

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

2402/2-80

2/6-80
P12-80-18

Б.Л.Жуйков, И.Звара

ОПЫТЫ
ПО ХИМИЧЕСКОМУ КОНЦЕНТРИРОВАНИЮ
НОВОГО СПОНТАННО ДЕЛЯЩЕГОСЯ НУКЛИДА
ИЗ ВЕЩЕСТВА МЕТЕОРИТА АЛЛЕНДЕ

II. Повторная переработка возогнанных
продуктов

Направлено в "Radiochemical and Radioanalytical
Letters".

1980

Жуйков Б.Л., Звара И.

P12-80-18

Опыты по химическому концентрированию нового спонтанно делящегося нуклида из вещества метеорита Алленде. II. Повторная переработка возогнанных продуктов

Произведена повторная возгонка в кислороде и водороде продуктов, выделенных ранее из метеорита Алленде, с целью дальнейшего концентрирования и изучения свойств нового спонтанно делящегося нуклида. В возгонах обнаружено спонтанное деление. Температура осаждения нуклида на платиновой термохроматографической колонке в токе кислорода ниже 480°C .

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1980

Zhuikov B.L., Zvara I.

P12-80-18

Experiments on the Chemical Concentration of a New Spontaneously Fissioning Nuclide from Allende Meteorite. II. A Repeated Treatment

ВВЕДЕНИЕ

В работе ^{1/}нами сообщалось об экспериментах по химическому концентрированию нового спонтанно делящегося нуклида, обнаруженного Флеровым и др. в метеорите Алленде ^{2/}. Этот нуклид предположительно относится к сверхтяжелым элементам /СТЭ/.

В процессе концентрирования порошок метеорита нагревался в сосуде из нержавеющей стали до 1000°C попеременно в токе водорода и кислорода, и возгоняющиеся продукты улавливались на более холодных сборниках из нержавеющей стали или платины и в различных ловушках. Из растворов ловушек затем осаждались сульфиды при $\text{pH} = 9$ и 3. В возгонах, полученных из 4-х кг метеорита, был зарегистрирован счет полученного деления /12 импульсов за 200 дней на пропорциональных счетчиках с эффективностью 60%/, который, по данным регистрации мгновенных нейтронов деления исходного вещества ^{2/}, соответствует химическому выходу нуклида 40-80%.

В настоящей работе нами была предпринята вторичная переработка выделенных продуктов путем возгонки. Переработка преследовала следующие цели:

1. Подтвердить, что спонтанно делящийся нуклид возгоняется при температуре около 1000°C в токе кислорода или водорода.
2. Исключить возможность присутствия в образцах изотопов калифорния и других актинидов, которые также могут испытывать спонтанное деление, на основании химического поведения этих элементов и проверить чистоту препаратов посредством α -спектрометрических измерений.
3. Сконцентрировать спонтанно делящийся нуклид из многих образцов и фракций - продуктов переработки на небольшом сборнике, очистив их в первую очередь от серы, натрия и органических веществ, чтобы получить возможность в дальнейшем проводить опыты по идентификации СТЭ различными физическими методами, в частности по характеристикам вынужденного деления уско-ренными α -частицами ^{3/}.
4. Получить информацию о физико-химических свойствах нового нуклида, разделив продукты возгонки на термохроматографической колонке в токе кислорода и водорода.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Чтобы получить бóльший счет спонтанного деления, мы переработали по методике, описанной в работе ^{1/}, еще 4 однокилограммовые порции вещества метеорита Алленде. Измерение спонтанного деления в полученных образцах в этом случае не проводилось.

Повторную переработку возгонов из всех 8 кг вещества проводили не в стальной, а в кварцевой аппаратуре и улетаивающиеся продукты в токе газа при высокой температуре пропускали через фильтр из кварцевого песка. Во-первых, это позволило очистить образец от нескольких граммов натрия, содержащегося в продуктах первичной переработки. Во-вторых, полностью исключило попадание актинидов /в виде металлов, низших окислов или хлоридов/ на сборники для летучих элементов, т.к. эксперименты, проведенные нами по испарению калифорния (²⁴⁹Cf) — наиболее летучего актинидного элемента показали, что он адсорбируется необратимо на кварцевой поверхности из газовой фазы при 1100°C и не проходит через фильтр из кварцевого песка.

Большинство летучих элементов — аналогов СТЭ не задерживается таким фильтром ^{4/}. Если предсказания о высокой летучести СТЭ 112-118 ^{5-7/} верны, то эти элементы так же, как и элементы 108-110, должны в основном проходить через фильтр из кварцевого песка. В то же время, как показали наши опыты с Ir, Pt — аналогами СТЭ 109 и 110, в стальной аппаратуре возможны потери за счет взаимодействия окислов этих элементов со сталью.

Затруднения при вторичной переработке вызывала необходимость очистки от большого количества серы /около 70 г/, выделившейся в основном в процессе осаждения сульфидов в кислой среде из растворов в жидкостных ловушках, а также сжигания органических веществ — лавсана мембранных фильтров, через которые фильтровались сульфиды, и канифоли, которая использовалась при подготовке образцов для измерения в пропорциональных счетчиках. Переработка продуктов возгонки из метеорита Алленде проводилась в двух установках.

В кварцевый реактор 1 установки I /рис.1/ длиной 370 и диаметром 55 мм помещали платиновые и стальные сборники с возгонами и мембранные лавсановые фильтры с сульфидами. В реактор подавался газ через входное устройство 6, предотвращающее обратную диффузию газообразных продуктов. В выходной трубке диаметром 6 мм находился фильтрующий слой кварцевого песка 7, нагреваемый печью сопротивления до 1100°C. После него на длине 22,5 см по стенкам трубки закладывалась платиновая фольга /16 мкм/, нагреваемая печью 2 с логарифмической намоткой спирали, которая создавала градиент температуры от 940 до 25°C.

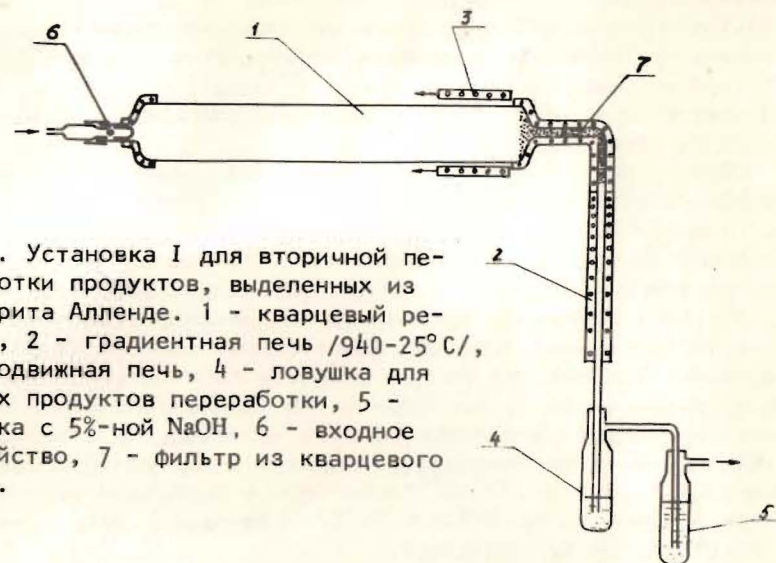


Рис.1. Установка I для вторичной переработки продуктов, выделенных из метеорита Алленде. 1 - кварцевый реактор, 2 - градиентная печь /940-25°C/, 3 - подвижная печь, 4 - ловушка для жидких продуктов переработки, 5 - ловушка с 5%-ной NaOH, 6 - входное устройство, 7 - фильтр из кварцевого песка.

Сначала в установку подавали 10 часов кислород со скоростью 20 мл/мин. При этом печь 3 /1000°C/, перемещающаяся медленно влево вдоль реактора, служила для сжигания органических веществ и серы. После этого весь реактор 1 нагревали большой печью, не указанной на рис.1, 30 часов в токе кислорода 20 мл/мин до 1000°C. Затем нагревание продолжали в токе гелия /5 часов/ и в токе водорода /30 часов/. Возогнаные продукты, проходящие через кварцевый фильтр, собирались на платиновой фольге, а также в ловушке 4 /вода вместе со стекающей серной кислотой/ и в ловушке 5, содержащей 5%-ный раствор NaOH.

По окончании нагревания из растворов ловушек производили осаждение сульфидов с носителями Cu, Pt, Hg, Tl, Pb, Bi сначала в щелочной среде (pH=9), а затем раствор подкисляли серной кислотой и осаждали сульфиды при pH=3.

В установке II перерабатывали серу /70 г/ и сульфиды /осажденные при pH=3 /, выделенные из 4 кг метеорита, а также кварцевый фильтр, сульфиды и серу, полученные после переработки в установке I. В установке, кроме того, повторно нагревали до 1100°C платиновые сборники, использовавшиеся при первичной переработке.

Установка II состояла из длинной /100 см/ трубки - реактора внутренним диаметром 13 мм. Конец трубки представлял собой платиновую термохроматографическую колонку длиной 22 см и внутренним диаметром 6 мм. После загрузки образцов к началу реактора приваривалась входная трубка диаметром 3 мм, чтобы

избежать обратной диффузии. Такая конструкция позволяла перерабатывать лишь значительно менее объемные образцы, чем в установке I, однако была проще в изготовлении и позволяла надеяться на более полное извлечение продуктов из платиновых сборников, т.к. выделение летучих элементов существенно зависит от скорости газа ^{18/}.

Образцы уже не содержали органических веществ, и поэтому перевод серы в газообразное состояние (H₂S) осуществляли нагреванием в токе водорода 5-10 мл/мин. Использовали два способа. Первый состоял в медленном, в течение 30 часов, передвижении короткой печи /600-650°/ вдоль трубки против тока газа с помощью гидравлического протяжного механизма. Полнота протекания процесса здесь сильно зависит от равномерности передвижения печи и скорости газа. Вторую порцию серы перерабатывали, нагревая ее до температуры 280-290°С. Парциальное давление паров серы /в пересчете на атомное состояние/ при этих температурах близко к парциальному давлению водорода в системе. Смесь паров серы с водородом поступала затем в короткую печь /600-650°С/, где происходила реакция с образованием сероводорода.

После перевода серы в газообразное состояние всю трубку нагревали 50 часов при температуре 1100°С в токе водорода, затем 5 часов в токе гелия и 50 часов - в токе кислорода. Возогнаные элементы разделялись на платиновой термохроматографической колонке. Из ловушек, как обычно, проводили осаждение сульфидов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

О поведении известных элементов в условиях опыта можно судить по результатам рентгенофлуоресцентного анализа фракций переработки, α -спектроскопии /для ²¹⁰Po /, а также по результатам модельных опытов с радиоактивными метками элементов.

Количественное определение элементов на платиновой фольгесборнике методом рентгенофлуоресцентного анализа затруднено, и выход во вторичной переработке был оценен после последующей возгонки летучих элементов на тонкую графитовую фольгу ^{19/}. Для таллия он составил $\geq 90\%$, для ртути $\geq 50\%$. Вследствие частичного взаимодействия свинца и цинка с платиной и кварцем при высоких температурах выход этих элементов на платиновую фольгу-сборник составил 10-50%. Считая содержание урана в метеорите Алленде равным $3 \cdot 10^{-8}$ г/г ^{22/}, можно заключить, что выход полония был близок к 100%.

В табл.1 указаны температуры зон осаждения различных элементов на платиновой термохроматографической колонке в уста-

Таблица 1

Зоны осаждения элементов на платиновой колонке /940-25°С/ после нагревания в кислороде, затем в водороде

Элемент	Температура зоны осаждения /°С/
Zn	940-910
Pb	910-780
Cd	830-430
Mo	870-310
Te	750-510
Cs	540-410
Tl	480-230
Po	360-320
Hg	120-25

новке I, определенные с помощью рентгенофлуоресцентного анализа /для ²¹⁰Po - на трековом детекторе α -частиц/. Некоторые элементы давали широкие термохроматографические пики вследствие того, что осаждались в различных химических формах и взаимодействовали с металлической платиной.

Таблица 2

Измерение спонтанного деления в продуктах вторичной переработки метеорита Алленде

Фракции переработки	Число импульсов на пропорциональных счетчиках /сутки измерения	Число треков /сутки экспозиции
Установка I	940-480°С	0/132
O ₂ , затем H ₂	480-25°С	3/78
	сульфиды pH=9	2/113
Установка II	900-480°С	-
H ₂ , затем O ₂	480-25°С	-
	сульфиды pH = 9	-
	сульфиды pH = 3	-
		2/242
		0/242
		0/242
		0/426

Измерение спонтанного деления на фольгах-сборниках и в осадках сульфидов из ловушек производилось с помощью пропорциональных счетчиков, а также трековым методом /табл. 2/. Всего было зарегистрировано 5 импульсов на пропорциональных счетчиках и 2 трека. На участке платиновой фольги, соответствующем температуре 480-25°C, после нагревания в токе кислорода и затем водорода /установка I/ зарегистрировано 3 импульса спонтанного деления. В этой части находятся наиболее летучие элементы Tl, Po, Hg и, как следует из результатов модельных экспериментов, также Os и Re. 2 импульса были зарегистрированы после осаждения сульфидов из растворов ловушек в этом опыте при pH=9. После переработки части образцов в установке II сначала в токе водорода, затем в токе кислорода на трековом детекторе /лавсан/, находящемся в контакте с платиновой фольгой-сборником, было обнаружено 2 трека, соответствующих температурам 850 и 650°C.

На рис. 2 представлен α -спектр фракции, соответствующей температуре осаждения 480-25°C. Здесь так же, как и в других образцах после возгонки, отсутствуют линии известных спонтанно делящихся изотопов Pu, Cm, Cf. Для объяснения наблюдавшегося спонтанного деления загрязненными этими элементами следует предположить, что отношение их активности α -распада к активности спонтанного деления составляет менее 10^4 , а это практически исключено для реальных смесей изотопов ^{12/}.

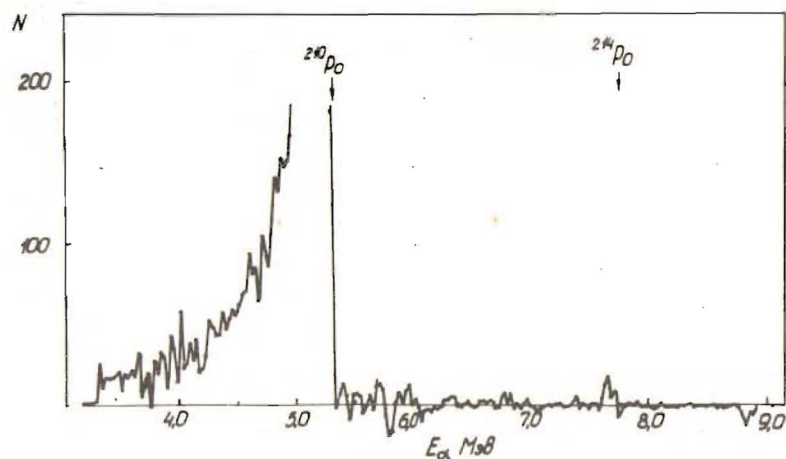


Рис. 2. α -спектр фракции с температурой осаждения 480-25°C /установка I/; время измерения - 12,6 час., эффективность - 45%, фон вычтен.

Измеренное содержание урана в образцах / α -спектры, вынужденное деление нейтронами/ настолько мало / $<10^{-6}$ г U/, что этот элемент не может быть источником фона.

Распределение импульсов спонтанного деления по фракциям после переработки в установке I /3 импульса на платиновом сборнике /480-25°C/ и 2 импульса в ловушках/ говорит о высокой летучести неизвестного нуклида в токе кислорода, подобно Hg, Os или Re, что можно ожидать, например, для элементов 114 и 110 и др. ^{5-7/}.

Более высокую температуру осаждения спонтанно делящегося нуклида при нагревании сначала в водороде, чем при нагревании сначала в кислороде, можно объяснить по-разному. Как показали результаты модельных опытов, вследствие интерметаллического взаимодействия свинца, висмута, таллия с платиной ^{10/} эти элементы дают высокие температуры осаждения на платиновой колонке, образование же окисла этому препятствует. Такого же поведения следует ожидать и для сверхтяжелых аналогов ^{11/}. Если же спонтанно делящийся нуклид относится к аналогам платиновых металлов, то во втором опыте он мог улетучиваться в токе гелия в виде низшего окисла. Такие окислы имеют большие температуры осаждения, чем окислы с высокой степенью окисления.

С учетом эффективности регистрации /40-60%/, а также доли каждой фракции, взятой для измерения /75-100%/, счет спонтанного деления составил около 0,08 расп./сутки, т.е. 20-40% от активности спонтанного деления в 8 кг метеорита. Выход при вторичной переработке составил около 50%. Потери при переработке можно объяснить диффузией элемента в глубь платинового сборника. Возможно неполное осаждение с сульфидами и потери на кварцевом фильтре. Нельзя исключить и улетучивание элемента при вакуумировании объема пропорциональных счетчиков и ионизационной камеры /измерения α -спектров/.

Брандт и др. ^{12,13/} предприняли недавно попытку выделить СТЗ из вещества метеорита Алленде путем обработки измельченного материала кислотами и осаждения сульфидов из водного раствора при pH=1,5. Не зарегистрировав в осадке новый спонтанно делящийся излучатель, эти авторы сделали вывод об отсутствии СТЗ в метеорите Алленде. Такое заключение, на наш взгляд, не обосновано, поскольку концентрирование производилось на основании других химических свойств, чем в нашей работе ^{1/}. В частности, элемент мог не осаждаться с сульфидами в процессе многократного переосаждения при столь низком pH или мог улетучиваться при нагревании солянокислого раствора. Кроме того, эффективность регистрации осколков спонтанного деления в сульфиде в слое 6 мг/см² должна быть не более 20%.

ВЫВОДЫ

В результате опытов по вторичной возгонке спонтанно делящегося нуклида, выделенного из метеорита Алленде, показано следующее:

1. Спонтанно делящаяся активность возгоняется в токе кислорода, а также в токе водорода или гелия при 1000°C.
2. Спонтанно делящуюся активность, возогнанную из метеорита Алленде, нельзя отнести к известным элементам Pu, Cm, Cf, т.к. она проходит через фильтр из кварцевого песка и не даёт характерных линий в α -спектре.
3. Температура осаждения в кислороде /менее 480°C/ говорит об относительно высокой летучести элемента в виде окиси, подобно Hg, Os, а возможно, и Tl, Po, Re.

Авторы благодарны академику Г.Н.Флерову за постоянное внимание к работе, Т.Реетцу, З.Хюбенеру за помощь в экспериментах и полезные обсуждения, а также Н.К.Скобелеву и В.П.Перельгину за проведение измерения спонтанного деления и М.Иванову за α -спектрометрические измерения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Звара И. и др. ЯФ, 1977, 26, с.455.
2. Флеров Г.Н. и др. ЯФ, 1977, 26, с.449.
3. Оганесян Ю.Ц. и др. ОИЯИ, P15-12370, Дубна, 1979.
4. Реетц Т. и др. Радиохимия, 1979, 6, с.877.
5. Keller O.L., Seaborg G.T. Ann.Rev. Nucl.Sci., 1979, 27, p.139.
6. Eichler B. Kernenergie, 1979, 19, S. 307.
7. Pitzer K.S. J.Chem.Phys., 1975, 63, p.1032.
8. Bayar B., Zaitseva N.G., Novgorodov A.F. Radiochem. Radioanal. Lett., 1978, 34, p.89.
9. Жуйков Б.Л. В кн.: Труды IV республиканской конференции молодых физиков. Изд. ИЯФ АН УзССР, Ташкент, 1978, с.35.
10. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. "Металлургияиздат", М., 1962.
11. Eichler B. ZfK, 374, Rossendorf, 1978.
12. Brandt R. In: Proc.Symp. on Superheavy Elements, Lubbock, 1978.
13. Lund T. et al. Inorg.Nucl.Chem.Lett., 1979, 15, p.413.

Рукопись поступила в издательский отдел
8 января 1980 года.