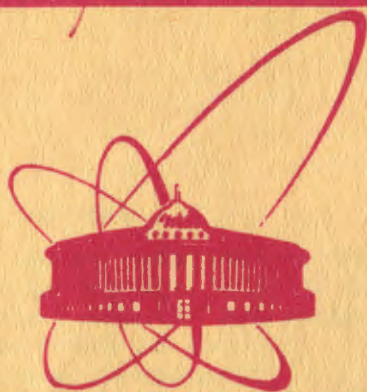


1294/82

15/III - 82

Е  
+



**ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА**

**Р6-81-768**

**В.П.Доманов, З.Хюбнер, М.Р.Шалаевский,  
С.Н.Тимохин, Д.В.Петров, И.Звара**

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ПОДХОД  
К ХИМИЧЕСКОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ  
ЭЛЕМЕНТА 107 КАК ЭКАРЕНИЯ**

- 1. Разработка методики  
непрерывного газотермохроматографического  
выделения радиорения**

**Направлено в журнал "Радиохимия"**

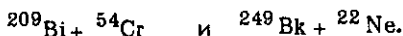
**1981**

## ВВЕДЕНИЕ

В свое время наша группа осуществила химическое выделение и идентификацию изотопов элементов 104 и 105 с секундными временами жизни/1,2/ благодаря использованию фронтальной термохроматографии летучих галоидных соединений. Метод термохроматографии, обладающий высоким быстродействием и эффективностью выделения, кажется нам перспективным также для идентификации и изучения более тяжелых элементов, в частности, элемента 107 - экарения.

Принципиальную возможность экспрессного выделения экарения из продуктов ядерных реакций в режиме он-лайн на пучке ускорителя тяжелых ионов мы экспериментально показали ранее/3/. Была проведена серия модельных опытов с изотопом  $^{177}\text{Re}$ , образующимся при облучении  $^{185}\text{No}$  ионами  $^{16}\text{O}$ . В качестве газа-носителя использовался влажный воздух с парциальным давлением воды ( $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ) от 20 до 100 мм рт.ст. Было найдено, что рений адсорбируется при температуре ниже  $250^\circ\text{C}$ . Поэтому представлялось возможным регистрировать осколки спонтанного деления экарения трековыми детекторами, вложенными в колонку так же, как и в опытах по изучению свойств элементов 104 и 105.

Вопрос о химической идентификации 107 элемента стал более актуальным после начала в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ работ/4,5/ по исследованию спонтанно делящихся активностей, образующихся в реакциях



Мы по-прежнему исходим из простой экстраполяции химических свойств элементов VII группы, которая обсуждается в работах Гайсинского/8/, Давида/7/, Каннингема/8/, Келлера и Сиборга/9/. В табл.1 приведены опубликованные данные об основных физико-химических свойствах элементов VII группы и рассчитанные характеристики элемента 107.

Поливалентность элементов VII группы определяет многообразие соединений, образующихся при взаимодействии рения с кислородом и водой:  $\text{ReO}_2$ ,  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HReO}_4$  и  $\text{ReO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /12/. Существование этих соединений /кроме последнего/ в газовой фазе было подтверждено масс-спектрометрически/13-15/, а их повышенная летучесть была использована рядом авторов для селективного выделения радиорения из различных облученных мишеней/16-20/. Термо-

Таблица 1

Некоторые физико-химические характеристики элементов VII группы

Элемент	Mn	Tc	Re	107
электронная конфигурация	$3d^5 4s^2$	$4d^6 5s^1$	$5d^5 6s^2$	$6d^5 7s^2$
окислительные валентные состояния	2,3,4,5,6,7	0,1,2,3,4,5,6,7	1,0,1,2,3,4,5,6,7	4,5,7[6], 3,4,5,6,7[9]
потенциал ионизации [эВ]	7,48	7,28	7,87	7,3[6], 6,9[11]
атомный радиус [Å]	1,30	1,358	1,373	1,38[6], 1,28[10]
ионный радиус (+7) [Å]	0,46	0,56	0,58	0,62[6]
энтальпия сублимации [ккал/моль]	53,7		185,4	180[7]

хроматографический метод был использован также для разделения и определения энтальпии и энтропии адсорбции соединений рения /18,21/.

В настоящей работе мы детально изучали термохроматографию следовых количеств рения при использовании влажного воздуха в качестве газаносителя на установке, не связанной с ускорителем, а также поведение атомов отдачи рения в аппаратуре на пучке ускорителя тяжелых ионов У-300.

### 1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ОПЫТЫ ВНЕ ПУЧКА УСКОРИТЕЛЯ

В первых опытах изучалось поведение долгоживущих изотопов рения в безносительных количествах в воздухе с  $P_{H_2O}$  в пределах от  $10^{-6}$  до 20 мм рт.ст.

Исходный препарат радиоизотопов рения был получен из металлической ртути, облученной протонами с энергией 660 МэВ. Для этого ртуть испаряли в токе водорода с подложки, состоящей из тщательно очищенного и прокаленного кварцевого песка с размером частиц 150-200 мкм.

Схема экспериментальной установки приведена на рис.1. Очистка воздуха, нагнетаемого мембранным насосом /1/, от нежелательных примесей / $CO_2$ , следов галогенидов и т.п./ и аэрозолей осуществлялась путем пропускания газа через 1N раствор КОН /ловушка /2// и волокнистый фильтр /3/. Содержание водяных паров в воздухе регулировалось температурой термостата /4/. Для получения очень сухого воздуха, с  $P_{H_2O} \leq 10^{-4}$  мм рт.ст., использовались U-образные осушительные трубки, наполненные  $Mg(ClO_4)_2$  и  $P_2O_5$  или активированным цеолитом.

После продувки установки воздухом заданной влажности и выравнивания температуры внутри кварцевой колонки, обогреваемой термоградиентной печью /8/, на зону с радиоактивным препаратом А\* надвигалась печь /6/, нагретая до 700-750°C. Внутренний диаметр колонки равнялся 2 мм, объемная скорость газаносителя, контролируемая расходомером /10/, составляла 25 мл/мин /нормальные условия/, а опыт продолжался 30 мин.

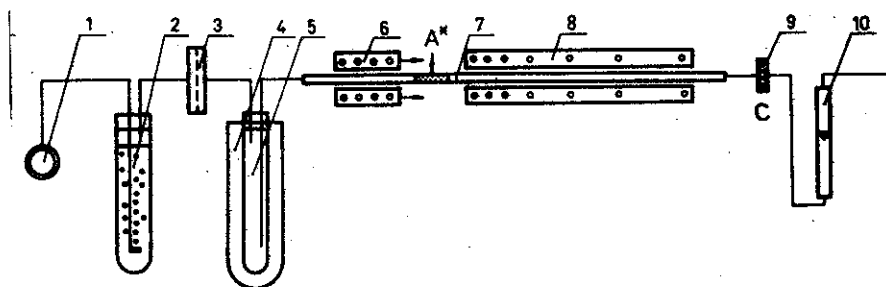


Рис.1. Схема установки для изучения газотермохроматографического поведения кислородсодержащих соединений радиорения в зависимости от влажности воздуха: 1 - мембранный насос; 2 - ловушка с 1N раствором KOH; 3 - волоконный фильтр; 4 - термостат; 5 - термостабируемый объем; 6 - высокотемпературная печь; 7 - градиентная печь; 8 - хроматографическая колонка; 9 - угольный фильтр /С/; 10 - расходомер.

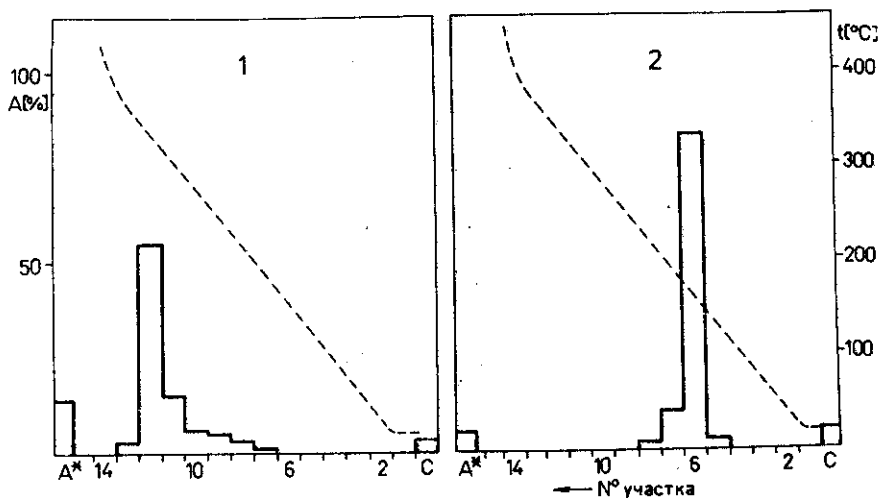


Рис.2. Распределение радиорения вдоль колонки при разной влажности газа-носителя: 1 -  $P_{H_2O} = 10^{-6}$  мм рт.ст.; 2 -  $P_{H_2O} = 4,5$  мм рт.ст.; длина участка равна 3 см.

Для измерения хроматограмм по окончании эксперимента колонка разрезалась на участки. Идентификация и количественное определение радиоизотопов рения проводились по спектрам  $\gamma$ -излучения. Наиболее летучие продукты улавливались на фильтре /9/, заполненном активированным углем.

Таблица 2

Процентное содержание радиорения в адсорбированных зонах в зависимости от влажности воздуха

P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (мм рт.ст.)	N°оп.	Активность [%]		
		Re-350	Re-150	Re-C
20	1	0	87,0	6,6
	2	0	82,2	10,6
4,5	1	0	91,2	4,4
	2	0	95,0	1,5
10 <sup>-1</sup>	1	50,0	0	47,8
	2	48,5	11	34,4
4·10 <sup>-3</sup>	1	53,4	0	44,6
	2	58,0	6,5	32,6
10 <sup>-4</sup>	1	56,9	19,2	17,5
10 <sup>-6</sup>	1	89,5	0	3,1

Результаты этих опытов приведены в табл.2, а на рис.2 - температурное распределение и положение адсорбционных пиков на колонке. В различных соотношениях были получены три зоны адсорбции: при ~350°C, ~150°C и на угольном фильтре, обозначенные соответственно как Re-350, Re-150 и Re-C. В свое время при изучении летучести радиоэлементов в токе воздуха/18/ нами наблюдалось образование легколетучего соединения рения, адсорбирующегося на кварце при температуре ниже 0°C. Можно предположить, что на угольном фильтре поглощается именно это соединение.

## 2. ОПЫТЫ В РЕЖИМЕ ОН-ЛАЙН

Полученные результаты были использованы при выборе условий опытов на пучке тяжелых ионов, проводимых с целью селективного выделения радиорения в низкотемпературную зону, определения экспрессности метода, эффективности извлечения рения и коэффициентов очистки летучих соединений рения от окислов редкоземельных элементов, Hf, Ta и W. Изотопы <sup>176</sup>Re и <sup>177</sup>Re с T<sub>1/2</sub>, равными 5,7 и 14 мин, получали по реакциям <sup>189</sup>Tm + <sup>12</sup>C и <sup>185</sup>Ho + <sup>16</sup>O. Так как соединения вольфрама, образующиеся в атмосфере влажного воздуха, значительно менее летучи, чем кислородсодержащие соединения рения, распределение <sup>176</sup>Re и <sup>177</sup>Re вдоль колонки прослеживалось после опыта по излучению более долгоживущих дочерних изотопов <sup>176</sup>W и <sup>177</sup>W. Продолжительность облучений равнялась 2-3 ч.

Схема экспериментальной установки, в которой осуществлялась замкнутая циркуляция газа-носителя, показана на рис.3. Существенным отличием от условий предыдущих экспериментов являлось то, что в реакцию с газом-носителем вступали заторможенные атомы отдачи, а радиационное воздействие циклотронного пучка на компоненты газового потока могло оказывать влияние на кинетику и выход продуктов химических реакций. Опыты проводились при следующих условиях: объемный расход воздуха 0,75 л/мин

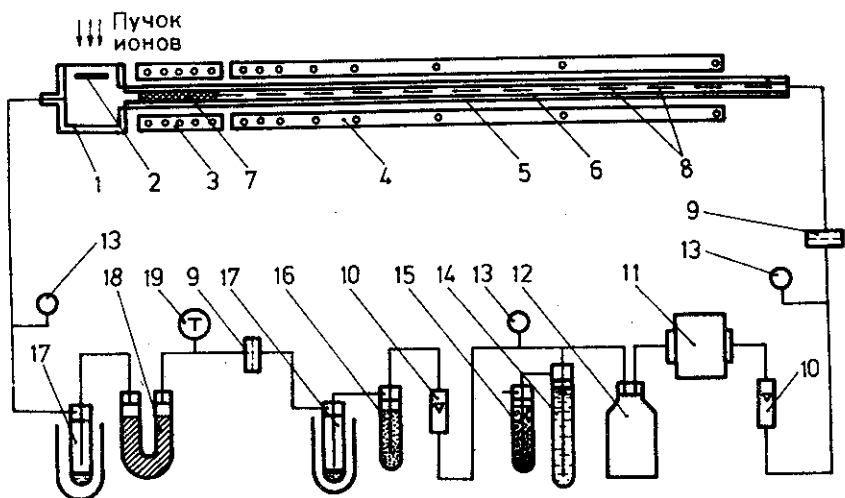


Рис.3. Схема экспериментальной установки для непрерывного газотермохроматографического выделения рения в бесносительных количествах на ускорителе тяжелых ионов: 1 - реакционная камера; 2 - мишень; 3 - изотермическая печь; 4 - градиентная печь; 5 - защитный кожух; 6 - газотермохроматографическая колонка; 7 - фильтр из кварцевой ваты; 8 - трековые детекторы; 9 - волоконный фильтр; 10 - расходомер; 11 - перистальтический насос; 12 - буферный объем; 13 - манометр; 14 - водяной затвор; 15 - ловушка с цеолитом; 16 - угольная ловушка; 17 - термостат; 18 - ловушка с  $\text{CaO}$  или  $\text{Ca(OH)}_2$ ; 19 - регулятор давления в камере.

/нормальные условия/; температура начального участка кварцевой колонки с фильтром из кварцевой ваты  $900^\circ\text{C}$ ; начальная температура термоградиентной печи  $400^\circ\text{C}$ ; градиент температуры -  $3,5$  град/см; внутренний диаметр колонки  $3$  мм.

### 2.1. Селективное выделения радиорения в низкотемпературную зону

Первая часть работы по выбору условий опыта на пучке тяжелых ионов проводилась при  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  ,равном  $10^{-4}$  мм.рт.ст. и  $4\div 5$  мм рт.ст. Полученное распределение активности показано соответственно на рис.4а,б. Как видно из этих хроматограмм, в токе сухого воздуха образуется соединение, адсорбирующееся

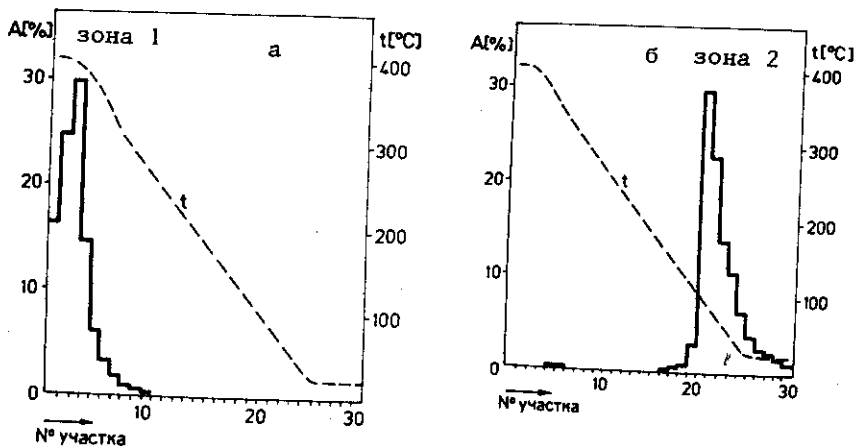


Рис. 4. Расположение адсорбционного пика радиорения при влажности воздуха  $P_{H_2O} = 10^{-4}$  мм рт.ст. /а/ и  $P_{H_2O} = 4 \div 5$  мм рт.ст. /б/. Длина участка равна 5 см.

при  $360 \pm 20^\circ\text{C}$  /зона 1/, а в среде влажного - преимущественно происходит синтез более летучего соединения, осаждающегося при  $100 \pm 20^\circ\text{C}$  /зона 2/. Исходя из данных<sup>16,19</sup>, интерпретирующих состав кислородсодержащих соединений, которые адсорбируются в близких к полученным нами температурных зонах, а также из анализа наших экспериментальных результатов, можно предположить, что первое соединение является окислом - вероятнее всего,  $\text{ReO}_3$ , а второе - гидроокисью рения  $\text{HReO}_4$ . С точки зрения возможностей регистрации осколков спонтанного деления и получения более высоких коэффициентов очистки от актиноидов вторая /низкотемпературная/ зона адсорбции, несомненно, представляет больший интерес. Поэтому в дальнейшем в качестве газаносителя использовался влажный воздух с  $P_{H_2O} = 4 \div 5$  мм рт.ст. При большем содержании влаги, как показал опыт с воздухом, насыщенным парами воды при комнатной температуре, наблюдаются нежелательные явления: конденсация влаги и активности на шлангах, увлажнение фильтра на выходе из колонки и т.д.

## 2.2. Экспрессность метода

В опытах по определению скорости переноса активности от реакционной камеры до зоны 2 самариевая мишень облучалась ускоренными ионами  $^{27}\text{Al}$ . При этом образовывались радиоизотопы рения с более широким набором значений периодов полураспада:

$^{171}\text{Re}$  / период полураспада неизвестен/;  $^{173}\text{Re} / T_{1/2} = 2$  мин/;  
 $^{175}\text{Re} / T_{1/2} = 5$  мин/;  $^{176}\text{Re} / T_{1/2} = 5,7$  мин/ и  $^{177}\text{Re} / T_{1/2} =$   
 $= 14$  мин/. Они также детектировались по долгоживущим дочерним  
изотопам. Было найдено, что при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4$  мм рт.ст. распреде-  
ление различных радиоизотопов рения неодинаково и зависит от  
периода их полураспада: с увеличением значения  $T_{1/2}$  доля ак-  
тивности в зоне 1 уменьшается. Это может быть обусловлено  
ступенчатым образованием гидроокиси, то есть взаимодействием  
окисла рения, адсорбированного в зоне 1 с парами воды /на-  
пример, по реакции  $\text{ReO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HReO}_4 + 1/2\text{H}_2$ /. Такой механиз-  
мы постулировали при оценке скорости переноса активности в зо-  
ну 2.

В общем случае среднее время переноса радиорения из реак-  
ционной камеры во вторую зону  $\tau_{\text{п}}$  складывается из времени тран-  
спортировки газа-носителя  $\tau_{\text{тр}}$  и среднего времени задержки ак-  
тивности в первой зоне  $\tau_1$ , то есть  $\tau_{\text{п}} = \tau_{\text{тр}} + \tau_1$ .  $\tau_{\text{тр}}$  опреде-  
ляется объемом рабочей камеры /18 см<sup>3</sup>/, объемной скоростью  
газа-носителя, диаметром колонки, средней температурой ко-  
лонки /200° С/ и расстоянием между камерой и зоной 2 /~100 см/.  
Отсюда  $\tau_{\text{тр}} < 1$  с.

Оценка времени задержки активности в зоне 1 проводилась по  
формуле радиоактивного распада.  $\tau_1$  и активности в зонах  $N_1$   
и  $N_2$ , очевидно, связаны уравнением  $N_2 = (N_1 + N_2) \cdot e^{-\lambda \tau_1}$ .

В методически отлаженных экспериментах доля активности изо-  
топа  $^{176}\text{Re} / T_{1/2} = 5$  мин/ в зоне 1 составляет около 0,5%,  
что приводит к значению  $\tau_1 \approx 2$  с. Итак, общее время переноса  
радиорения  $\tau_{\text{п}} < 3$  с.  $\tau_1$  вычислено в предположении, что адсорб-  
ция в зоне 1 полностью обратима. Если же часть рения адсорби-  
руется необратимо, реальное значение величины  $\tau_{\text{п}}$  для тран-  
спортируемой доли атомов может быть только ниже вычисленного.

Исходя из распределения активности между зонами 1 и 2 была  
сделана оценка периода полураспада изотопа  $^{171}\text{Re}$ , составившая  
1-2 мин.

### 2.3. Эффективность извлечения рения

В трех опытах нами определялась эффективность выноса рения  
на хроматографическую колонку /"химический выход"/. После смыва-  
ния продуктов ядерных реакций с поверхности камеры определялся  
вынос рения на колонку, который составил 82%, 71% и 87%, то  
есть в среднем достигает 80%.

### 2.4. Коэффициенты очистки рения от соседних элементов

Очистка газа от активностей в виде нелетучих соединений  
осуществлялась на кварцевом фильтре длиной 5-6 см, нагретом



до 900°C. Мы измерили коэффициенты очистки от Hf, Ta и W /аналогов 104-го, 105-го и 106-го элементов/, а также от Sc и Yb - аналогов актиноидов.  $^{171}\text{Hf}$ ,  $^{171}\text{Ta}$  и  $^{176}\text{W}$  получались при облучениях  $^{185}\text{Ho} + ^{11}\text{B}$ ,  $^{159}\text{Tb} + ^{16}\text{O}$  и  $^{189}\text{Tm} + ^{11}\text{B}$ .  $^{44\text{m}}\text{Sc}$  с большим сечением образовался при взаимодействии  $^{27}\text{Al} + ^{22}\text{Ne}$ .  $^{166}\text{Yb}$  образовался при облучении  $^{159}\text{Tb}$  ионами  $^{11}\text{B}$ . Опыты проводились в термохроматографических условиях селективного выделения радиорения в низкотемпературную зону адсорбции. Показано, что за кварцевый фильтр - на "чистый" участок колонки - проходит не более  $10^{-5}$  части активности  $^{44\text{m}}\text{Sc}$  и  $^{166}\text{Yb}$ , а также  $^{171}\text{Hf}$  и  $^{171}\text{Ta}$ . Для  $^{176}\text{W}$  такой высокой очистки получить не удалось. За фильтром - на участке в температурном интервале 900°-400°C - было найдено от 3 до 5%  $^{176}\text{W}$ , что, по-видимому, связано с образованием относительно летучей гидроокиси вольфрама /22/.

## ВЫВОДЫ

1. Разработана экспрессная методика селективного выделения радиорения из продуктов облучения мишени пучком тяжелых ионов.
2. В условиях эксперимента центр адсорбционной зоны рения-177 расположен при температуре  $100 \pm 20^\circ\text{C}$ .
3. Время транспортировки активности от реакционной камеры до зоны осаждения не превышает 3 с. Эффективность переноса /химический выход/ достигает 80%, а коэффициент очистки для градиентного участка от скандия, иттербия, гафния и тантала - химических аналогов актиноидов, 104 и 105 элементов - близок к  $10^5$ .
4. Описанная методика может быть использована для селективного выделения изотопов 107 элемента /как экарения/ с периодом полураспада около 2 с и более из продуктов ядерных реакций с  $Z \leq 107$ .

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность академику Г.Н.Флерову и профессору Ю.Ц.Оганесяну за постоянный интерес к работе, Б.Айхлеру за полезные советы и замечания, Б.Л.Жуйкову за участие, а А.И.Климовской и С.М.Пятибратову за помощь в экспериментах. Мы признательны и персоналу циклотрона У-300 за обеспечение стабильной работы ускорителя.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Звара И. и др. ОИЯИ, Д12-5845, Дубна, 1971; Радиохимия, 1972, 14, 1, с.119.

2. Звара И. и др. ОИЯИ, P12-5120, Дубна, 1970.
3. Белов В.З. и др. ОИЯИ, P6-6685, Дубна, 1972.
4. Оганесян Ю.Ц. и др. Письма в ЖЭТФ, 1976, 23, с.306.
5. Букланов Г.В. и др. ОИЯИ, P7-12762, Дубна, 1979.
6. Haissinsky M. J.Chim.Phys. et Phys.-Chim.Biol., 1972, 5, p.845.
7. David F. Inst.Phys.Nucl.Orsay Rep., RC-71-06, 1971.
8. Cunningham B. Proc. Robert A. Welch Found.Conf.Chem.Res., 13th. The Transuranium Elements - The Mendeleev Centennial, Houston, 1969, p.307.
9. Keller O.L., Jr., Seaborg G.T. Ann.Rev.Nucl.Sci., 1977, 27, p.139.
10. Penneman R.A., Mann J.B. Proc. Moscow Symp.Chem. Transuranium Elem., J.Inorg.Nucl.Chem.Suppl., 1976 (ed. V.I.Spyt-syn, J.J.Katz), Oxford, Pergamon Press, p.257-63.
11. Манн Д.В. В кн.: Прогнозирование в учении о периодичности. "Наука", М., 1976, с.192.
12. Гукова Ю.Я., Ермолаев М.И. ЖНХ, 1968, 13, с.1479.
13. Battles J.E., Gunderson G.E., Edwards R.K. J.Phys.Chem., 1968, 72, 12, p.3963.
14. Семенов Г.А., Шапкова Е.К. Вестн. ЛГУ, физико-химия, 1969, 16, 3, с.111.
15. Skinner H.B., Searsy A.W. J.Phys.Chem., 1973, 77, 12, p.1578.
16. Bayar B., Zaitseva N.G., Novgorodov A.F. Radiochem. Radioanal.Lett., 1973, 15/3/, p.231.
17. Bayar B. et al. Radiochem.Radioanal.Lett., 1974, 19/1/, p.43.
18. Eichler B., Domanov V.P. J. of Radioanal.Chem., 1975, 28, p.143.
19. Bayar B. et al. Radiochem.Radioanal.Lett., 1978, 34/1/, p.75.
20. Адилбиш М. и др. Радиохимия, 1978, 20,5, с.761.
21. Steffen A., Vächman K. Talanta, 1978, 25, p.677.
22. Баяр Б. и др. ОИЯИ, P12-7280, Дубна, 1972.

Рукопись поступила в издательский отдел  
3 декабря 1981 года.