

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА



1/x1-76

Б-182

P6 - 9917

4337/2-76

Г.-Ю.Байер, А.Ф.Новгородов, В.А.Халкин

ОБ АДСОРБЦИИ ПАРОВ  
УЛЬТРАМИКРОКОЛИЧЕСТВ ЛАНТАНИДОВ,  
СКАНДИЯ, ИТТРИЯ, ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ  
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ТАНТАЛОМ

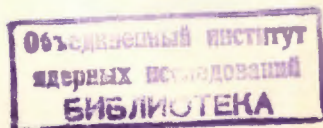
**1976**

Р6 - 9917

Г.-Ю.Байер, А.Ф.Новгородов, В.А.Халкин

ОБ АДСОРБЦИИ ПАРОВ  
УЛЬТРАМИКРОКОЛИЧЕСТВ ЛАНТАНИДОВ,  
СКАНДИЯ, ИТТРИЯ, ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ  
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ТАНТАЛОМ

Направлено в журнал "Радиохимия"



Байер Г.-Ю., Новгородов А.Ф., Халкин В.А.

Р6 - 9917

Об адсорбции паров ультрамикрочастиц лантанидов, скандия, иттрия, циркония и гафния поликристаллическим танталом

Определены средние времена жизни ( $\tau$ ) некоторых лантанидов, Y, Sc, Zr и Hf на поверхности поликристаллического тантала путем измерений скоростей испарения адсорбированных радионуклидов в состоянии без носителя. В области температур 1350 - 2250 К найдено нарастание  $\tau$  в следующей последовательности:

Yb(Eu) < Nd < Sc (Ce, Pm, La, Tm) < Gd < Lu (Y) << Zr (Hf).

На основании полученных данных проведено термохроматографическое разделение некоторых лантанидов на танталовой колонке. Результаты работы обсуждаются с точки зрения применения их для получения моноизотопных препаратов радионуклидов на ISOL-установках.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований

Дубна 1976

Ядерно-спектроскопические исследования, проводящиеся в режиме работы "on-line" ускорителя частиц высокой энергии, высокотемпературной мишени и масс-сепаратора - один из экспериментальных путей изучения возбужденных состояний радиоактивных нуклидов сочень короткими периодами полураспада - порядка секунд и долей секунды. Доступность для изучения короткоживущих изотопов того или иного элемента на так называемых ISOL\* -установках определяется при такой методике временами выделения элементов из мишеней, их транспорта в ионный источник масс-сепаратора и ионизации. Продолжительность этих процессов зависит от скоростей диффузии в материале мишени и средних времен жизни атомов в адсорбированном состоянии на поверхности материалов, из которых изготовлены мишень, контейнер мишени, транспортные трубки и ионный источник.

Связь между средним временем жизни частицы на поверхности / $\tau$  с/, температурой поверхности /Т К/ и теплотой десорбции / $q_0$  эВ/ дается уравнением Френкеля:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(q_0 / kT), \quad /1a/$$

или

$$\lg \tau = \lg \tau_0 + q_0 \cdot 5040 / T. \quad /1b/$$

\* Isotope separator on-line.

Уравнение 1 действительно, если  $q_0$  не зависит от температуры и частицы не десорбируются в виде ионов. Частотный фактор ( $1/\tau_0$ ) может принимать для различных элементов в принципе различные значения, однако для адсорбции многих атомов, в первую очередь щелочных и щелочноземельных элементов, на тугоплавких металлах он оценивается равным  $\sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$  /1,2/. С помощью различных методов определены теплоты десорбции для систем вольфрам - лантанид и тантал - лантанид /3/. Наиболее полные исследования в этой области были проведены недавно с применением метода модуляции температуры адсорбента /4-6/. Было показано, что средние времена жизни лантанидов значительно изменяются в зависимости от атомного номера элемента. Эти данные наводят на мысль о применении термохроматографической методики для частичного разделения лантанидов.

В настоящей работе по скоростям испарения определены средние времена жизни атомов отдельных редкоземельных элементов, Y, Sc, Zr и Hf на поликристаллическом тантале. Полученные результаты показали принципиальную возможность использования различий во взаимодействии атомов лантанидов с поверхностями тугоплавких металлов для их быстрых термохроматографических разделений в ISOL -установках. Ниже приведены первые сведения об экспериментальной реализации такой возможности.

### Экспериментальная часть

Исследования разделения ультрамикроколичеств лантанидов методом термохроматографии проводили на танталовой колонке, схема которой представлена на рис. 1Б. В молибденовый тигель /1/ диаметром 2,5 мм и глубиной около 50 мм вставляли свернутую в трубку танталовую фольгу толщиной 30 мкм /5/. Уменьшающаяся толщина стенок молибденового тигля и тепловой экран /4/ позволяли получить довольно равномерный спад температуры от 2000 до 800°С по длине танталовой колонки. Вольфрамовый катод /2/ служил для нагрева

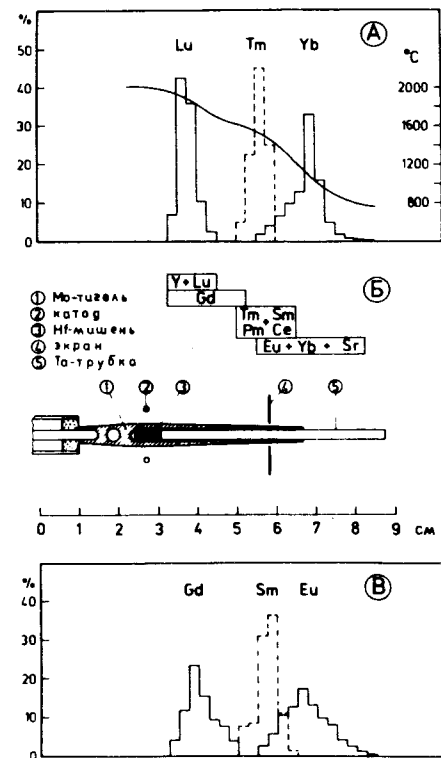


Рис. 1. Разделение спалогенных лантанидов, образующихся при облучении гафния протонами с энергией 660 МэВ /1 А и 1 В/ в танталовой термохроматографической колонке /1 Б/. Изменение температуры вдоль колонки показано кривой на рис. 1 А. Схема адсорбционных зон элементов приведена на рис. 1 Б.



в вакуумном объеме установки<sup>/9/</sup>. Мы исследовали адсорбционную связь элементов с поликристаллическим танталом в вакууме  $/1 - 5/ \times 10^{-6}$  Тор при откачке масляным диффузионным насосом, то есть в условиях, в которых проводилось термохроматографическое разделение и аналогичных условиях получения моноизотопных препаратов в электромагнитном масс-сепараторе с ионным источником поверхностно-ионизационного типа<sup>/10/</sup>. Значения  $q_0$  и  $\tau_0$  рассчитывали по уравнению <sup>/16/</sup>, исходя из средних времен жизни ( $\tau_T$ ) атомов на поверхности тантала, определенных экспериментально при заданных температурах. Для вычисления  $\tau_T$  использовали уравнение, действительное для реакций первого порядка:

$$A_t = A_0 \cdot \exp(-t/\tau_T), \quad /2/$$

где  $A_0$  - активность образца до нагревания,  $A_t$  - после нагревания в течение  $t$  секунд при температуре  $T$ .

В опытах применяли долгоживущие изотопы в состоянии без носителя, которые получали путем облучения металлических мишеней /Ta, Nb, Mo и Ti/ протонами с энергией 660 МэВ на синхротрон ОИЯИ /табл.1/. Фракции лантанидов и Y выделяли из тантала и ниобия<sup>/11/</sup>. После полного распада короткоживущих изотопов элементы повторно очищались от возможных загрязнений на катионите Aminex A5 /размер колонки 2 x 60 мм/ с помощью  $\alpha$ - оксизобутирата. Небольшие объемы /~ 0,2 мл/ растворов очищенных радионуклидов упаривали досуха на циркониевой фольге, которая затем упаковывалась в несколько слоев танталовой фольги. Эти пакеты нагревались в вакууме в течение 5 мин при  $t = 1000 - 1200^\circ\text{C}$ . При этом радиоактивные изотопы лантанидов полностью испарялись с поверхности циркония и количественно адсорбировались на тантале.

Препараты  $^{46}\text{Sc}$ ,  $^{88}\text{Zr}$  и  $^{175}\text{Hf}$  на тантале получали без предварительного "мокрого" разделения: облученные фольги титана, молибдена и тантала оборачивали неактивными танталовыми фольгами и нагревали в вакууме в течение 5 мин при температурах:  $1000^\circ\text{C}$  ( $\text{Ti} \rightarrow ^{46}\text{Sc}$ ),  $2400^\circ\text{C}$  ( $\text{Mo} \rightarrow ^{88}\text{Zr}$ ) и  $2600^\circ\text{C}$  ( $\text{Ta} \rightarrow ^{175}\text{Hf}$ ). В этих условиях большая часть перечисленных выше нуклидов

Таблица I

Радионуклиды, которые использовались при исследовании термической десорбции атомов с поверхности поликристаллического тантала

Нуклид	$T_{1/2}$	Нуклид	$T_{1/2}$	Нуклид	$T_{1/2}$
$^{135}\text{La}$	19,5 час	$^{151}\text{Gd}$	120 дн	$^{174}\text{Lu}$	3,6 год
$^{139}\text{Ce}$	140 дн	$^{153}\text{Gd}$	242 дн	$^{46}\text{Sc}$	83,9 дн
$^{140}\text{Nd}$	3,4 дн	$^{168}\text{Tm}$	85 дн	$^{88}\text{Y}$	107 дн
$^{143}\text{Pr}$	265 дн	$^{169}\text{Yb}$	31,8 дн	$^{88}\text{Zr}$	85 дн
$^{146}\text{Gd}$	50 дн	$^{173}\text{Lu}$	1,37 год	$^{175}\text{Hf}$	70 дн

селективно адсорбировалась на тантале. Из-за высоких температур выделения адсорбция  $^{88}\text{Zr}$  и, особенно,  $^{175}\text{Hf}$  сопровождалась, вероятно, значительной диффузией этих элементов в тантал. Радиохимическую чистоту всех полученных таким образом препаратов проверяли  $\gamma$ -спектроскопически.

Препараты радионуклидов на танталовой фольге разрезали на образцы площадью около  $2 \text{ мм}^2$  и измеряли  $A_0$  каждого из них. Затем образец помещали в танталовый тигель, внутренняя поверхность которого была выложена тонкой танталовой фольгой. Кроме того, образец покрывали сверху несколькими танталовыми фольгами, служащими тепловыми экранами. Общая поверхность тантала вокруг образца составляла около  $100 \text{ мм}^2$ . Поэтому вероятность повторной адсорбции частиц на поверхности образца была пренебрежимо мала. Тигель с образцом нагревали электронной бомбардировкой. Продолжительность нагрева практически при всех определениях была 300 с, считая с момента достижения заданной температуры. При расчете  $\tau_T$  мы не делали поправок на испарение элементов во время разогрева и охлаждения тигля, так как скорости этих процессов вблизи рабочей температуры составляли  $\sim 10^\circ \text{C}/\text{с}$ . После охлаждения тигля измеряли  $A_1$  образца. Начальную и конечную активности  $^{88}\text{Zr}$  и  $^{175}\text{Hf}$  определяли  $\gamma$ -спектроскопически с использованием  $\text{Ge}(\text{Li})$ -детектора. Активности остальных радионуклидов - сцинтилляционными счетчиками. Из отношений  $A_1/A_0$  по уравнению /2/ определяли  $\tau_T$ . Как правило, расхождения между параллельными определениями  $\tau_T$  не превышали 20% от средней величины.

### Результаты и обсуждение

Зависимость средних времен жизни атомов в адсорбированном состоянии от обратных температур, определенная в условиях нашего эксперимента, показана на рис. 3. Теплоты десорбции и логарифмы коэффициентов  $\tau_0$ , рассчитанные из этих зависимостей, представлены в табл. 2. Там же даны аналогичные значения, получен-

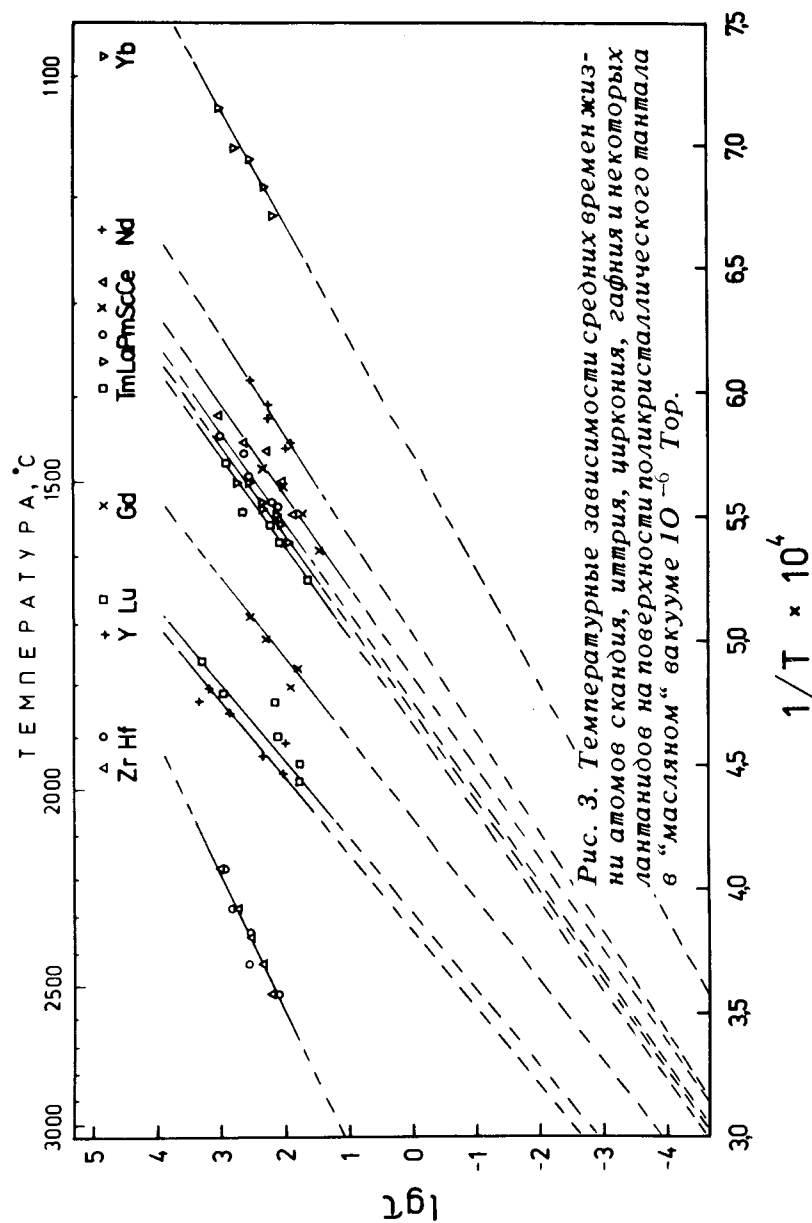


Рис. 3. Температурные зависимости средних времен жизни атомов скандия, иттрия, циркония, гафния и некоторых лантанидов на поверхности поликристаллического тантала в "масляном" вакууме  $10^{-6}$  Тор.

Таблица 2

Теплоты десорбции и значения  $\log \tau_0$  некоторых лантанидов, а также Y, Sc и Zr, Hf, определенные по скоростям десорбции их атомов с поверхности поликристаллического тантала

Элемент	Настоящая работа, $10^{-6}$ Торр			Данные работы /6/, $10^{-8}$ Торр		
	$q_0$ , эВ	$\log \tau_0$	$T_{\tau=1c}$ , °C	$q_0$ , эВ	$\log \tau_0$	$T_{\tau=1c}$ , °C
Yb	4,3	-12,5	1460	1,8	-6,8	1060 (Eu)
Nd	5,0	-12,6	1730	4,7	-13,8	1440
Sc	5,4	-13,1	1800	-	-	-
Ce	5,4	-13,1	1800	6,1	-16,1	1640
Pm	5,5	-13,2	1830	-	-	-
La	5,5	-13,0	1860	5,5	-16,2	1440
Tm	5,6	-13,2	1870	1,2	-5,1	910
Gd	6,2	-13,4	2060	4,3	-12,1	1520
Lu	6,4	-12,6	2290	4,5	-13,0	1470
Y	6,5	-12,6	2330	-	-	-
Zr	3,7	-4,5	2600*	-	-	-
Hf	3,7	-4,5	2600*	-	-	-

\* $T_{\tau=100c}$ , °C

ные в работе /6/. Для более наглядного сравнения наших результатов с литературными /6/, значения  $q_0$  и  $\tau_0$  были использованы для вычисления температур, при которых средние времена жизни отдельных элементов на поверхности тантала равны  $1c/\tau = 1c/\tau$  /табл. 2/. Найденная нами последовательность десорбции лантанидов с поверхности тантала /Yb ≈ Eu> остальные лантаниды > Gd > Lu ≈ Y/ из-за практически постоянного для всех лантанидов значения  $\tau_0$ , очевидно, должна сохраняться в широком диапазоне температур. Дейст-

вительно, последовательность осаждения лантанидов в термохроматографической танталовой колонке в интервале 1900-800°С /рис. 1/ находится в хорошем согласии с определенными нами временами жизни их на поверхности тантала /рис. 3/. Различие наших данных и данных работы /6/ вызвано, вероятно, лучшими вакуумными условиями эксперимента в работе /6/.

Полученные нами экспериментальные результаты подтверждают правильность предположения о возможности частичного разделения лантанидов на основе их различной адсорбционной связи с танталом. Очевидно, что аналогичные результаты можно получить и при использовании вольфрамовой термохроматографической колонки.

Высокотемпературное разделение лантанидов может оказаться полезным как с точки зрения глубокой очистки некоторых из них методом дистилляции в вакууме, так и повышения чистоты моноизотопных препаратов короткоживущих радионуклидов европия и иттербия при получении их на ISOL-установках. В последнем случае колонка с заданным температурным профилем может служить паропроводом между испарителем с мишенью и ионным источником. Кроме того, появляется возможность быстрых разделений непосредственно на раскаленном коллекторе ISOL-установки некоторых пар элементов, например, Lu-Yb, Gd-Eu., Ba-Cs.. Очень большие времена жизни на поверхности тантала микроколичеств Zr и Hf по сравнению с лантанидами также могут служить основой для быстрых и эффективных термохроматографических разделений. Найденное нами в экспериментах с  $^{88}\text{Zr}$  и  $^{175}\text{Hf}$  значение  $\lg \tau_0 = -4,5$  указывает, вероятно, на существенный вклад диффузии, уменьшающей концентрацию этих элементов на поверхности тантала.

Возможность получения очень короткоживущих радионуклидов на ISOL-установках в большей степени зависит от времени пребывания частиц в системе мишень - ионный источник. Определенные нами средние времена жизни лантанидов на поверхности тантала позволяют сделать ряд замечаний, касающихся не только скоростей транспортировки радионуклидов от мишени к ионному источнику, но и работы самого ионного источника поверхностно-ионизационного типа. Можно представить,



что среднее время нахождения частиц внутри ионного источника такого типа есть среднее время жизни частицы на стенке при однократном соударении  $\tau$ , умноженное на число столкновений со стенкой  $n$ :

$$\bar{t} = n \cdot \tau, \quad /3/$$

Число столкновений со стенкой определяется отношением общей внутренней поверхности  $S$  к площади выходного отверстия ионного источника  $f$ :

$$n \approx S/f. \quad /4/$$

Для трубчатого поверхностно-ионизационного ионного источника<sup>/10/</sup> с внутренними размерами 3 x 40 мм при диаметре выходного отверстия 0,5 - 1,0 мм  $n$  составляет примерно  $10^3$ . Следовательно, температура, при которой среднее время нахождения частиц в ионном источнике будет равно 1 с, должна соответствовать среднему времени жизни на поверхности тантала  $\tau \approx 1$  мс. В табл. 3 даны экстраполированные /рис. 3/ температуры, соответствующие таким временам для ряда лантанидов. Работа ионного источника при указанных или несколько больших температурах позволит получать на ISOL -установках моноизотопные радионуклиды с  $T_{1/2} \sim 1$  с. Интересны в этом отношении возможности предложенного в работе<sup>/12/</sup> метода выделения при 2900 К радиоактивных изобар из облученных танталовых фольг, помещенных непосредственно в ионный источник. Среднее время нахождения радионуклидов лютеция при этой температуре по нашим расчетным оценкам составляет около 80 с, а по данным работы<sup>/13/</sup> - около 2-3 мин. С учетом конечной скорости диффузии и увеличения адсорбирующей поверхности внутри ионного источника за счет танталовой мишени результаты согласуются вполне удовлетворительно. Модификация этого метода с использованием нагретого до 2000°C порошка тантала /20 мкм/ в качестве "on-line"-мишени, как и следовало ожидать, вообще не позволила получить на ISOL -установке радионуклиды лютеция за счет относительно низкой температуры и очень

Таблица 3

Температуры, соответствующие среднему времени жизни некоторых лантанидов на поверхности поликристаллического тантала, равному 1 мс

Элементы	$T_r = 1$ мс, °C
Y и Lu	3100
Gd	2750
La, Ce, Pm, Nd, Tm, Sc (остальные лантаниды)	2500 - 2300
Yb (Eu, Ba, Sr)	2000

развитой адсорбирующей поверхности внутри ионного источника<sup>/14/</sup>.

Большим  $\bar{t}$  для атомов Zr и Hf можно объяснить также неудачи, связанные с попытками их масс-сепарирования при нагревании непосредственно в вольфрамовом ионном источнике облученных протонами высоких энергий металлических фольг Mo, Ta, W и Re. Если допустить, что средние времена жизни атомов Hf (Zr) одинаковы на тантале и на вольфраме, то при 3100 К и  $n = 10^3$  при выделении гафния  $\bar{t} \approx 10^4$  с. Поскольку при работе с молибденовой мишенью температура не может быть больше чем 2700 К, для циркония  $\bar{t}$  должно быть на порядок больше. Увеличение выходного отверстия в ионном источнике, чтобы в соответствии с /4/ уменьшить  $n$ , автоматически приведет к снижению эффективности масс-сепарирования. Поэтому для "on-line" получения короткоживущих моноизотопов Zr и Hf, очевидно, необходим другой тип ионного источника, например, плазменный.

Авторы благодарят О.Кнотека за помощь при проведении экспериментов и В.Д.Фромма за чрезвычайно полезное участие в обработке  $\gamma$ -спектров.

## Литература

1. Я. Де-Бур. "Динамический характер адсорбции". Изд. ИЛ, М., 1962.
2. M. Scheer, J. Fine. *J. Chem. Phys.*, 38, 2, 307 (1963).
3. В. С. Фоменко, И. А. Подчерняева. "Эмиссионные и адсорбционные свойства веществ и материалов", Атомиздат, М., 1975.
4. Н. И. Ионов, Ц. С. Маринова, Б. В. Якшинский. *ФТТ*, 14, 11, 3181 /1972/.
5. Б. К. Медведев, Н. И. Ионов, Ю. И. Беляков. *ФТТ*, 15, 9, 2620 /1973/.
6. Б. К. Медведев. *ФТТ*, 16, 7, 1903 /1974/.
7. Г. - Ю. Байер, А. Ф. Новгородов. *ОИЯИ*, Р6-9916, Дубна, 1976.
8. В. Д. Фромм. *ОИЯИ*, 10-9094, Дубна, 1975.
9. R. Muller, H. - W. Wassmuth. *Surface Science*, 34, 2, 249 (1973).
10. G. - J. Beyer, E. Herrmann, A. Piotrowski, V. Raiko, H. Tyrroff. *Nucl. Instr. Meth.*, 96, 3, 437 (1971).
11. Н. А. Лебедев. Автореферат диссертации. *ОИЯИ*, б-7243, Дубна, 1973.
12. R. Arlt, V. A. Bystrov, W. Habenicht, E. Herrmann, V. I. Raiko, H. Strusny, H. Tyrroff. *Nucl. Instr. Meth.*, 102, 2, 253 (1972).
13. A. Latuszynski, K. Zuber, J. Zuber, A. Potempa, W. Zuk. *Nucl. Instr. Meth.*, 120, 2, 321 (1974).
14. M. Skarestad, L. - C. Carraz, I. P. Haldorsen, H. L. Ravn, S. Sundell, L. Westgaard. *Proc. Intern. Symp. "Target Techniques for On-Line Isotope Separators"*; Aarhus, Denmark, September 1975.

Рукопись поступила в издательский отдел  
30 июня 1976 года.