

С445

A-374

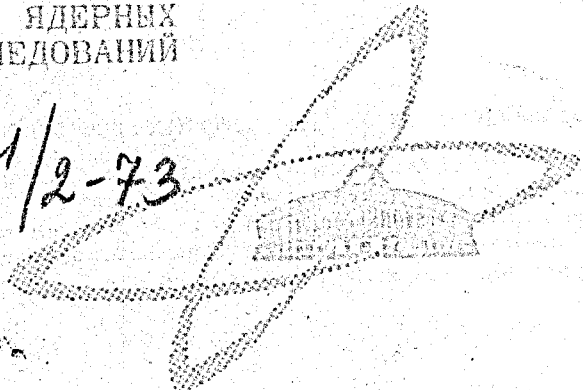
19/11-73

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P12 - 6662

7.21/2-73



Б. Айхлер

ИССЛЕДОВАНИЕ
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОДУКТОВ
ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ БЕЗ НОСИТЕЛЕЙ
МЕТОДОМ ТЕРМОХРОМАТОГРАФИИ
В ПОТОКЕ ВОДОРОДА

ИССЛЕДОВАНИЕ

1972

P12 - 6662

Б. Айхлер

ИССЛЕДОВАНИЕ
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОДУКТОВ
ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ БЕЗ НОСИТЕЛЕЙ
МЕТОДОМ ТЕРМОХРОМАТОГРАФИИ
В ПОТОКЕ ВОДОРОДА

Объединенный институт

ядерных исследований

ИЯИ АН УССР

Введение

Различные авторы успешно использовали метод разделения летучих неорганических веществ в трубке с градиентом температуры. Wolf ^{/1/} разделял изотопы элементов *As*, *In*, *Sb*, *Os* в виде окисей. Jajima ^{/2/} описывает метод выделения иода из облученного урана. Collins ^{/3/} разработал математическую модель определения позиций осаждающихся компонентов на основе кривых давления паров. Castleman ^{/4,5/} исследовал распределение продуктов деления, выделяющихся при плавлении облученного урана.

Методы разделения хлоридов разрабатывали Merinis ^{/6-8/}, Звара ^{/9/}, Зварова ^{/10/}, Blachot ^{/11/}, Westgaard ^{/12/}.

Звара ^{/13/} описывает экспрессное разделение продуктов ядерных реакций в виде хлоридов.

Целью настоящей работы было исследование распределения без носителей изотопов элементов в области порядковых номеров 30 (*Zn*)... 36 (*Kr*)... 48 (*Cd*)... 54 (*Xe*), 80 (*Hg*)... 86 (*Rn*) на температурном градиенте. Это позволило сделать выводы о вероятном распределении гипотетических элементов 112...118. При выборе условий разделения мы исходили из следующих соображений:

- 1/ - окиси выбранных элементов восстанавливаются водородом, а продукты их восстановления достаточно летучи при температурах выше 1000 °C ^{/16/}. В таблице 1 представлены термодинамические стандартные потенциалы реакций восстановления.
- 2/ Восстановление и улетучивание этих элементов происходит при более высокой селективности по сравнению с окисями актиноидных элементов.
- 3/ Параллельно градиенту температуры существует градиент "восстанавливающей силы" газа-носителя. При уменьшении температуры термодинамический потенциал реакций восстановления перемещается в направлении положительных величин. В результате увеличивается эффективность отделения отобранных элементов от актиноидных.

- 4/. Устойчивость водородсодержащих соединений отобранных элементов увеличивается при уменьшении температуры. Возможно, что реакция с водородом оказывает особое влияние на процессы транспортировки и осаждения легколетучих элементов.
- 5/. Путем экстраполяции соответствующих термодинамических величин в ряду химических аналогов можно сделать вывод о том, что гипотетические элементы 112...118 также восстанавливаются и улетучиваются /16/.

Экспериментальная часть

Схема экспериментальной установки представлена на рис.1. Газ-носитель (H_2) получался электролизом - 1 - /20 мл/мин/ и осушался серной кислотой - 3. Разность давлений уравнивалась посредством трубки, опущенной в сосуд со ртутью - 2. Парциальное давление воды в H_2 измерялось газопотенциометрическим методом /11/ $/ P_{H_2O} = /1,9 + 0,2/x \cdot 10^{-3}$ атм./ . В качестве колонок - 4 - применялись кварцевые трубки следующих размеров: колонка I: длина 60 см, внутренний диаметр 2,5 мм; колонка II: длина 100 см; внутренний диаметр 5 мм /табл. 2/. Колонки наполнялись кварцевым порошком / ϕ 150 - 200 мкм/ - 5 - , и перед опытом очищались путем продувания смесью $Cl_2 - CCl_4$ при $1000^\circ C$, воздухом при $800^\circ C$, водородом при $800^\circ C$. Активные образцы фиксировались в трубке тампоном из кварцевой ваты - 7. Колонки нагревались с помощью электрических трубчатых печей - 8 - с асбестовой изоляцией - 9 -. Температурный градиент задавался путем логарифмического уменьшения числа витков обмотки /-10-/ на единицу длины печи.

На рис. 2. представлены кривые изменения температуры вдоль колонки II и "восстанавливающего потенциала" газовой фазы. $RT \ln P_{O_2} = \Delta G_T^\circ (H_2O) + 2RT \ln P_{H_2O} / P_{H_2}$ практически не изменяется в зависимости от температуры. Следствием зависимости свободных энтальпий окисей /14/ от температуры является значительный сдвиг термодинамических потенциалов реакций восстановления в направлении отрицательных величин при увеличении температуры. В случае разделения изотопных индикаторов /с носителями/ пробы приготавливались путем упаривания активных растворов на кварцевом порошке. Изотопы без носителей приготавливались посредством фазовых превращений окиси урана, облученного протонами /16/. Выделения проводились непосредственно в колонке. Благородные

газы попадали через колонку в ловушку - 11 -, наполненную активным углем и охлаждающую жидким азотом. После выделения интересующих нас изотопов из облученного урана /16/ участок колонки, на котором осаждались выделяющиеся изотопы, помещался в изотермическую часть нагревательной печи. Для разделения активностей колонки нагревались при объемном расходе водорода = 20 мл/мин. При исследовании изотопных индикаторов распределение активностей вдоль колонки измерялось с помощью сцинтилляционных счетчиков /ширина коллиматора: 0,5 см/. Распределение активностей без носителей определялось γ -спектрометрически. Для измерения распределения актиноидных элементов /колонка 1/ трубка разрезалась на отрезки длиной 1 см, после чего измерялась α -активность поверхности кварцевого порошка.

Результаты и обсуждения

На рисунках 3-6 представлены примеры модельных разделений изотопных индикаторов с носителями. Разделения были проведены в колонках 1 при начальной температуре 1100 °С. На рис. 3 представлено разделение ^{207}Bi , ^{204}Tl , ^{203}Hg в течение 60 мин. /включая время нагревания/ и в последующие 60 мин. После первого периода разделения улетучивающиеся доли активностей для каждого изотопа составляли $\geq 97\%$, а для последующих 60 минут - $\geq 99,4\%$. В ходе второго периода разделения наблюдались лишь незначительные изменения позиций Tl и Hg и формы пика Bi . Из этого следует, что процессы транспортировки практически заканчиваются в течение первых 60 мин. При разделении ^{196}Au /без носителя/ ^{207}Bi , ^{204}Tl , ^{203}Hg на точке старта остается Au /рис. 4/. Разделение изотопов ^{65}Zn , ^{204}Tl , $^{114\text{m}}\text{In}$ от типичного представителя лантаноидных элементов ^{160}Tb представлено на рис. 5. Зона максимума активности ^{160}Tb оставалась неизменной, в то время как на обеих сторонах происходила диффузия тербия в кварцевую вату. γ -спектрометрическим измерением присутствие ^{160}Tb во фракции $\text{Zn} - \text{Tl} - \text{In}$ не было обнаружено /коэффициент отделения $< 10^{-3}$ /. В качестве примера отделения дочерних продуктов от материнских проводилось выделение $^{200, 201}\text{Tl}$ /без носителя/ из $^{200, 201, 203}\text{Pb}$ /с носителем/ /рис. 6/. После отделения 6% активности свинца оставалось на точке старта. Максимум зоны /без носителя/ соответствовал максимуму активности ^{204}Tl в опытах с носителем. Средние позиции и ширина вариаций их максимальных активностей, опре-

деленные при тех же условиях в ряде других опытов, приводятся в табл. 2.

На рис. 7 показано распределение ^{239}Pu , ^{241}Am , ^{244}Cm и ^{246}Cf через 120 мин. после начала опыта. Из наших опытов не получено экспериментальных указаний на транспортировку трансурановых элементов в область температуры 650°C . Фактор улетучивания Pu , Am и $\text{Cm} \leq 2 \times 10^{-5}$ и при $900^\circ\text{C} \leq 6 \times 10^{-5}$. Для Cf этот фактор при 1000°C вследствие небольшой исходной активности может быть указан лишь как $\leq 6 \times 10^{-3}$. Результаты разделения изотопов без носителей, выделенных из облученного урана, представлены на рис. 8-10. Разделения проводились в колонке II при постоянных условиях: начальная температура 1100°C ; объемный расход водорода - 20 мл/мин, время разделения - 90 мин. Позицию Au нельзя надежно принимать за конечную точку процесса улетучивания, поскольку активность Au состояла преимущественно из изотопов, которые были определены в течение распада соответствующих изотопов Hg . Возможно, Hg достигала этого места уже в ходе процесса выделения из урана. Средние позиции изотопов без носителей даны в табл. 3. Из сравнения позиций изотопов с носителем и без него следует, что менее летучие элементы Pb и Bi без носителей осаждаются при более низких температурах. Позиции легколетучих активностей Zn , In , Tl , Hg приблизительно совпадают. Внутри групп можно установить тенденцию к осаждению при более низких температурах. На рис. 11 сравниваются позиции осаждающихся элементов и стандартные энтальпии газообразных элементов в атомарном состоянии. При этом нужно сделать следующие ограничивающие замечания:

1/. Взаимодействия частиц между собой, с газом-носителем и специфические механизмы поглощения на поверхности кварца при этом исключались.

2/. Нельзя точно описывать поведение малых количеств элементов /в исследованном случае $10^{12 \pm 1}$ атомов/ на основе термодинамических отношений.

Из всего сказанного следует, что приводимые ниже результаты и рассуждения имеют характер качественных оценок. На рис. 11 произвольно отмечена прямая, соединяющая температуры осадений элементов, которые, соответственно термодинамическим оценкам, вероятно, существуют в элементарном состоянии при температуре осадения / Po , Tl , $\text{Te}(I)$, Pb , Bi , Ag /. В этом случае, видимо, существует корреляция температуры осадения, и $\Delta H_{298}^\circ(r)$. Au не транспортировалось. Wg поглощается при других условиях в области

конденсации воды. Из соображений термодинамики следует, что "восстанавливающий потенциал" газовой фазы уменьшается при уменьшении температуры. На основании этого можно предположить, что элементы Zn и Cd поглощаются уже на кварце в качестве малолетучих окисей при температурах выше температуры осаждения соответственных элементов. Вследствие тех же причин существует вероятность, при уменьшении температуры, образования летучих окисей (In_2O , Gd_2O , CeO , SnO , Sb_2O_3), которые осаждаются при более низких температурах, чем температуры осаждения элементов. Вероятно, элементы Br , I , At транспортируются в качестве устойчивых соединений с водородом, по крайней мере, при низких температурах (At). Эти соединения сильно поглощаются в сконденсированной воде. Te образует 2 резко разделенных пика. При более высокой температуре пик, вероятно, содержит теллур в элементарном состоянии. Частичную транспортировку в направлении более низких температур можно объяснить образованием молекул Te_2 ($\Delta H_{298}^{\circ}(r) Te_2 = 20$ ккал/г.а. Te) и процессом образования и разложения соединения H_2Te , которое при температуре осаждения предпочтительно приводит к образованию элементарного теллура в осажденном состоянии. Проблемы определения конечных позиций элементов в зависимости от массы, формы пика и эффективности разделений летучих элементов нуждаются в дальнейших исследованиях с использованием линейного градиента температуры.

Выводы:

1/. Продукты ядерных реакций

Zn , Ga , Ge , As , Br , (Kr),
 Cd , In_2 , Sn , Sb , Te , I , (Xe),
 Hg , Tl , Pb , Bi , Po , At , (Rn)

могут улетучиваться без носителей в потоке водорода и разделяться по группам в кварцевой колонке, наполненной кварцевым порошком, с градиентом температуры.

2/. Выделение проходит селективно, без актиноидных элементов. При температурах менее $650^{\circ}C$ фактор выделения составляет $\leq 2 \times 10^{-5}$.

3/. Для элементов, которые, вероятно, в данных экспериментальных условиях транспортируются и осаждаются в элементарном состоянии, существует корреляция температуры осаждения и летучести, выраженная посредством стандартной энтальпии газообразного элемента в атомарном состоянии.

4/. Путем экстраполяции из поведения соответствующих химических аналогов гипотетических элементов 112...118 можно сделать вывод, что последние легко улетучиваются и поглощаются, вероятно, при температурах $\leq 350^\circ \text{C}$.

5/. Предлагается методика разделения летучих продуктов в ядерных реакциях после и во время облучения мишеней, а также методика разделения продуктов, улетучивающихся при нагревании сборников.

Автор благодарен академику Г.Н.Флерову и доктору химических наук И.Зваре за интерес к работе, Э.Херрманну и Г.Байеру за проведение облучений.

Литература

1. G.K. Wolf, T. Fritsch. Report KFK 1257 (1970).
2. S. Jajima. Japanese Patent 1966 15399 (1966).
3. D.A. Collins, R.D. Collins, R. Taylor, A.E. Mc Intosh, W.B. Rays. Report TRG - 1332 (1967).
4. A.W. Castleman jr., I.N. Tang. Nucl. Sci. Eng. 29, 159 (1967).
5. A.W. Castleman jr., I.N. Tang. J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 1057 (1970).
6. P.J. Merinis, G. Bouissieres. Radiochimica Acta 12, 140 (1969).
7. P.J. Merinis, G. Bouissieres. Anal. Chim. Acta 25, 498 (1961).
8. P.J. Merinis, Y. Legoux, G. Bouissieres. Radiochem. Radionol. Letters 3 (4), 255 (1970).
9. И.Звара, Л.К.Тарасов. Журнал неорг. хим. VII /12/, 2665 /1962/.
10. Т.С.Зварова, Ю.Т.Чубурков, И.Звара. Препринт ОИЯИ Р6-4130, Дубна, 1968.
11. J. Blachot, L. C. Carraz, P. Cavallini, A. Gadelle, A. Moussa Deuxieme colloque sur la physique et la chimie de la fission IAEA/SM - 122/88 Vienne (1969).
12. L. Westgaard, G. Rudstam, O.C. Jonsson. J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 3747 (1969).
13. И.Звара, В.З.Белов, Ю.С.Короткин, М.Р.Шалаевский, В.А.Щеголев, М.Юссонуа, Б.А.Загер. Препринт ОИЯИ Р12-5120, Дубна, 1970.
14. У.Д.Верятин. Термодинамические свойства неорганических веществ. Москва, Атомиздат, 1965.

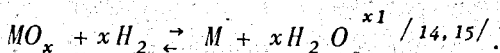
15. М.Х.Карапетьяну. Основные термодинамические константы не-
органических и органических веществ. Москва, Химия, 1968.

16. Б.Айхлер. Препринт ОИЯИ, Р12-6661, Дубна, 1972.

Рукопись поступила в издательский отдел
13 ноября 1972 года.

Таблица 1

Термодинамические стандартные потенциалы реакции



MO				
ΔG°_{298} (ккал/г.а.о)				
ZnO^{x1}	Ga_2O_3	GeO_2	As_2O_3	SeO_2
+19,4	+22,4	+1,3	-11,0	-35,9
81,2 кДж моль	Ga_2O	GeO		
	+18,9	+9,3		
CdO	Jn_2O_3	SnO_2	Sb_2O_3	TeO_2
-2,5	+9,1	+5,2	-6,7	-24,4
10,47	Jn_2O^{x4}	SnO		TeO
	-23,7	(+4,8)		-20,2
HgO	Tl_2O_3	PbO	Bi_2O_3	P_2O_2
-41,6	-31,1	-11,7	-17,4	-10,1
(74) 2	Tl_2O		BiO	
	-20,1		-13,5	

Таблица 2

Средние позиции изотопов / колонка I/

Элемент	Изотоп (с носителем)	позиция [$^{\circ}\text{C}$]
Zn	65	$360_{\pm 20}$
Jn	II4 m	$295_{\pm 20}$
Hg	203	комнатная температура
Tl	204	$350_{\pm 20}$
Pb	200, 201, 203	$630_{\pm 40}$
Bi	207	$600_{\pm 50}$
	изотоп без носителя)	
Pu	I96	(II00)
Tl	200, 201	$330_{\pm 20}$
Po	210	290

Таблица 3

Элемент

Позиция °C

Cu II100 ^{XI}	Zn 420 ⁺²⁰	Ga 560 ⁺³⁰	Ge 780 ⁺⁴⁰	As 560 ⁺³⁰	Br 20 ^{X2}	Kr X 3
Ag 950 ⁺²⁰	Cd 320 ⁺²⁰	In 320 ⁺²⁰	Sn 790 ⁺⁴⁰	Sb 550 ⁺³⁰	Te 420 ⁺²⁰	Xe X 3
Au 950 ^{XI}	Hg 20 ^{X2}	Tl 355 ⁺²⁰	Pb 510 ⁺⁵⁰	Bi 500 ⁺⁵⁰	Po 230 ⁺⁵⁰	Rn X 3

X¹ - транспортировка ненадежна

X² поглощался в конденсате воды при комнатной температуре

X³ поглощался активным углем.

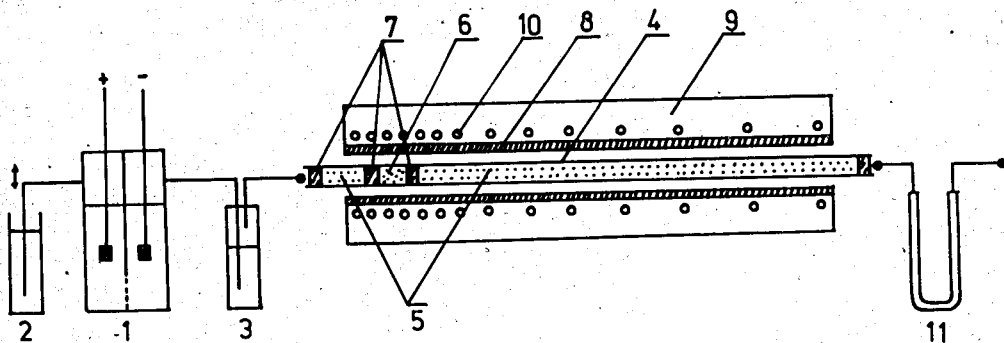


Рис. 1. Схема аппаратуры /объяснение в тексте/.

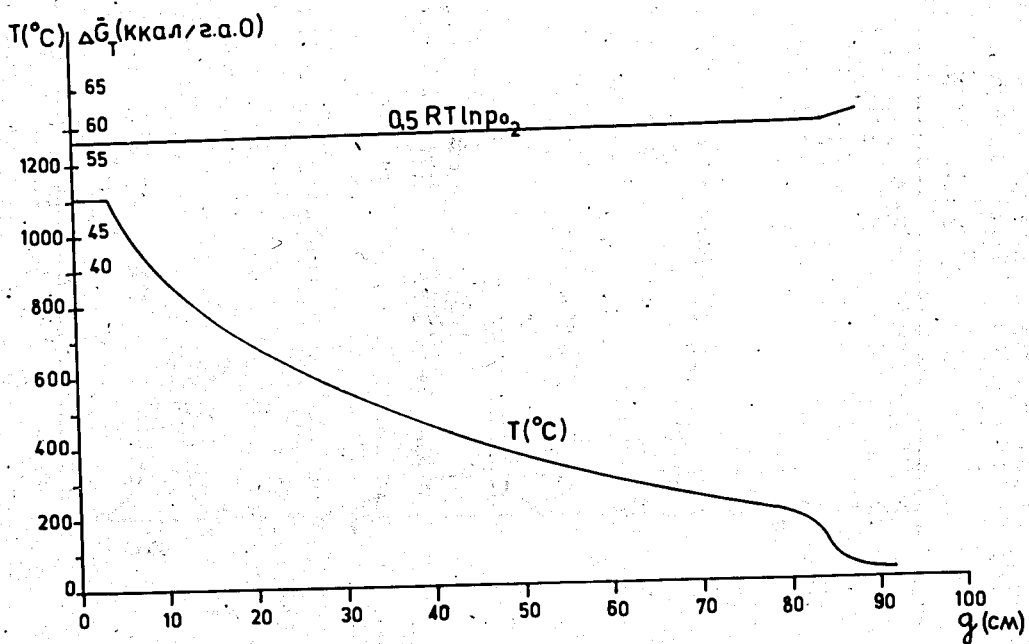


Рис. 2. Градиент температуры и ход функции $0,5 RT \ln P_{O_2}$ в колонке II.

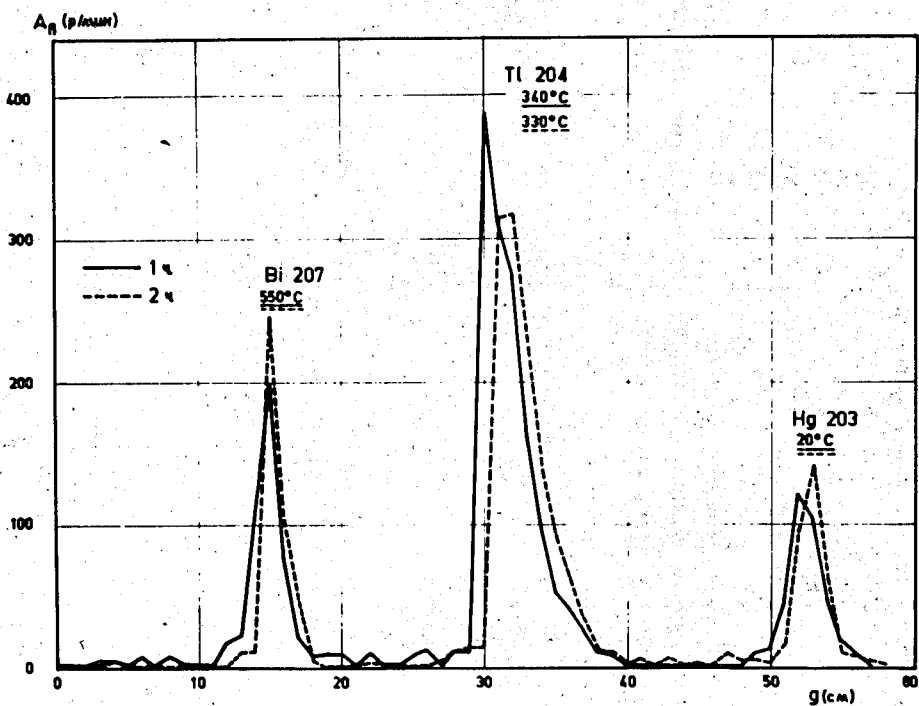
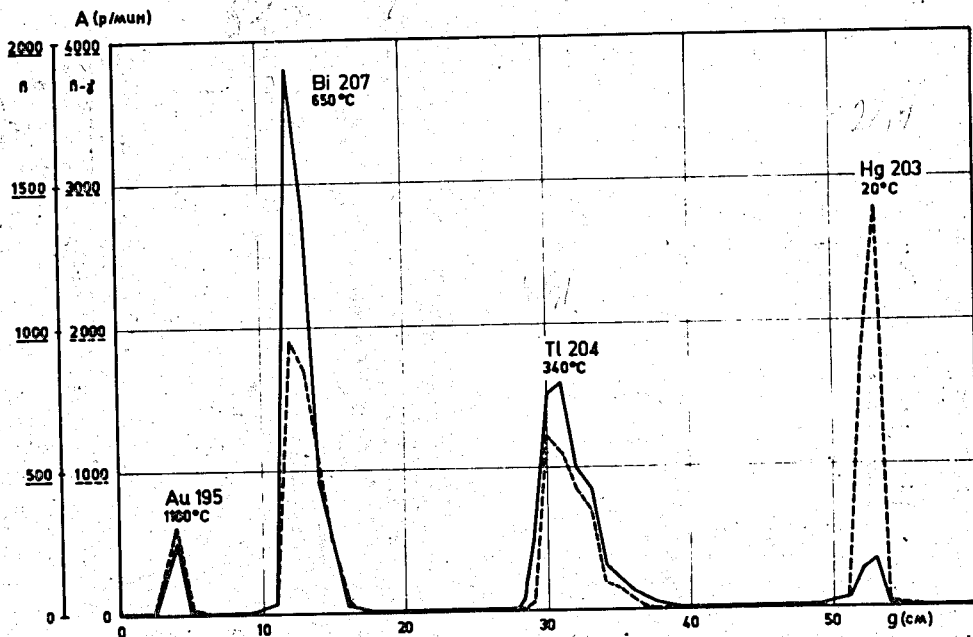


Рис. 3. Разделение смеси Bi , Tl , Hg сносителями / колонка I/.



$$A = A_0 + 0,1A_0$$

Рис. 4. Разделение смеси Au /без носителей/, Bi , Tl , Hg /с носителями//колонка I/.

Сд
257

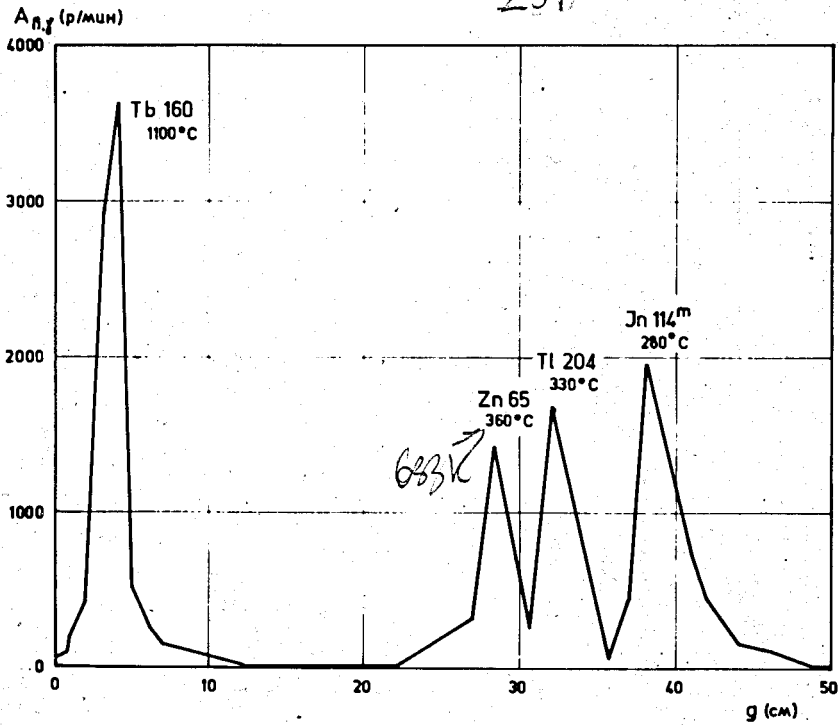


Рис. 5. Разделение смеси Tb, Zn, Tl, In /с носителями/, /колонка I/.

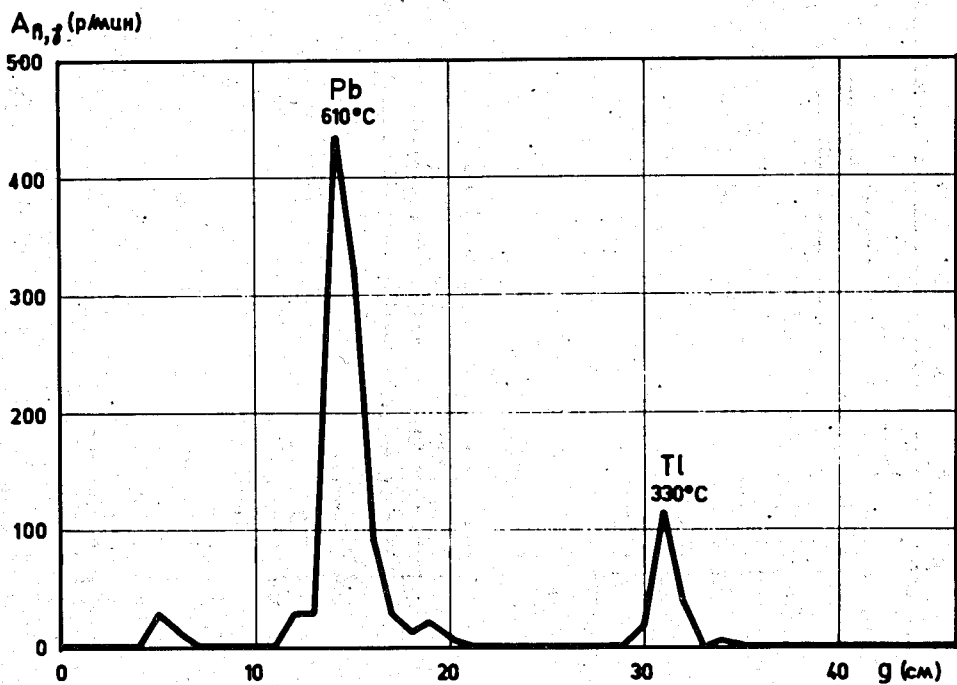


Рис. 6. Разделение *Pb* /с носителем - *Tl* /без носителей, / колонка I/.

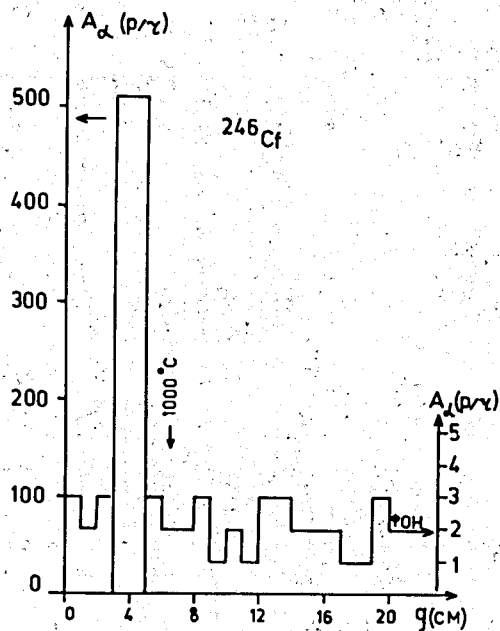
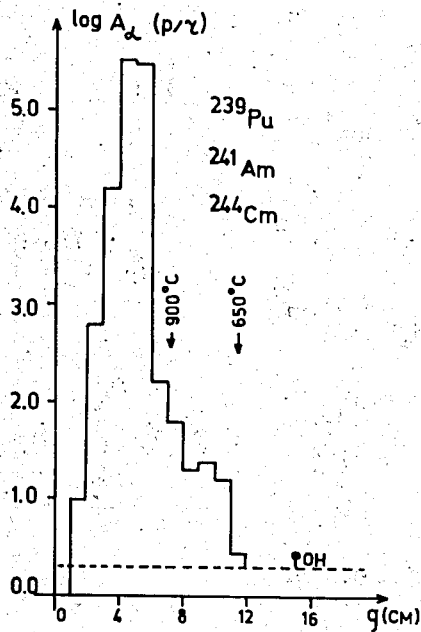


Рис. 7. Распределение актиноидных элементов на градиенте температуры /колонка I/.

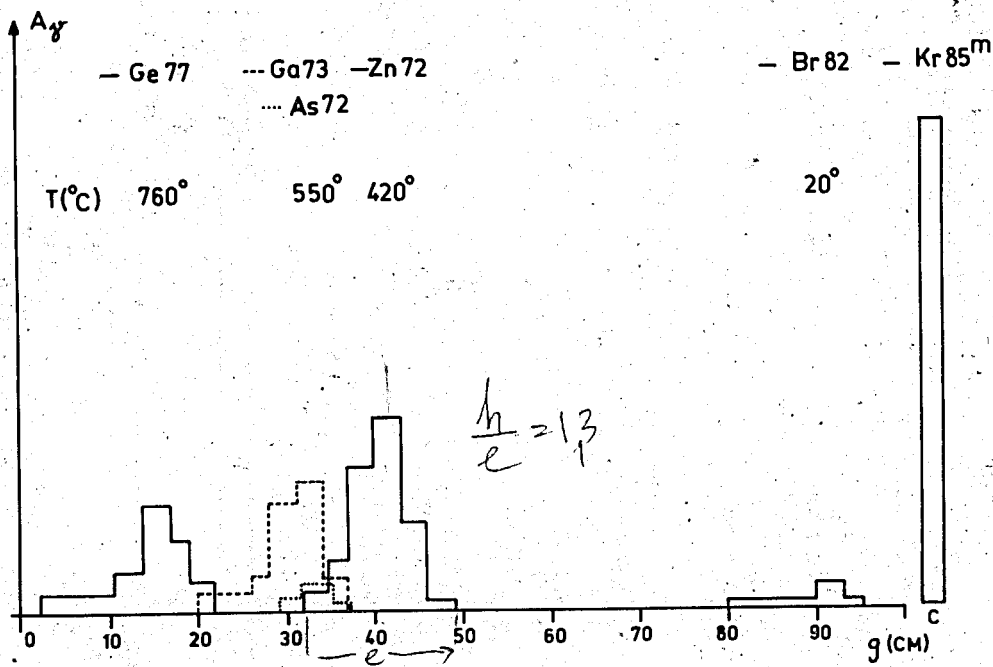


Рис. 8. Разделение изотопов без носителей /4 период, колонка III/.

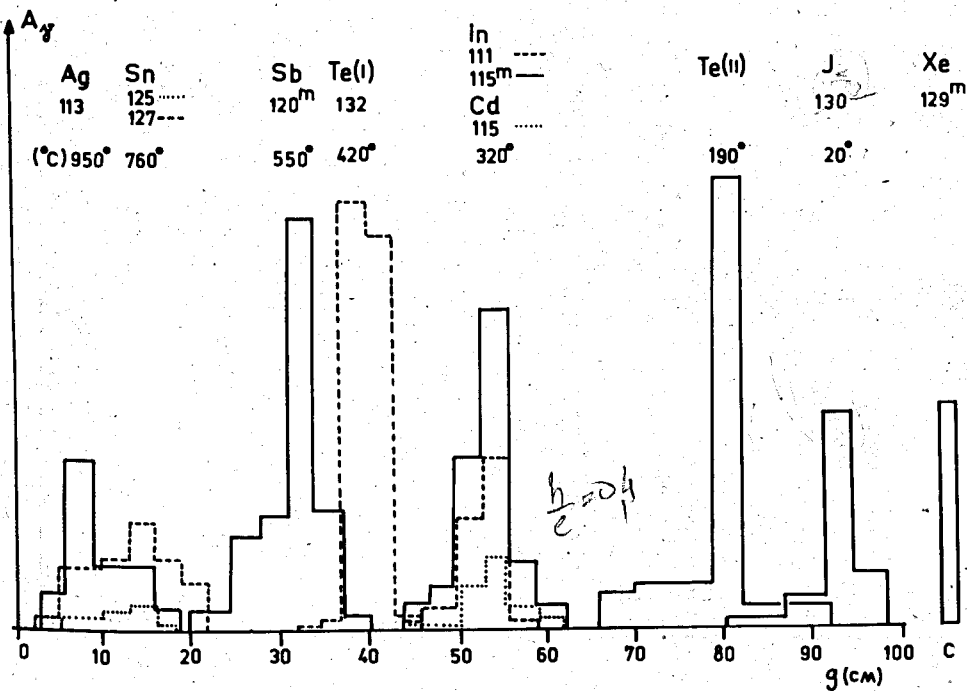


Рис. 9. Разделение изотопов без носителей /5 период, колонка II/.

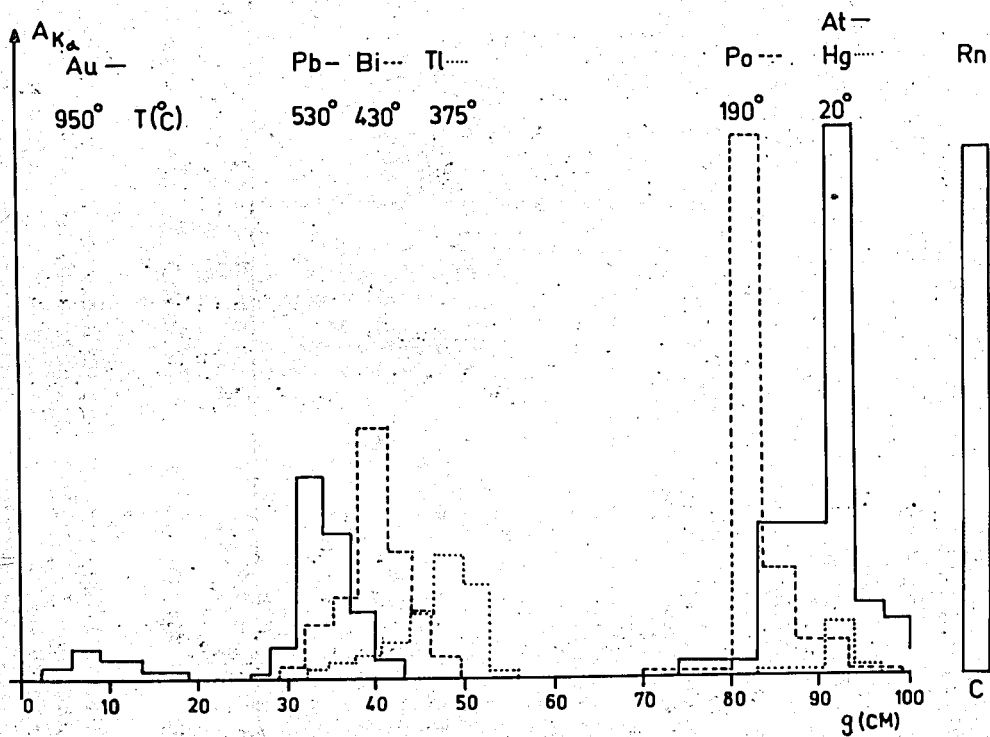


Рис. 10. Разделение изотопов без носителей /6 период, колонка II /.

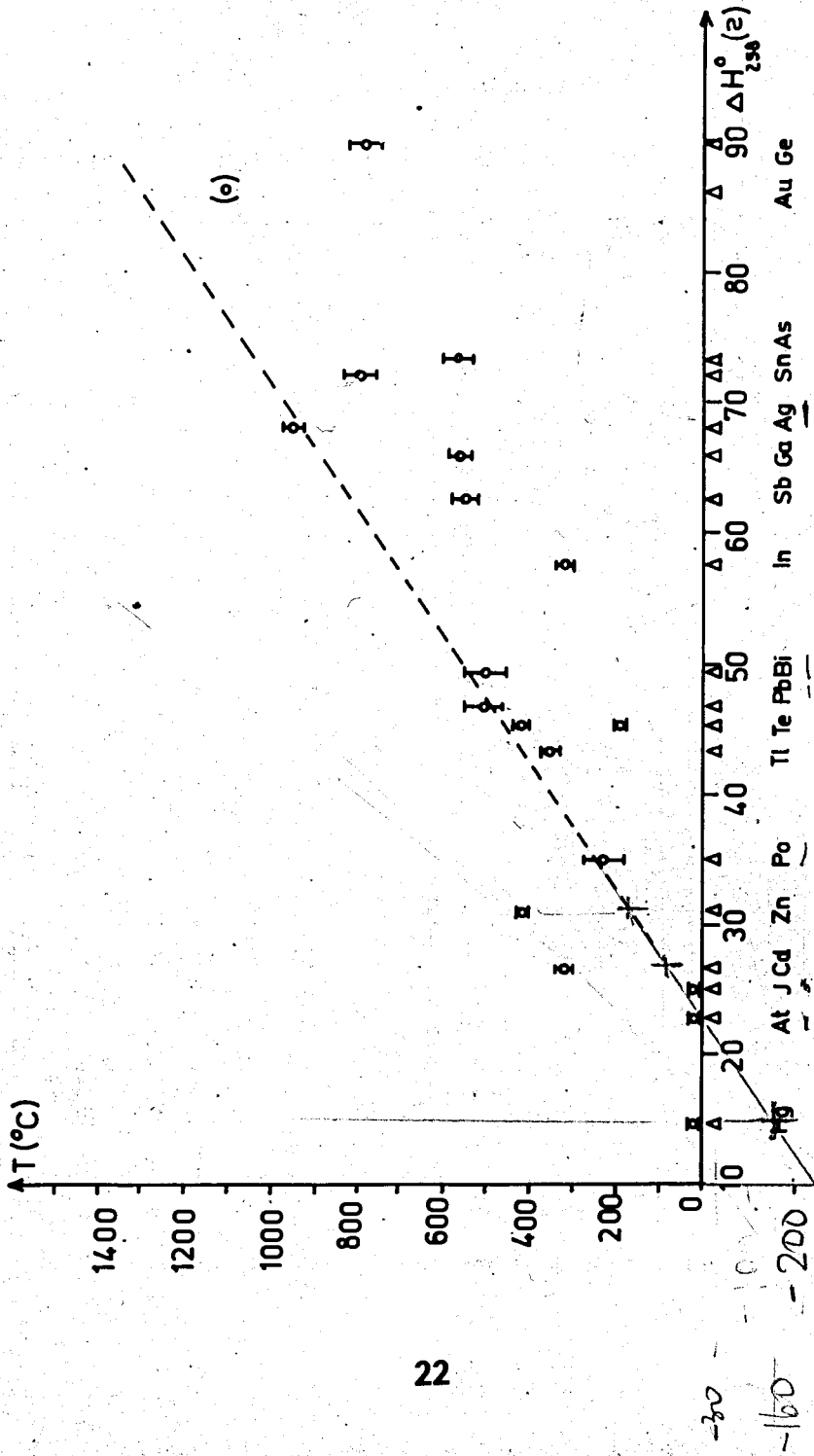


Рис. 11. Сравнение позиции осаждающихся элементов ($T^\circ C$) и стандартные энтальпии газообразных элементов в атомарном состоянии /ккал/г. а./.