

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

Р6-88-635

**Ким У Зин, С.Н.Тимохин, В.П.Доманов,
Ю.С.Короткин**

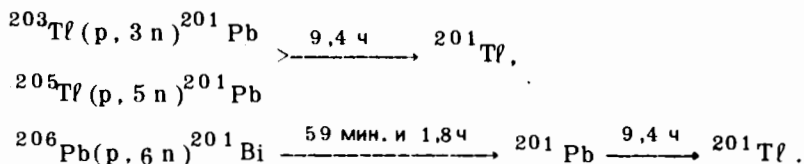
**ГАЗОХИМИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ
РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ ТАЛЛИЯ
ИЗ СВИНЦОВЫХ МИШЕНЕЙ
В ПРИСУТСТВИИ ПАРОВ СЕРЫ**

Направлено в журнал "Радиохимия"

1988

1. ВВЕДЕНИЕ

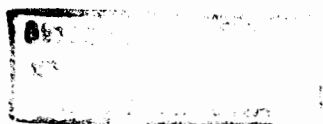
Препараты радионуклидов таллия представляют большой интерес для решения прикладных задач, связанных с химической технологией, экологией, ядерной медициной и т.д. Для наработки γ -активных нейтронодефицитных радионуклидов Tl обычно используют мишени из металлического свинца, таллия или их соединений, которые облучают на ускорителях частиц. Например, получение ^{201}Tl с высокой радионуклидной чистотой, удовлетворяющей требованиям ядерной медицины, возможно путем бомбардировки мишеней ^{208}Tl , ^{205}Tl и ^{206}Pb протонами ^{1-3/}:



Для быстрого выделения радиоталлия из облученных мишеней разрабатывались и газохимические методы ^{4-6/}, основанные на сравнительно высокой летучести элементарного таллия ^{5/} или его соединений ^{6-9/}. Так, например, в работе ^{6/} осуществлено высокотемпературное выделение радионуклидов таллия из свинцовой мишени в потоке кислорода и гелия, а недавно предложен метод возгонки радиоталлия из облученного протонами металлического свинца в присутствии фторирующих агентов (HF , C_6F_6) ^{5/}.

Набор предложенных до настоящего времени газохимических систем достаточно широк, что, по-видимому, связано с тем, что пока нет метода, отвечающего одновременно всем современным требованиям: высокий выход, хорошая селективность, достигнутое быстродействие, высокая степень радиохимической чистоты, простота аппаратного оформления и т.д.

При рассмотрении альтернативных подходов к газохимической переработке облученных мишеней из свинца мы остановили свой выбор на сульфидных системах, которые мы применяли уже ранее для разделения халькофильных элементов ^{10/}. Анализ полученных нами данных по летучести сульфидов тяжелых металлов указывает на перспективность этого подхода.



Настоящая работа направлена на изучение газохимического поведения сульфидов свинца и таллия /в ультрамикро- и макроколичествах/ и сопутствующих элементов - продуктов спалогенного расщепления с конечной целью выделения радионуклидов таллия с высокой степенью радиохимической чистоты.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема установки показана на рис.1. Мишенями служили оксиды свинца (PbO , Pb_3O_4) или таллия (Tl_2O_3), которые облучали на синхротронной установке ОИЯИ протонами с энергией 700 МэВ. Исходные препараты - смесь облученных оксидов с кварцевым песком /размер частиц $150 \div 200$ мкм/ в соотношении 1:1,5 по объему - помещали в стартовую зону термохроматографической колонки /ТХК/, изготовленной из полой кварцевой трубки: ее длина $l = 100$ см, внутренний диаметр $d = 3 \div 4$ мм. Перед опытом поверхность ТХК промывали последовательно концентрированной азотной кислотой, водой и ацетоном, высушивали и прокаливали, пропуская через нее поток воздуха при температуре $950^\circ C$ в течение нескольких часов. Температурный градиент $a = -20$ К·см⁻¹ поддерживали нагревательным устройством, состоящим из толстой медной трубки с вакуумной изоляцией. Левый конец устройства нагревали печью электрического сопротивления, а правый - охлаждали проточной водой. Газ-носитель - аргон с объемным расходом 10 см³·мин⁻¹ пропускали через ловушки, заполненные $Mg(ClO_4)_2$ и P_2O_5 , для очистки от H_2O и через титановый геттер /5/, нагретый до

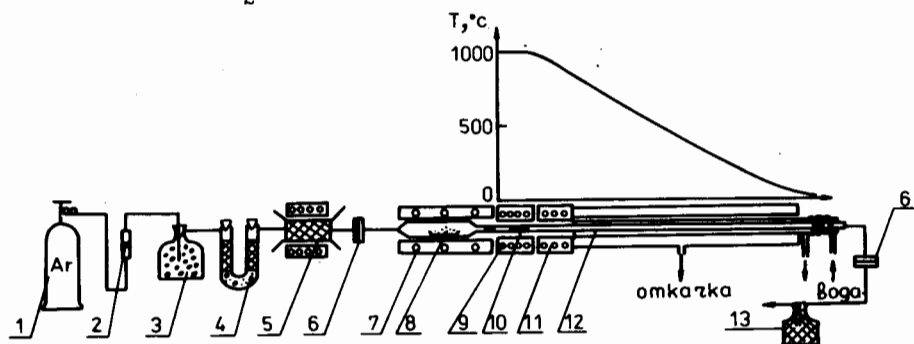


Рис.1. Схема экспериментальной установки: 1 - баллон с аргоном, 2 - расходомер, 3 - перхлорат магния, 4 - фосфорный ангидрид, 5 - титановый геттер, 6 - волоконный фильтр, 7 - печь генератора паров серы, 8 - расплав серы, 9 - высокотемпературная печь, 10 - образец, 11 - термоградиентная печь, 12 - ТХК, 13 - ловушка с активированным углем.

$900^\circ C$, для очистки от O_2 , а затем над поверхностью расплавленной серы. Концентрацию серы в газовой фазе изменяли в пределах $(0,5 \div 3) \cdot 10^{-6}$ г·атом·см⁻³ /станд. условия/, регулируя температуру печи /7/. Перед опытом ТХК в течение 20 мин продували чистым аргоном, а затем при включенной печи генератора паров серы вели переработку исходного препарата, содержащего обычно $50 \div 100$ мг облученного оксида.

Распределение меченных радионуклидами макрокомпонентов и безносительных радионуклидов вдоль ТХК определяли после опыта путем сканирования γ -излучения при ширине щели свинцового коллиматора 1 см. Состав и структуру макрокомпонентов изучали с помощью растрового электронного микроскопа по характеристическим X-лучам /K- и L-сериям/ элементов, возбужденных электронным зондом /микроскоп модели JSM-840 фирмы JEDL/.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

1. В условиях эксперимента облученные оксиды Pb и Tl взаимодействовали с парами серы, образуя летучие соединения, в газовую фазу переходили и некоторые спалогенные продукты. Они транспортировались вдоль ТХК и осаждались в определенных температурных зонах. Непрореагировавшая доля паров серы конденсировалась внутри колонки при температурах ниже $150^\circ C$ с образованием плотных налетов лимонного цвета. Чтобы достичь количественного выделения радиоталлия из облученного свинца, мы добивались максимального перевода массы мишени в газовую фазу, при этом факторы, которые могли бы лимитировать образование летучих соединений таллия, прежде всего диффузия, должны были проявляться в меньшей степени. Таким образом, мы использовали совокупность двух методов - термохроматографического и сублиматографического. Как видно из представленных ниже данных, это позволило достичь поставленных целей.

В таблице 1 представлена зависимость эффективности выноса макроколичеств Pb и Tl /50 г/ из стартовой зоны ТХК от ее температуры T_0 . Видно, что улетучивание свинца происходит только при $T_0 > 750^\circ C$. С другой стороны, при $T_0 > 950^\circ C$ эффективность его выноса постепенно снижается, что может быть связано со взаимодействием между свинцом и кварцем при высоких температурах /11/. В отличие от свинца, 50-процентный вынос Tl из стартовой зоны имеет место уже при $700^\circ C$.

С учетом этих данных дальнейшие опыты по изучению термохроматографического поведения безносительного радиоталлия проводились при $T_0 = 850^\circ C$. На рис.2 показана зависимость улетучивания Tl из стартовой зоны от времени. Видно, что основная

Таблица 1
Зависимость улетучивания Pb и Tl от температуры
стартовой зоны ТХК

Элемент T_0 (°C)	Pb, %	Tl, %
700	-	50
750	-	74
800	60	92
850	87	100
900	93	100
950	88	95
1000	85	95

Концентрация серы - $1 \cdot 10^{-6}$ г-атом см^{-3} /станд. условия/.
Продолжительность эксперимента - 60 мин.

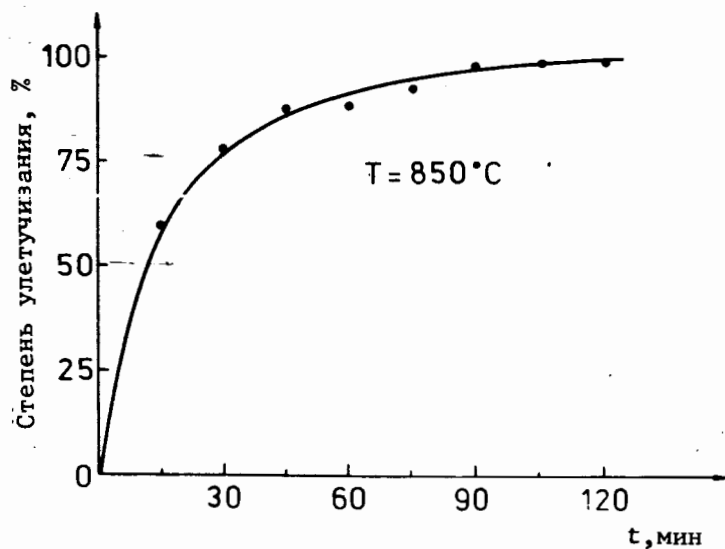


Рис.2. Зависимость улетучивания Tl от времени
/ $T_0 = 850^\circ\text{C}$ /.

доля - 90% радиоактивного Tl - переходит в газовую фазу в течение 30 мин, а практически полное его выделение из стартовой зоны происходит за 60 мин.

2. Мы попытались подойти к решению вопроса о химической форме соединений таллия. Сублиматограммы сульфидов свинца и таллия /по 50 мг/, полученные в выбранных нами условиях, показаны на рис.3; температурный максимум зоны осаждения Pb расположен при $780 \pm 20^\circ\text{C}$, а Tl - при $650 \pm 20^\circ\text{C}$. Здесь мы не будем обсуждать зависимость температуры осаждения макрокомпонента от его количества^{/12/}.

Для определения формул образующихся соединений мы анализировали их состав и структуру с помощью электронного микроскопа по характеристическим X-лучам элементов, возбуждаемых электронным зондом /точность анализа примерно ± 2 относит. %/. На рис.4 и в табл.2 показаны формы и результаты анализа состава полученных соединений Pb и Tl.

Известно^{/11,13,14/}, что свинец образует с серой лишь одно твердое соединение - моносulfид /галенит/ PbS , который обладает кубической структурой и плавится при 1077°C . Из представленных в табл.2 и на рис.4 данных видно, что соединение, осаждающееся в ТХК, есть PbS . Это указывает на существование моносulfида в газовой фазе.

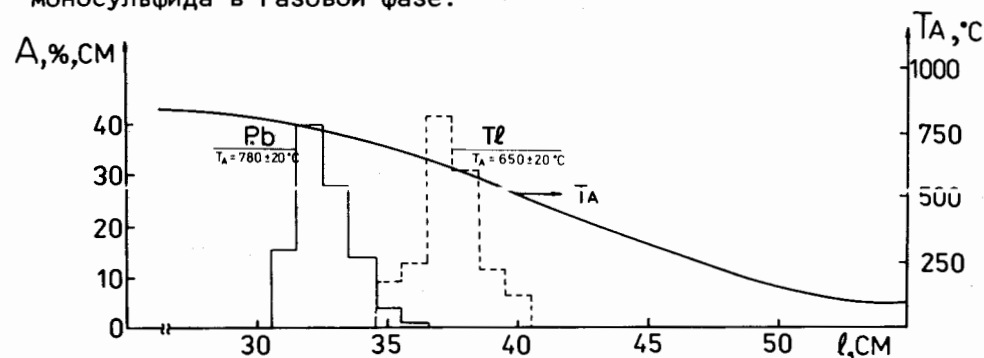


Рис.3. Сублиматограмма сульфидов свинца и таллия/по 50 мг/.

Таблица 2
Результаты анализа состава полученных сульфидов
Pb и Tl

Сульфид свинца		Сульфид таллия	
Содержание атомов, %			
Pb	S	Tl	S
51,3	48,7	39,8	60,2
PbS		Tl_2S_3	

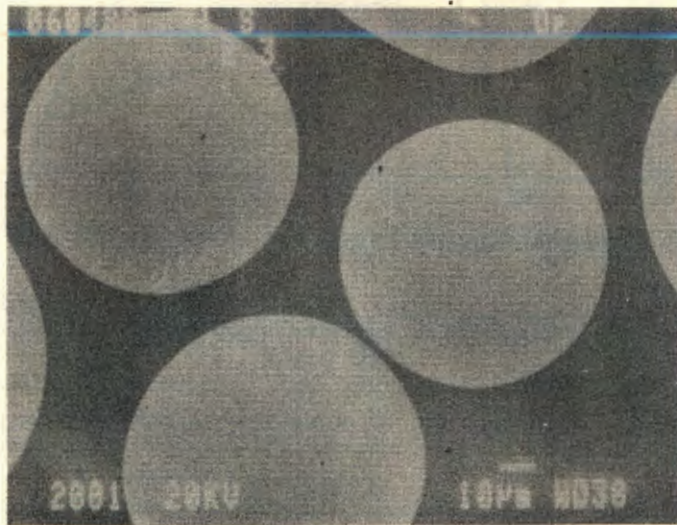
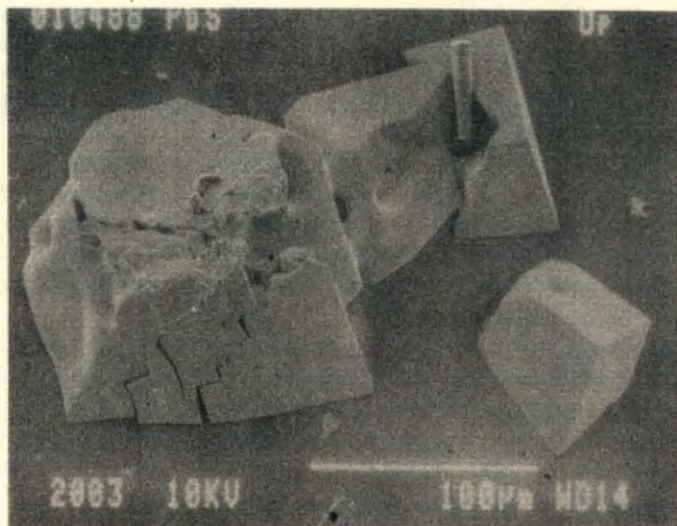


Рис.4. Рентгеноструктурные фотографии сульфидов Pb /а/ и Tl /б/.

Таллий образует с серой несколько сульфидов - TlS , Tl_2S и Tl_2S_3 /11,18,16-18/, причем TlS обладает тетрагональной структурой /15,17/, для Tl_2S характерна ромбоэдрическая слоистая структура /15,16/, а Tl_2S_3 - аморфен.

Как видно из рис.4, выделенный нами сульфид таллия имеет аморфную структуру, а его химический состав /см. табл.2/ отвечает соединению Tl_2S_3 . Отметим, что структурные фотографии сульфида таллия и его химический состав, полученные нами в диапазоне концентрации паров серы $0,5 \div 3 \cdot 10^{-8}$ г-атом см⁻³, при изменении T_0 от 700°C до 850°C оказались идентичны. По литературным данным /15,18/, высшие сульфиды таллия термически неустойчивы, устойчивым является только Tl_2S с температурой плавления 449°C. Однако полученные нами данные указывают, в частности, на термическую устойчивость Tl_2S_3 в зоне его осаждения $650 \pm 20^\circ C$, что, по-видимому, связано с присутствием над поверхностью сублимата избыточных паров серы.

На рис.5 и 6 приведены распределения сульфидов Pb и Tl вдоль ТХК, полученные в различных условиях. В первом случае /рис.5/ ультрамикроколичества свинца, полученные при облучении протонами таллиевой мишени, осаждаются при $720 \pm 20^\circ C$, по-видимому, в виде PbS , а таллий, как показано выше, - в виде Tl_2S_3 - при $650 \pm 20^\circ C$. В случае противоположного соотношения между компонентами моносульфид Pb осаждается при $780 \pm 20^\circ C$ /мишенью служил PbO , что близко к температурной зоне осаждения ультрамикроколичеств этого элемента /рис.6/. В то же время зона адсорбции ультрамикроколичеств радиоталлия значительно смещена в сторону более низких температур, максимум термохроматографического пика расположен при $180 \pm 10^\circ C$. Такое поведение, несомненно, обусловлено образованием соединения другого состава, отличающегося от Tl_2S_3 . Можно исключить и обра-

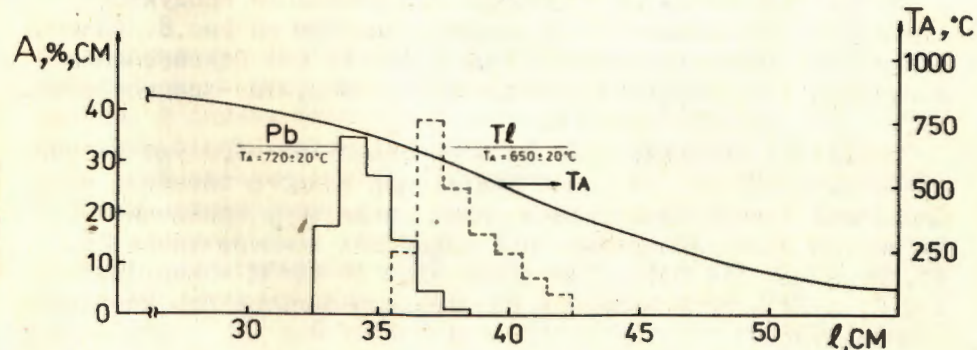


Рис.5. Зоны осаждения сульфидов Pb и Tl /Pb - ультрамикроколичества, Tl - макроколичества/.

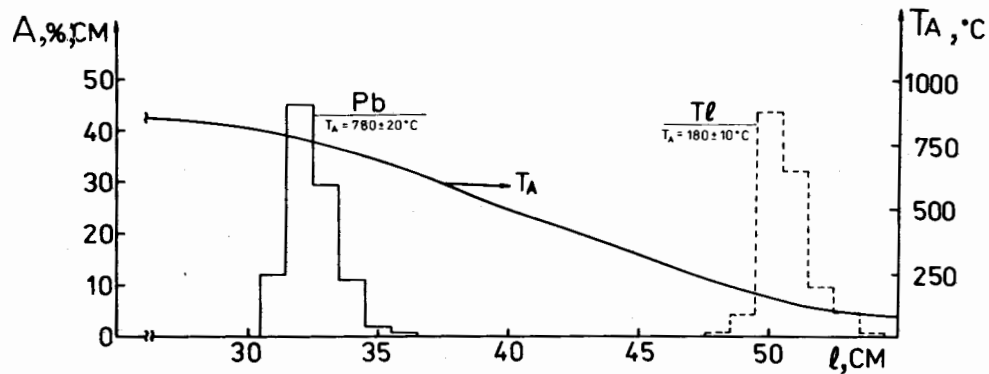


Рис.6. Зоны осаждения сульфидов Pb и Tl / Tl - ультрамикрочастицы, Pb - макроколичества/.

зование низшего сульфида Tl_2S , поскольку мы имеем дело с ультрамикрочастицами таллия /см.ниже/. Единственным "претендентом" на роль адсорбата в этом случае остается Tl_2S , однако нам трудно объяснить столь значительные различия в летучести моносульфидов свинца и таллия. Для получения окончательного ответа о составе соединения радиоталлия потребуются дополнительные опыты.

3. Исходя из данных работы ^{10/} и с учетом изложенных выше результатов мы провели опыты, нацеленные на разработку методики термохроматографического выделения безносительных радионуклидов таллия из свинцовой мишени, которую облучали протонами с энергией 700 МэВ.

На рис.7 показан ее γ -спектр. Распределение продуктов сульфидной переработки этой мишени показано на рис.8. Галенит осаждается вблизи стартовой зоны / $780 \pm 20^\circ C$ /. Одновременно в газовую фазу переходили спалогенные продукты - радиоизотопы Au, Pt, Ir, Re, Tl, Os и Hg.

Известно, что некоторые из этих элементов образуют летучие сульфиды ^{13,15,18/}. В наших опытах для каждого элемента наблюдалась только одна сравнительно узкая зона осаждения. Их центры были расположены при следующих температурах: Au, Pt, Ir - при $820 \pm 20^\circ C$, Re - при $420 \pm 20^\circ C$, Tl - при $180 \pm 10^\circ C$, а Os и Hg осаждались на угольном фильтре при комнатной температуре.

В попытках интерпретации состава соединений, выделенных термохроматографическим методом, мы неизбежно обращаемся к химическим формам, которые известны для данных элементов

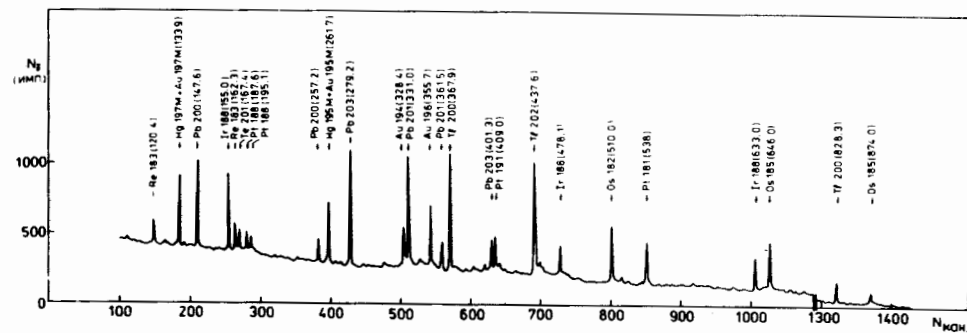


Рис.7. γ -спектр свинцовой мишени.

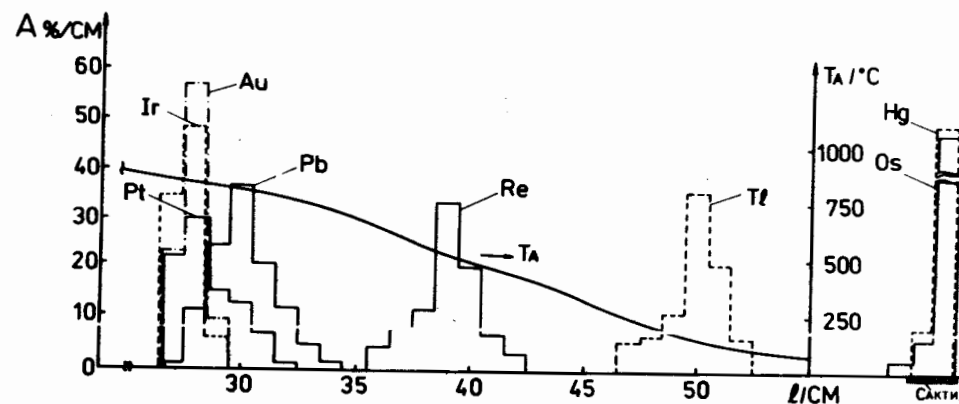


Рис.8. Распределение летучих сульфидов, выделенных из облученной свинцовой мишени.

в макроколичестве. Однако соответствие между газохимическим поведением ультрамикро- и макрокомпонента наблюдается не всегда. В случае безносительных радионуклидов мы имеем одну надежную степень определенности в идентификации химических форм - образование молекул с двумя и более атомами микрокомпонента исключается.

По данным ^{19,20/}, Ir и Pt, взаимодействуя с парами серы, образуют моносульфиды - IrS и PtS. Для золота и рения характерно образование ряда сульфидов - Au_2S , Au_2S_3 , AuS ^{15/} и ReS , ReS_2 ^{18,21/}. С учетом вышесказанного из сульфидов золота единственным кандидатом остается моносульфид - AuS. Что касается Re, то с учетом данных ^{18/} о взаимодействии при $t > 300^\circ C$

ReS с парами серы и образовании ReS₂ осаждение при 420 ± 20°С этого соединения представляется более вероятным.

Ртуть, по-видимому, осаждается на угольном фильтре в элементарном состоянии, так как HgS не может обладать столь высокой летучестью^{12,21}. Перенос на угольный фильтр Os может быть связан с образованием тетраоксида. Для большей определенности в обсуждении химических форм выделенных соединений Au, Pt, Ir, Re, Tl, Hg и Os необходимы дополнительные исследования.

Разработанная методика позволяет получать препараты таллия с химическим выходом не менее 99,5% и по результатам радиохимического анализа чистота полученных препаратов таллия не хуже 99,98%. Таким образом, показана перспективность и высокая эффективность методики выделения радионуклидов таллия с образованием летучих сульфидов.

4. ВЫВОДЫ

1. Изучены условия образования летучих сульфидов свинца и таллия в ультрамикро- и макроколичествах, исследовано их газохимическое поведение.

2. Получены новые экспериментальные данные, указывающие на повышенную термическую устойчивость макроколичеств Tl₂S₃ в присутствии паров серы.

3. Разработана методика выделения радиохимически чистых препаратов таллия из облученных свинцовых мишеней на основе их химической переработки в присутствии паров серы.

Авторы приносят глубокую благодарность члену-корреспонденту АН ЧССР И.Зваре за многочисленные обсуждения и О.Д.Маслову за полезные советы. Мы благодарны также Н.Г.Зайцевой за плодотворные дискуссии и А.Ф.Новгородову за его вклад в проведение описанных экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lagunas-Solar M.C. et al. - Int.J.Appl.Rad.Isotopes, 1978, v.29, p.159.
2. Lagunas-Solar M.C., Jungerman J.A., Paulson D.W. - Int. J.Appl.Rad.Isotopes, 1980, v.31, p. 117.
3. Lagunas-Solar M.C., Little F.E., Tungerman J.A. - Int.J. Appl.Rad.Isotopes, 1981, v.32, p.817.
4. Зайцева Н.Г. и др. - Радиохимия, 1987, т.29, № 2, с.247.
5. Новгородов А.Ф. и др. - Радиохимия, 1987, т.29, № 4, с.549.

6. Баяр Б., Зайцева Н.Г., Новгородов А.Ф. Препринт ОИЯИ 12-7573, Дубна, 1973.
7. Вандлик Я. и др. - Радиохимия, 1973, т.15, № 2, с.831.
8. Hoffman P. et al. - J.Inorg.Nucl.Chem., 1971, v.7, p.577.
9. Rayn H.L. - In: Proc.of a Workshop on the ISOLDE Programme. Abstract, Zioal, Switzerland, 1984, p.D9-1.
10. Короткин Ю.С. и др. Препринт ОИЯИ Р6-88-598, Дубна, 1988.
11. Рост кристаллов /сборник/. М.: Наука, 1964.
12. Ким Сон Чун, Айхлер Б., Звара И. Препринт ОИЯИ Р12-84-633, Дубна, 1984.
13. Свойства неорганических соединений. Справочник под ред. А.И.Ефимова. Л.: Химия, 1983.
14. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов, т.2. М.: Metallurgizdat, 1962.
15. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. М.: Metallurgia, 1972.
16. Keteloar J., Gorter E. - Z.Krist., 1939, Bd.101A, S.367.
17. Klemm W., Yogel H. - Z.anorg. allg.Chem., 1934, Bd.219, S.45.
18. Исасков Р.А. Давление пара и диссоциация сульфидов металлов. Алма-Ата: Наука, 1968.
19. Wonler L. et al. Ber.Deutsch.Chem.Ges., 1933, Bd.66, S.1638.
20. Acta Chem. Scand., 1966, v.20, S.309.
21. Руководство по препаративной неорганической химии. Под ред. Г.Брауера. М.: ИЛ, 1965.
22. Terree P., Monier J. - C.C.R., 1964, v.259, p.3990.

Рукопись поступила в издательский отдел
19 августа 1988 года.

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

Д13-84-63	Труды XI Международного симпозиума по ядерной электронике. Братислава, Чехословакия, 1983.	4 р. 50 к.
Д2-84-366	Труды 7 Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1984.	4 р. 30 к.
Д1,2-84-599	Труды VII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1984.	5 р. 50 к.
Д17-84-850	Труды III Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1984. (2 тома)	7 р. 75 к.
Д11-85-791	Труды Международного совещания по аналитическим вычислениям на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1985.	4 р. 00 к.
Д13-85-793	Труды XII Международного симпозиума по ядерной электронике. Дубна, 1985.	4 р. 80 к.
Д4-85-851	Труды Международной школы по структуре ядра. Алушта, 1985.	3 р. 75 к.
Д3,4,17-86-747	Труды V Международной школы по нейтронной физике. Алушта, 1986.	4 р. 50 к.
—	Труды IX Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1984. (2 тома)	13 р. 50 к.
Д1,2-86-668	Труды VIII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1986. (2 тома)	7 р. 35 к.
Д9-87-105	Труды X Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1986. (2 тома)	13 р. 45 к.
Д7-87-68	Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Дубна, 1986.	7 р. 10 к.
Д2-87-123	Труды Совещания "Ренормгруппа - 86". Дубна, 1986.	4 р. 45 к.
Д4-87-692	Труды Международного совещания по теории малочастичных и кварк-адронных систем. Дубна, 1987.	4 р. 30 к.
Д2-87-798	Труды VIII Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1987.	3 р. 55 к.
Д14-87-799	Труды II Международного симпозиума по проблемам взаимодействия мюонов и пионов с веществом. Дубна, 1987.	4 р. 20 к.
Д17-88-95	Труды IV Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1987.	5 р. 20 к.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу: 101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79. Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований.

Ким У Зин и др.

P6-88-635

Газохимическое выделение радиоактивных изотопов таллия из свинцовых мишеней в присутствии паров серы

Изучались условия образования летучих сульфидов свинца и таллия, взятых в макроколичествах в виде безносительных радионуклидов, и их поведение при термохроматографии и термосублиматогрaфии. В качестве реактива использовали пары серы, а газом-носителем служил аргон. Обсуждается состав образующихся соединений. Предложена методика получения препаратов радионуклидов таллия. По результатам химический выход радиоталлия близок к 100%, а его радио-химическая чистота не хуже 99,98%.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1988

Перевод О.С.Виноградовой

Kim U Jin et al.

P6-88-635

Gas-Chemical Separation of Radioactive Thallium Isotopes from Lead Targets in the Presence of Sulfur Vapours

Conditions of the formation of volatile sulfides of lead and thallium taken in macroquantities and as carrierless radionuclides, their thermochromatographic and thermosublimatographic behaviour were studied. Sulphur vapours were used as a reagent and the carrier gas was argon. The composition of compounds being formed is discussed. The procedure of the production of radioactive samples of thallium is proposed. Chemical yield of radioisotopes of thallium is near 100%, and their radiochemical purity is about 99.98%.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1988