

ЛВЭ

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА, ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

УДК 541.15

12-82-736

ЖУЙКОВ

Борис Леонидович

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ
ЛЕТУЧИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ОКСИДОВ
В ПОИСКЕ СВЕРХТЯЖЕЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
И ПРИ ПОЛУЧЕНИИ РАДИОИЗОТОПОВ

Специальность: 02.00.14 - радиохимия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Редактор Б.Б.Колесова. Макет Н.А.Киселевой.

Подписано в печать 20.10.82.

Формат 60x90/16. Офсетная печать. Уч.-изд.листов 1,44.

Тираж 140. Заказ 31940.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований.
Дубна Московской области.

Москва 1982

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований.

Научный руководитель:

доктор химических наук
член-корреспондент АН ЧССР

ЗВАРА И.И.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник

МЯСОЕДОВ Б.Ф.

БЕРДОНСОВ С.С.

Ведущая организация:

Ленинградский государственный университет

Защита состоится " _____ " 1982 года в
" _____ " час. на заседании Специализированного совета К.053.05.61
при МГУ им. М.В. Ломоносова по адресу: Москва, Ленинские горы, МГУ,
химический факультет, кафедра радиохимии, аудитория № 308.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического
факультета МГУ.

Автореферат разослан " _____ " 1982 года.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОГО
СОВЕТА

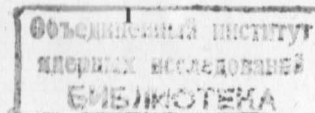
КОРОБКОВ В.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Получение и изучение свойств теоретически предсказанных "сверхтяжелых элементов" (СТЭ) с порядковыми номерами $Z \geq 108$ должно стать большим вкладом в физику ядра. Исключительный интерес представляют эти элементы и для химии: при столь высоких порядковых номерах можно ожидать новые явления и закономерности в Периодической системе Д.И. Менделеева, обусловленные релятивистскими скоростями электронов в атоме.

Работы по поиску СТЭ проводятся рядом исследовательских групп в различных странах в двух направлениях: поиск относительно короткоживущих изотопов сверхтяжелых элементов в продуктах ядерных реакций на ускорителях и поиск долгоживущих СТЭ, которые могли бы сохраниться до нашего времени с момента последнего нуклеосинтеза, в природных образцах. Наряду с чисто физическими (инструментальными) методами детектирования и идентификации СТЭ, в обоих направлениях пытаются использовать химическое концентрирование.

Нам представлялось, что для этой цели перспективны газохимические методы, которые обладают рядом преимуществ при химической идентификации и изучении свойств новых элементов, но пока недостаточно развиты. Необходимо создание общего химико-аналитического подхода к радиохимической проблеме концентрирования СТЭ. Для этого требуется систематически исследовать поведение аналогов СТЭ (элементы от O_8 до P_0 и их более легкие гомологи), элементов, которые являются возможными источниками фона при радиометрии СТЭ (это актиниды - при измерении спонтанного деления и α -излучения) и макрокомпонентов, содержащихся в исходных образцах и снижающих чувствительность детектирования. Таким образом, приходится учитывать поведение почти всех элементов Периодической системы при их одновременном присутствии.



Развитие газохимических методов разделения элементов представляет и самостоятельный научный и практический интерес. Разрабатываемый в диссертации химико-аналитический подход может быть с успехом применен при получении многих радиоизотопов - меткистов, используемых в методиках поиска СТЭ, а также в других областях.

Для химического концентрирования, идентификации и изучения свойств СТЭ наиболее перспективно использовать ожидаемую высокую летучесть СТЭ в элементарном состоянии и в виде оксидов. Предсказания химических свойств СТЭ в этом случае наиболее определены и специфичны. Имеется возможность достижения высоких коэффициентов очистки от нелетучих актинидов и макрокомпонентов, обычно содержащихся в исходных образцах.

Цель работы - дать экспериментальное и физико-химическое обоснование химико-аналитическому подходу к разделению элементов, возгоняющихся в водороде и кислороде. На основе такого подхода - разработать методики для концентрирования и изучения свойств сверхтяжелых элементов, а также методики выделения радиоизотопов элементов - аналогов в состоянии без носителя из облученных циклотронных мишеней.

Научная новизна и практическая ценность

При газохимическом разделении элементов в токе водорода или кислорода в настоящей работе впервые изучено влияние стационарной фазы (материал колонок и фильтров - CaO , SiO_2 , Au , MgO , нержавеющая сталь, Ti , Al) при различных температурах на поведение многих элементов Периодической системы, преимущественно аналогов СТЭ.

Показано влияние химического взаимодействия с материалом колонки на эффективную летучесть продуктов возгонки (уменьшение летучести некоторых аналогов СТЭ в колонках из Au и CaO , увеличение летучести лантанидов и актинидов в колонках из металлического Ti и т.д.).

Изучена термохроматография аналогов СТЭ в токе H_2 или O_2 в широком диапазоне концентраций элементов (от ультрамикро- до миллиграммовых количеств). Процесс был описан уравнениями динамики сорбции и сделаны выводы о химическом состоянии элементов в системе. Впервые были теоретически выведены аналитические выражения для формы термохроматографического пика.

На газохимическом принципе разработаны оригинальные методики выделения СТЭ и радиоактивных изотопов элементов - аналогов в состоянии без носителя из облученных металлических мишеней и сборников: U , Al , Pt , Ta , W , Pb и др. Методики широко используются в радиохимических исследованиях в Дубне и в Дармштадте (ФРГ).

Впервые, с помощью разработанного подхода, было проведено концентрирование фракций СТЭ из вещества метеорита Алленде, а также из ряда продуктов геотермальных вод полуострова Челекен. Высокая эффективность концентрирования позволила использовать при поисках СТЭ в ЛЯР ОИЯИ новый физический метод обнаружения СТЭ по вынужденному делению на пучке α -частиц.

Разработанный химико-аналитический подход к разделению элементов применим в различных областях: при получении радиоизотопов из облученных мишеней, для целей активационного анализа, для извлечения редких элементов из продуктов сжигания углей и др.

Апробация. Основные результаты работы докладывались автором на Международном симпозиуме по синтезу и свойствам новых элементов (Дубна, 1980), на II Всесоюзной школе по радиохимии (Суздаль, 1981), на I Всесоюзном совещании по радиохимии летучих соединений (Ленинград, 1978), на XVII Всесоюзной метеоритной конференции (Черноголовка, 1977).

Публикации. Материал диссертации освещен в восьми опубликованных статьях, в трех докладах (тезисы в сборниках), зарегистрировано одно изобретение.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из 135 страниц машинописного основного текста, 32 рисунков, 39 таблиц. Список использованной литературы включает 288 наименований.

Материал диссертации разбит на семь частей: часть I - введение, часть 2 - литературный обзор, части 3-6 - изложение экспериментального материала, теоретических расчетов и обсуждение результатов, часть 7 - выводы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Часть I - введение. Показана актуальность темы, сформулирована цель работы и намечены предлагаемые в работе пути решения поставленной проблемы.

В части 2 (литературном обзоре) проанализированы опубликованные до 1982 года экспериментальные работы по химическому концентрированию в поисках СТЭ.

В настоящее время считается, что наиболее перспективным способом синтеза СТЭ являются ядерные реакции, вызываемые ускоренными тяжелыми ионами, хотя пытались также получить СТЭ облучением тяжелых мишеней релятивистскими протонами.

Долгоживущие СТЭ (с периодом полураспада $T_{1/2} \geq 10^9$ лет) искали в самых различных природных образцах. Из облученных мишеней или из природных образцов выделяли фракции, которые могли бы содержать СТЭ. Во фракциях пытались обнаружить неизвестные α -излучатели или спонтанно делящиеся нуклиды.

При химическом концентрировании различные авторы исходили, в основном, из следующих предсказанных свойств СТЭ (область Z 108-116), характерных для их легких аналогов ($O_s - P_o$).

- 1) Высокая летучесть в элементарном состоянии или в виде оксидов.
- 2) Образование прочной связи металл - сера; отсюда соосаждение с сульфидами или экстракция серосодержащими экстрагентами.

- 3) Образование галогенидных анионных комплексов; поэтому возможность отделения на ионитах или экстракции аминами, эфирами и кетонами.
- 4) Способность к гидролизу и соосаждению с оксидами и гидроксидами.
- 5) Способность СТЭ легко восстанавливаться до элементарного состояния в процессе цементации и электроосаждения.

В некоторых таких работах сообщались предварительные результаты об обнаружении СТЭ, но в дальнейшем они не нашли подтверждения (последние данные о новом, пока неидентифицированном спонтанно делящемся нуклиде рассматриваются ниже). К неверным заключениям приводили недостатки в методиках концентрирования: плохая очистка от актинидов, слишком большая масса конечных препаратов, а также необоснованные предположения о химических свойствах СТЭ.

Таким образом, для направленных поисков СТЭ необходима тщательная разработка методики концентрирования, базирующаяся на положении элементов в Периодической системе.

В части 3 обоснован общий химико-аналитический подход к разделению большого числа элементов, возгоняющихся в токе водорода или кислорода (табл. I).

Таблица I
ЛЕТУЧЕСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДОРОДЕ И КИСЛОРОДЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1000-1200°C И ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С SiO₂

IA		IIA												IIIA		IVA		VA		VIA		VIIA		VIIIA	
Li	Be			B	C	N	O	F	Ne			Al	Si	P	S	Cl	Ar								
Na	Mg																								
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr								
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe								
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn								
Fr	Ra	Ac	Ku	Ns	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118								
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu										
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	102	103										

Нелетуч в водороде и кислороде

Летуч в водороде, но реагирует с кварцем

Летуч в кислороде, но реагирует с кварцем

Летуч в водороде

Летуч в кислороде

Нелетуч в виде оксида, но летуч в кислороде в присутствии хлорогов

В теоретическом разделе этой части, исходя из уравнений динамики сорбции и на основе приближенных моделей процесса термохроматографии выведены аналитические выражения, связывающие теплоту адсорбции Q , температуру максимума термохроматографического пика T_m (температуру осаждения) и параметры эксперимента. Получены аналитические выражения для формы термохроматографического пика при разных профилях ввода адсорбата в колонку (рис.1) и проанализировано влияние различных параметров на форму пика.

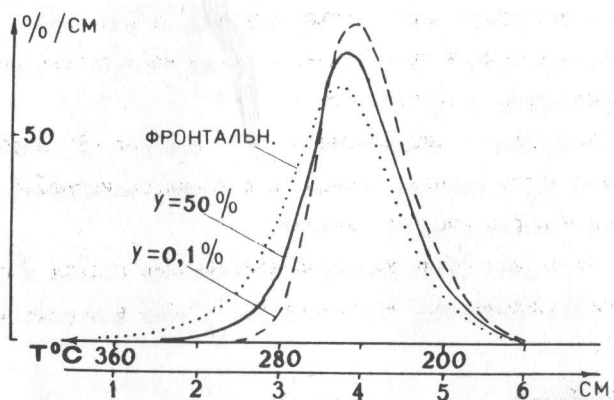


Рис.1. Форма термохроматографического пика (расчет) в случае фронтального и экспоненциального профиля ввода адсорбата в колонку (y - остаток на старте, %) при $Q = 120$ кДж/моль.

Экспериментально нами изучалось влияние стационарной фазы (материала колонки) и присутствия носителя на термохроматографическое разделение в токе водорода аналогов СТЭ - Hg , Tl , Pb , Bi и Re , а также некоторых более легких аналогов. Сравнение экспериментальных температур осаждения на кварце и стали с расчетными позволило сделать вывод, что в большинстве случаев в инертных колонках (сталь, кварц) реализуется элементарное состояние аналогов СТЭ. Напротив, в колонках

из Au (а также Pt , Pd) температуры осаждения (T_m) и теплоты адсорбции (Q) существенно выше: для Po , Tl , Bi , Pb на золоте $T_m = 630-760^\circ C$, $Q = 208-237$ кДж/моль. Таким образом, эти материалы химически активны, что можно использовать для улавливания легколетучих СТЭ и их аналогов.

Взаимное влияние разделяемых элементов в определенных условиях экспериментов начинает сказываться, когда количество хотя бы одного из них достигает микрограммов. Тогда этот элемент сам может служить активной фазой (показано на примере влияния Pb , Bi на поведение Po).

Исследовалась термохроматография актинидов Cm , Pu , Am - возможных источников фона при поиске СТЭ, а также лантанидов Yb , Ce , Lu в токе гелия. Хотя все эти элементы необратимо сорбируются на кварце при высоких температурах, в колонках из металлического титана они могут транспортироваться до сравнительно низких температур ($T_m = 570 \pm 20^\circ C$, $Q = 188 \pm 4$ кДж/моль). Титан в этом случае играет роль химически активной стационарной фазы, что приводит к увеличению летучести актинидов и лантанидов. По-видимому, эти элементы находятся в газовой фазе в виде низших оксидов.

На термохроматографию элементов, возгоняющихся в токе кислорода или воздуха (табл.1), также существенно влияет природа стационарной фазы: кварц, сталь, золото или CaO (табл.2).

Таблица 2. Температуры осаждения T_m ($^\circ C$) и теплоты адсорбции Q (кДж/моль) при термохроматографии аналогов СТЭ в токе воздуха на различных колонках.

элемент	SiO_2		CaO		Au	
	T_m	Q	T_m	Q	T_m	Q
Bi	850 ± 30	284 ± 8	$>> 1130$	> 327	-	-
Pb	800 ± 20	272 ± 5	950 ± 50	270 ± 11	-	-
Po	570 ± 20	215 ± 5	> 1100	> 300	-	-
Tl	690 ± 20^x	212 ± 4	770 ± 40	225 ± 8	-	-
Pt	410 ± 30	160 ± 7	1130 ± 40	320 ± 8	> 900	> 290
Ir	410 ± 30	160 ± 7	1100 ± 40	305 ± 8	430 ± 20	170 ± 5
Re	120 ± 20^x	95 ± 5	1060 ± 30	290 ± 6	100 ± 20^x	91 ± 5
Os	≤ 80	≤ 83	460 ± 30	160 ± 7	≤ 110	≤ 94

^x Образуется также низкотемпературный пик.

Влияние окиси кальция изучено нами наиболее подробно. CaO поглощает отдельные летучие оксиды при высоких температурах (табл.3), при этом происходит химическое взаимодействие с образованием сложных оксидов, в которых рассматриваемые элементы имеют чаще всего высшую степень окисления.

Таблица 3

поглощение элементов фильтром CaO в токе кислорода при $1100^{\circ}C$																					
IA	IIA															IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H	He															B	C	N	O	F	Ne
Li	Be															Al	Si	P	S	Cl	Ar
		IIIB	IVB	V	VIB	VIB	VIB	VIB	VIB	VIB	VIB	VIB	VIB	VIB	VIB	VIB	H ₂				
Na	Mg	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fd	Ra	Ac	Ku	Ns	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118				

[] только литературные данные
 [штриховка] НЕОБРАТИМОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ
 [затенение] ПОГЛОЩЕНИЯ НЕТ ИЛИ МАЛО
 [диагональ] ОБРАТИМОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ
 [белое] НЕЛЕТУЧ В КИСЛОРОДЕ

В результате можно разделять элементы, которые плохо разделяются на инертных кварцевых колонках, например, Bi и Pb , Po и Tl , Re и Os (табл.2), а также As и Se , галогены (рис.2) и др. табл.3.

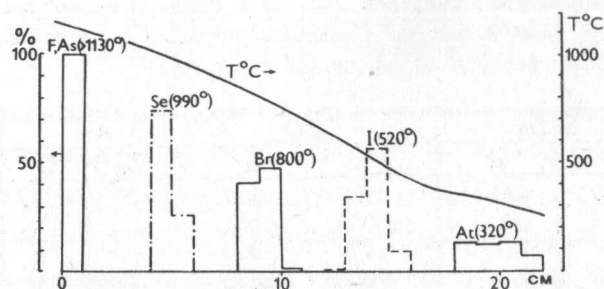


Рис.2. Разделение некоторых неметаллов в состоянии без носителя в колонке из CaO (ток воздуха).

При использовании металлического золота в качестве стационарной фазы в токе воздуха легко разделить Pt и Ir (плохо разделяются в колонках из SiO_2 и CaO) (табл.2), а также Rh и Ru . Поглощение Pt и Rh при высоких температурах происходит, вероятно, в результате усиления разложения летучих оксидов этих элементов и их интерметаллического взаимодействия с золотом.

На летучесть элементов в токе кислорода влияют примеси HCl в газе (при $1000 - 1200^{\circ}C$ возгоняются Ti, Zr, Cu, Au, Ni, Nb), примеси H_2O (увеличивается летучесть Re, Tl, Te), а также концентрация кислорода в отходящем газе (пример на рис.4, часть 4). В некоторых случаях удается добиться разделения элементов, используя программирование температуры (часть 4 п.4, часть 6).

Таким образом, варьируя три параметра - состав стационарной фазы, состав газовой фазы и температуру, можно добиться, чтобы одни элементы Периодической системы в той или иной химической форме оказались летучими в токе водорода или кислорода, а другие нелетучими - и таким путем реализовать газохимическое разделение.

На основе такого химико-аналитического подхода и предсказания свойств СТЭ предложен метод их газохимического концентрирования из природных образцов и идентификации СТЭ (рис.3).

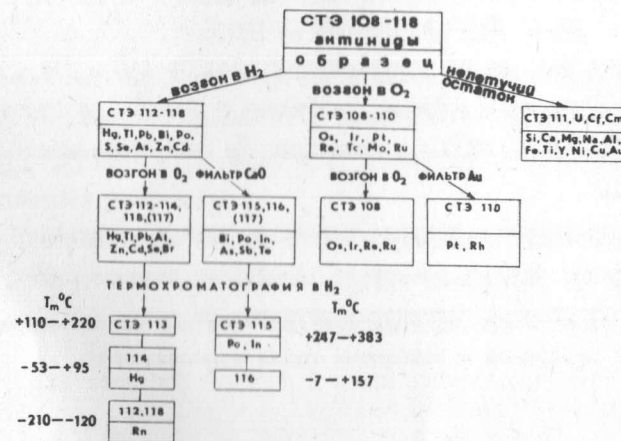


Рис.3. Схема газохимической идентификации СТЭ.

В части 4 описаны разработанные методики газохимического выделения радиоактивных изотопов элементов – аналогов СТЭ в состоянии без носителя из облученных циклотронных мишеней и сборников ядер отдачи с разделением возогнанных элементов.

1) В методике радиохимического поиска СТЭ в облученной урановой мишени за счет изменения состава газовой фазы (последовательное нагревание в токе N_2 , H_2 и воздуха), которое приводит к разрушению кристаллической решетки урана с образованием нитридов и оксидов, достигается высокий выход летучих аналогов СТЭ I08–I16 – более 90% за 3 часа. При этом коэффициент очистки возгонов от урана превышает 10^6 .

2) Методика выделения летучих элементов – продуктов ядерных реакций из алюминиевого сборника имеет ту особенность, что алюминий, нагреваемый в токе очищенного гелия до $1200^\circ C$, располагается на порошке из графита. В результате использования такой стационарной фазы, предотвращающей образование оксидов и силикатов алюминия, достигается выход Hg , Tl , Pb , Bi и Po – более 80% за 15 минут.

3) Изучено выделение радиоизотопов платиновых металлов, Re , Tc и некоторых других элементов из облученных металлических мишеней-тантала, вольфрама и ниобия, при нагревании их в токе воздуха. Быстрое и полное выделение (до 99,97% ^{188}Pt и 99,6% ^{188}Ir) достигается при 1200 – $1250^\circ C$. Ir и Ru , возогнанные из тантала, отделяли от Pt и Rh в токе воздуха с помощью фильтра из металлического золота ($1000^\circ C$). ^{183}Re и ^{185}Os , выделенные из вольфрама, разделяли с помощью фильтров из CaO ($1000^\circ C$) или MgO (850 – $1150^\circ C$), поглощающих Re . Коэффициенты разделения превышают 10^3 .

При нагревании облученного тантала в токе воздуха осуществлялось эффективное отделение летучих элементов (продуктов деления составного ядра) от летучих оксидов платиновых металлов за счет того, что концентрация кислорода в отходящих газах изменяется во времени (рис.4).

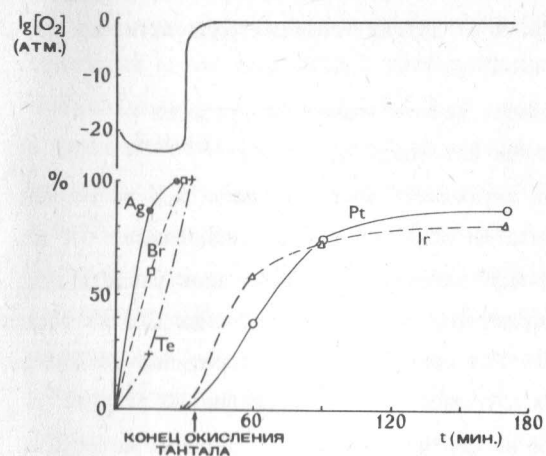


Рис.4. Концентрация кислорода в газе на выходе и выделение элементов из танталовой фольги в зависимости от времени нагревания ($1250^\circ C$) в токе воздуха.

4) Исследовано выделение радиоактивных изотопов Pt , Ir , Os , Re , Po , Tl , Hg , I и Ru в токе воздуха из облученного металлического свинца с использованием химического фильтра из SiO_2 с переменной во времени температурой (до $1100^\circ C$). Такой фильтр связывает свинец в нелетучий силикат. Коэффициент очистки указанных элементов от свинца достигал 10^6 при выходах Po , Os , Re , Hg более 99%, Tl – 97%, Ir – 84%, Pt – 52%.

5) Изучено выделение ^{197}Hg , $^{201,200}Tl$, ^{203}Pb , ^{205}Bi и ^{206}Po из облученной металлической платины при нагревании в токе водорода. Полное и быстрое выделение достигается при температуре $1200^\circ C$ и выше. Из данных экспериментов вычислены коэффициенты диффузии ($-\lg D_{1473}$ ($cm^2 \cdot c^{-1}$) около 9,1) и энергии активации диффузии микроэлементов в платине.

6) Методика экспрессного выделения в токе воздуха изотопов I , Te , а также некоторых других элементов, из облученной ThO_2 разрабатывалась для изучения выхода изотопов – продуктов деления

тория α -частицами. Методика включала возгонку в токе воздуха при 1200°C и очистку от ^{18}F , ^{99}Mo и от других мешающих радиоактивных изотопов с помощью фильтра из CaO .

Имеются и другие возможности использования фильтров из CaO в токе воздуха для получения изотопов: выделение $^{123-126}\text{I}$ из облученной сурьмы, связанной в антимонат кальция (выход 60% за 30 мин при 1100°C с коэффициентом очистки от Sb более 10^6), выделение ^{75}Se из облученного мышьяка или теллура, отделение At от галогенов (рис.2) и др.

Часть 5 посвящена экспериментам по концентрированию СТЭ из вещества метеорита Алленде, в котором был обнаружен новый спонтанно делящийся нуклид - возможно, относящийся к области СТЭ (содержание 10^{-14} г/г)^х.

В ходе начальной стадии концентрирования 8 кг порошка метеорита порциями по 1 кг нагревали попеременно в токе водорода и кислорода до

температуры 1000°C в установке, изображенной на рис.5. Летучие аналогичные СТЭ $^{112-116}$ (возможно также $^{108-110}$) возгонялись достаточно полно из нелетучей матрицы метеорита и улавливались на фольгах - сборниках, в жидкостных и низкотемпературных ловушках. В возгонах с помощью пропорциональных счетчиков осколков деления обнаружена активность спонтанного деления около 0,02 расп/сут на 1 кг исходного материала. Эта активность близка к активности нового спонтанно делящегося нуклида, ранее зарегистрированного в метеорите.

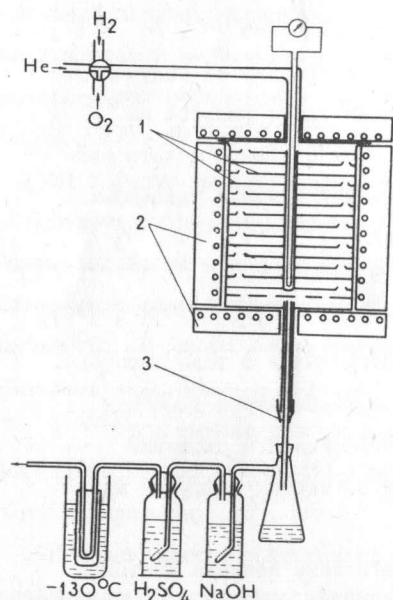


Рис.5. Установка для выделения летучих элементов из метеорита Алленде. 1 - тарелки из нержавеющей стали, на которые помещен порошок метеорита; 2 - печи накаливания; 3 - выходная трубка с платиновой фольгой-сборником возгоняемых элементов.

^х Флеров Г.Н. и др. Обнаружение нового спонтанно делящегося нуклида в некоторых метеоритах. Ядерная физика, 1977, т.26, № 3, с.449-454.

В ходе второй стадии концентрирования продукты первичной переработки вновь возгоняли в токе кислорода и водорода и очищали с помощью фильтра из SiO_2 (1100°C) от ряда летучих макрокомпонентов, а также от возможных примесей актинидов - источников фона. При этом проводили термохроматографическое разделение на платиновой колонке. В возгонах вновь обнаружена активность спонтанного деления, которая соответствует 50% выходу спонтанно делящегося нуклида во вторичной переработке. Распределение активности по колонке (наблюдалась в температурных фракциях ниже 480°C) говорит о высокой летучести нуклида в токе кислорода - подобно Hg , Os , At (возможно, Tl , Po , Re). Слишком малая величина активности не позволяет сделать окончательный вывод о наличии СТЭ в возгонах.

Следующая стадия концентрирования была предпринята с целью приготовления мишеней из летучих элементов для анализа на содержание СТЭ (и их идентификации) по вынужденному делению на пучке α -частиц циклотрона с измерением энергии осколков. Для достижения высокой чувствительности анализа необходимо, чтобы мишени готовились на свободно поддерживающихся тонких подложках ($30-70$ мкг/см²) и содержали мало урана ($\leq 10^{10}$ атомов). Для этого нами разработан метод селективной возгонки при низком давлении газа ($20-40$ Па). Он предусматривает термохроматографическое разделение и осаждение различных по летучести элементов на бесконтактно охлаждаемые подложки. В мишенях - фракциях Po и Tl , приготовленных по этому методу из возгонов метеорита Алленде, не было обнаружено долгоживущего СТЭ, что соответствует содержанию его в метеорите менее $5 \cdot 10^{-16}$ г/г (фракция Po) и менее 10^{-15} г/г (фракция Tl). Результаты анализа по вынужденному делению не опровергают предыдущие данные о новом нуклиде, испытывающем спонтанное деление.

В части 6 описаны эксперименты по газохимическому концентрированию фракций СТЭ из некоторых образцов - продуктов переработки геотермальных вод полуострова Челекен. В этих образцах ранее также

был обнаружен неизвестный спонтанно делящийся нуклид ^{x/}. Концентрирование проводилось на основе вышеизложенных принципов.

Образец, состоящий в основном из гидроксида железа (350г), перерабатывался путем нагревания в токе воздуха (до 1000°C). Возогнаные продукты очищались от летучих хлоридов и органических веществ с помощью фильтра из SiO_2 (1100°C) и улавливались на кварцевой трубке, золотой фольге - сборнике и в жидкостных ловушках. В возгонах, содержащих аналоги СТЭ, зарегистрирована активность спонтанного деления около 0,2 расп./сут, которую нельзя объяснить делением урана. Как и в случае метеорита, большая часть активности обнаружена в низкотемпературных фракциях ($\leq 150^\circ C$).

Образцы на основе двуокиси марганца и на основе серы перерабатывались с целью приготовления ультратонких мишеней для анализа СТЭ методом вынужденного деления.

Возогнаные из "двуокиси марганца" в токе кислорода продукты очищались от летучих макрокомпонентов As и Mo с помощью фильтра из CaO (1100°C), а от Zn , Pb и летучих хлоридов Cu , Ti - с помощью фильтра из SiO_2 с подвижным температурным градиентом. Аналоги СТЭ - Tl , Os , Hg , улавливались на охлаждаемой кварцевой трубке и на тонкой золотой фольге. Коэффициенты концентрирования этих элементов - 10^4 , коэффициент очистки от урана - более 10^6 .

В ходе концентрирования фракций СТЭ из образца "сера" основной летучий компонент переводили в H_2S в токе водорода (650°C), As поглощался фильтром из CaO в токе воздуха (образование Ca_3AsO_4) или фильтром из жидкого Al на графите (1100°C) в токе водорода (образование $AlAs$). Элементы, легколетучие в токе H_2 или O_2 (Hg , Os), улавливались на тонких фольгах из металлического Pd . Производилось

^x Flerov G.N. et al. Results of the searches for superheavy nuclei in the Cheleken peninsula geothermal waters. - Z. Physik, 1979, v. A 292, p. 43-48.

разделение элементов по фракциям СТЭ: 108-110, 113-114 и 115-116 (см. рис.3).

В тонких мишенях - концентратах летучих аналогов СТЭ, приготовленных из образцов "двуокись марганца" и "сера", методом вынужденного деления не было обнаружено сверхтяжелых нуклидов. Содержание СТЭ, близкого по летучести в H_2 или в O_2 к Os , Hg , Pb и Bi , в последнем образце - меньше 10^{-13} г/г, близкого к As - меньше 10^{-12} г/г. Однако вопрос о существовании летучего СТЭ остается открытым. Для его решения, очевидно, необходимо исследование концентратов с большим содержанием неизвестного нуклида.

Основные результаты работы следующие:

1. Обоснован общий химико-аналитический подход к разделению большого числа элементов (Po , Bi , Pb , Tl , Hg , Pt , Ir , Os , Re , At и др.) методом термохроматографии в токе водорода или кислорода и с использованием химических фильтров из CaO , SiO_2 , Au , Al и др.

2. На основе изучения поведения аналогов сверхтяжелых элементов и предсказания их свойств предложен метод газохимического концентрирования СТЭ (в области $Z = 108-116$) и их идентификации.

3. На газохимическом принципе разработаны оригинальные методики для выделения СТЭ и радиоактивных изотопов элементов-аналогов в состоянии без носителя из облученных металлических мишеней и сборников U , Al , Pt , Ta , W , Pb и др. Разработанные методики нашли широкое применение в радиохимических исследованиях в Дубне и в Дармштадте (ФРГ).

4. С помощью разработанного подхода было проведено концентрирование фракций СТЭ, летучих в водороде или кислороде, из вещества метеорита Алленде и из некоторых продуктов переработки геотермальных вод. В возгонах обнаружено спонтанное деление, возможно, относящееся к новому нуклиду.

Результаты, представленные в диссертации, опубликованы в следующих работах:

1. Жуйков Б.Л. Поиски летучих сверхтяжелых элементов в природных образцах и газохимические методы их концентрирования. - Межд. симп. по син-

тезу и свойствам новых элементов, Дубна, 1980: Тез. докл./Объед. ин-т. ядерн. исслед.: Д7-80-556, с. 39.

2. Жуйков Б.Л. Газохимическое разделение окислов и элементов Периодической системы и возможность идентификации сверхтяжелых элементов. - XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: рефераты докл. и сообщ. № 1. М.: "Наука", 1981, с. 188.

3. Жуйков Б.Л. Методы концентрирования и изучения химических свойств летучих трансураниевых элементов. - IV Республиканская конф. молодых физиков: Тез. докл. Ташкент: ИЯФ АН УзССР, 1978, с. 35.

4^X. Звара И., Флеров Г.Н., Жуйков Б.Л., Реец Т., Шалаевский М.Р., Скобелев Н.К. Опыты по химическому концентрированию нового спонтанно делящегося нуклида из вещества метеорита Алленде. - Ядерная физика, 1977, т. 26, № 3, с. 455-460.

5. Zhukov B.L., Zvara I. Experiments on the chemical concentration of a new spontaneously fissioning nuclide from Allende meteorite. II. A repeated treatment of sublimated products. - Radiochem. Radioanal. Letters, 1980, v. 44, N 1, p. 47-60.

6. Жуйков Б.Л. Разделение летучих элементов и окислов: термохроматография и использование химических фильтров. - Дубна, 1982 - 20с. (Сообщ./Объед. ин-т. ядерн. исслед.: Р12-82-63).

7. Жуйков Б.Л. Возможность газохимической идентификации сверхтяжелых элементов. - Дубна, 1982 - 16с. (Сообщ./Объед. ин-т. ядерн. исслед.: Р12-82-64).

8. Жуйков Б.Л. Выделение радиоэлементов из металлических циклотронных мишеней возгонкой в токе воздуха и разделение селективными химическими фильтрами. - Isotopenpraxis, 1981, V. 17, № 12, s. 411-416.

^X Вклад автора относится к химической части работы.

9. Реец Т., Айхлер Б., Брухертзайфер Х., Жуйков Б.Л., Белов В.З., Звара И. Возгонка летучих элементов как способ радиохимического поиска сверхтяжелых элементов в урановой мишени, облученной ионами ксенона. - Радиохимия, 1979, т. 22, № 6, с. 877-881.

10. Bruchertseifer H., Reetz T., Zhuikov B.L., Zvara I. Separation of elements produced in nuclear reactions from an aluminium foil by volatilization. - Radiochimica Acta, 1979, v. 26, p. 139 - 140.

11^X. Dobrev E., Nenoff N., Zhuikov B.L. Independent yields of iodine and tellurium isotopes in fission of 232-thorium with 30.5 MeV alpha particles. - Isotopenpraxis, 1981, V. 17, N^o 8/9, S. 318 - 320.

12^X. А.с. 838537 (СССР). Способ определения содержания тяжелых элементов / Ю.Ц. Оганесян, Д.Д. Богданов, Б.Л. Жуйков, В. Зайдель, Г.М. Тер-Акопян. - Заявл. 18.01.79, № 2717303/18 - 25; опубл. в Б.И., 1981, №22, стр. 201.

Рукопись поступила в издательский отдел
18 октября 1982 года.