

3-426

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P - 2548



И. Звара, Т.С. Зварова, Р. Цалетка,
Ю.Т. Чубурков, М.Р. Шалаевский

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ
ДЛЯ БЫСТРОГО РАЗДЕЛЕНИЯ
ПРОДУКТОВ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

III

Экспрессное непрерывное разделение III и IV групп
переходных элементов с использованием
хлоридов

1966

P-2548

И. Звара, Т.С. Зварова, Р. Цалетка,
Ю.Т. Чубурков, М.Р. Шалаевский

ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ
ДЛЯ БЫСТРОГО РАЗДЕЛЕНИЯ
ПРОДУКТОВ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

III
Экспрессное непрерывное разделение III и IV групп
переходных элементов с использованием
хлоридов

Направлено в "Радиохимию"



4018/2 чф

В предыдущих работах ^{/1,2/} изучались условия, необходимые для быстрого хлорирования атомов отдачи при взаимодействии с хлорсодержащими газами, и исследовались возможности транспортирования получаемых хлоридов газовым потоком в присутствии носителей. Было показано, что при температуре 180° атомы отдачи Mo и Zr переносятся потоком инертного газа, содержащего определенное количество паров летучих хлоридов (ZrCl₄, NbCl₅, TaCl₅ и др.), по-видимому, в форме MoCl₃ и ZrCl₄. Атомы отдачи хлорируются при взаимодействии с хлоридами - носителями как в случае торможения в хлорсодержащей среде, так и после предварительного замедления в инертном газе. Присутствие свободного хлора необязательно.

Целью настоящей работы явилось определение условий переноса гафния и степени его очистки от элементов III группы, а также прямое измерение продолжительности этого процесса. Эти данные были необходимы для создания непрерывного экспрессного метода разделения элементов III и IV групп - продуктов ядерных реакций, вызываемых многозарядными ионами.

Использование летучести хлоридов элементов IV группы позволило нам количественно отделять элементы IV группы при высоком коэффициенте очистки от элементов III группы и ряда других элементов. При этом промежуток времени от момента возникновения атома до окончания процесса разделения составляет десятые доли секунды. Такой метод мог бы быть использован для химической идентификации атомов 104 элемента, который должен быть экагафнием.

Подобная задача не может быть решена известными до настоящего времени химическими методами ^{/3/}. Наиболее быстрая методика радиохимического выделения циркония (из продуктов деления), описанная Ортом и Смитом ^{/4/}, имеет продолжительность около 1 минуты. Вряд ли можно существенно сократить это время и осуществить выделение в виде непрерывного процесса.

I. Экспериментальная часть

Опыты проводились на установке, работающей на внутреннем пучке ускорителя многозарядных ионов (У-300) ОИЯИ. Она принципиально похожа на лабораторную уста-

новку, применявшуюся нами ранее при работе с продуктами деления урана ^{12/}. Аппаратура схематически изображена на рис. 1. На ней можно осуществлять два варианта экспериментов, как это показано на рисунке. В одном случае (рис. 1а) атомы отдачи тормозятся прямо в хлорсодержащей среде, в другом случае (рис. 1б) - в инертном газе. В качестве мишени (1) использовались окиси металлов, нанесенные на алюминиевую фольгу. Толщина слоя окиси (1 мг/см²) всегда была меньше пробега атомов отдачи, и глубина газового пространства за мишенью выбиралась в расчете на полное торможение изучаемых продуктов ядерных реакций. Температура газового тракта, за исключением ловушки для носителя (8), находилась в пределах 240-300°. Парциальное давление пара носителя поддерживалось постоянным.

В опытах измерялась эффективность переноса (η), которая определялась как отношение количества атомов отдачи, прошедших через инертный фильтр (6), к количеству атомов, образовавшихся в опыте (точнее, вылетевших из мишени в газ). Хлорид гафния улавливался на специальном химическом фильтре (7) (подробнее см. ниже). Менее летучие хлориды элементов III группы и др. задерживались на отводящей трубке и на инертном фильтре (6), носитель конденсировался в ловушке (8), куда попадали также транспортируемые изотопы, когда не использовался химический фильтр для их предварительного отделения от носителя.

Все коммуникации были выполнены из нержавеющей стали. Когда носитель вводился в поток в точке III, на участке между точками I и III (рис. 1б) происходили потери атомов за счет необратимой адсорбции на стенках. Такие атомы не могут вступить в контакт с носителем. Эти потери не превышали 30% от полного выхода и учитывались при определении действительной эффективности переноса.

Основным инертным компонентом газовой смеси служил технический азот с содержанием кислорода < 1%, который перед подачей в аппаратуру пропускался через металлический кальций, нагретый до 200°, ватный фильтр и ловушку, охлаждаемую до температуры - 120°.

В качестве хлорирующего агента и носителя применялись NbCl₅ и ZrCl₄. Пятихлористый ниобий содержал, по данным поставщика, 0,035% Ta, и < 0,01% Fe, Ti, Si, Al. Четыреххлористый цирконий марки "чистый" подвергался добавочной очистке нагреванием и возгонкой в токе водорода и повторной возгонкой в вакууме.

Для идентификации радиоизотопов использовался сцинтилляционный гамма-спектрометр с кристаллом NaJ(Tl) 40x40 мм и стоканальный анализатор импульсов. Измерялись также периоды полураспада по спаду интенсивности отдельных линий в гамма-спектре.

Наиболее подробно изучался перенос изотопов гафния ¹⁷⁰Nf, ¹⁷¹Nf. Эти нуклиды получались при облучении мишени из естественной смеси изотопов самария ионами Ne²².

Самарий имеет сложный изотопный состав, и расчет с использованием экспериментальных данных Макферлейна^{/5,8/} по реакциям с испарением нейтронов показывает, что максимальный выход смеси должен получиться при энергии бомбардирующих ионов Ne^{22} 115–130 Мэв (лаб.система), соответствующей области максимумов кривых возбуждения для реакций $Sm(Ne^{22}, 5n)Hf$ и $Sm(Ne^{22}, 6n)Hf$. Мы использовали энергию 120 Мэв. Спектр гамма-лучей радиохимически чистого препарата гафния показан на рис. 2. Периоды полураспада линий 0,065, 0,12 и 0,17 Мэв равны 10–12 часам, что согласуется с данными Валентина и др.^{/7/}. Наряду с $Hf^{170,171}$ в продуктах облучения мишени получают многие изотопы лантанидных элементов. Так, например, нами идентифицированы изотопы Yb^{166} , $Tm^{165,167}$, $Er^{160,161}$, Ho^{160} . Они могут возникать не только прямо в ядерных реакциях, но также в результате радиоактивного распада соответствующих короткоживущих изотопов гафния, и поэтому их невозможно использовать для изучения переноса редкоземельных элементов.

По этой причине поведение лантанидных элементов изучалось на примере изотопов Nd , Pr , получаемых при облучении олова ионами Ne^{22} с энергией 120 Мэв. Распадаясь, изотопы Nd, Pr дают изотопы Ce , которые легко химически выделить из смеси продуктов облучения.

При облучении алюминия ионами Ne^{22} в результате реакций $(Ne^{22}, \alpha n)$ и $(Ne^{22}, 2p3n)$ получается $Sc^{44m,44}$, сечение образования обоих изомеров имеет два максимума при энергии Ne^{22} 54 и 107 Мэв (лаб.сист.)^{/8/}.

При облучении Al ионами Ne^{22} также наблюдалось образование Na^{24} .

В радиоактивных продуктах облучения ионами Ne^{22} в опытах, где носители $ZrCl_4$ или $NbCl_5$ пропускались через пространство за мишенью, что, как правило, приводило к осаждению на мишени нелетучих продуктов разложения носителей, радиохимически были идентифицированы следующие изотопы:

найдено

	$T_{1/2}$	E_{γ}
Sn^{110}	4,8 ч	0,28 0,51, 0,8 Мэв (с дочерним In^{110})
In^{109}	4,6 ч	0,21 Мэв
V^{48}	15,2 д	0,99, 1,32 Мэв

Sn_{80}^{110} и In_{49}^{109} образуются, вероятно, при облучении Zr и Nb ионами Ne^{22} (составное ядро соответственно $Sn_{80}^{110-114}$ и Sb_{51}^{115}), V_{23}^{48} – скорее всего за счет хлора

(составное ядро $Co_{27}^{57,59}$). При облучении германия ионами Ne^{22} (составное ядро Mo^{82-86}) в продуктах были обнаружены изотопы $Zr^{86,89}$ и Y^{87} , вероятно, дочерние продукты распада $Nb^{86,87,89}$ (изотопы $Nb^{86,87}$ в настоящее время не изучены),

так как были найдены в конденсате носителя несмотря на то, что газовый поток промускался через химический фильтр, задерживающий Mo, Zr и Y.

Изотопы Na^{24} ($E_\gamma = 1,38$ и $2,75$ Мэв) и Sc^{44} (1,13 Мэв) с большой чувствительностью обнаруживались в смеси продуктов облучения по указанным линиям в спектре гамма-лучей. Остальные изучавшиеся изотопы или продукты их распада перед радиометрическими измерениями очищались радиохимическими методами. Требования к радиохимической чистоте были невысокими, так как для идентификации использовался гамма-спектрометр. Специфические затруднения возникали при выделении изотопов из больших количеств хлористого калия или хлоридных носителей (до 100 граммов).

Выделение изотопов циркония и гафния (после предварительного внесения носителей и отделения редкоземельных элементов) проводилось осаждением в виде BaZrF_6 из $\text{HNO}_3 - \text{HF}$ среды. Для дальнейшей очистки использовалось осаждение фениларсоновой и миנדальной кислотами. В качестве носителя для изотопов гафния использовался цирконий.

Редкоземельные элементы осаждались в виде фторидов. В качестве носителя использовалось не более 20 мг La или Ce. После растворения LaF_3 (CeF_3) в смеси $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{BO}_3$ снова осаждались фториды или оксалаты.

Наибольшие трудности вызывает очистка Hf и лантанидов от микроколичеств скандия, который в обычных условиях в значительной степени соосаждается с фторидом лантана и фторцирконатом бария. $\text{Sc}^{44m, 44}$ образуется с большим выходом, и коэффициент очистки должен быть не меньше 10^3 . С этой целью осаждение LaF_3 (CeF_3) проводилось в кислой среде (2-3 н HNO_3), и в качестве удерживающего носителя добавлялся цирконий в количестве до 10 мг. При осаждении миנדальатов и фениларсолатов циркония добавлялся антиноситель - скандий. Разделение смеси лантанидных элементов проводилось хроматографическим методом на колонке со смолой Дауэкс-50. В качестве элюирующего раствора применялись изобутират или лактат аммония.

Церий отделялся от остальных редкоземельных элементов осаждением насыщенным раствором KIO_3 после предварительного окисления Ce^{III} до Ce^{IV} броматом.

Индий и олово выделялись экстракцией диэтиловым эфиром из $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{KJ}$ и HBr среды. Эта методика успешно применялась в присутствии больших количеств Zr и Nb.

Химическая идентификация V^{48} основывалась на осаждении $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$.

II. Результаты и обсуждение

1. Перенос изотопов гафния и поведение некоторых других элементов

В таблице приведены сводные данные об эффективности переноса различных изотопов в указанных выше условиях. Как показывают предыдущие работы ^{1,2/}, в этих условиях имеет место перенос Zr^{97} .

Т а б л и ц а

Эффективность переноса некоторых изотопов с парами пятихлористого ниобия
и четыреххлористого циркония

Условия опыта: упругость пара носителей 0,15–0,20 мм рт.ст., инертный газ – азот,
расход 20 мл/мин., температура тракта 240–300°, продолжительность
опыта – 4 часа

Изотоп	Носитель	Эффект переноса, %	Вероятн. хим.форма	Т-ра кипения (возг.), °С	Теплота испар. ккал/моль	xxx/ возг.
Sn^{110}	NbCl_5	> 20	SnCl_4	113	8,3	
V^{48}	NbCl_5	> 20	VCl_4	164	8,2	
			VOCl_3	127	8,3	
$\text{Nb}^{86,87,89}$ x/	NbCl_5	> 20	NbCl_5	246	11,8	20,3
$\text{Hf}^{170,171}$	NbCl_5	> 95	HfCl_4	316	15,0	24,0
$\text{Hf}^{170,171}$	ZrCl_4	> 98	HfCl_4			
In^{108}	NbCl_5	< 3	InCl_3	498		37,8
Sc^{44m}	NbCl_5	≤ 0,5	ScCl_3	967	46	62
Sc^{44m}	ZrCl_4	≤ 0,5	ScCl_3			
Na^{24}	NbCl_5	≤ 0,5	NaCl	1465	40,8	48
Na^{24}	ZrCl_4	≤ 0,5	NaCl			
Nd, Pr^{xx} /	NbCl_5	≤ 1	Nd(Pr)Cl_3	1687	46	54
Nd, Pr^{xx} /	ZrCl_4	≤ 1	Nd(Pr)Cl_3			

x/ Свойства указанных в таблице изотопов $\text{Nb}^{86,87}$ пока не изучены.

xx/ Эти изотопы пока неизвестны. Их поведение определялось по распределению дочерних изотопов церия.

xxx/ Данные из справочника /8/.

всегда содержат в заметном количестве гафний. Кроме того, однотипные соединения Zr и Hf изоморфны и образуют твердые растворы вследствие большой близости свойств элементов. "Проскок" $\text{Hf}^{170,171}$ через фильтр в конденсат NbCl_5 был меньше чувствительности определения, т.е. < 1%. Равновесная упругость пара ZrCl_4 над K_2ZrCl_6 при 280° равна $\approx 10^{-8}$ мм рт.ст. /11/. Отсюда теоретический проскок HfCl_4 , рассчитанный по равновесному давлению разложения K_2ZrCl_6 , составляет примерно $10^{-3}\%$.

С другой стороны, по данным, полученным ранее в нашей лаборатории /11/, разреженные (10^{-4} мм рт.ст.) пары ZrCl_4 и HfCl_4 эффективно адсорбируются на поверхности KCl , начиная с температуры около 400°. В наших опытах с неизотопным носителем NbCl_5 (0,05–0,25 мм рт.ст.) изотопы $\text{Hf}^{170,171}$ извлекаются хлористым калием из потока с эффективностью, также превышающей 98%. Следовательно, как

в присутствии, так и в отсутствие макроколичеств $ZrCl_4$, атомы $Hf^{170,171}$ ведут себя в соответствии с данными о взаимодействии $HfCl_4$ с KCl , что подтверждает наличие в потоке молекул $Hf^{170,171}$, Cl_4 .

Следует сказать, что пятихлористый ниобий – носитель не задерживается фильтром в соответствии с более низкой термической прочностью $KNbCl_5$ по сравнению с K_2ZrCl_6 или K_2HfCl_6 /12/. Равновесное давление $NbCl_5$ над $KNbCl_5$ при 280° равно $\approx 1,5$ мм рт.ст.

При обсуждении данных таблицы фактически речь шла о физической адсорбции. В случае взаимодействия хлоридов с KCl , где, вероятно, имеет место хемосорбция, соотношение теплот адсорбции следует, по-видимому, оценивать по теплотам разложения двойных соединений. Эти величины равны 20 ккал/моль для $KNbCl_5$ и около 50 ккал/моль для K_2ZrCl_6 и K_2HfCl_6 /11,12/. Интересно, что в опытах, где применялся $NaCl$ вместо KCl адсорбционное извлечение микроколичеств $Hf^{170,171}$ составляло не более 80%, т.е. носитель $NbCl_5$ частично переносит $Hf^{170,171}$ через слой $NaCl$. Теплоты разложения натриевых соединений $NaNbCl_6$, Na_2HfCl_6 и Na_2ZrCl_6 соответственно равны 23, 26 и 26 ккал/моль /12/, что, действительно, указывает на возможность переноса.

2. Степень отделения элементов третьей группы

В опытах с изотопами Nd и Pr коэффициент очистки от этих элементов получался равным 100 или несколько больше. Было найдено, что очистка мало зависит от природы добавочного фильтра, установленного в конце отводящей трубки. В качестве фильтра испытывались: кварцевый песок, хлористый натрий, стружка из нержавеющей стали, фторопластовая стружка. За исключением фторопласта, все остальные материалы в той или другой степени взаимодействуют с носителем, поэтому мы в дальнейшем использовали фторопластовую стружку или крошку. Было также обнаружено, что поведение Na^{24} и особенно Sc^{44m} близко к поведению Nd и Pr .

Мы получили некоторые важные данные, изучая далее распределение нетранспортирующихся изотопов вдоль отводящей трубки. Трубка после опыта разрезалась на куски и с помощью спектрометра гамма-излучения измерялась активность данного изотопа на каждом отрезке. Данные по распределению удельной активности (на единицу длины трубки) приведены на рис. 3. Координата отсчитывалась от точки II (рис. 1). Характерной чертой распределения является экспоненциальный спад на большом отрезке трубки за исключением начального участка. Распределение Na^{24} элемента, который также образует нелетучий хлорид, подобно распределению элементов третьей группы. Экспонен-

диальное падение удельной активности указывает на постоянство вероятности адсорбции на стенке. Эта вероятность не зависит от координаты вдоль трубки за исключением начального участка, где, по-видимому, сказывается неустановившийся режим течения газа.

Аналогичная картина наблюдалась недавно американскими исследователями^{/13,14/}, изучавшими осаждение продуктов деления из турбулентного потока гелия на стенках стальной трубки.

Результат по распределению удельной активности можно сравнить с расчетом по уравнениям массопередачи. Когда компонент, переносимый на стенку, имеет пренебрежимо малое парциальное давление в смеси с инертным газом, уравнение для вычисления коэффициента массоотдачи K_{Γ} из установившегося турбулентного потока газа к стенкам гладкой трубы круглого сечения^{/15, стр.573/} сводится к

$$K_{\Gamma} = 0,023 \frac{D}{dRT} Re^{0,88} Sc^{0,44} \text{ кгмоль/м}^2 \text{ сек ата,}$$

где D — коэффициент диффузии, d — диаметр трубы, Re — критерий Рейнольдса, Sc — критерий Шмидта (= "диффузионный критерий Прандтля"). В условиях наших опытов Re порядка $10^3 - 10^4$, значение Sc близко к единице.

Диффузионный поток на единицу площади поверхности стенок равен $P \cdot K_{\Gamma}$, где P — парциальное давление осаждаемого компонента в газовой смеси за пределами пограничного слоя. Вероятность осаждения на единицу длины трубки можно записать как $0,693/x_{1/2}$ и назвать $x_{1/2}$ "длиной полуосаждения". Эта вероятность равна отношению диффузионного потока на поверхность отрезка трубки единичной длины к количеству вещества, перенесенного через трубку:

$$\frac{0,693}{x_{1/2}} = \frac{\pi d PK}{\frac{\pi d^2}{4} \frac{P}{RT} u} = \frac{4 RTK}{du}$$

где u — линейная скорость движения газа. Отсюда, далее,

$$x_{1/2} = 7,53 \frac{ud^2}{DR_e^{0,88} Sc^{0,44}}$$

Если расшифровать эту критериальную зависимость, получим

$$x_{1/2} = 7,53 \frac{0,17 \cdot 1,17 \cdot 0,88}{D} \frac{u^2 d^2}{\nu^{0,44}} \text{ м,}$$

где ν — коэффициент кинематической вязкости.

Интерпретация экспериментальных результатов затруднена из-за отсутствия данных по коэффициентам диффузии интересующих нас соединений. Из приведенных уравнений следует, что $x_{\frac{1}{2}}$ довольно сильно зависит от D.

В опытах с хлоридным носителем были и определены в одном эксперименте значения $x_{\frac{1}{2}}$ для Na^{24} , Sc^{44m} и изотопов тяжелых лантанидных элементов (рис. 3). Они вычислялись методом наименьших квадратов по точкам на прямолинейном участке кривой, вычерченной в полулогарифмических координатах. Вычислялись также средне-квадратичные ошибки этих значений. Далее мы оценивали коэффициенты диффузии по уравнению Джиллиленда /15, стр. 557/ в предположении, что атомы указанных элементов находятся в потоке в виде соответственно NaCl , ScCl_3 и LaCl_3 , и рассчитали $x_{\frac{1}{2}}$ по приведенным выше уравнениям массопередачи. Получены следующие значения $x_{\frac{1}{2}}$

в см:	NaCl	ScCl_3	LaCl_3
расчет	18	24,2	23
опыт	$15,4 \pm 1,1$	$21,3 \pm 0,95$	$26,2 \pm 1,8$

Различие в опытных значениях $x_{\frac{1}{2}}$ для трех элементов статистически значимо. Видно, что соотношение и абсолютные значения рассчитанных $x_{\frac{1}{2}}$ находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом. Было бы желательно провести более широкое сопоставление. Метод осаждения на трубке, следовательно, может дать дополнительные сведения о состоянии микрокомпонента в газовой фазе. Эта возможность ранее не была замечена.

Отметим еще, что согласно используемым формулам значение $x_{\frac{1}{2}}$ мало чувствительно к небольшим отклонениям условий опыта. Можно показать, что при использовании азота в качестве инертного газа

$$x_{\frac{1}{2}} \sim \frac{T^{0,81} v^{0,17}}{(T+118)^{0,89} d^{0,84}}, \quad \text{где } v \text{ - весовой расход газа.}$$

Коэффициент пропорциональности зависит только от природы рассматриваемого микрокомпонента.

Так как длина отводящей трубки примерно в 20 раз больше длины полуосаждения, коэффициент очистки от указанных изотопов при прохождении через трубку должен быть порядка 2^{20} , т.е. 10^6 . Как было сказано выше, опытное значение только в редких случаях существенно превышало 100. Это показывает, по-видимому, на присутствие в потоке аэрозолей, на которых могут сорбироваться молекулы микрокомпонента. Значение $x_{\frac{1}{2}}$ даже для весьма мелкодисперсных аэрозолей должно намного превышать соответствующие значения для молекулярных форм.

3. Скорость переноса изотопов гафния

Время переноса изучаемого изотопа от мишени до ловушки или любой другой заданной точки (t_{Γ}) в общем случае больше времени, за которое это же расстояние проходит сам газовый поток (t_{Γ}). Разность этих величин - "время задержки" (t_{δ}) - представляет суммарное время, затрачиваемое на пребывание атома или молекул хлорида в адсорбированном состоянии на стенке при прохождении по газовому тракту. Следовательно, $t_{\Pi} = t_{\Gamma} + t_{\delta}$. При изучении переноса относительно долгоживущих изотопов гафния нами был разработан метод, позволяющий оценить малые времена задержки (0,1 сек). С этой целью было создано электромеханическое устройство, которое по заданной программе коммутировало работу циклотрона и электромагнитных клапанов, изображенных на рис. 1. Клапаны поочередно направляли газ по одной из двух идентичных линий, состоящей из очистительных фильтров и специального фильтра с KCl для извлечения $Ni^{170,111}$ из газового потока. Выбранный циклический режим совместной работы клапанов и циклотрона изображен на рис. 4 а,б. При таком режиме исключается из рассмотрения время, t_{Γ} , равное в данном случае времени прохождения газа от мишени до точки IV на рис. 1.

Если предположить, что t_{δ} одинаково для всех атомов, то временная зависимость концентрации переносимого изотопа в потоке в точке разветвления линий IV (рис. 1) будет иметь вид, изображенный на рис. 4в. Как видно, с ростом t_{δ} возрастает доля радиоизотопа, попадающая в линию Б. Обозначив через N_A и N_B число атомов, попадающих в соответствующие линии, нетрудно получить соотношение

$$\frac{t_{\delta}}{t} = \frac{N_B}{N_A + N_B},$$

которое позволяет рассчитать t_{δ} по распределению радиоизотопа между линиями.

В реальных условиях зависимость, изображенная на рис. 4в, не будет иметь такого идеального вида. Ее вероятный характер показан на рис. 4г. Такие факторы, как неодинаковое число столкновений молекул со стенками и время пребывания в адсорбированном состоянии, кинетика хлорирования и даже диффузия и наличие профиля скоростей в потоке, должны приводить к искажению идеальной картины. Следовательно, имеется некоторое результирующее распределение молекул по временам задержки, и, рассчитывая t_{δ} по приведенной выше простой формуле, мы можем лишь утверждать, что большая доля изотопа проходит до ловушки с задержкой, не превышающей существенно рассчитанное t_{δ} .

Использование режимов, отличающихся от показанного на рис 4 а,б, может дать дополнительные сведения о времени переноса и его разбросе и, в частности, проверить, не превышает ли t_{δ} продолжительность цикла $2t$, что привело бы к ошибочным результатам определения t_{δ} .

Условия опытов описаны в экспериментальной части. Продолжительность цикла $t_1 = 2,8$ сек, $t_r = 0,15$ сек. Время срабатывания клапанов оценивалось в $0,1$ сек. В присутствии носителя $ZrCl_4$ отношение активности $Ni^{170,171}$ в линиях А и Б было определено равным $3,5 \pm 0,5$ (среднее из трех опытов). Отсюда, по приведенной формуле, $t_2 = 0,3$ сек.

Таким образом, создан метод, позволяющий прямо определить пригодность выбранных условий для идентификации весьма короткоживущих изотопов.

Авторы приносят глубокую благодарность члену-корреспонденту АН СССР Г.Н.Флеорову за постоянный интерес и всемерную поддержку при выполнении работы, а также Б.В. Шкиову и Т.Д. Зайцевой за большую помощь в экспериментах.

III. Выводы

1. Пары $ZrCl_4$ и $NbCl_5$ при определенных условиях являются эффективными носителями атомов V, Nb, Sn, Ni, т.е. элементов, образующих хлориды более летучие, чем указанные хлориды-носители.

2. В тех же условиях атомы элементов, дающих относительно малолетучие хлориды (Na, Sc лантаниды) высаживаются на стенках газового тракта. Скорость осаждения показывает, что имеет место диффузия молекул хлоридов этих элементов из турбулентного потока на стенку, где, по-видимому, происходит необратимая адсорбция.

3. Химическое поведение $Ni^{170,171}$ при взаимодействии с KCl в присутствии хлоридных носителей подтверждает предположение, что, реагируя с носителем, атомы отдачи Ni образуют молекулы $NiCl_4$.

4. Предложен метод прямого определения скорости переноса с использованием долгоживущих изотопов.

5. В реальных условиях осуществлен непрерывный высокоэффективный экспрессный метод извлечения изотопов Ni из продуктов ядерных реакций. Время, затрачиваемое на отделение гафния, меньше $0,4$ секунды, коэффициент очистки от лантанидных элементов не хуже 100. Показано, что принципиально могут быть достигнуты очень высокие коэффициенты очистки.

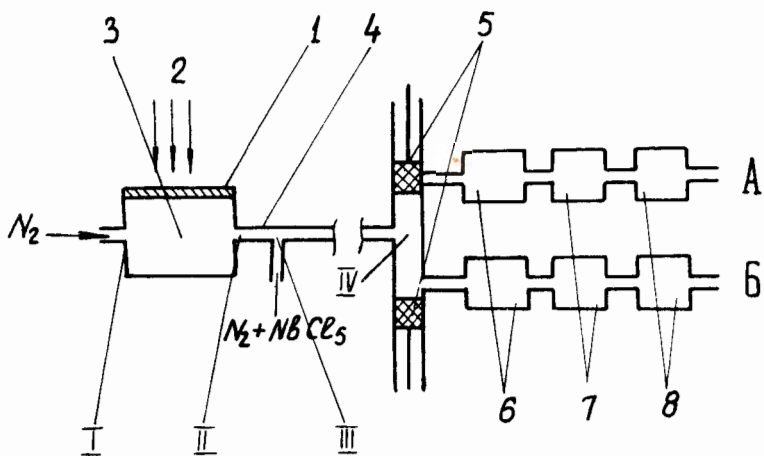
6. Указанный метод представляет полную модель химической идентификации атомов экагафния.

Л и т е р а т у р а

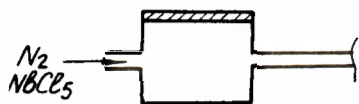
1. И.Звара, Т.С. Зварова, М. Крживанек, Су Хун-гуй, Л.К. Тарасов. Препринт ОИЯИ, Р-1006, Дубна, 1982. Докл. Акад. Наук, 148, 3,557 (1983).
2. И. Звара, Т.С. Зварова, М. Крживанек, Ю.Т. Чубурков. Радиохимия 8, 1 (1986).

3. E.P.Steinberg. Radiochemistry of Zirconium and Hafnium. NAS- NS 3011. Washington, 1960.
4. C.J.Orth, R.K.Smith, J.Inorg. Nucl. Chem., 15, 1/2, 4 (1960).
5. R.D.MacFarlane. Phys.Rev., 136, 4, 941 (1964).
6. R.D.Macfarlane, R.D.Griffioen. Phys. Rev., 131, 5, 2176 (1963).
7. J.Valentin, J.L.Sarrouy, I.Chavet. Comptes Rendus. 255, 5, 887 (1962).
8. В.В. Бредель, Б.А. Гвоздев, В.А. Фомичев. Препринт ОИЯИ, Р-1277, Дубна, 1963.
9. Справочник под редакцией А.П. Зефирова. Термодинамические свойства неорганических веществ. Атомиздат, Москва, 1965.
10. И.С. Морозов, Сун Инь-Чжу. Ж. неорганич. химии, 4, 4, 678 (1959).
11. И. Звара, Л.К. Тарасов, Ж. неорганич. химии, 7, 12, 2665 (1962).
12. И.С. Морозов, Д.Я. Топтыгин. Изв. Акад. Наук. Сер. химич., 11, 1920 (1959).
13. M.N.Ozisk. Trans. Amer. Nucl. Soc., 6, 2, 265 (1963).
14. W.E.Browning, R.D.Ackley, ORNL- 3262, 1962, цитир.по^{/13/}.
15. Я. Цибровский. Процессы химической технологии. РХИ, Ленинград, 1958.

Рукопись поступила в издательский отдел
19 января 1966 г.

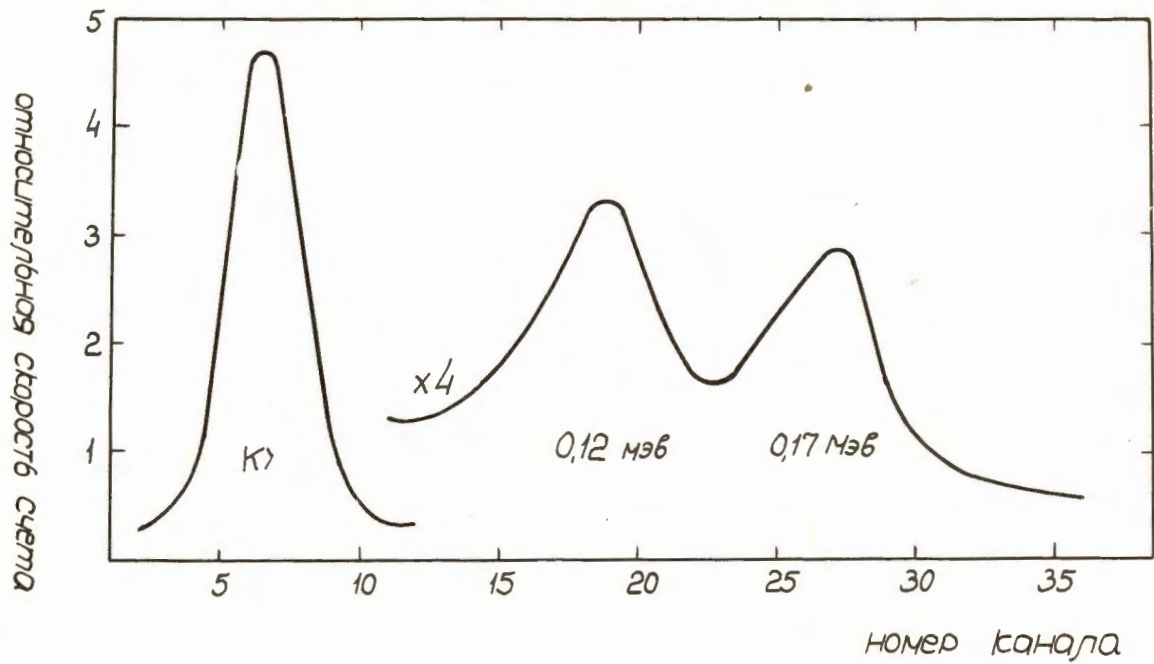


а

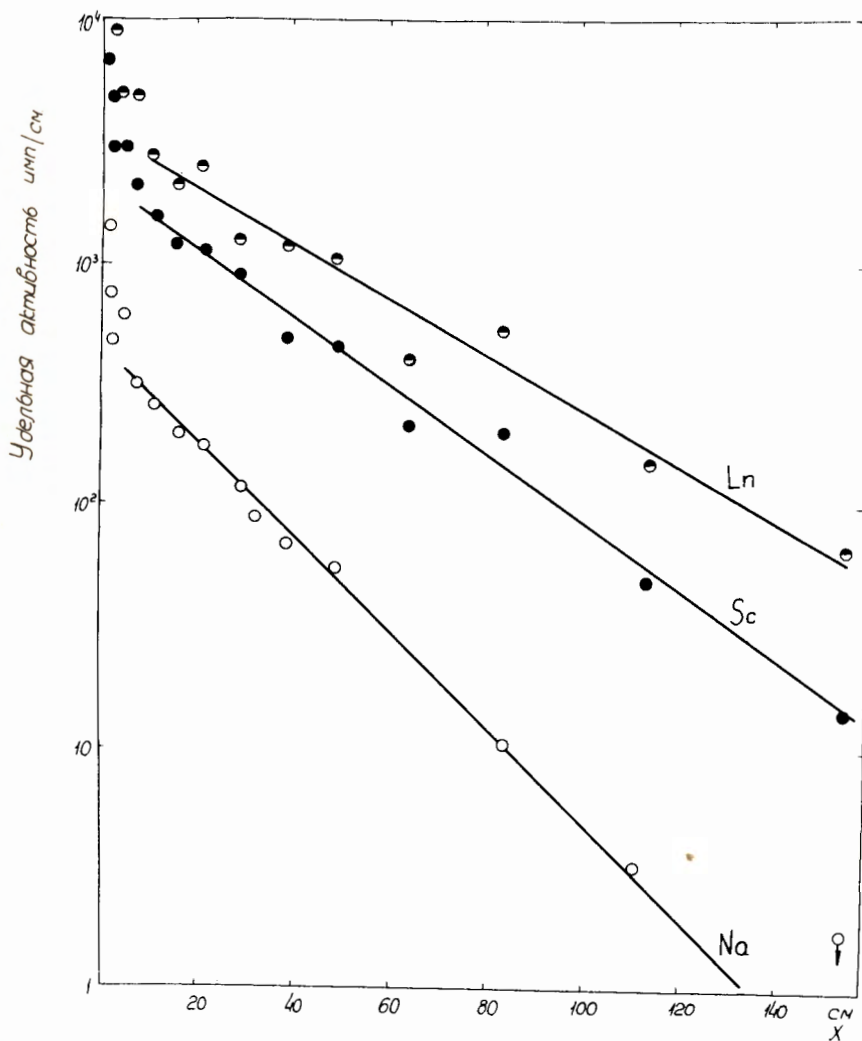


б

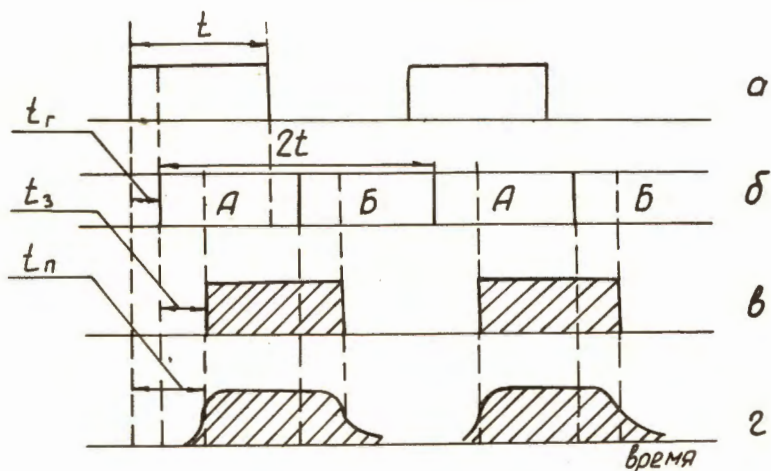
Р и с. 1. Схема экспериментальной установки. 1 - мишень, 2 - пучок ускоренных ионов, 3 - пространство за мишенью, 4 - отводящая трубка, 5 - клапан, 6 - инертный фильтр, 7 - фильтр с KCl , 8 - ловушка носителя.



Р и с. 2. Аппаратурный спектр γ - излучения смеси изотопов Ni^{170} и Ni^{171}



Р и с. 3. Распределение некоторых изотопов вдоль отводящей трубки. Условия опыта: инертный газ - азот, расход - 20 мл/мин., носитель - NbCl₅ (0,2 мм рт.ст), температура 280°, давление на входе трубки 1,8 ата, трубка из нержав. стали, внутр. диаметр - 2,8 мм.



Р и с. 4. Диаграмма временной зависимости тока ускоренных ионов (а), работы отдельных линий (б), концентрации изучаемого изотопа в потоке в точке разветвления линий (см. рис. 1) в идеализированном (в) и реальном (г) случаях.