

27/III-72

B-17

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна.

975/2-72

P12 - 6234



ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

Я.Вандлик, Т.Вандлик, Н.Г.Зайцева, З.Матэ,
И.Махунка

ИЗУЧЕНИЕ
ЛЕТУЧЕСТИ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ТАЛЛИЯ
ИЗ КРИСТАЛЛОВ RbF_2 , ОБЛУЧЕННЫХ
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ПРОТОНАМИ.

БЫСТРЫЙ
ГАЗОВЫЙ ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ
МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ
КОРОТКОЖИВУЩИХ ИЗОТОПОВ ТАЛЛИЯ

1972

P12 - 6234

Я.Вандлик, Т.Вандлик, Н.Г.Зайцева, З.Матэ,
И.Махунка

ИЗУЧЕНИЕ
ЛЕТУЧЕСТИ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ТАЛЛИЯ
ИЗ КРИСТАЛЛОВ PbF_2 , ОБЛУЧЕННЫХ
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ПРОТОНАМИ.

БЫСТРЫЙ
ГАЗОВЫЙ ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ
МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ
КОРОТКОЖИВУЩИХ ИЗОТОПОВ ТАЛЛИЯ

Направлено в журнал "Радиохимия"

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

...методах получения из смеси элементов и их соединений, особенно из газовой фазы, в частности, метод газовой термохроматографии /2,3/, с помощью которого можно выделить и определить ультрамикрочастицы веществ (10^{-14} - 10^{-11} моль) с применением достаточно простой аппаратуры и в течение короткого времени. Это позволяет использовать данный метод и для выделения короткоживущих изотопов из облученных образцов /4/.

Среди различных методов, используемых для получения особо чистых веществ или для разделения смеси элементов и их соединений, важную роль играют методы, связанные с осаждением веществ из газовой фазы /1/, в частности, метод газовой термохроматографии /2,3/, с помощью которого можно выделить и определить ультрамикрочастицы веществ (10^{-14} - 10^{-11} моль) с применением достаточно простой аппаратуры и в течение короткого времени. Это позволяет использовать данный метод и для выделения короткоживущих изотопов из облученных образцов /4/.

Целью нашей работы было получение короткоживущих изотопов таллия ($T_{1/2} \geq 1$ мин) в состоянии без носителя для ядерно-спектроскопических целей.

Нейтрондефицитные изотопы таллия могут быть получены в реакциях глубокого расщепления типа ($p, 2p, \alpha, n$) при облучении свинца высокоэнергетическими протонами. Параллельно с таллием по реакциям

(р, хр-уп) со значительным выходом образуются изотопы других элементов с порядковым номером меньше Z облучаемого элемента (вплоть до р.з.э) ^{15/}, которые накапливаются в мишени и от которых таллий требуется отделить.

Принимая во внимание специфику требований поставленной задачи (высокая радиоактивность, быстрота получения и радиохимическая чистота препарата, необходимость сепарирования таллия по изотопам), мы посчитали целесообразным выбрать газовый термохроматографический метод выделения таллия из PbF_2 , используя различие в летучести фторидов тяжелых металлов ^{16/} (рис. 1).

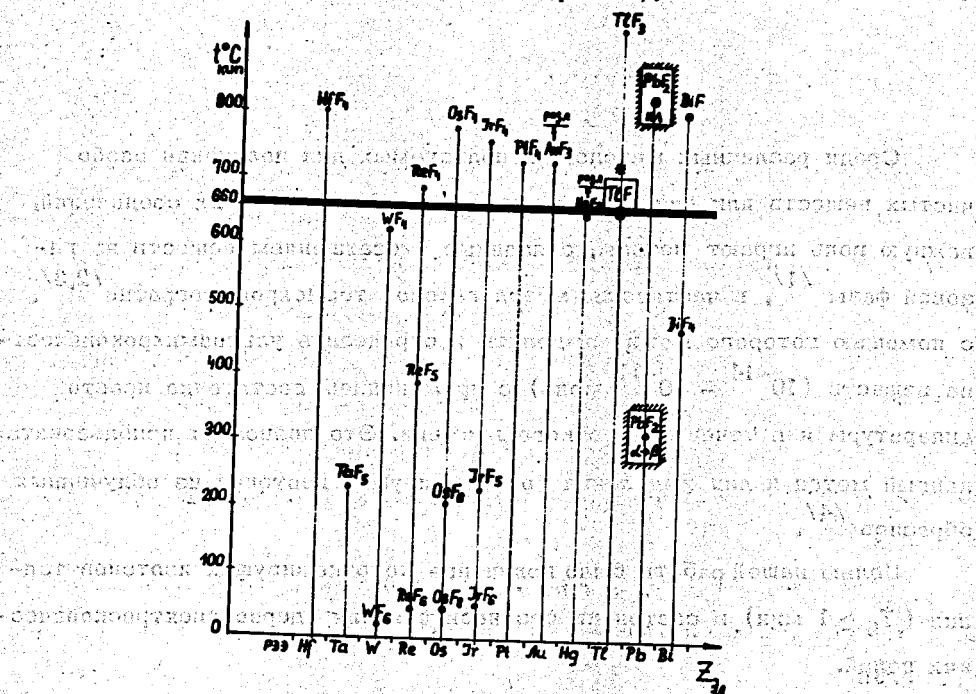


Рис. 1. Температура кипения фторидов тяжелых металлов, имеющих $72 \leq Z \leq 83$.

На сложный процесс сублимации летучих соединений из твердого вещества, перенос их к месту осаждения и на процесс самого осаждения из газовой фазы влияет ряд факторов, механизм действия которых в большинстве случаев неизвестен именно из-за сложности характера явлений, протекающих при этих процессах /1/. Однако систематическое исследование влияния ряда факторов на эти процессы позволяет описать и предсказать некоторые особенности поведения летучих веществ и дает возможность, в определенной степени, управлять этими процессами.

Поэтому нами предварительно была проведена серия экспериментов с целью исследования поведения микроколичеств таллия в зависимости от ряда параметров, влияющих на процессы, происходящие во время выделения таллия из нагретых кристаллов фторида свинца, переноса его газом-носителем из зоны нагрева и осаждения на подложке.

Экспериментальная часть

Реагенты:

В качестве вещества мишени для получения радиоактивного таллия использовался PbF_2 (о.с.ч.) и полученный нами при взаимодействии основного карбоната свинца (х.ч.) с конц. Hf (о.с.ч.), взятой в большом избытке. Реакция проводилась в течение 30 часов при $90^\circ C$ /7/.

В ряде опытов использовался фтористый таллий, полученный из нитрата таллия ионообменным методом на смоле Дауэкс 50х8. Двадцать граммов $TiNO_3$ растворялись в горячей воде, раствор наносился на нагретую до $90^\circ C$ тефлоновую колонку, содержащую смолу, отмытую 6N HNO_3 от посторонних ионов. Колонка после сорбции таллия промывалась водой, затем таллий элюировался конц. Hf . Элюат упаривался досуха на водяной бане. Полученный TiF перекристаллизовывался из этилового спирта, после чего высушивался при $150^\circ C$.

Методика:

Тридцать-сорок граммов измельченного и высушенного при 200°C порошка PbF_2 помещались в полиэтиленовую капсулу и облучались протонами с энергией 660 Мэв и интенсивностью 10^{12} р/сек на выведенном пучке синхроциклотрона Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ в течение определенного времени, которое зависело от периода полураспада выделяемого изотопа. Навеска PbF_2 ($0,500 \pm 0,001$ г) размещалась в кварцевой трубке ($l = 500$ мм, $d_{\text{внутр.}} = 4,3 \pm 0,3$ мм) на участке длиной 40 мм между двумя тампонами из кварцевой ваты и слегка утрясалась для получения сравнительно ровной поверхности и однородной плотности. Поверхность кварцевой трубки подвергалась предварительной обработке: промывалась раствором соды, дист. H_2O , высушивалась при 200°C . Затем с помощью тампона удалялась возможная кварцевая пыль и трубка отжигалась при 800°C . Такая обработка поверхности обеспечила хорошую воспроизводимость результатов при работе с ультрамикрочемическими количествами летучих веществ.

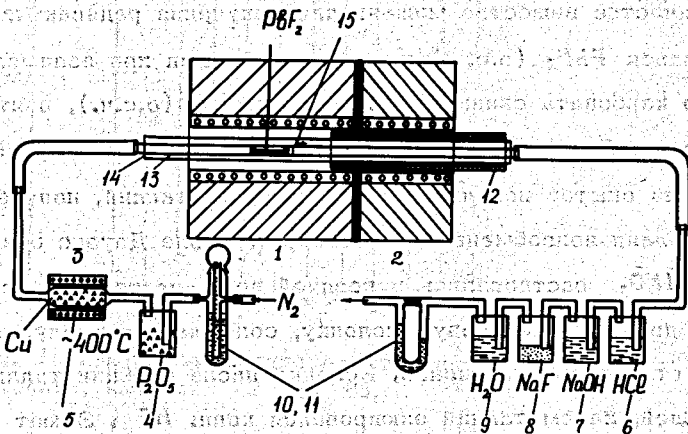


Рис. 2. Схема установки для возгонки летучих продуктов из облученных кристаллов PbF_2 (описание в тексте).

Трубка 13 с веществом помещалась в предварительно нагретую и стабилизированную по температуре в течение 2-3 часов установку, схематически изображенную на рис. 2 и состоящую из двух печей 1,2 (само вещество располагалось в центре печи 1), ловушки 4 с B_2O_5 для высушивания газа-носителя азота, кварцевой трубки 5 с медными стружками, находящейся в печи 3 при $400^{\circ}C$ для удаления O_2 , ловушек 6,7,8,9, заполненных HCl , $NaOH$, NaF и H_2O , для поглощения летучих радиоактивных газов, реометров 10,11, контролирующих скорость газа-носителя, и четырех Pt ($Pt(Rh)$) термопар, изменяющих температуру внутри печек. После окончания опыта коллекторная часть трубки 13, обозначенная цифрой 15 и находящаяся внутри широкой кварцевой трубки 14 и латунной трубки 12, необходимых для создания температурного градиента, отрезалась в месте, изображенном пунктирной линией, с целью последующего измерения активности осажденных в ней продуктов.

Параметры, при которых проводились опыты, изменялись в следующих пределах: температура от $300^{\circ}C$ до $700^{\circ}C$, скорость газа-носителя - от 0 до $21,2 \text{ см}^3/\text{мм}^2 \cdot \text{мин}$, время - от 1,5 до 45 минут и навеска PbF_2 - от 0,25 до 2,5 г.

Распределение летучих соединений по трубке 15 после окончания опыта фиксировалось на ленте самописца, регистрирующего активность соответствующего участка приемной трубки, протягиваемой перед щелью шириной 1 см в свинцовом блоке, в котором находился сцинтилляционный детектор $NaJ(Tl)$ (22 см^3). Получив таким образом картину распределения радиоактивного вещества по длине трубки, мы измеряли затем активность отдельных ее частей, используя $Ge(Li)$ -детектор (10 см^3) с разрешением 3-4 кэВ и 4096-канальный анализатор для идентификации элементов по спектру гамма-излучения^{18/}. Измеряя гамма-спектр образца облученного PbF_2 перед сублимацией и после нее, мы могли определить выход летучих элементов.

Обработка спектров проводилась с помощью ЭВМ "Минск-2". Параллельно был проведен радиохимический анализ облученного PbF_2 на содержание таллия. Оба метода анализа показали хорошую воспроизводимость.

Результаты опытов

Была проведена серия опытов для получения данных о выходе, чистоте, ширине и месте (температуре) осаждения таллия в зависимости от температуры возгонки, скорости газа-носителя, времени возгонки, количества PbF_2 , от содержания макроколичеств таллия и разных добавок в нагреваемой пробе. В большинстве опытов оценка проводилась по содержанию ^{202}Tl ($T_{1/2} = 12$ дн.).

Выход радиоактивного таллия из нагретого облученного порошка PbF_2 в зависимости от одного из параметров (температура, время возгонки, скорость газа-носителя) при прочих равных условиях представлен на рис. 3 (I, II, III). На рисунках 4, 5, 6 показано распределение таллия по длине приемной трубки при этих же условиях. Правый масштаб на оси ординат (имп/мин) приведен для распределения Tl^* по длине трубки, левый - для оценки остатка Tl^* в мишени в процентах от общей активности взятой навески. Для наглядности была проведена нормировка площадей под кривой остатка и осажденного на трубке Tl^* к сумме, равной 100%. „А“ обозначает положение навески.

На рис. 3 (IV) показано изменение выхода таллия от количества облученного PbF_2 (от 0,25 до 2,5 г) при стандартных условиях наполнения трубок с соблюдением одной и той же длины занимаемого участка трубки.

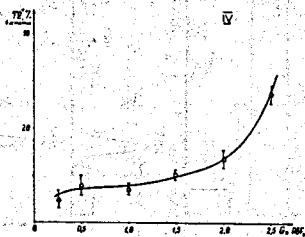
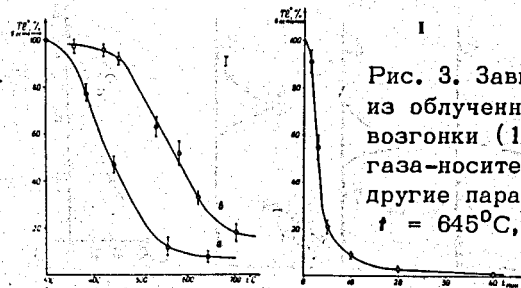


Рис. 3. Зависимость выхода радиоактивного таллия из облученных кристаллов PbF_2 от температуры возгонки (I), времени возгонки (II), скорости газа-носителя (III) и количества PbF_2 (IV), другие параметры соответственно: $\tau = 15$ мин, $t = 645^\circ C$, $v_{N_2} = 2,5$ см³/мм². мин.

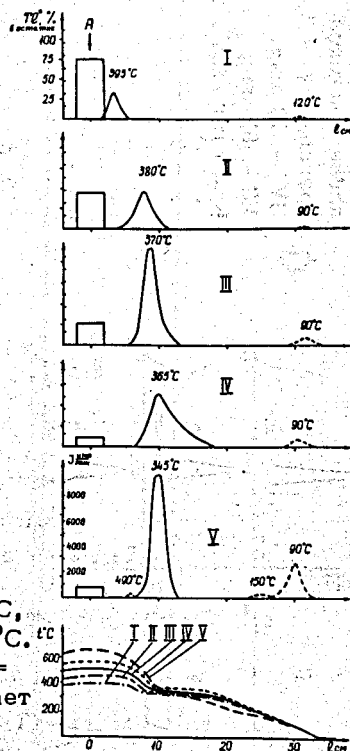


Рис. 4. Распределение радиоактивного таллия по длине приемной трубки в зависимости от температуры нагрева кристаллов PbF_2 : I - $385^\circ C$, II - $445^\circ C$, III - $495^\circ C$, IV - $560^\circ C$, V - $645^\circ C$. Время возгонки 15 минут, скорость потока $N_2 = 2,5$ см³/мм².мин (пунктирная линия показывает местоположение радиоактивного осмия).

Рис. 4

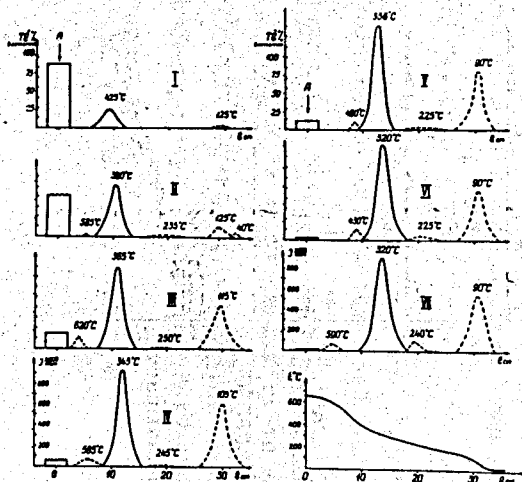


Рис. 5. Распределение радиоактивного таллия по длине приемной трубки в зависимости от времени возгонки: I - 1,5 мин, II - 3 мин, III - 5 мин, IV - 10 мин, V - 15 мин, VI - 20 мин, VII - 40 мин; $t = 645^{\circ}\text{C}$, скорость потока $N_2 = 2,5 \text{ см}^3/\text{мм}^2 \cdot \text{мин}$ (пунктир - O_s).

10

Рис. 6. Распределение радиоактивного таллия по длине приемной трубки в зависимости от скорости потока газа-носителя, $\text{см}^3/\text{мм}^2 \cdot \text{мин}$: I - 0, II - 0,35, III - 0,75, IV - 1,4, V - 2,65, VI - 5,35, VII - 8,6, VIII - 13,25, IX - 21,2. $t = 645^{\circ}\text{C}$, время возгонки - 15 мин (пунктир - O_s).

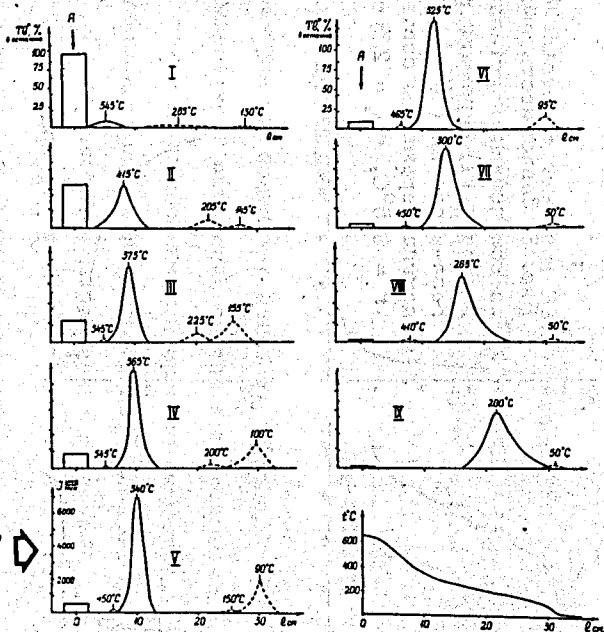


Таблица I

Улетучивание радиоактивных элементов из облученных кристаллов PbF_2 ($t = 645^\circ C$, время возгонки - 15 мин, скорость потока $N_2 = 2,5 \text{ см}^3/\text{мм}^2 \cdot \text{мин}$)

Элементы, образующиеся в мишени	Bi	Pb	Tl	Hg	Au	Pt	Jr	Os	Re	W	Ta	Hf	р.з.э.
Испаряется из мишени, %	0	0	92	91	0	I	I	90	10	0	9	0	0
Осаждаются на приемной трубке, %	-	-	91	2	-	0,5	I	35	6	-	6	-	-

Таблица 2

Влияние различных добавок на улетучивание Тl из облученных кристаллов PbF_2 ($t = 645^\circ C$, время возгонки 15 мин, $v_{N_2} = 2,5 \text{ см}^3/\text{мм}^2 \text{ мин}$)

Система	Весовое отношение	Тl ^ж в остатке после возгонки, в % от исходного количества
PbF_2	-	8
$PbF_2 + TlF$	9 : 1	31
$PbF_2 + PbO$	9 : 1	18
$PbF_2 + PbO + Na_2SiF_6$	9 : 1 : 1	43
$PbF_2 + PbO + SiO_2$ (порошок)	9 : 1 : 4	68
$PbF_2 + PbO + SiO_2$ (вата)	9 : 1 : 0,6	15
$PbF_2 + PbO + C$ (графит)	9 : 1 : 4	63

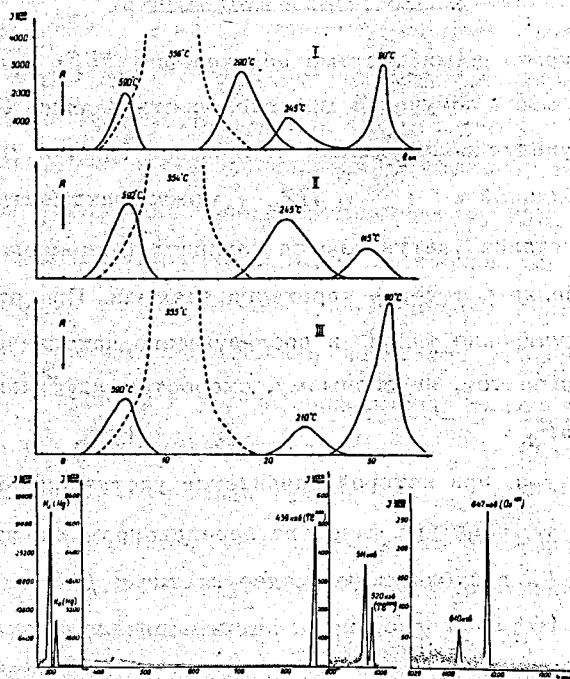


Рис. 7. Распределение радиоактивных продуктов таллия и осмия по длине приемной трубки: I - 630°C , II - 645°C , III - 660°C (пунктир - Tl, сплошные линии - Os). Гамма-спектр Tl-фракции.

С помощью $\text{Ge}(\text{Li})$ - детектора определялось также улетучивание и распределение в приемной трубке других радиоактивных элементов, образующихся при облучении PbF_2 (табл. 1 и рис. 7). Приведенный спектр гамма-излучения характеризует чистоту участка длиной 50 мм, на котором осаждается более 90% Tl.

Влияние добавок, внесенных в облучаемый PbF_2 с целью повышения улетучивания Tl, видно из результатов таблицы 2.

Все полученные данные являются средними значениями результатов 3-4 параллельных опытов.

Обсуждение результатов

Используемая нами система облученного PbF_2 оказалась благоприятной для изучения летучести микроколичеств таллия. Рассматривая зависимость улетучивания таллия от времени (рис. 3, II) при $t = 645^\circ C$, близкой к $t_{кип. TlF}$, можно заключить, что ультрамикроколичества таллия улетучиваются из кристаллического фторида свинца довольно полно в течение короткого времени. При этих условиях скорость улетучивания таллия и последующего накопления его на подложке ограничивается, по-видимому, скоростью диффузии таллия из кристаллов PbF_2 .

Температура, при которой начинается улетучивание таллия (рис. 3, Ia), близка к температуре фазового перехода ромбической формы кристаллов PbF_2 в кубическую, менее плотную β -модификацию ($\sim 316^\circ C$)^{/6/}, что позволяет предположить влияние этого перехода на скорость диффузии Tl .

В наших условиях проведения опытов PbF_2 частично взаимодействовал со стенками кварцевой трубки, образуя окись свинца. Скорость этой реакции мала, поэтому при небольшом времени контакта PbF_2 со стенками кварцевой трубки это взаимодействие в наших опытах заметного влияния на выход таллия не оказывало. Однако увеличение времени возгонки и повышение температуры нагрева PbF_2 приводит к появлению заметного количества окиси свинца. В связи с этим интересно было исследовать влияние добавки PbO к облучаемому PbF_2 на выход таллия в зависимости от температуры (рис. 3, Iв). Характер этой кривой подобен кривой (а) для чистого PbF_2 , однако наблюдается смещение в сторону уменьшения выхода таллия при одних и тех же значениях температуры. Возможно, это связано с частичным плавлением

системы $PbF_2 - PbO$ ^{9/}, приводящим к уменьшению развитой поверхности кристаллов PbF_2 , что ухудшает условия улетучивания таллия.

В такой системе образуется плотная кристаллическая решетка, что затрудняет диффузию летучих соединений при данной температуре.

С целью увеличения поверхности в систему $PbF_2 - PbO$ были введены различные добавки. Как видно из таблицы 2, незначительное увеличение выхода таллия вызывает лишь добавка кварцевой ваты. Во всех остальных случаях наблюдалось частичное плавление системы, что, по-видимому, и привело к уменьшению выхода таллия по сравнению с чистым PbF_2 при прочих равных условиях.

Резкое увеличение выхода таллия, соответствующее начальному участку кривой (рис. 3, III), в зависимости от скорости потока газа-носителя можно объяснить извлечением таллия газом-носителем из таких микропор в кристаллах PbF_2 , из которых при небольших скоростях газа-носителя удаление таллия затруднено.

Характер зависимости выхода таллия при увеличении навески PbF_2 (рис. 3, IV) можно объяснить уменьшением удельной поверхности, контактирующей с газом-носителем.

Химическая форма возгоняющегося таллия прямыми опытами не определялась. Однако можно предположить, что наиболее вероятной формой будет состояние таллия в форме TlF , о чем говорят некоторые косвенные данные, как, например, температура осаждения таллия, совпадающая с температурой осаждения макроколичеств TlF , возгоняемых при этих же условиях. Образование в форме фторида наиболее вероятно, если исходить также и из представлений о механизме стабилизации горячих атомов таллия в облученном PbF_2 .

Известный фторид TlF_3 при высокой температуре нестабилен^{/10/}.

Механизм осаждения таллия из газовой фазы можно объяснить, исходя как из взаимодействия таллия с поверхностью приемной кварцевой трубки, так и из явлений физической адсорбции паров TlF_3 на поверхности кварца. Последнее подтверждается тем, что при увеличении температуры подложки до $-400^\circ C$ происходит полная возгонка осажденного продукта. Изменение температуры осаждения таллия в зависимости от температуры нагрева PbF_2 , скорости газа-носителя и времени возгонки, в той или иной мере влияющих на процесс взаимодействия микроколичеств таллия с поверхностью трубки, вероятно, можно объяснить, исходя из предположения о смещении динамического равновесия гетерогенной системы газообразного и осажденного TlF_3 в зависимости от состояния энергетически неоднородной поверхности /11/.

Неоднородность активных центров, существующих на поверхности кварца и заполняемых TlF_3 , в определенной степени, вероятно, характеризуется полушириной зоны осаждения таллия. Оптимальный по форме и полуширине максимум распределения таллия вдоль трубки с градиентом температуры, как видно, достигается при скорости газа-носителя N_2 $2,5 \text{ см}^3 / \text{мм}^2 \cdot \text{мин}$ (рис. 8). Увеличение скорости газа-носителя приводит к перемещению вещества в более холодную часть трубки (рис. 6 и 8), увеличение времени возгонки дает подобный эффект, но выраженный значительно слабее (рис. 5 и 8). Интересно отметить, что положение симметричного пика осаждения с минимальной полушириной при оптимальных условиях возгонки соответствует температуре плавления TlF_3 (рис. 6), причем кривая распределения примеси микроколичеств осмия имеет также симметричную форму пика. Исходя из этого, можно предположить, что скорость газа-носителя $2,5 \text{ см}^3 / \text{мм}^2 \cdot \text{мин}$ обеспечивает оптимальный контакт газового потока со стенками приемной трубки с точки зрения разделения газообразных продуктов с хорошим разрешением.

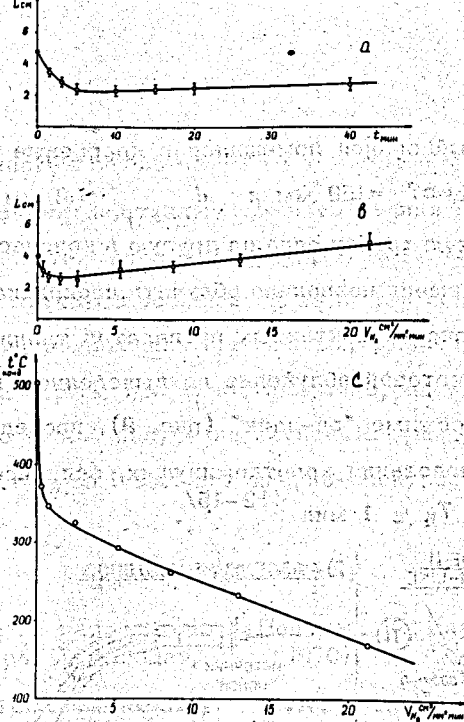


Рис. 8. Полуширина максимума распределения таллия в зависимости от времени возгонки (а), скорости газа-носителя (б) и температуры осаждения таллия в зависимости от скорости газа-носителя (в). $t = 645^{\circ}$, для (в) и (с) время возгонки 15 минут.

Рассматривая улетучивание других радиоактивных элементов из нагретых кристаллов PbF_2 (табл. 1), можно заметить, что за исключением ртути и осмия, другие элементы возгоняются незначительно, несмотря на то, что известно существование их высших фторидов, имеющих $t_{кип}$ ниже $t_{кип} TlF$. Можно предположить, что эти элементы в данной системе стабилизируются преимущественно в форме низших фторидов, имеющих более высокую температуру кипения (рис. 1).

Полученные данные о летучести микроколичеств таллия в выбранной системе были использованы нами для разработки экспрессного метода выделения радиоталлия. Для этого была построена установка,

в которой фтористый свинец помещался в кварцевые лодочки, приготовленные из трубок с $l = 150$ мм и $d_{\text{внутр.}} = 8$ мм и укладываемые в большую реакционную трубку одна на другую в количестве до 20 штук^{/12/}. Такая конструкция мишени позволяла облучать несколько сот граммов PbF_2 для получения высокорadioактивных препаратов таллия. С помощью этой установки, в которой облучение на выведенном пучке протонов и химия велись в режиме "он-лайн" (рис. 9), проведены ядерно-спектроскопические исследования короткоживущих, сепарированных по массам изотопов таллия с $T_{1/2} \geq 1$ мин^{/12-15/}.

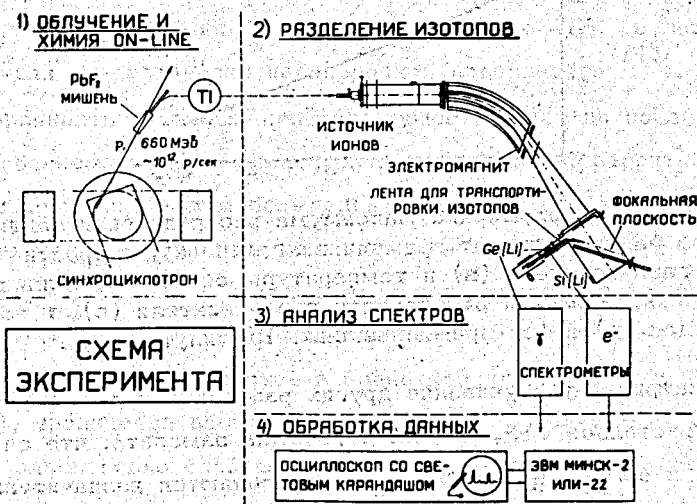


Рис. 9. Схема эксперимента, позволяющего получать и исследовать моноизотопные препараты таллия ($T_{1/2} \geq 1$ мин).

Выводы

1. Исследованы некоторые особенности поведения микроколичеств таллия во время возгонки, переноса и осаждения в зависимости от ряда параметров, влияющих на процессы, происходящие во время сублимации летучих соединений тяжелых металлов из кристаллического порошка

PbF_2 , облученного протонами с $E_p = 660$ Мэв. Показана возможность эффективного выделения микроколичеств таллия из облученного PbF_2 методом газовой термохроматографии.

2. Разработан экспрессный газовый термохроматографический метод получения радиохимически чистых, высокорadioактивных препаратов таллия в форме, пригодной для непосредственного сепарирования по изотопам, с целью получения короткоживущих, моноизотопных источников таллия с $T_{1/2} \geq 1$ мин для ядерно-спектроскопических исследований.

Литература

1. Осаждение из газовой фазы. Под ред. К. Пауэлла, Дж. Оксли и Дж. Блочера. Атомиздат, М., (1970).
2. A.W. Castelman, Jr., - I.N. Tang. Nucl.Sci.Eng., 29, 2, 159 (1967).
3. H. Weber, N. Trautmann, G.Herrmann. Radiochem.Radianal.Letters 6, 1, 73 (1970).
4. Б. Баяр, Н.Г. Зайцева, А.Ф. Новгородов. Препринт ОИЯИ Р6-5955, Дубна (1971).
5. Э. Рупп, Т. Фенеш. Препринт ОИЯИ, 6-4998, Дубна (1970).
6. У.Д. Верятин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцев, В.И. Тарасов, Б.Д. Рогозкин, И.В. Коробков. Термодинамические свойства неорганических веществ. Атомиздат М., (1965).
7. Руководство по препаративной неорганической химии. Под ред. Г.Брауэра, ИЛ, М., (1956), 126.
8. В.С. Александров, Ф. Дуда, О.И. Елизаров, Г.П. Жуков, Г.И.Забиякин, З. Зайдлер, И. Звольски, Е.Т. Кондрат, З.В. Лысенко, В.И. Приходько, В.Г. Тишин, В.И. Фоминых, М.И. Фоминых, В.М. Цупко-Ситников, Препринт ОИЯИ, 13-4273, Дубна(1969).
9. G. Sandonnini. Atti Accad. Lincei Rc., 23, 1, 959(1914).
10. Г. Реми. Курс неорганической химии, ИЛ, М. (1963), 1, 426.
11. J. Merinis. Thesis, Paris - Orsay (1965).
12. T. Fenyés, I. Mahunka, M. Mahunka, Z. Mate, A. Piotrowski, L. Tron, H. Tyrroff, J. Vandlik and N.G. Zaitseva. Proceed. Int.Conf.Prop.Nucl. Leysin. Switz. (Sept. 1970). CERN 70-30, 2, 1081 (1970).

13. Я. Вандлик, Н.Г. Зайцева, З. Матэ, И. Махунка, М. Махунка, Т. Фенеш. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 8, 1656 (1970).

14. Я. Вандлик, Т.Б. Вандлик, Н.Г. Зайцева, И. Махунка, М. Махунка, З. Матэ, Х. Тыррофф, Т. Фенеш. Препринт ОИЯИ, Д6-5783, 164, Дубна (1971).

15. Б. Амов, Я. Вандлик, Ж. Желев, Н.Г. Зайцева, И.П. Пенев, Х.Тыррофф. Препринт ОИЯИ, Д6-5783, 166, Дубна (1971).

Рукопись поступила в издательский отдел
24 января 1972 года.