

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



С 4136

Б-346

10/12-

P12 - 7164

3340/2-73

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

**БЫСТРЫЕ
ГАЗОТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ВЫДЕЛЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

**II. ЗОЛОТО - УНИВЕРСАЛЬНАЯ МИШЕНЬ
ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО ПОЛУЧЕНИЯ
РАДИОАКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ РЕНИЯ, ОСМИЯ,
ИРИДИЯ И РТУТИ**

1973

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

P12 - 7164

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

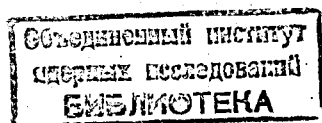
БЫСТРЫЕ

**ГАЗОТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ВЫДЕЛЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

**II. ЗОЛОТО - УНИВЕРСАЛЬНАЯ МИШЕНЬ
ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО ПОЛУЧЕНИЯ
РАДИОАКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ РЕНИЯ, ОСМИЯ,
ИРИДИЯ И РТУТИ**

Направлено в журнал

"Радиохимия"



S u m m a r y

The behaviour of ultramicroquantities of volatile oxides of Re, Os, Ir and Hg are studied when evaporating them in the flow of oxygen, air and helium from the gold melt bombarded with the protons having $E = 660$ MeV. It is shown that, when the mixture of gaseous products is passing along the thermochromatographic quartz column, having negative temperature gradient, the volatile oxides precipitate (with the temperature decrease) in different zones in such an order: Re, Ir, Hg and Os. The mechanism of production and the behaviour of these oxides in the processes of their evaporation from the melt of bombarded gold and precipitation on the tube walls are studied. Basing on the data obtained a fast gas-thermochromatographic method is suggested for production of radioactive samples of Re, Os, Ir and Hg from the bombarded gold.

Настоящая работа является продолжением наших экспериментов^{/1/} по использованию метода газовой термохроматографии для быстрого выделения радиоактивных изотопов ряда элементов в виде летучих соединений с целью получения препаратов короткоживущих ядер для ядерноспектроскопических исследований.

Метод газотермохроматографического выделения радиоактивного рения в состоянии без носителя из облученного порошка металлического осмия, предложенный нами ранее^{/1/}, имеет тот недостаток, что в процессе опыта само вещество мишени подвергается превращениям и транспортируется по колонке. Поэтому при использовании граммовых количеств осмия требуется определенное время для полного сжигания и переноса его в холодную зону, чтобы исключить загрязнения им рения. Кроме того, при многократном проведении экспериментов необходимы дополнительные операции по регенерации дорогостоящего осмия для последующего его использования. Перед нами стояла задача подобрать более удобную по химическому составу мишень, позволяющую осуществлять экспрессное выделение радиоактивных препаратов рения с высокой удельной активностью при многократном использовании одной и той же мишени без ее изменения.

Основой процесса выделения рения служило испарение его летучих окислов, образующихся при взаимодействии вещества мишени с кислородом, поэтому необходимо было выбрать мишень, инертную к действию кислорода. Этим требованиям удовлетворяет металлическое золото, которое не образует летучих окислов даже при высокой температуре ($t > 1000^\circ\text{C}$)^{/2/}.

При изучении поведения радиоактивного рения, образующегося с высоким выходом в облученном высокоэнергетическими протонами золоте ^{13/}, в процессах испарения его летучих окислов из расплава золота, переноса их в газовой фазе и осаждения на поверхности кварцевой трубки при более низкой температуре, мы обнаружили, что, кроме рения, в условиях наших опытов наблюдаются также летучие продукты осмия, иридия и ртути. Испарение ультрамикроколичеств иридия было для нас неожиданным, т.к. упругость паров известного летучего окисла IrO_3 сравнительно невелика и равна $P_{1169^\circ C} = 0,8166$ мм рт.ст ^{4/}. В настоящей работе мы изучали поведение ультрамикроколичеств Re , Os , Jr и Hg в различных условиях опыта и полученные результаты использовали для препаративных целей.

Экспериментальная часть

В качестве материала мишени использовалось металлическое золото /99,999%/ , которое облучалось в специальной кварцевой ампуле ^{2/}, см. рис. 1, выведенным пучком протонов с интенсивностью 10^{12} р/сек в течение 6-8 часов. После облучения мишень выдерживалась 40 часов для распада короткоживущих изотопов.

Улетучивание радиоактивных продуктов рения, осмия, иридия и ртути из расплава золота и распределение их по длине термохроматографической колонки, имеющей отрицательный градиент температуры, изучалось нами при следующих параметрах: количество золота 0,6 г, $t = 1160 \pm 20^\circ C$, время возгонки менялось в пределах от 3 до 60 минут, скорость газа-носителя - от 10 до 40 мл/мин. В качестве газа-носителя применялись кислород, воздух, гелий. Последний был взят для проверки некоторых предположений о возможном механизме образования летучих окислов в выбранной нами системе.

Золото перед облучением плавилось в ампуле в токе соответствующего газа-носителя с целью удаления возможных летучих примесей. Кварцевая ампула ^{2/} с облученным золотом ^{1/}, закрытая с обеих концов там-

понами из кварцевой ваты, помещалась в реакционную часть ^{3/} кварцевой трубчатой установки, предварительно нагретую печью ^{4/} до температуры $1160^\circ C$ /рис. 1/. Одновременно над расплавом золота пропусклся очищенный от влаги газ-носитель /гелий дополнительно очищался от кислорода, проходя над нагретой медной стружкой/. Газообразные продукты, извлекаемые из расплава золота газом-носителем, поступали в термохроматографическую колонку ^{5/}, представляющую собой кварцевую трубку с $l = 480$ мм и $d = 2$ мм, которая вставлялась в узкую часть установки и герметически соединялась с ней в холодной части манжетом ^{9/}. Предварительно кварцевая колонка тщательно отмывалась от возможных загрязнений хромовой смесью, раствором Na_2CO_3 , дистиллированной водой и высушивалась при $500^\circ C$ в течение 1-2 часов. Постоянный отрицательный градиент температуры вдоль колонки поддерживался печью ^{4/}, медной трубкой ^{7/} и холодильником ^{8/}. Конец термохроматографической колонки соединялся с ловушкой ^{10/} полихлорвиниловой трубкой.

После окончания эксперимента приемная трубка вынималась из установки, разрезалась на отдельные части длиной по 2 см, активность которых измерялась с помощью $Ge(Li)$ -детектора ^{10 см³}, разрешение 3-4 кэв/ и 4096-канального анализатора с целью идентификации осажденных в трубке радиоактивных элементов по их гамма-спектрам ^{5/}. Оценка степени улетучивания радиоактивных продуктов и их распределения по длине колонки проводилась по результатам измерений гамма-спектров отдельных участков термохроматографической колонки и самой ампулы с золотом после процесса возгонки. Поведение Re , Os , Ir , Hg в условиях опытов определялось по поведению их радиоактивных изотопов /таблица 1/.

Экспериментальные результаты

Для получения данных об улетучивании ультрамикроколичеств рения, осмия, иридия и ртути в виде газооб-

Таблица 1

Радиоактивные изотопы Re, Os, Ir и Hg, вы-
бранные для идентификации поведения ультрамикробо-
личеств соответствующих элементов /6/

ИЗОТОП	$T_{1/2}$	Идентификация по E_{γ} (кэВ)
^{181}Re	18 час	109,9
^{183}Os	13,5 час	381,8
^{185}Os	94 ДНЯ	646
^{186}Ir	16 час	296,9
^{188}Ir	41,4 час	478
^{193m}Hg	10 час	257
		365,5
		435
		633,5
		573,6

разных продуктов, образующихся при обработке расплава облученного золота кислородом, воздухом и гелием, в зависимости от времени взаимодействия его с газом-носителем была проведена серия опытов, результаты которых представлены на рис. 2. Рассматривая степень улетучивания каждого элемента в выбранном интервале времени, мы видим, что ртуть улетучивается полностью уже за первые три минуты независимо от природы газа-носителя; иридий испаряется в кислороде на 80-90% и не испаряется в токе гелия; улетучивание рения в начальный момент быстрее протекает в чистом O_2 , достигая со временем значения плато /85%/ , тогда как в гелии процесс вначале протекает медленнее, но через 40 мин рений полностью удаляется из расплава золота; осмий быстро возгоняется в токе гелия /95-100%/.

На рис. 3 и 4 показано распределение летучих продуктов при осаждении их из газовой фазы в термохроматографической колонке в зависимости от времени возгонки и от скорости протекания кислорода. Ординаты на рисунках, показанные справа, характеризуют остаток в ампуле, а распределение радиоактивных продуктов рения, иридия, ртути и осмия вдоль длины колонки представлено в виде гистограмм. Из рис. 3 видно, что осаждение продуктов начинается при $t \leq 700^\circ\text{C}$ и каждому элементу соответствует определенная температурная зона. В горячей части осаждается рений /максимум осаждения наблюдался в интервале $350^\circ\text{C}-500^\circ\text{C}$ /, затем в порядке уменьшения температуры осаждаются иридий / $80^\circ\text{C}-180^\circ\text{C}$ /, ртуть / $25^\circ\text{C}-80^\circ\text{C}$ / и осмий /последний - на соединительной полихлорвиниловой трубке /К//. Как видно, увеличение времени возгонки /рис. 3/ и скорости газа-носителя /рис. 4/ в исследуемом интервале величин незначительно влияет на распределение продуктов при их осаждении в колонке. Подобная зависимость изучалась также в воздухе и гелии. Последовательность осаждения сохранялась, однако зоны были более размытыми и частично перекрывали друг друга.

На основании полученных результатов нами был предложен быстрый способ выделения радиоактивных

изотопов иридия, рения, осмия и ртути в состоянии без носителя из металлического золота, облученного протонами с энергиями 660 МэВ на синхроциклотроне ОИЯИ.

Ампула с облученным золотом помещалась в предварительно нагретую до $t=1160^{\circ}\text{C}$ реакционную трубку, в которой проводились плавление мишени и возгонка летучих продуктов в токе кислорода. В случае исследования короткоживущих изотопов золото облучалось выведенным пучком протонов в течение 1-3 минут и доставлялось за ~10 секунд пневмопочтой к реакционной установке. После окончания возгонки термохроматографическая колонка вынималась из установки, и из нее вырезался участок, соответствующий зоне осаждения изучаемого элемента. Исследование радиоактивных препаратов начиналось через 3-5 минут после конца облучения. Как показали измерения гамма-спектров участков рения, иридия, осмия и ртути, препараты были радиохимически чистыми. Этот метод использовался при изучении новых нейтронодефицитных изотопов иридия /7/.

Обсуждение результатов

Говоря о природе образующихся в условиях наших опытов газообразных продуктов, можно полагать, что наиболее вероятной химической формой рения, осмия и иридия, в которой эти элементы испаряются из расплава золота и транспортируются в термохроматографической колонке, являются летучие окислы, хорошо известные для этих элементов /8-10/. В наших условиях эти окислы могут образовываться как в процессе взаимодействия кислорода или воздуха с расплавом золота, так и при стабилизации радиоактивных ядер этих элементов в облученном золоте, если в нем содержатся следы растворенного кислорода /11/. Что касается ртути, то, как известно, ее окислы неустойчивы при температуре выше 500°C , и в условиях наших опытов они будут разлагаться с образованием элементарной ртути /8/, имеющей высокую упругость паров /12/.

Интересные результаты были получены при изучении улетучивания микроколичеств Re , Os , Ir и Hg в среде инертного газа (He) /рис. 2/. Они говорят о том, что тех небольших количеств кислорода, которые остаются в гелии после его очистки /13/, возникают за счет термической диссоциации кварца /14/ и проникают через стенки кварцевой трубки при высокой температуре из внешней среды /15/, вполне достаточно для образования летучих окислов ультрамикроколичеств осмия, рения и недостаточно для образования IrO_3 , что качественно подтверждается термодинамическими характеристиками их образования /таблица 2/.

Более быстрое улетучивание рения и осмия в инертном газе по сравнению с кислородом заставляет нас предполагать, что удаление окислов рения и осмия с поверхности золота замедляется из-за образования окисной пленки на поверхности золота /16/, которая, вероятно, сохраняется и при высокой температуре наших опытов.

Поведение ультрамикроколичеств летучих продуктов Re , Os и Ir , наблюдаемое нами в присутствии даже следов кислорода, согласуется с данными по устойчивости платиновых металлов к нагреванию их в токе кислорода, имеющей такой ряд: $\text{Rh} > \text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ir} > \text{Ru} > \text{Os}$ /17/, а также с термодинамическими характеристиками образования летучих окислов этих металлов, приведенными в табл. 2.

Среди продуктов, испаряющихся из расплавленного облученного золота, мы не наблюдали летучих окислов платины и вольфрама, объясняя это тем, что упругость паров PtO_2 и WO_3 при температуре наших опытов на два-три порядка ниже, чем упругость паров IrO_3 /9,12/. Кроме того, как видно из табл. 2, свободная энергия образования газообразного окисла PtO_2 более положительна по сравнению со свободной энергией образования IrO_3 .

Осаждение ультрамикроколичеств летучих продуктов из газовой фазы может происходить в результате физической адсорбции и химического взаимодействия паров с неоднородными активными центрами /19/ на поверхности кварцевой трубки. Если исходить из значений "харак-

Таблица 2
Термодинамические функции образования некоторых
газообразных окислов Os, Re, Ir, Pt

Окисел	ΔG_{1336}° ККАЛ МОЛЬ	ΔG_{298}° ККАЛ МОЛЬ	ΔH_{298}° ККАЛ МОЛЬ	ΔS_{298}° КАЛ МОЛЬ·ГРАД.
OsO ₄	-26,60/12/	-67,90/12/	-79,90/12/	-40,30/12/
ReO ₃	-87,7*	-94,3*	-96,3*	-6,4*
IrO ₃	+20,0/10/	+6,9/10/	+3,2/10/	-12,6/10/
PtO ₂	+38,03/18/	+39,00/18/	+39,27/18/	+0,93/18/

* Значения получены расчетным путем.

термической температуры осадка" для Re, Os, Ir и ртути, то о их химической форме можно сделать такие заключения: для осмия с уверенностью можно сказать, что он осаждается из газовой фазы за счет восстановления легколетучего окисла OsO₄ до металлического состояния на полихлорвиниловой трубке /К/, рений осаждается преимущественно в виде ReO₃ согласно масс-спектрометрическим данным, полученным для системы Re-O¹²⁰. Хотя среди известных окислов рения наиболее летучим является Re₂O₇, однако температура осаждения, соответствующая зоне рения, дает нам основание предполагать, что Re₂O₇, если и есть, то в небольшой степени. Действительно, в условиях нашего опыта, с одной стороны, вероятность образования молекулы Re₂O₇ мала ввиду очень низкой концентрации атомов рения в облученном золоте, с другой стороны, известно, что при высоких температурах Re₂O₇ - мало устойчивый окисел /21/.

Относительно иридия можно предположить, что IrO₃ транспортируется по термохроматографической колонке до зоны осаждения с довольно низкой температурой /80°-180°C/ благодаря своей низкой энергии адсорбции (Q) на поверхности кварцевой трубки или неизвестному нам в данных условиях его состоянию в газовой фазе. Мы не имеем значений Q для ультрамикрочколичеств IrO₃. Однако, как показали опыты, осажденный иридий легко возгоняется вновь с поверхности кварца в токе кислорода при t = 350° C.

Выводы

1. Изучено поведение ультрамикрочколичеств рения, осмия, иридия и ртути при испарении их в токе кислорода, воздуха и гелия из расплава золота, облученного протонами с энергией 660 Мэв, а также в процессе осаждения их летучих продуктов в термохроматографической колонке в зависимости от времени возгонки и скорости газа-носителя.

2. Показано, что летучие окислы этих элементов селективно осаждаются с убыванием температуры на стенках

термохроматографической кварцевой колонки, имеющей постоянный отрицательный градиент температуры, в таком порядке: $Re/500^{\circ}-350^{\circ}/$, $Ir/180^{\circ}-80^{\circ}/$, $Hg/80^{\circ}-25^{\circ}C/$, $Os(-25^{\circ}C)$.

3. Обсуждается механизм образования и поведения летучих окислов Re , Os , Ir и Hg в процессах возгонки их ультрамикрочастиц из расплавленного облученного золота и при осаждении на более холодных поверхностях кварцевой трубки.

4. На основе полученных данных разработан экспрессный термохроматографический метод выделения радиоактивных изотопов рения, осмия, иридия и ртути в состоянии без носителя из мишеней металлического золота, облученного протонами с энергией 660 Мэв.

Литература

1. Б. Баяр, Н. Г. Зайцева, А. Ф. Новгородов. Препринт ОИЯИ, Р6-5955, Дубна, 1971.
2. E. Raub, W. Plate. Z. Metallkunde, 48, 10, 529 (1957).
3. Э. Рупп, Т. Фенеш. Препринт ОИЯИ, 6-4988, Дубна, 1970.
4. E. H. P. Cordfunke, G. Meyer, Rec. trav. chim, 81, 495 (1962).
5. В. С. Александров, Ф. Дуда, О. И. Елизаров, Г. П. Жуков, Г. И. Забиякин, З. Зайдлер, И. Звольски, Е. 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.
6. И. П. Селинов. Изотопы, 2, "Наука", М., 1970.
7. А. И. Ахмаджанов, Б. Баяр, Р. Брода, В. Валюсь, Н. Г. Зайцева, Х. У. Зиберт, Ш. М. Камалходжаев, Г. Музиоль, А. Ф. Новгородов, В. Нойберт, М. Фингер, У. Хагеманн, Х. Штрусный. Препринт ОИЯИ, Р6-6321, Дубна, 1972.
8. Термодинамические свойства неорганических веществ. Под. ред. А. П. Зефирова. Атомиздат, М., 1965, 118.

9. C. V. Alcock, G. W. Hooper. Proceed. Royal. Soc., 254, 551 (1960).
10. W. E. Bell, M. Tagami. J. Phys. Chem., 70, 640 (1966).
11. О. Кубашевский, Б. Гопкинс. Окисление металлов и сплавов. "Металлургия", М., 1965, 18.
12. Справочник химика, 1, Госхимиздат, М.-Л., 1962, 603, 727, 810.
13. Г. Мюллер, Г. Гнаук. Газы высокой чистоты. "Мир", М., 1968, 176.
14. И. С. Куликов. Термическая диссоциация соединений. "Металлургия", М., 1969, 220.
15. Г. Лукс. Экспериментальные методы в неорганической химии. "Мир", М., 1965, 25.
16. Н. А. Шишаков. ЖФХ, 31, 1, 33 /1957/.
17. Б. В. Некрасов. Общая химия, 3, "Химия", М., 1970, 195.
18. C. V. Alcock. Platinum Metals. Review. 5, 4, 134 (1961).
19. J. Merinis. Theses Orsay (1965).
20. Г. А. Семенов, Е. К. Шалкова. Вестник ЛГУ, 6, 3, 111 /1969/.
21. Физико-химические свойства окислов. Под. ред. Г. В. Самсонова, "Металлургия", М., 1969, 223.

Рукопись поступила в издательский отдел
17 мая 1973 года

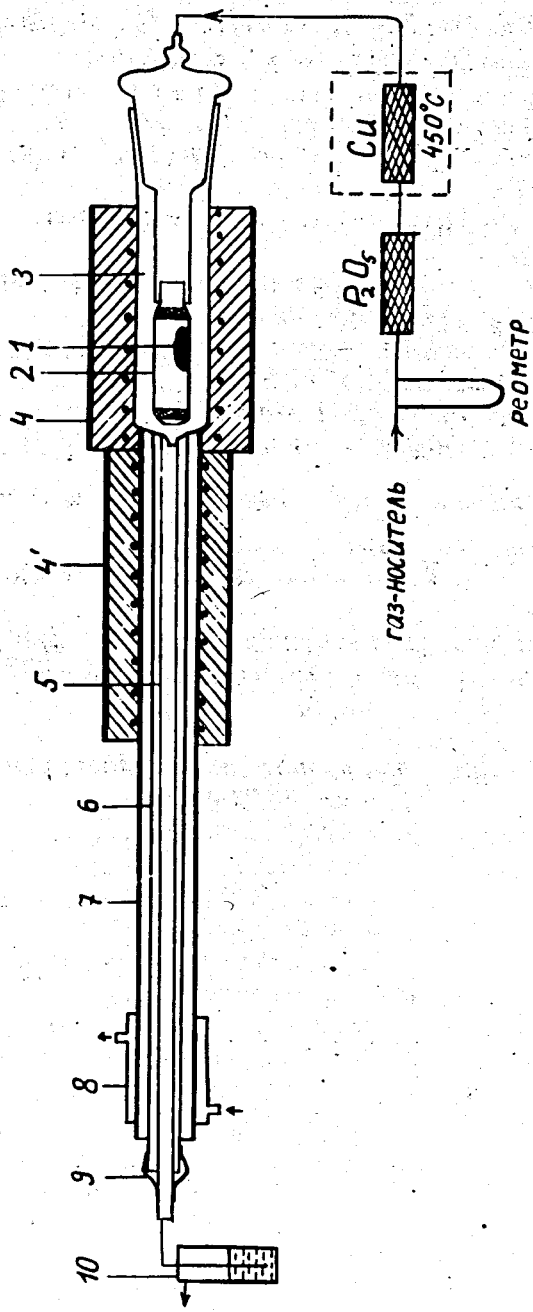


Рис. 1. Схема аппаратуры для возгонки из расплава облученного золота и термохроматографического разделения ультрамикроколичеств рения, осмия, иридия и ртути /описание в тексте/.

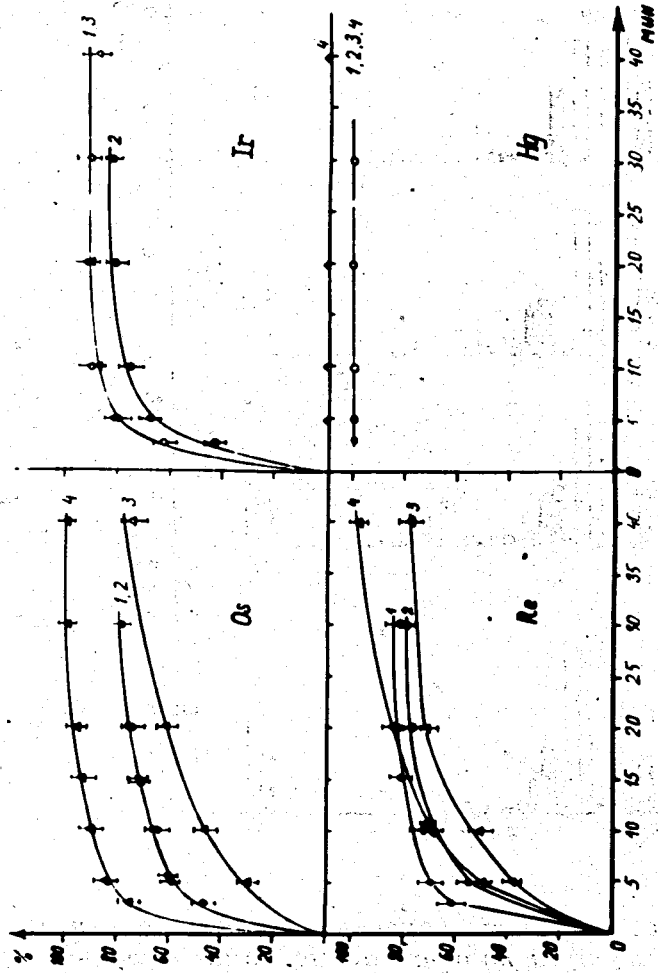


Рис. 2. Угнетение из расплава облученного золота рения, осмия, иридия и ртути в зависимости от времени возгонки и газа-носителя: Аи - 0,6 г, $t = 1160^\circ\text{C}$, $v_{\text{газа}} = 12 \text{ мл/мин}$. 1 - O г-O_2 ; 2 - воздух - воздух; 3 - He-O_2 ; 4 - He-He .

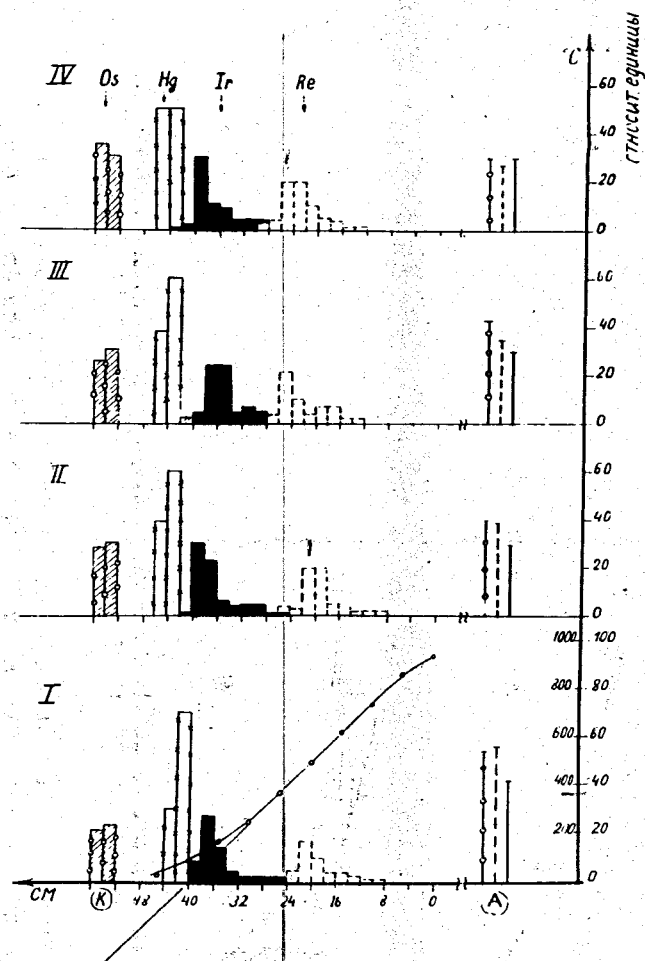


Рис. 3. Распределение радиоактивных продуктов рения, осмия, иридия и ртути по длине термохроматографической колонки при их возгонке из расплава золота и осаждении из газовой фазы в зависимости от времени: Au - 0,6 г, $t = 1160^{\circ}\text{C}$, $\nu_{\text{O}_2} = 12$ мл/мин. I - 3 мин, II - 5 мин, III - 10 мин, IV - 20 мин.

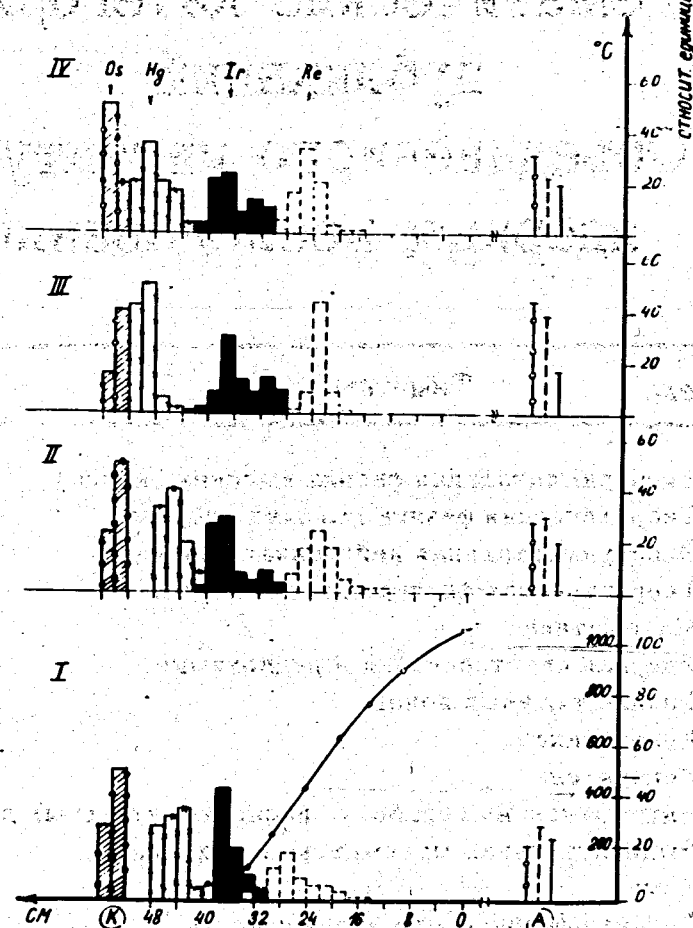


Рис. 4. Распределение радиоактивных продуктов рения, осмия, иридия и ртути по длине термохроматографической колонки при их возгонке из газовой фазы в зависимости от скорости O_2 : I - 10 мл/мин, II - 20 мл/мин, III - 30 мл/мин, IV - 40 мл/мин. Au - 0,6 г, $t = 1160^{\circ}\text{C}$, время - 5 минут.