

Б-346

13/9-71

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна.

3230/2-71

P6 - 5955



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

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

БЫСТРЫЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ВЫДЕЛЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

1. ПОЛУЧЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ
ИЗОТОПОВ РЕНИЯ

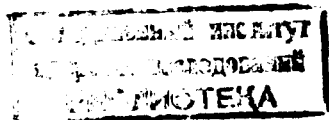
1971

P6 - 5955

Б.Баяр, Н.Г.Зайцева, А.Ф.Новгородов

**БЫСТРЫЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ВЫДЕЛЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
1. ПОЛУЧЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ
ИЗОТОПОВ РЕНИЯ**

Направлено в журнал "Радиохимия"



В связи с развитием ядерноспектроскопических исследований короткоживущих изотопов ^{/1,2/} все большее значение приобретают различные методы экспрессного выделения радиоактивных ядер ^{/2-4/}. Особенно большое внимание уделяется в настоящее время методам, основанным на селективном выделении газообразных соединений, поскольку эти методы позволяют значительно сократить время получения радиоактивных элементов из сложной смеси образующихся в ядерных реакциях продуктов.

Для разделения элементов, образующих летучие соединения, очень перспективным является метод газовой термохроматографии. Метод основан на выносе соединений газом-носителем, являющимся в ряде случаев одновременно и газом-реагентом, из зоны высокотемпературного нагрева, где происходит их образование, в трубку, имеющую отрицательный температурный градиент заданного вида. По мере прохождения газа вдоль трубки летучие соединения различных элементов 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 успешно использовался в радиохимии для идентификации элемента $105^{/5/}$, для разделения продуктов деления урана ^{/6/} и изучения их химического поведения ^{/7/}, для разделения радиоактивных ядер, образующихся при облучении золота высокоэнергетичными протонами ^{/8/}, для разделения некоторых других соединений ^{/9/}.

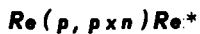
Среди веществ, которые могут быть разделены методом газовой термохроматографии, заслуживает внимания группа сравнительно легко летучих окисных соединений, получающихся в результате различных термохимических реакций (разложения, образования окислов при сжигании вещества в атмосфере кислорода и т.д.). К ним относятся четырехокись осмия и семиокись рения. Термохимические свойства этих окислов /10/ позволяют довольно легко отделять рений и осмий от многих элементов. Так, например, для оценки следов рения (до $10^{-3}\%$) в минералах вещество сжигали в токе O_2 с последующим отделением образующейся Re_2O_7 дистилляцией и количественным определением /11,12/.

На основе термохимических свойств этих окислов разработан быстрый газовый термохимический метод отделения рения из сложной смеси продуктов, образующихся при облучении мишеней высоконеэнергетичными протонами. Он позволяет получать радиоактивные препараты рения для изучения ядерноспектроскопических свойств короткоживущих изотопов элемента с периодом полураспада порядка нескольких минут.

Известно, что радиоактивные изотопы рения могут быть получены с хорошим выходом в ядерных реакциях глубокого расщепления, протекающих при облучении соединений самого рения и более тяжелых металлов. Поэтому в качестве мишеней нам могли служить такие соединения этих элементов, которые, подвергаясь различным термическим реакциям, давали бы относительно легко летучие соединения рения, в частности,

Re_2O_7 . К ним, в первую очередь, можно отнести металлический рений, Re_2O_7 , NH_4ReO_4 , металлический осмий и OsO_4 . Из перечисленных соединений мы остановились на мишенях из перрената аммония и металлического осмия. Остальные вещества были отклонены по ряду причин: металлический рений недостаточно быстро (для наших целей) сгорает в кислороде, Re_2O_7 - очень гигроскопическое вещество, а OsO_4 чрезвычайно летуча даже при комнатной температуре.

Для выбранных мишеней ядерные реакции образования рения, соответственно, такие:



Следует отметить, что в первом случае радиоактивный рений получается с носителем, а во втором – в состоянии без носителя.

Поведение рения при термическом разложении кристаллов NH_4ReO_4

Термическое разложение кристаллов NH_4ReO_4 и возгонка летучих окислов рения изучались нами с помощью установки, представленной на рис. 1. Навеска NH_4ReO_4 , меченного $^{186,188}\text{Re}$, в кварцевой трубочке 1, длиной 15 мм и диаметром 3 мм, закрытой с обоих концов кварцевой ватой, помещалась в нагретую реакционную кварцевую трубку 4 с внутренним диаметром 4 мм и длиной 500 мм, имеющую различную температуру по длине в зависимости от температуры в самой горячей части трубки (см. кривые). Для создания необходимого градиента температуры использовались печи 2 и 3, медная трубка 5 и холодильник. После установления образца в заданном положении через трубку пропускался в течение определенного времени газ-носитель с контролируемой скоростью. После окончания возгонки кварцевая трубка 4 быстро отключалась от системы ввода и вывода газа-носителя, вынималась из нагревателя и разрезалась на участки выбранной длины, активность которых измерялась с помощью $\text{Ge}(\text{Li})$ -детектора (10,5 см³, разрешение 3,5–4 кэВ) в измерительном центре ОЯС и РХ^{13/}. Таким образом определялось положение зон осаждения продуктов рения, возникающих при разложении NH_4ReO_4 . Кроме того, их положение определялось также визуально по

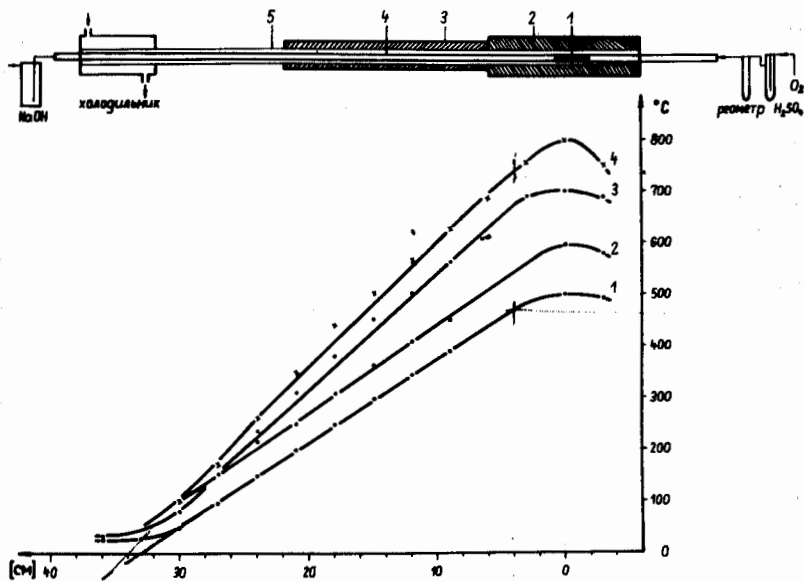


Рис. 1. Схема экспериментальной установки, используемой для получения препаратов рения при термическом разложении кристаллической соли NH_4ReO_4 или сжигании облученного - O_2 мет. . Кривые температурных градиентов: 1-500°C; 2-600°C; 3-700°C; 4-800°C.

окраске зон. Основная часть рения конденсировалась в виде желтовато-зеленой массы при $\approx 200^{\circ}\text{C}$, и наблюдался небольшой черный налет на стенках трубки в более горячей области при $\approx 300^{\circ}\text{C}$.

С целью установления оптимальных условий разложения кристаллов NH_4ReO_4 и быстрого получения препаратов рения изучалось влияние температуры, природы газа-носителя (N_2 , воздух, O_2) и скорости его потока, времени возгонки. Было показано, что при прочих равных условиях в исследованном интервале температур (500°C – 800°C) полное разложение NH_4ReO_4 происходит при 600°C и выше в токе O_2 (рис. 2). На рис. 3 и 4 показано распределение рения по длине кварцевой трубки в зависимости от времени термического разложения NH_4ReO_4 и скорости тока O_2 , соответственно, при прочих равных условиях. Через три минуты после начала нагрева уже происходит полное разложение соли. При 500°C 200 мг NH_4ReO_4 разлагаются полностью за 5 минут при $V_{\text{O}_2} = 25$ мл/мин. При скоростях тока O_2 больше 25 мл/мин и температуре выше 600°C разложение NH_4ReO_4 протекает очень интенсивно, при этом образуется обильный белый дым, содержащий рений, большая часть которого проходит в ловушку с NaOH .

Получение радиоактивного рения из облученных кристаллов NH_4ReO_4

На основе полученных результатов были выбраны условия для проведения опытов по быстрому выделению радиоактивных изотопов рения из мишени NH_4ReO_4 , облученной высокоэнергетичными протонами. Выделенный таким методом препарат радиоактивного рения служил, в частности, источником для изучения свойств ядра ^{179}Re ($T_{1/2} = 20$ мин)^{14/}.

150–200 мг NH_4ReO_4 в кварцевой трубочке облучались в течение 10–20 минут выведенным пучком протонов с энергией 660 Мэв на син-

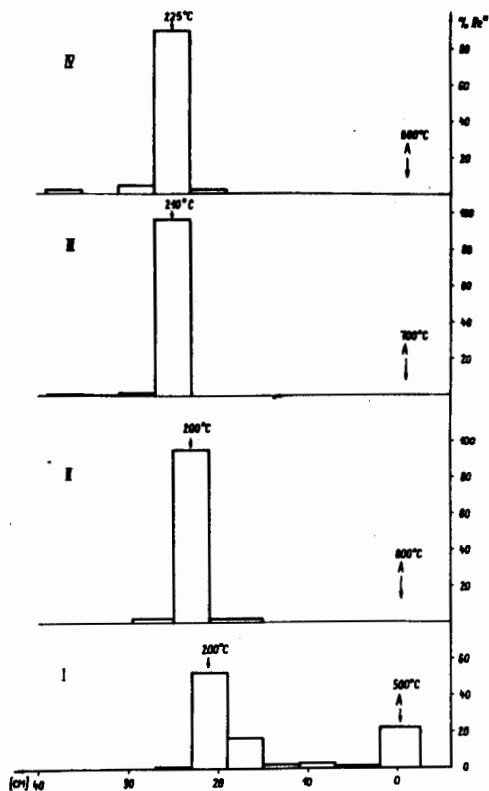


Рис. 2. Распределение рения при термическом разложении $\text{NH}_4\text{Re}^*\text{O}_4$ в зависимости от температуры: I - 500°C; II - 600°C; III - 700°C; IV - 800°C (200 мг $\text{NH}_4\text{Re}^*\text{O}_4$, $V_{\text{O}_2} = 12$ мл/мин, время 5 мин). А - положение ампулы с веществом в установке.

ΔH к. Г. д. 1967

K_2O_3

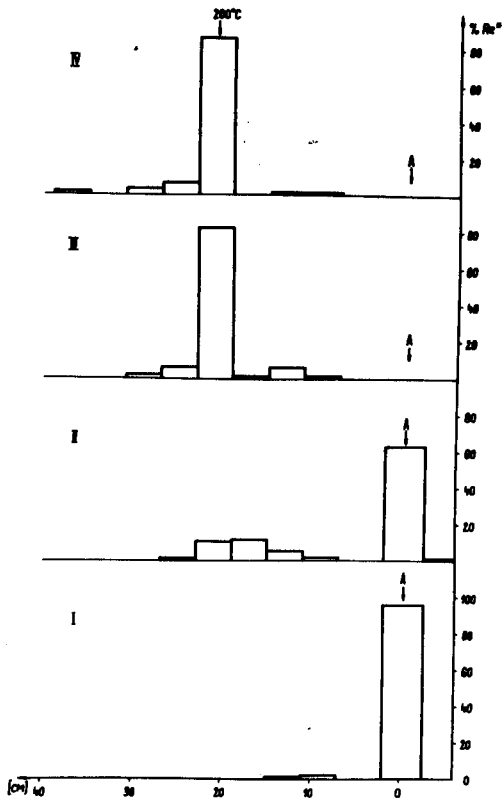


Рис. 3. Распределение рения при термическом разложении NH_4ReO_4 в зависимости от времени: I - 1 мин; II - 2 мин; III - 3 мин; IV - 5 мин ($t = 500^\circ C$, 200 мг NH_4ReO_4 , $V_{O_2} = 25$ мл/мин).

K_2O_3

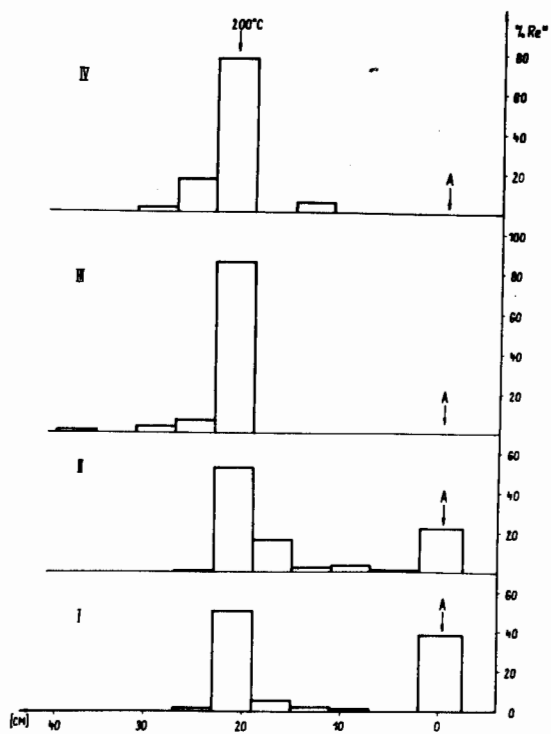


Рис. 4. Распределение рения при термическом разложении $\text{NH}_4\text{Re}^*\text{O}_4$ в зависимости от скорости O_2 : I - 6 мл/мин, II - 12 мл/мин, III - 25 мл/мин; IV - 50 мл/мин ($t = 500^\circ\text{C}$, 200 мг $\text{NH}_4\text{Re}^*\text{O}_4$, 5 минут).

хроциклотроне Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ. После облучения мишень быстро (≈ 10 сек) доставлялась с помощью пневмопочты в химическую комнату. Кварцевая трубочка вводилась в установку, в которой проводилось разложение NH_4ReO_4 и возгонка летучих продуктов при $t = 600^\circ C$, $V_{O_2} = 12$ мл/мин. После окончания возгонки из трубки 4 (рис. 1) вырезался участок, на котором конденсировался Re^* , и проводились измерения его гамма-спектров. На рис. 5 представлен гамма-спектр в области энергий до 300 кэВ для одного из препаратов радиоактивного рения, полученного таким методом. Гамма-спектр был измерен с помощью $Ge(Li)$ -детектора ($1,8 \text{ см}^3$) и 4096-канального анализатора с Cd -фильтром (0,5 мм), разрешение на линии 290 кэВ составляло 1,9 кэВ. Результаты измерений показали хорошую чистоту препарата, т.к. кроме гамма-линий, принадлежащих изотопам рения или дочерним изотопам вольфрама, за исключением гамма-линий с энергией 130 и 207 кэВ, других неидентифицированных линий не было обнаружено.

Получение радиоактивного рения при сжигании
облученного металлического осмия в токе кислорода

Другим веществом мишени для получения радиоактивного рения, как упоминалось выше, служил металлический осмий. В этом случае радиоактивный рений может быть выделен в состоянии без носителя, что важно для последующего получения моноизотопных источников радиоактивного рения в масс-сепараторе. Предварительно было установлено, что полное сгорание Os в атмосфере O_2 происходит при $t = 850^\circ C$ и зависит от количества вещества и времени сжигания. Следует учитывать, что неполное сжигание осмия может быть причиной загрязнения им радиоактивного рения. Основная масса OsO_4 конденсировалась на холодном участке трубки и поглощалась в ловушке с $NaOH$.

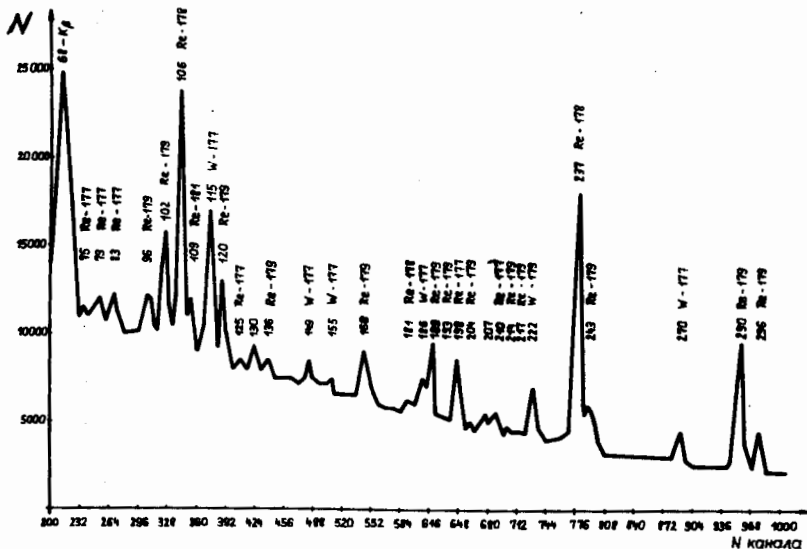


Рис. 5. Гамма-спектр в области энергий до 300 кэв для одного из препаратов радиоактивного рения, полученного газо-термохроматографическим методом из мишени NH_4ReO_4 , облученной протонами с энергией 660 Мэв. Время облучения 10 минут, время возгонки 10 минут, начало измерения через 11-12 мин. после конца облучения.

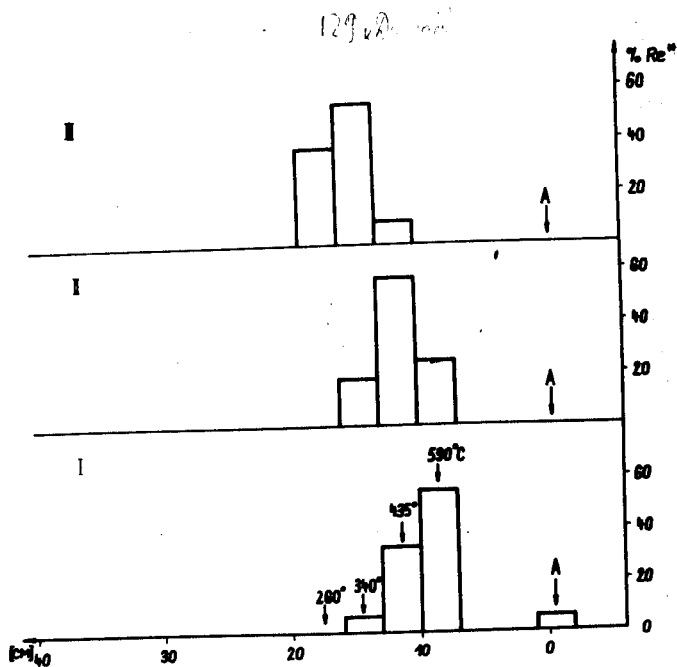


Рис. 6. Распределение радиоактивного цезия, получаемого при сжигании в токе O_2 металлического осмия, облученного протонами с энергией 660 Мэв, в зависимости от времени реакции: I - 2 мин; II - 3 мин; III - 10 мин; ($t = 850^\circ C$; 20 мг Os мет. $V_{O_2} = 25$ мл/мин).

1003

На рис. 6 показано распределение по длине трубки радиоактивного рения без носителя, получаемого при сжигании в токе кислорода при $t = 850^{\circ}\text{C}$ 20 мг металлического осмия, облученного протонами с энергией 660 Мэв.

Радиоактивный рений без носителя в этом случае осаждался на более горячем участке трубки (начиная с 600°C), чем макроколичества рения, получаемого при разложении кристаллов NH_4ReO_4 . С увеличением времени пропускания кислорода зона осаждения микроколичества рения сдвигается в более холодную часть.

Различие в температурах конденсации радиоактивных изотопов Re , полученных из NH_4ReO_4 и металлического Os , может быть следствием необратимой адсорбции микроколичества рения на поверхности кварца, которая в случае макроколичества рения из-за низкой удельной активности становится незаметной /9/. Для проверки этого предположения нами была проведена серия опытов по сжиганию и возгонке в атмосфере кислорода при 850°C металлического осмия, содержащего различные количества радиоактивного рения. Смеси готовились из металлических порошков осмия и рения, меченного $^{186,188}\text{Re}$. Количество рения изменялось от 4 мкг до 1 мг. Результаты представлены на рис. 7, из которого видно, что микроколичества рения осаждаются преимущественно в высокотемпературной области кварцевой трубки, но с увеличением количества рения место осаждения его перемещается в низкотемпературную область. Естественно, распределение радиоактивного рения не одинаково в механической смеси порошков металлов, и в осмии, облученном протонами, поэтому возможно некоторое отличие как в температуре осаждения, так и в распределении радиоактивного рения по длине трубки.

Можно полагать, что в облученном металлическом осмии радиоактивный рений будет стабилизирован, в основном, в элементарной форме, а при сгорании вещества в воздухе или кислороде окисление рения от

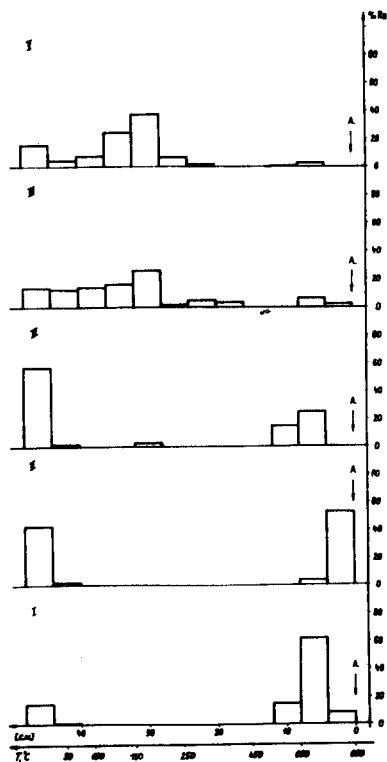
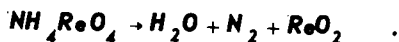
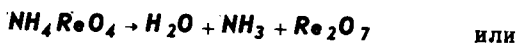


Рис. 7. Распределение радиоактивного рения, сгорающего в токе O_2 совместно с металлическим осмием, в зависимости от количества металлического рения: I - 4 мкг; II - 10 мкг; III - 50 мкг; IV - 500 мкг; V - 1000 мкг; ($t=850^{\circ}C$; $V_{O_2}=25$ мл/мин; 4 минуты; 50 мг O_2 мет).

элементарного состояния до высшего окисла происходит через промежуточные степени окисления ^{/15/}. Поэтому появление радиоактивного рения в зоне с более высокой температурой можно объяснить образованием и последующей конденсацией более низких окислов, например, ReO_3 ($t_{\text{кип.}} = 614^\circ\text{C}$).

Термическое разложение NH_4ReO_4 в атмосфере инертного газа ^{/16/} протекает по схемам:



В присутствии O_2 разложение NH_4ReO_4 , вероятно, будет проходить предпочтительнее по первой схеме. Совместное присутствие в газовой фазе Re_2O_7 и H_2O приводит к образованию летучей перрениевой кислоты $\text{ReO}_3(\text{OH})$ ^{/17/}, температура кипения которой, полученная экстраполяцией данных работы ^{/18/}, равна 229°C . Температура конденсации рения, получаемого при разложении NH_4ReO_4 , близка к этому значению ($\approx 200^\circ\text{C}$), что может служить подтверждением образования и конденсации перрениевой кислоты. При облучении осмия и перрената аммония формы стабилизации радиоактивных изотопов рения различны, в случае NH_4ReO_4 это — кислородные соединения ^{/18/}, в случае металлического осмия — рений, скорее всего, стабилизируется в элементарной форме. Поэтому при сжигании металлического осмия более вероятно, чем в случае NH_4ReO_4 , образование низших окислов рения, конденсирующихся при более высоких температурах, что также согласуется с нашими результатами.

На процесс дальнейшего окисления, переноса и конденсации рения влияют, как показано нами, концентрация его в газовой фазе и присутствие влаги. Работа в этом направлении продолжается.

В ы в о д ы

С помощью метода радиоактивных индикаторов изучено газотермохроматографическое поведение рения при термическом разложении кристаллической соли NH_4ReO_4 в зависимости от различных условий опыта (температуры, времени, скорости газа-носителя).

2. На основе полученных результатов разработан быстрый метод получения препаратов радиоактивного рения из мишеней NH_4ReO_4 , облученных протонами с энергией 660 Мэв.

3. Показана возможность газо-термохроматографического разделения летучих окислов макроколичеств осмия и микроколичеств рения с целью использования металлического осмия в качестве мишеней для получения радиоактивного рения в состоянии без носителя.

4. Обнаружена зависимость температуры осаждения летучих соединений рения от концентрации рения и паров воды.

В заключение авторы выражают свою благодарность У. Вибике и И. Воцилке за помощь в проведении эксперимента и Ш. Камолходжаеву за измерение гамма-спектров препаратов радиоактивного рения.

Л и т е р а т у р а

1. Г. Музиоль. Препринт ОИЯИ Б2-6-4825, Дубна (1969).
2. The ISOLDE Isotope Separator On-Line Facility at CERN, CERN 70-3, Geneva (1970).
3. G. Herrmann, H.P. Denschlag, Ann.Rev.Nucl.Sci.,Ann.Rev.INC., Palo Alto, USA, 19, 1 (1969).
4. Н.Г. Зайцева. Препринт ОИЯИ 6-3596, Дубна (1967).
5. И. Звара, В.З. Белов, Ю.С. Короткин, М.Р. Шалаевский, В.А. Шеголев, М. Юссоннаус, Б.А. Загер. Препринт ОИЯИ, P12-5120, Дубна (1970).

6. A.W. Castelman, Jr., I.N. Tang, Nucl. Sci. Eng., 29, 21, 59 (1967).
7. A.W. Castelman, Jr., I.N. Tang, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 4, 1057 (1970).
8. J. Merinis, G. Bouissieres. Anal. Chim. Acta., 25, 5, 498 (1961).
9. L. Westgaard, G. Rudstam, O.C. Jonsson. J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 12, 3747 (1969).
10. Термодинамические свойства неорганических веществ, под. ред. А.П. Зефирова, Атомиздат, М (1965).
11. A. Duca, D. Stanescu, M. Pusasau, Studi Cercet. Chim., 13, 2, 197 (1962).
12. L.C. Hurd. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 8, 1, 11 (1936).
13. В.С. Александров, Ф. Дуда, О.И. Елизаров, Г.П. Жуков, Г.И. Забнякин, 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).
14. Р. Арльт, Б. Баяр, К.Я. Громов, Н.Г. Зайцева, Ш.И. Камолходжаев, З.А. Усманова, А.Ф. Новгородов, Г. Музиоль, В.И. Фоминых, Х. Штрусный. Ядерная спектроскопия и теория ядра, стр. 155, Дубна, 1971.
15. R.D. Peacock. The Chemistry of Technetium and Rhenium, Elsevier (1966).
16. Ю.Е. Ратнер, Ю.В. Цветков, Л.Г. Березкина. ЖНХ 13, 6, 1516 (1968).
17. O. Glemser, A. Müller, H. Schwarzkopf, Z. anorg. allg. Chem., 334, 21 (1964).
18. W.T. Smith, L.E. Line, W.A. Bell. J. Am. Chem. Soc., 74, 19, 4964 (1952).
19. E. Ianovici, N. Zaitseva, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 3309 (1969).

Рукопись поступила в издательский отдел

23 июля 1971 года.