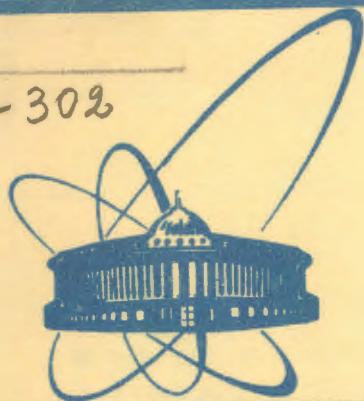


A-302



сообщения  
объединенного  
института  
ядерных  
исследований  
дубна

144 / 2-80

14/1-80

P6 - 12746

М.Адилбиш, Н.Г.Зайцева, А.Ковалев, З.Ковач,  
А.Ф.Новгородов, М.И.Фоминых

УЛЕТУЧИВАНИЕ ИЗ РАСПЛАВА СЕРЕБРА  
И ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ  
ОКИСЛОВ УЛЬТРАМИКРОКОЛИЧЕСТВ МОЛИБДЕНА,  
ТЕХНЕЦИЯ И РУТЕНИЯ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ  
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ

1979

Улетучивание из расплава серебра и термохроматографическое разделение окислов ультрамикроколичеств молибдена, технеция и рутения при низких давлениях кислородсодержащих газов

Изучено улетучивание ультрамикроколичеств Mo, Tc и Ru при низких давлениях кислородсодержащих газов из расплава серебра, облученного протонами с энергией 660 МэВ, и их распределение в термохроматографической колонке /ТХК/. Исследовано влияние на эти процессы материала контейнера для мишени и ТХК /фарфор, кварц/, состава и давления газов /кислород, пары воды;  $10^{-2} \div 10^{-3}$  Тор/, времени возгонки. Также изучено влияние условий эксперимента на скорость испарения материала мишени /серебра/. Результаты показали, что при температуре  $1080 \pm 20^\circ\text{C}$  в парах воды Ru не извлекается, Tc и Mo ведут себя одинаково; в среде кислорода степень улетучивания элементов уменьшается в ряду  $\text{Ru} > \text{Tc} > \text{Mo}$ . Серебро испаряется со скоростью  $0,096 \pm 0,020 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{с}$  независимо от состава и давления газа-реагента. Можно подобрать условия отделения двух элементов от третьего.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований, Дубна 1979

Volatilization from Ag Melts and Thermochromatographic Separation of Ultramicroamounts of Mo, Tc and Ru Oxides at Low Pressures of Oxygenate Gases

Volatilization of ultramicroamounts of Mo, Tc and Ru from the Ag melts irradiated with 660 MeV protons and their separation in a thermochromatographic column at low pressures of oxygenate gases are studied. The influence of the material for the target container and the column, the gas composition ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) and their pressures ( $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  Torr), the time of sublimation are investigated. The influence of experimental parameters on the velocity of Ag evaporation are studied. It is shown that Ru does not volatilize from Ag melt in water vapors at  $1080 \pm 20^\circ\text{C}$ , the behaviour of Mo and Tc is similar. In the oxygen atmosphere degree of volatility of elements decreases as  $\text{Ru} > \text{Tc} > \text{Mo}$ . The velocity of Ag evaporation is  $0.096 \pm 0.020 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{s}$  independently on the composition and pressure of gas-reagent. Proceeding from the results obtained, it is possible to choose the conditions of separation of two elements from the third one.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problems, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1979

## ВВЕДЕНИЕ

Результаты исследований высокотемпературного улетучивания ультрамикроколичеств элементов из различных материалов находят широкое применение при разработке методов быстрого выделения радиоактивных изотопов из сложных смесей <sup>1-3/</sup>. В последнее время особое внимание обращается на создание методов, основанных на вакуумном испарении элементов и их соединений, особенно в связи с работой на установках ISOL\* <sup>4/</sup>, что требует широкого исследования условий количественного выделения и разделения элементов.

С этой целью было изучено улетучивание ультрамикроколичеств Re и Os из расплава облученного золота и термохроматографическое разделение их при низких давлениях кислородсодержащих газов <sup>5/</sup>. Настоящая работа представляет продолжение этих экспериментов и посвящена изучению поведения ультрамикроколичеств молибдена, технеция и рутения, радиоактивные изотопы которых образуются при облучении серебра протонами с энергией 660 МэВ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Металлическое серебро в виде фольги облучалось протонами с энергией 660 МэВ на синхротронном ОИЯИ в течение одного-двух часов и выдерживалось после конца облучения не менее 5 часов, чтобы распались короткоживущие изотопы с  $T_{1/2} \leq 40$  мин.

Установка и методика эксперимента по возгонке ультрамикроколичеств элементов описаны ранее <sup>5/</sup>. Материалом колонки и тигля-контейнера служили фарфор и кварц. Газом-реагентом были кислород, пары воды и их смеси, давление которых изменялось в пределах  $10^{-3} \div 10^{-2}$  Тор. Возгонка проводилась за время от 0,5 до 5 мин при температуре  $1080 \pm 20^\circ\text{C}$ . В предварительных опытах было обнаружено, что в процессе возгонки не образуются такие легколетучие соединения, которые покидали бы термохроматографическую колонку /ТХК/, поэтому дополнительная ловушка не предусматривалась.

\* ISOL - Isotope Separator On-Line.

В каждом отдельном опыте использовалось 10-15 мг облученного серебра. Содержание радиоактивных продуктов ядерного расщепления серебра - Mo, Tc и Ru - в образцах определялось методом  $\gamma$ -спектрометрии с использованием Ge(Li)-детектора /38 см<sup>3</sup>/ и многоканального анализатора. Идентификация радиоактивных изотопов этих элементов проводилась по  $\gamma$ -линиям с энергией ( $E_\gamma$ ): 122 и 257 кэВ /<sup>90</sup>Mo,  $T_{1/2} = 5,6$  ч/; 263 и 685 кэВ /<sup>93m</sup>Mo,  $T_{1/2} = 6,9$  ч/; 871 кэВ /<sup>94</sup>Tc,  $T_{1/2} = 4,9$  ч/; 765 кэВ /<sup>95</sup>Tc,  $T_{1/2} = 20$  ч/; 215 кэВ /<sup>97</sup>Ru,  $T_{1/2} = 2,88$  дн./.

Все эти  $\gamma$ -линии характерные и не смешаны с близкими линиями других образующихся в облученном серебре изотопов. Обработка  $\gamma$ -спектров проводилась на ЭВМ с помощью программы ЭПОС-1<sup>16</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 1. Улетучивание ультрамикроколичеств Mo, Tc и Ru и их осаждение в ТХК

На рис. 1 представлена временная зависимость улетучивания радиоактивных продуктов Mo, Tc и Ru из расплава облученного серебра при различных давлениях паров воды, а на рис. 2 - кислорода.

В парах воды Ru не извлекается из серебра, а степень улетучивания Mo во всех случаях несколько выше, чем Tc /рис. 1/. Кроме того, степень улетучивания Mo и Tc при использовании тигля из фарфора больше, чем в случае кварца.

В присутствии кислорода /рис. 2/ поведение ультрамикроколичеств Ru, Tc и Mo имеет иную картину. Быстрее всего из расплава серебра испаряется Ru /достигается почти 100%-ное его извлечение в течение первых 3-4 мин /, затем по степени убывания следуют Tc и Mo. Кроме того, видно, что степень улетучивания Mo спустя 3-5 минут после начала эксперимента выше в случае использования фарфорового тигля.

На рис. 3 и 4 показано распределение Mo, Tc и Ru, осаждаемых на стенках ТХК в направлении движения газа при давлении  $3 \cdot 10^{-3}$  Тор. Видно, что центр тяжести адсорбционной зоны Mo в присутствии паров воды /рис. 3/ находится в пределах температур 950-1050°C независимо от материала ТХК; Tc же в фарфоровой колонке осаждается вместе с Mo, а в кварцевой - преимущественно при более низкой температуре /650-850°C/. В присутствии кислорода /рис. 4/ Mo адсорбируется так же, как и в парах воды; Tc осаждается на фарфоре в пределах температур 530-720°C, а на кварце - при 430-620°C. Ru адсорбируется на поверхности фарфоровой колонки в двух

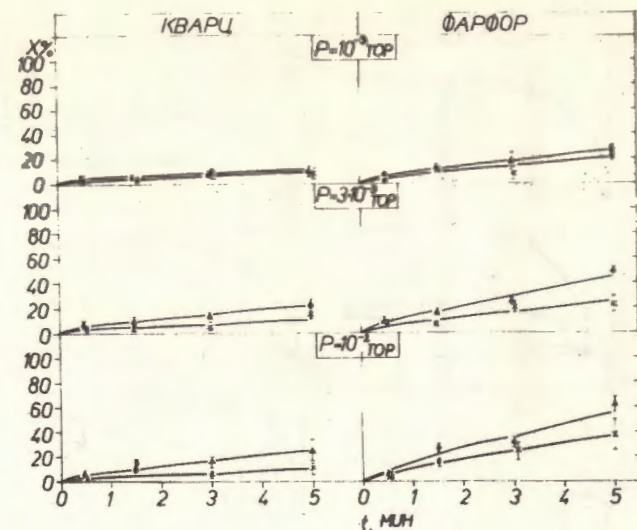


Рис. 1. Улетучивание Mo и Tc из расплава облученного серебра при различных давлениях паров воды в зависимости от времени и материала тигля.  $T = 1080 \pm 20^\circ\text{C}$ ;  $\blacktriangle$  - Mo,  $\times$  - Tc.

зонах: при 550-750° и 950-1050°C, а на кварцевой колонке - в зоне 450-650°C.

Распределение этих элементов по ТХК при других значениях давления также изучалось, но здесь не представлено, поскольку оно имеет аналогичный характер. Исключением было лишь поведение Ru при  $P_{O_2} = 10^{-2}$  Тор, в этом случае на фарфоровой колонке появлялась промежуточная адсорбционная зона при 800-900°. Кроме того, и в кварцевой, и в фарфоровой колонке незначительное количество Ru осаждалось в отдельной зоне при 50-100°C.

### 2. Идентификация химических форм летучих продуктов

Если принять во внимание, что течение газа в наших экспериментальных условиях носит молекулярный характер<sup>17</sup>, т.е. соударения молекул со стенками ТХК происходят чаще, чем с молекулами в газовой фазе, особенно при высоких температурах, тогда можно предположить, что химические реакции протекают на поверхностях расплава серебра, тигля и колонки, а не в газовой фазе. При окислении ультрамикроколичеств Ru, Tc и Mo на поверхностях могут образоваться только простые окислы типа  $MeO_x$ .

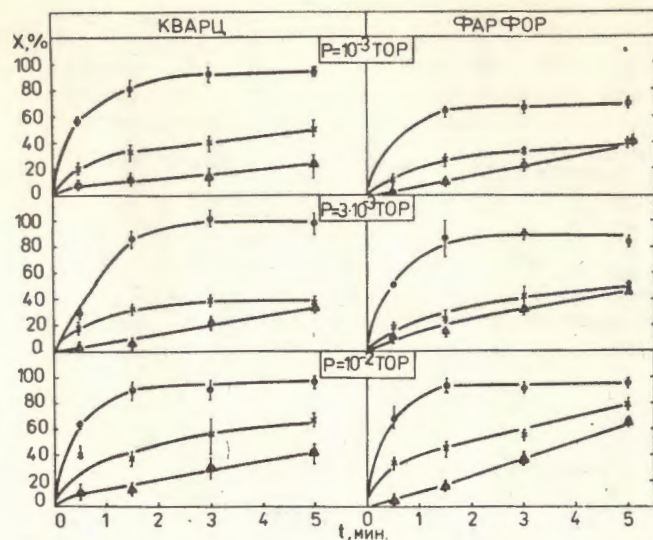
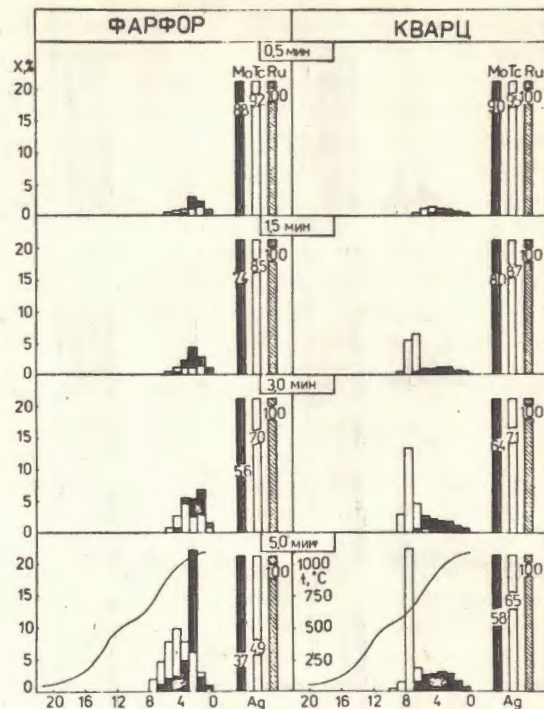


Рис. 2. Улетучивание Mo, Tc и Ru из расплава облученного серебра при различных давлениях кислорода в зависимости от времени и материала тигля.  $T = 1080 \pm 20^\circ\text{C}$ ;  $\Delta$  - Mo,  $\times$  - Tc,  $\bullet$  - Ru.

**Mo.** Как показали полученные результаты, Mo адсорбируется в одной высокотемпературной зоне. По литературным данным это его соединение соответствует  $\text{MoO}_3$ <sup>8,9/</sup>. Энтальпия адсорбции  $\text{MoO}_3$  на кварце в воздухе при давлении 1 атм была равна  $-72 \pm 3$  ккал/моль<sup>9/</sup>, а определенная нами по миграции<sup>10/</sup> адсорбционной зоны Mo -  $100 \pm 10$  ккал/моль независимо от вида и давления газа-реагента и материала колонки. Это и следующие значения  $\Delta H_{\text{адс}}$  приблизительно, так как в расчетах предполагается только миграция адсорбционных зон по ТХК, а на самом деле в опытах, кроме этого, происходит некоторое торможение зон, вызванное конечной скоростью испарений соединения из образца.

**Tc.** В среде кислорода Tc возгонялся и осаждался на поверхности ТХК, вероятно, в виде  $\text{TcO}_3$ . Температура его осаждения  $\sim 500^\circ\text{C}$  и энтальпия адсорбции на кварце  $\sim -30 \pm 5$  ккал/моль/ соответствуют данным, полученным в работе<sup>9/</sup>; для фарфора эти значения немного выше  $\sim 600^\circ\text{C}$  и  $-38 \pm 6$  ккал/моль/. В парах воды температура осаждения Tc значительно ниже и зависит от материала ТХК, соответственно и энтальпия адсорбции имеет различные величины: на кварце  $-50 \pm 7$  ккал/моль и на фарфоре  $-71 \pm 10$  ккал/моль. Осаждающи-

Рис. 3. Распределение Mo и Tc по длине ТХК в зависимости от времени возгонки и материала колонки.  $T = 1080 \pm 20^\circ\text{C}$ ;  $\blacksquare$  - Mo,  $\square$  - Tc; Ag - остаток Mo, Tc и Ru в серебре после возгонки;  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-3}$  Торр.



мя окисными соединениями могут быть, вероятно,  $\text{TcO}$  или  $\text{TcO}_2$ , но из-за отсутствия необходимых литературных данных идентифицировать их более определенно трудно.

**Ru.** Четыре адсорбционных зоны, которые наблюдались на фарфоровой колонке при возгонке Ru из облученного серебра при давлении кислорода  $10^{-2}$  Торр, соответствуют осаждению всех возможных простых окислов, от  $\text{RuO}$  до  $\text{RuO}_4$ . При давлении  $3 \cdot 10^{-3}$  и  $10^{-3}$  Торр получились только две зоны, в которых, судя по их температурам  $\sim 1000^\circ\text{C}$  и  $\sim 650^\circ\text{C}$ /, адсорбировались  $\text{RuO}$  и  $\text{RuO}_3$ . Относительное количество  $\text{RuO}_3$  растет с увеличением давления кислорода. В кварцевой ТХК появляется лишь зона  $\text{RuO}_3$  и при давлении  $10^{-2}$  Торр в небольшом количестве -  $\text{RuO}_4$ . Экспериментальные температуры осаждения  $\text{RuO}_3$  и  $\text{RuO}_4$  соответствуют литературным данным<sup>11/</sup>; найденная энтальпия адсорбции  $\text{RuO}_3$  на кварце, равная  $-30 \pm 7$  ккал/моль, тоже хорошо совпадает с литературными значениями<sup>9/</sup>. На фарфоровой ТХК температура осаждения и энтальпия адсорбции  $\text{RuO}_3$  немного выше, чем на кварце. Данные о поведении  $\text{RuO}$  и  $\text{RuO}_2$  в литературе отсутствуют.

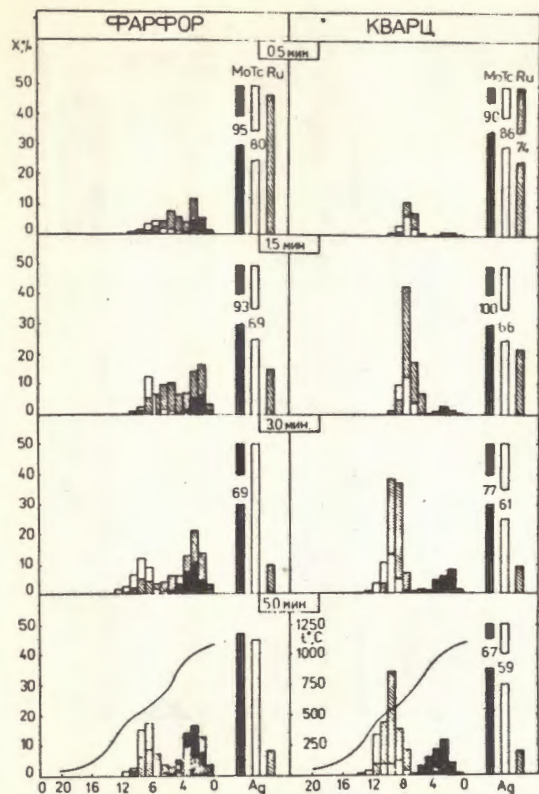


Рис. 4. Распределение Mo, Tc и Ru по длине ТХК в зависимости от времени возгонки и материала колонки.  $T = 1080 \pm 20^\circ\text{C}$ ; ■ — Mo, □ — Tc, ▨ — Ru; Ag — остаток Mo, Tc и Ru в серебре после возгонки;  $P_{O_2} = 3 \cdot 10^{-3}$  Тор.

### 3. Разделение Mo, Tc и Ru

Рассматривая возможности разделения Ru, Mo и Tc, улетучивающихся из расплава облученного высокоэнергетическими протонами металлического серебра /рис. 3 и 4/, можно сделать следующие выводы.

а/ При возгонке в водяных парах / $T = 1080 \pm 20^\circ\text{C}$ / из серебра извлекаются Tc и Mo, отделяясь от Ru, который полностью остается в расплаве серебра. Однако хорошего разделения Tc и Mo при их осаждении в кварцевой и фарфоровой колонках не получается из-за размытости зоны  $MoO_3$ . Эксперименты же, проведенные при более высокой температуре / $1140 \pm 20^\circ\text{C}$ /,  $P_{H_2O} = 10^{-2}$  Тор, времени возгонки 5 мин, показали, что при таких условиях наступает полное разделение Tc и Mo /Mo адсорбируется в высокотемпературной зоне/, но одновременно испаряется Ru, который осаждается вместе с Tc.

б/ Извлекающиеся в атмосфере кислорода при температуре  $1080 \pm 20^\circ\text{C}$  Ru и Tc осаждаются вместе на кварце и на фарфоре, хорошо отделяясь от Mo, который адсорбируется при более высокой температуре. Отношение содержания Tc и Ru в их адсорбционной зоне на фарфоровой ТХК увеличивается с уменьшением давления кислорода, а на кварцевой колонке, независимо от давления, преобладает Ru. С увеличением температуры до  $1140 \pm 20^\circ\text{C}$  картина не меняется и выход элементов в эти адсорбционные зоны возрастает незначительно. Есть принципиальная возможность полного разделения Ru и Tc. Поскольку  $RuO_4$ , адсорбирующийся в холодной зоне ТХК, образуется в незначительном количестве только при давлении кислорода  $10^{-2}$ , то, увеличивая его давление, можно перегонять в эту зону основную часть Ru. Однако использовать эту возможность практически в ISOL-установке нельзя, так как верхний предел давления в ионном источнике масс-сепаратора равен  $10^{-2}$  Тор.

в/ Проводимые в поисках условий разделения элементов эксперименты по возгонке в смеси кислорода и паров воды /при соотношении 1:3 и 1:9 и общем давлении  $10^{-2}$  Тор/ показали, что адсорбционные зоны были такими же, как в чистом кислороде. Наблюдалось небольшое улучшение селективности разделения на фарфоровой колонке, когда основное количество Ru остается в высокотемпературной зоне и лишь менее десятой части его, испарившегося в виде  $RuO_3$ , загрязняет Tc.

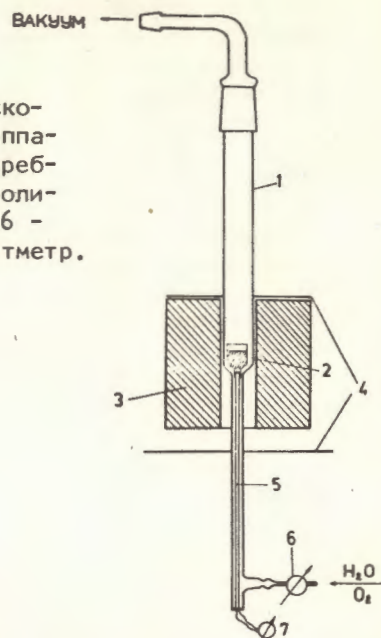
Таким образом, в описанных условиях трудно достичь одновременного разделения всех трех элементов, однако можно подобрать условия полного отделения двух элементов от третьего: в парах воды — Tc и Mo от Ru, в среде кислорода — Ru и Tc от Mo, а в смеси этих газов можно выделить Tc, содержащий незначительные примеси Ru.

### 4. Поведение ультрамикрочастиц других элементов

Одновременно исследовалось поведение других элементов /Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Pd, Rh/, ультрамикрочастицы которых образуются при облучении металлического серебра высокоэнергетическими протонами. Независимо от газореагента полностью остаются в серебре Pd и Rh, некоторая часть Zr, Y и Sr /4-25%/ адсорбируется на стенках тигля и не транспортируется по ТХК, Nb со временем переходит на поверхность тигля /рис. 5/, и только незначительная часть его возгоняется и осаждается в ТХК при  $\sim 800^\circ\text{C}$ .

Большая часть Rb обнаруживается в тигле. В среде кислорода менее 2% его осаждается в зоне ТХК при температуре  $\sim 1000^\circ\text{C}$ , а с парами воды он не возгоняется совсем.

Рис. 5. Установка для измерения скорости улетучивания серебра. 1 - аппарат из кварца, 2 - тигель с серебром, 3 - электропечь, 4 - теплоизолирующие пластинки, 5 - термопара, 6 - игольчатый вентиль, 7 - милливольтметр.



Хорошо возгоняющимся элементом в присутствии и паров воды, и кислорода оказался Se. Большая часть его осаждалась в холодной части ТХК / < 100°C /, а в тигле не обнаруживались даже его следы. / При масс-сепарировании присутствие Se не будет мешать из-за большого различия масс между Se и Ru, Tc, Mo /. Поведение As, Br и Kr не прослеживалось из-за отсутствия при экспериментальных условиях подходящих для идентификации изотопов.

### 5. Испарение серебра

Наряду с другими элементами необходимо было оценить улетучивание макроколичеств материала мишени - металлического серебра, поскольку полученные результаты по улетучиванию Mo, Tc и Ru из облученного серебра могут быть использованы при работе установки ISOL с граммовыми количествами серебра. Определение скорости испарения серебра проводилось в установке, показанной на рис. 5.

После создания необходимого давления /  $10^{-2} \div 10^{-3}$  Тор  $O_2$  или паров воды / в системе тигель, содержащий 7-8 г серебра, нагревался до 970°C / скорость испарения Ag по расчетам примерно в 8 раз меньше, чем при 1080°C /<sup>12</sup> /. Затем в тече-

ние одной минуты температуру, измеряемую в центре тигля, поднимали до 1080°C и испарение проводили в течение 30 минут. После окончания опыта печь выключали, вентиль подачи газа-реагента закрывали и после полного охлаждения систему разбирали. Скорость испарения была определена по потере веса серебра в тигле.

Материалом тигля-контейнера служил графит. Потеря веса самого тигля, определенная в контрольном опыте, не превышала 1 мг за 30 мин независимо от качества и давления газа-реагента, что составляет меньше 1% от потерь серебра за это время и намного меньше, чем погрешность самих измерений, поэтому коррекцию на потерю веса серебра в расчетах не вводили.

Материалы, содержащие SiO<sub>2</sub> / фарфор и кварц /, не пригодны для тигля контейнера, потому что серебро при охлаждении прилипает к стенкам и тигли из этих материалов трескаются.

Данные о скорости испарения серебра, полученные при различных условиях эксперимента, приведены в таблице.

Скорость испарения серебра при 1080°C оказалась независимой от условий динамического вакуума /  $10^{-4} \div 10^{-2}$  Тор / и равной  $\sim 10^{-4}$  г/см<sup>2</sup>.с, что совпадает со значениями, полученными ранее для  $10^{-6}$  Тор /<sup>12</sup> /.

Таблица

Газ-реагент	Кислород			Пары воды			
	10 <sup>-3</sup>	3·10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	3·10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-4</sup>
Давление	10 <sup>-3</sup>	3·10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	3·10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-4</sup>
Скорость испарения / мг/см <sup>2</sup> .с /	0,099+ 0,032	0,097+ 0,007	0,092+ 0,016	0,089+ 0,019	0,099+ 0,019	0,095+ 0,020	0,109+ 0,031
Скорость испарения / г/см <sup>2</sup> .ч /	0,356+ 0,115	0,349+ 0,025	0,332+ 0,058	0,320+ 0,068	0,356+ 0,068	0,342+ 0,072	0,392+ 0,112

Пары серебра / в опытах по улетучиванию Mo, Tc и Ru / осаждаются на поверхности ТХК в температурном интервале 800-950°C в зависимости от условий опыта. В ряде случаев, когда при возгонке в парах воды Mo и Tc осаждаются в более горячей зоне, необходимо будет считаться с небольшими, но постоянными примесями серебра, которые, достигая ионного источника, создадут некоторые проблемы, касающиеся устойчивой работы самого ионного источника и требующие дальнейшего исследования.

## ВЫВОДЫ

1. Изучено улетучивание ультрамикрочастиц Mo, Tc и Ru при низких давлениях кислородсодержащих газов из расплава металлического серебра, облученного протонами с энергией 660 МэВ на синхротронном ОИЯИ, и их распределение при осаждении в термохроматографической колонке /ТХК/. Исследовано влияние на эти процессы материала контейнера для мишени и ТХК /фарфор, кварц/, состава и давления газов /кислород, пары воды:  $10^{-2} \div 10^{-8}$  Тор/, времени возгонки. Изучено также испарение материала мишени-серебра при низких давлениях используемых газов-реагентов.

2. Результаты показали, что при температуре  $1080 \pm 20^\circ \text{C}$  в парах воды Ru не извлекается, выделение Tc в газовую фазу происходит аналогично молибдену, в среде же кислорода степень улетучивания элементов уменьшается в ряду  $\text{Ru} > \text{Tc} > \text{Mo}$ .

В изученных условиях трудно достичь полного разделения всех улетучившихся элементов, однако можно подобрать условия отделения двух элементов от третьего: в среде кислорода - Ru и Tc от Mo, в водяных парах - Tc и Mo от Ru, а в смеси этих газов можно выделять Tc, содержащий малое количество Ru.

3. Полученные результаты по испарению серебра показали, что из графитового тигля серебро испаряется со скоростью  $0,096 \pm 0,020$  мг/см<sup>2</sup>·с / $0,346 \pm 0,072$  г/см<sup>2</sup>·ч/ независимо от качества и давления газа-реагента.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Weber M., Trautmann N., Herrmann G. Radiochim. Radioanal. Lett., 1971, 6, p.73.
2. Баяр Б. и др. Радиохимия, 1974, 16, с.329.
3. Ravn H.L. et al. J.Inorg.Nucl.Chem., 1975, 37, p.383.
4. Grapengiesser B., Rudstam G. Radiochim. Acta, 1973, 20, p.85.
5. Адилбиш М. и др. Радиохимия, 1978, 20, 5, с.761.
6. Адилбиш М. и др. ОИЯИ, 6-10892, Дубна, 1977.
7. Грошковский Я. Техника высокого вакуума. "Мир", М., 1975, с.38.
8. Термические константы веществ. вып. VII, ВИНТИ, М., 1974, с.126.
9. Eichler B., Dissertation zum Dr.sc.nat., Dresden, 1976, s.150-151.
10. Merinis J., Bouissieres G. Radiochim. Acta, 1969, 12, p.306.
11. Термические константы веществ. Вып. VI. ВИНТИ, М., 1972, с.306.
12. Любимов А.П., Грановская А.А. ЖФХ, 1953, 27, \*4, с.473.

Рукопись поступила в издательский отдел