокий выход галлия-67 при относительно низком уровне других радиоизотопов; обладать достаточно высокой тугоплавкостью и хорошей теплопроводностью; быть доступным для многократного приготовления мишеней; допускать несложную радиохимическую методику извлечения галлия. Этим требованиям удовлетворяет медь, в которой под действием ускоренных  $\alpha$ -частиц образуется требуемый изотоп галлия-67<sup>3/</sup>. Облучение мишени производилось на циклотроне У-200 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. Поток  $\alpha$ -частиц с энергией 32 Мэв составлял 125-150 микроампер. Конструкция мишени и штока показана на рис. 1. Внутренняя трубка штока изолирована электрически от наружной и служит одновременно для подачи охлаждающей воды, для измерения тока пучка, падающего на мишень, и для создания усилия, необходимого для вакуумноплотного соединения съемной мишени со штоком. Предусмотрен дистанционный съем мишени со штоком.

При такой конструкции мишень выдерживала поток  $\alpha$ -частиц до 150 мка при облучаемой площади  $\approx 0,2 \text{ см}^2$ , что соответствует выделению мощности на мишени около 4,5 квт. При этом наблюдалось незначительное разрушение поверхности мишени, однако прожигания до нарушения вакуумной плотности не происходило. Интегральная доза облучения обычно составляла 800-1200 мка·час.

## 3. Методика выделения галлия

### 3.1. Примеси. Требования к чистоте препарата

Галлий-67, используемый для приготовления мёссбауэровского источника, необходимо получить в радиохимически чистом виде, без носителя, в малом объеме раствора, который можно нанести на окись цинка.

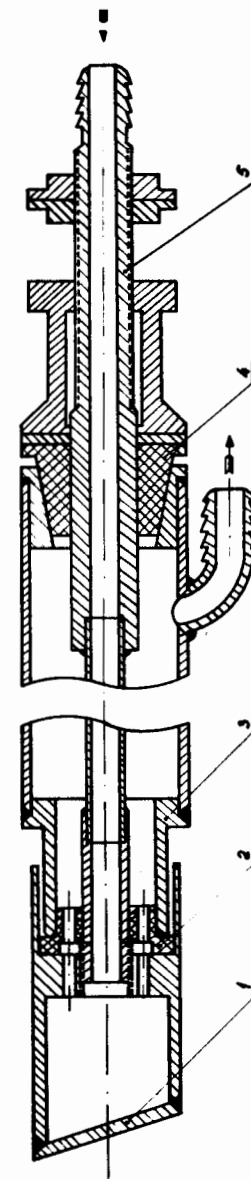


Рис. 1. Конструкция штока. 1. Мишень. 2,4. Изоляторы между внутренней и внешней трубками. 3. Наружная труба для сброса воды. 5. Внутренняя труба для подачи воды и измерения потока  $\alpha$ -частиц.

При облучении меди  $\alpha$ -частицами с энергией 32 Мэв наряду с изотопом  $^{67}\text{Ga}$  образуются ядра  $^{66}\text{Ga}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{67}\text{Cu}$  и ряд других. Основной мешающей и химически неотделимой примесью является изотоп  $^{66}\text{Ga}$  ( $T_{1/2} = 9$  часов). Поэтому мишень после облучения обычно выдерживалась 2-3 дня до начала радиохимической обработки и измерений. За это время  $^{66}\text{Ga}$  распадался до уровня, не влияющего на результаты измерений.

Из примесей стабильных элементов наиболее вероятной (не считая меди) является примесь железа, которое в малом количестве присутствует в материале мишени и частично вносится при её изготовлении. Общее количество примеси железа в исходном препарате обычно не превышает 0,5 мг.

Вместе с тем парамагнитные примеси являются наиболее нежелательными. Напомним, что в случае  $^{67}\text{Zn}$  ( $\mu = 0,876$  я.м.,  $\Gamma = 4,8 \cdot 10^{-11}$  эв) зеемановское расщепление на одну ширину линии  $\mu\text{H} = \Gamma$  имеется уже в поле 16 эрстед. Принимая это значение поля в качестве критического, можно оценить допустимое содержание железа (или других парамагнитных примесей) в источнике. Для  $\mu = 6\mu\text{B}$  один парамагнитный примесный атом заметно расщепляет мёссбауэровскую линию на расстоянии  $\approx 20 \text{ \AA}$  или на  $\approx 1 \cdot 10^3$  атомах  $\text{Zn}$ . При весе образца  $\text{ZnO}$ , используемого в качестве источника 0,05 г, 40 мкг парамагнитных примесей в очищенном препарате галлия уже являются весьма опасными. По-видимому, это предельное значение должно быть понижено по крайней мере в 50-100 раз, так как в процессе термодиффузии может быть использован не весь объем образца и какое-то количество примесей содержится в образце еще до введения галлия. Нетрудно заметить, что требования к содержанию диамагнитных катионов, вызывающих квадрупольное расщепление основного состояния  $^{67}\text{Zn}$ , находятся на том же уровне. В связи с этим "идеальный" препарат не должен содержать более 1 мкг всех примесей.

Так как одновременный контроль за всеми примесями химическими методами осуществить трудно, основное внимание было уделено очистке от железа как наиболее вероятной и вместе с тем наиболее трудноотделимой примеси.

### 3.2. Растворение мишени и выделение галлия

Активный слой толщиной около 0,1 мм, расположенный на торцевой части медной мишени, растворяли в 5,6н  $\text{HNO}_3$  (6 мл). Растворение в ней идет не слишком бурно (без разбрызгивания), равномерно по глубине и достаточно быстро. Слой требуемой толщины снимается за 17-20 мин при комнатной температуре. Для лучшего удаления пузырьков газа и более равномерного растворения меди мишень при растворении желательнее поместить в кислоту так, чтобы активный слой расположился наклонно. При реагирующей поверхности 7-9 см<sup>2</sup> в раствор переходит 0,5 - 0,6 г меди и более 95% активности.

После растворения облученной мишени в растворе наблюдается небольшое количество мелкодисперсионного осадка темного цвета. Этот осадок, являющийся, по-видимому, углеродом, возникающим при пиролизе паров вакуумного масла на облучаемой поверхности, адсорбирует около 10% активности. Так как другого отрицательного влияния на процесс выделения галлия осадок не оказывает, то специальное его отделение не производится и он отделяется позднее при пропускании раствора через хроматографическую колонку.

Из данных по адсорбции элементов на катионите из растворов  $\text{HCl}$  видно, что в концентрированных растворах  $\text{HCl}$  коэффициенты распределения галлия и железа более  $10^3$ , а меди и цинка  $< 1$ . Следовательно, если раствор азотнокислой меди перевести в солянокислый ( $[\text{HCl}] > 8\text{н}$ ) и пропустить через катионитную колонку (Дауэкс 50x8, 50x3 мм<sup>2</sup>, 35-50 мк), то медь и цинк пройдут без поглощения и полностью отделятся от галлия, который вместе с железом прочно удерживается на смоле. Вымывание галлия производится 3,6  $\text{HCl}$ . При этом железо начинает вымываться несколько раньше (на 2-3 капли, которые легко наблюдать визуально по желтому цвету), чем галлий. Тем самым достигается отделение основной части железа, что положительно отражается на последующем полном разделении элементов. Однако переводение  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в  $\text{CuCl}_2$ , связанное с неоднократным упариванием раствора досуха, и пропускание через колонку раствора  $\text{CuCl}_2$ , объем которого из-за невысокой растворимости в  $\text{HCl}$  составляет около 20 мл отнимают слишком много времени ( $\approx 6$  часов), что неудобно для экспериментального выполнения.

Более быстрое выделение галлия производится методом соосаждения. В качестве носителя используется какой-либо из тяжелых редкоземельных элементов (например - лютеций), который в дальнейшем легко отделяется хроматографически.

К раствору мишени добавляется раствор аммиака (20-25 мл 5% раствора). Медь остается в виде аммиаката в растворе, а галлий соосаждается с гидроокисью лютеция. С 10 мг носителя выделяется 80-85% галлия. Более полное отделение Ga достигается повторным соосаждением.

Захваченный осадком аммиакат меди (осадок синего цвета) удаляется 2-3 -кратным переосаждением гидроокиси. Для растворения каждый раз используется 1,5 мл 4 н HCl, а для осаждения - 3 мл 5 + м NH<sub>4</sub>OH. Затем осадок промывается водой и растворяется в 1,5 мл 11 н HCl. Раствор пропускается через катионитную колонку выше указанных размеров со скоростью 5-6 капель в минуту. Затем колонка промывается 8 н HCl (2-3 свободных объема) и производится элюирование галлия 3,6 н HCl. При этом снова происходит неполное отделение железа. Затраты времени составляют ≈ 1 час.

### 3.3. Очистка галлия от железа

Вымытый из колонки препарат галлия имеет объем 0,5-0,7 мл 3,6 н HCl и в качестве примеси содержит практически только железо в количестве 0,05-0,1 мг. Для разделения галлия и железа в вышеуказанных количествах используются почти исключительно хроматографические методы<sup>/4-10/</sup>. В<sup>/6,7,8,10/</sup> показано, что хорошее разделение элементов получается в случае, когда железо находится в двухвалентной форме. Но полное восстановление железа в водных растворах до двухвалентного состояния также связано с большими трудностями и применением сильных восстановителей, например, TiCl<sub>3</sub>. Описанные методики разделения элементов сложны, трудоемки и неудобны для практического применения, особенно при работе с высокоактивными препаратами.

Удовлетворительное разделение Fe<sup>3+</sup> и Ga<sup>3+</sup> было получено лишь на колонках сравнительно больших размеров<sup>/8/</sup>. Искомый препарат здесь получается в большом объеме раствора. Затраты времени также велики.

Для решения поставленной задачи наиболее подходящими казались данные по адсорбции железа и галлия катионитом из растворов HCl<sup>/5/</sup>. Проверочные опыты показали, что на колонке 2x100 мм (Дауэкс 50x8, 25-30 м, H<sup>+</sup> - форма) с помощью 6 н HCl можно разделять Fe и Ga при содержании железа до 1 мг. Пики элементов отстоят сравнительно далеко друг от друга и в элюате перед началом вымывания галлия железо с помощью роданид-иона не обнаруживается. Однако пик галлия получается очень широким (около 20 капель) и при концентрировании препарата (например, упариванием) в нем неизбежно обнаруживается железо. То же самое наблюдается при вымывании галлия (после выхода железа) узким пиком с помощью более сильного элюента (3,6 н HCl).

Такой результат не является неожиданным, так как образование длинных "хвостов" характерно для хроматографических разделений макроколичеств элементов. Следовательно, кажущееся хорошим разделение галлия и железа в данном случае является неудовлетворительным.

Чтобы исключить загрязнение галлия железом при элюировании, необходимо подобрать условия, при которых галлий вымывается из колонки первым. Это достигается методом экстракционной хроматографии в системе трибутилфосфат (ТБФ) - HCl<sup>/10,11/</sup>.

Колонка (2x100 мм<sup>2</sup>) заполняется гидрофобизированным силикагелем (КСК №2, 35-50 м), пропитанным ТБФ (0,6 мл ТБФ на 1 г силикагеля). Адсорбция Ga и Fe производится из раствора HCl (с ≥ 8 н). Для этого препарат, выделенный из катионитной колонки, упаривается до объема 2-3 капель и разбавляется 3-5 каплями концентрированной HCl. Раствор переносится в колонку и пропускается со скоростью 2 капли в минуту. Затем колонка промывается 8 н HCl (1 свободный объем) и производится элюирование элементов 1,1 н HCl. Кривые элюирования галлия и различных количеств железа представлены на рис. 2. Обращает на себя внимание сильная зависимость положения максимума на кривых элюирования железа от общего его количества на колонке и, следовательно, выхода чистого галлия. Отсюда понятно, почему так важно частичное отделение железа на катионитной колонке.

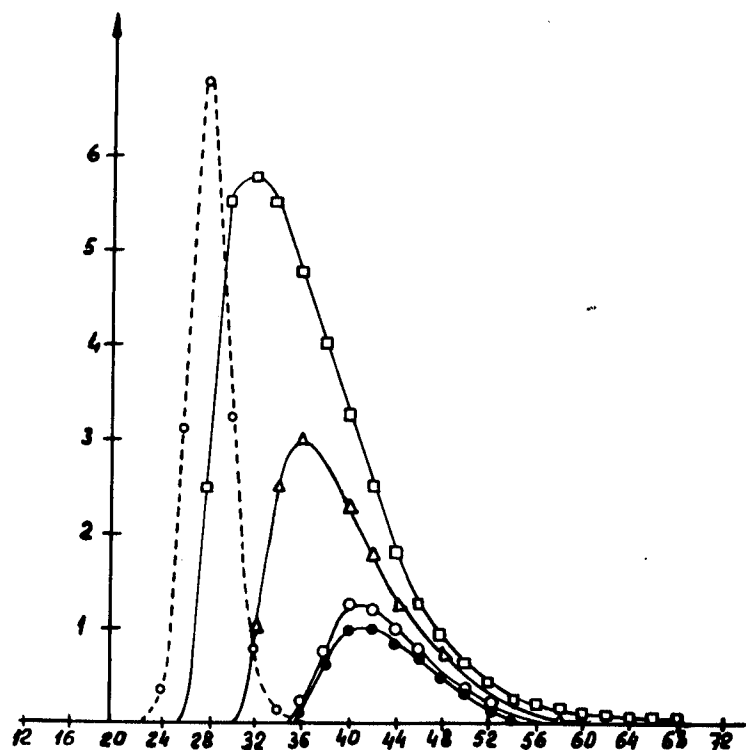


Рис. 2. Кривые вымывания галлия и железа на экстракционной колонке. По оси абсцисс — номер капли, по оси ординат — содержание Ga и Fe в отдельных каплях (условные единицы). Разными точками помечено различное содержание железа в исходном препарате: - - - - выход галлия,  $\square$  — 0,5 мг железа,  $\Delta$  — 0,1 мг железа,  $\circ$  — 0,05 мг железа,  $\bullet$  — рабочий опыт. Колонка:  $2 \times 100 \text{ мм}^2$ ; силикагель КСК №2, 35–50 мк, экстрагент — ТБФ 0,6 мл/г силикагеля: элюент — 1,1 н НСІ,  $t \approx 20^\circ\text{C}$ .

При разделении Fe и Ga на экстракционной колонке следует иметь в виду, что обычный силикагель содержит примесь железа, которое трудно удаляется с внутренних слоев, медленно диффундирует к поверхности зерен и экстрагируется ТБФ, особенно, если в колонке находится концентрированная НСІ. При элюировании 1,1 н НСІ это железо вымывается и загрязняет галлий. Поэтому перед разделением колонку следует тщательно промыть 0,5 м НСІ (1,5–2 мл), а время между промывкой и нанесением разделяемых элементов должно быть минимальным. Лучше всего в качестве носителя экстрагента использовать специально очищенный от железа силикагель или другой, не содержащий железа материал, например, пористый тефлон.

### 3.4. Введение галлия в кристаллическую решетку окиси цинка

Галлий-67 вносился в окись цинка марки "особой чистоты" ( $\text{ZnO}$ —99,95%,  $\text{Fe} < 5,10^{-4}\%$ ). Чтобы избежать трудностей, связанных с использованием радиоактивного порошка, окись цинка предварительно прессовали и обжигали при  $650^\circ\text{C}$  в течение 45 минут. После этой процедуры таблетка по свойствам напоминает мел, т.е. является механически прочной и хорошо впитывает раствор. Тем самым создаются благоприятные условия для внедрения галлия в решетку  $\text{ZnO}$  по всей толщине таблетки.

Препарат галлия выделяется из экстракционной колонки в объеме 0,12–0,16 мл (6–8 капель), 1,1 н НСІ. Непосредственное нанесение этого раствора на таблетку окиси цинка ( $5 \times 5 \times 1,5 \text{ мм}^3$ ) с высушиванием каждой порции приводит к растворению окиси цинка. В результате образуется гигроскопичный  $\text{ZnCl}_2$  и таблетка не высушивается (на воздухе расплывается). Чтобы избежать этого, необходимо удалить избыток НСІ упариванием препарата досуха, либо применять сильно спеченную таблетку, на которую НСІ действует слабо. В первом случае наблюдается необратимая адсорбция галлия на поверхности подложки, на которой производилось упаривание. Это может привести к значительным (до 50%) потерям препарата. Во втором случае создаются неблагоприятные условия для внедрения галлия в достаточно большой объем окиси цинка, что может привести к снижению измеряемого эффекта из-за высокой концентрации примесей.

Учитывая эти обстоятельства, в данной работе препарат галлия упаривали до объема  $\approx 0,01$  мл, разбавляли водой и снова упаривали до  $\approx 0,01$  мл, а затем переносили на таблетку окиси цинка. Ввиду малого объема раствора он полностью впитывается в таблетку и практически не растворяет окись цинка. Для удобства внесения раствора на таблетке предварительно делается углубление диаметром 3-4 мм. Далее таблетка высушивается под лампой и подвергается отжигу в воздушной среде (разогрев до  $1100^{\circ}\text{C}$  - 2 часа, выдержка при  $1100^{\circ}\text{C}$  - 1 час, охлаждение до комнатной температуры - 6 часов), после чего используется для исследования эффекта Мёссбауэра.

#### 4. Результаты мёссбауэровских исследований

Свойства приготовленных нами мёссбауэровских источников исследовались в следующих условиях: температура источника и поглотителя  $4,2^{\circ}\text{K}$ ; поглотитель - порошок  $\text{ZnO}$  (33%  $^{67}\text{Zn}$ ), склеенный поливиниловым спиртом, толщиной  $1,45 \text{ г/см}^2$ ; относительное движение источника и поглотителя создавалось с помощью пьезокварца, поглотитель, источник и пьезокварц крепились на звукоизолирующем подвесе. Основным интересом представляет сравнение характеристик радиохимически приготовленных источников с аналогичными данными излучателей, приготовленных прямым облучением  $\text{ZnO}$  /1,2/. Сводка этих данных приведена в таблице 1.

Как видно из этой таблицы, величина резонансного эффекта и ширина линии сильно флуктуируют от одного источника к другому. Эти флуктуации наблюдались и в работах /1,2/, где источник приготавливался без каких-либо радиохимических процедур. Поскольку величина флуктуаций в первом приближении осталась неизменной, мы можем считать, что радиохимическая процедура здесь не вносит существенных новых нестабильностей.

Вместе с тем эти флуктуации обладают одной особенностью: ширина и интенсивность резонансной линии флуктуируют независимо, а их произведение, обычно пропорциональное вероятности эффекта Мёссбауэра, также неконтролируемым образом меняется от одного приготовления к другому.

Вероятное объяснение этих эффектов заключается в предположении о частичном (возможно, значительном) захвате материнских ядер галлия

Таблица I

Основные характеристики мёссбауэровских излучателей

$^{67}\text{Ga} (\text{ZnO})$

№ источника	Интенсивность резонансной линии, исправленная на фон, %	Ширина линии микрон/сек	Изомерный сдвиг микрон/сек	Примечания
I	$0,11 \pm 0,01$	$0,7 \pm 0,1$	$-0,08 \pm 0,01$	
2	$0,09 \pm 0,01$	$1,5 \pm 0,3$	$0,19 \pm 0,06$	
3	$0,11 \pm 0,01$	$2,5 \pm 0,5$	$0,21 \pm 0,10$	1)
4	$0,24 \pm 0,01$	-	-	2)
5	$0,12 \pm 0,01$	-	-	2)
Литературные данные	$0,15 \pm 0,25$ $0,16 \pm 0,55$ 1,5	$0,8 \pm 2,1$ $0,8 \pm 2,1$ $0,31$	$\leq 0,2$ $0,027 \pm 0,02$ $-0,006$	3) /1/ /2/ /2/ ожидаемые значения

Примечания: 1) Источник был желтого цвета, вероятно, из-за повышенного содержания железа.

2) Скоростные спектры не были измерены.

3) Данные получены при более поздней обработке результатов эксперимента /1/.



дефектами кристаллической решетки  $ZnO$ . Кроме того, возможно, что часть атомов галлия оказывается в конечном счёте в междоузлиях и не замещает цинк. Как известно, оба эти механизма весьма чувствительны к тепловой истории образца, его чистоте и т.д., и, естественно, могут сильно влиять на все мёсбауэровские характеристики окиси цинка. Первый механизм, кроме того, позволяет объяснить меньшее значение интенсивности резонансной линии при введении галлия в решетку кристалла путем термодиффузии. Действительно, при диффузионном отжиге источника, приготовленного прямым облучением  $ZnO$ , атомы галлия вначале в основном находятся в "хорошем" участке решетки и попадают на границы зерен или на дислокации после продолжительного процесса диффузии. Термодиффузия в нашем случае начинается с поверхности зерен, и условия для захвата галлия поверхностью более благоприятны. Для более детального изучения этих явлений в настоящее время нами проводятся новые опыты.

В заключение авторы благодарят С.Б. Томилова и Г.И. Шманенкову за полезные советы и обсуждения, Е.Я. Пикельнер, А.И. Секирина, И.И. Амелина и В.И. Еркина за большую помощь в измерениях, персонал циклотрона У-200 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ за помощь при облучении мишеней. Авторы также весьма признательны Ф.Л. Шапиро, К.Я. Громову и В.А. Халкину за полезные обсуждения и постоянную поддержку во время выполнения этой работы.

#### Литература

1. В.П. Алфименков, Ю.М. Останевич, Т. Русков, А.В. Стрелков, Ф.Л. Шапиро, Янь У-гуан. *ЖЭТФ*, 42, 1029 (1962).
2. H.de Waard and G.J. Perlow. *Phys.Rev.Lett.*, 24, 566 (1970).
3. R.M. Lieder, M. Fleck, K. Killig, M. Forker, K.-H. Speidel and E. Bodenstedt. *Hyperfine structure and nuclear radiations. Proceedings of a Conference Held at Asilomar Pacific Grove, California, U.S.A., August 25-30, 1967*,

4. F.Nelson, T.Murase, K.A.Kraus. *J. of Chromatography* 13, 503 (1964).
5. K.A. Kraus, D.C. Michelson, F. Nelson, *J. of Amer.Chem.Soc.* 81, N13, 3204 (1959).
6. W.P.Schwedov, O. Klug. *Chemia Analityczna*, 11, 831 (1966).
7. R. Klement, H. Sandmann, *Zeitschrift für analytische Chemie* 145, 325 (1955).
8. J. Korkisch, F. Hecht. *Mikrochimica Acta*, 1230 (1956).
9. J. Aougi. *Nagoya Kogyo Gijutsu Shikensho Hokoku*, 5, 28(1956).
10. И.П. Алимарин, Т.А. Большова, М.И. Ершова, А.Д. Киселева. *Вестник МГУ, Химия* №4, 55 (1967).
11. T.Ishimori, K. Watanabe, E. Nakamura. *Bull, Chem.Soc.Japan* 33, N5, 636 (1960).

Рукопись поступила в издательский отдел  
15 января 1971 года.