

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

3422/83

24/6-83

P12-83-206

Б.Айхлер, Ким Сон Чун

АДСОРБЦИЯ ЛЕТУЧИХ МЕТАЛЛОВ
НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ
И ВОЗМОЖНОСТИ ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
В ЯДЕРНОЙ ХИМИИ

Термохроматографическое исследование
адсорбции ртути на поверхности палладия

1983

1. ВВЕДЕНИЕ

Термохроматография на металлических колонках открывает новые экспериментальные возможности для разделения и очистки радиоактивных изотопов, а также для изучения процессов взаимодействия паров металлов с металлическими фазами. Результаты таких исследований позволили бы подобрать селективно действующие фильтры и сборники отдельных элементов, оптимизировать процессы транспортировки короткоживущих нуклидов в металлических трубках и, используя осаждение из газовой фазы, получать препараты для измерения α -излучения и спонтанного деления с высоким разрешением.

В настоящей работе определяется дифференциальная молярная энтальпия адсорбции ртути на палладии при бесконечно малом заполнении поверхности и исследуется влияние периода полураспада радионуклидов, устройства колонок и состава газовой фазы на форму термохроматограмм. Проведенные опыты можно рассматривать как модель метода экспрессного непрерывного термохроматографического выделения фракции гипотетических спонтанно делящихся сверхтяжелых элементов с Z около 114 из продуктов ядерных реакций, вызываемых ускоренными тяжелыми ионами.

2. ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Принципиальные схемы установок с металлическими термохроматографическими колонками описаны нами ранее ^{/1-3/}. В периодических опытах использовались кварцевые колонки с вложенными в них отрезками палладиевой фольги. Газом-носителем служил поток водорода, интервал температур на колонках - от 1100°C до -100°C.

В случае экспериментов в непрерывном режиме для транспортировки синтезированных на пучке ускорителя продуктов ядерных реакций в установку /на расстояние ~40 м/ использовалась аэрозольная струя. Газом-носителем была смесь азота с водородом /5%/, циркулирующая в аппаратуре. Изучаемые короткоживущие радиоизотопы ртути получали при облучении иттербиевой или гафниевой мишени ионами $^{20}\text{Ne}^{4+}$ или $^{16}\text{O}^{3+}$.

На рис. 1 представлено распределение температуры вдоль колонки. На ее входе - при температуре около 1000°C - происходило разложение аэрозолей. На изотермическом участке осуществлялось хроматографическое отделение относительно нелетучих продуктов от летучих, которые поступали на градиентный участок колонки /от 700°C до 20°C/. Там они адсорбировались на поверхности палла-

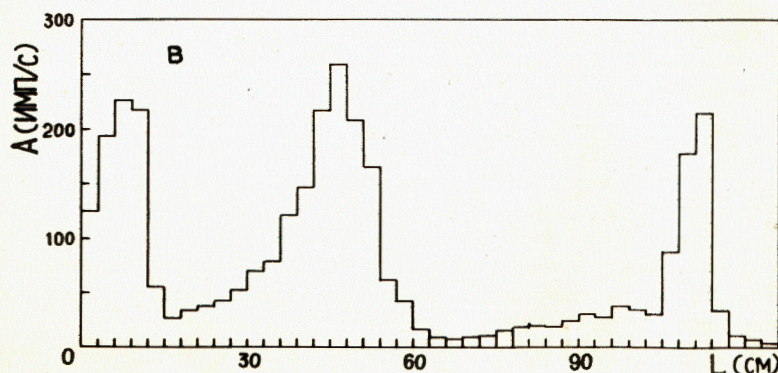
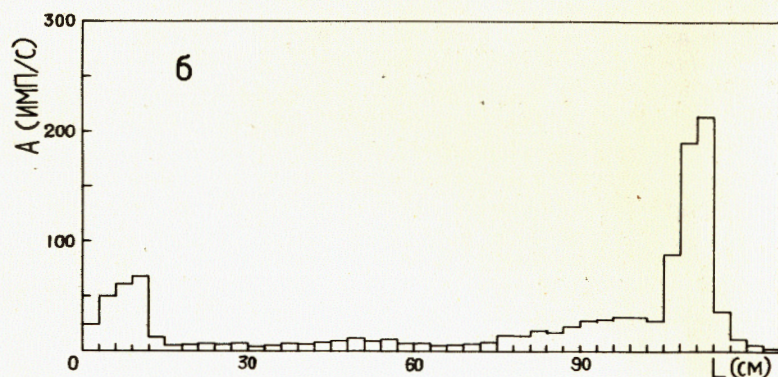
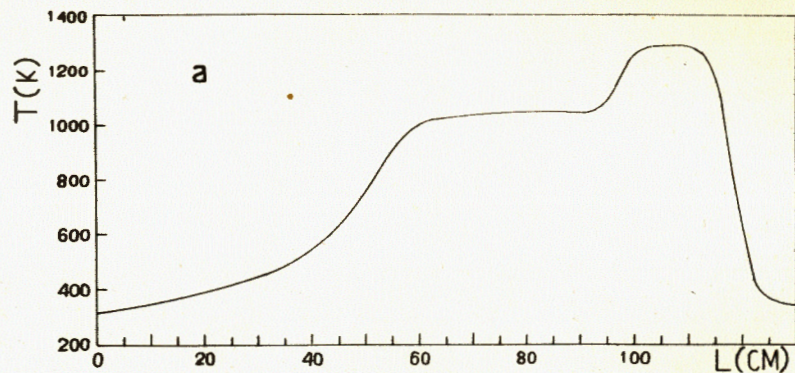


Рис.1. Распределения: а/ температуры; б/ активностей после извлечения детекторов из колонки; в/ активностей вдоль колонки с детекторами.

дия, слой которого ~ 90 мкг см⁻² / был нанесен на вставленные в колонку слюдяные трековые детекторы осколков деления.

Распределение радионуклидов вдоль колонок измерялось сцинтилляционным счетчиком с применением коллиматора, дополнительная информация была получена измерением отдельных отрезков колонки или детекторов на спектрометре γ -излучения.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНТАЛЬПИИ АДСОРБЦИИ РТУТИ НА ПОВЕРХНОСТИ ПАЛЛАДИЯ ПРИ БЕСКОНЕЧНО МАЛОМ ЗАПОЛНЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ

3.1. Расчет величины $\Delta\bar{H}_a^\circ$

Значение $\Delta\bar{H}_a^\circ$ определялось исходя из модели частичного включения атомов адсорбента в поверхностный слой адсорбата путем межатомного обмена по формуле, приведенной в работах^{4,5/}. Расчеты выполнялись в различных вариантах: в первом случае значения плотности электронов на границе ячейки Вигнера-Зейнца (n_{ws}) для ртути и палладия брались из таблиц работы^{6/}, а во втором - рассчитывались по уравнению^{1/}, выражающему n_{ws} как функцию стандартной молярной энтропии твердых металлов^{7/}:

$$n_{ws} = 6,3874 \cdot 10^{-3} \cdot \beta^{1/3} \cdot A^{1/2} \cdot V^{-2/3} \cdot \exp(7,03 - \frac{S^\circ}{3R}), \quad /1/$$

где β - структурный фактор^{7/}; A - атомный вес металлов /г/^{10/}; V - молярный объем металлов /см³/^{10/}; S° - молярная стандартная энтальпия твердых металлов^{10/}; R - газовая постоянная.

3.2. Определение величины $\Delta\bar{H}_a^\circ$ из экспериментальных данных

Значение $\Delta\bar{H}_a^\circ$ определялось по формулам из работ^{8/} и^{9/}.

Для расчета молярной стандартной энтропии адсорбции использовалась модель локализованной адсорбции^{5,8/}.

Мы приняли

$$\frac{V^\circ}{A^\circ} = 1 \text{ см} \quad /2/$$

$$\text{и } V^\circ = 2,4775 \times 10^{10} \text{ см}^3, \quad A^\circ = 2,4775 \times 10^{10} \text{ см}^2,$$

где V° - молярный объем газообразного адсорбата при стандартных условиях /см³/; A° - площадь мономолекулярного слоя одного моля, адсорбированного на поверхности при стандартных условиях /см²/.

При обработке результатов экспериментов с ²⁰³Hg использовались термодинамические постоянные процесса десублимации^{10/}. Для определения $\Delta\bar{H}_a^\circ$ применялись как результаты экспериментов в периодическом режиме, так и данные, полученные в непрерывных опытах на пучке. В последнем случае при исследовании короткоживущих

изотопов ртути за продолжительность эксперимента принималось значение

$$t = T_{1/2} / \ln 2. \quad /3/$$

Результаты экспериментов и значения некоторых параметров представлены в табл.1.

Таблица 1

Термохроматографическое определение дифференциальной молярной стандартной энтальпии адсорбции ртути на поверхности палладия при бесконечно малом заполнении

Режим	Газ-носитель	Расход газов [л/ч]	Время опытов [с]	Изотопы Hg	T _A [K]	-ΔH _a ⁰ [кДж/моль]	σ-ΔH _a ⁰ [кДж/моль]	
непрерывный	N ₂ + H ₂ (5%)	60	13 ^x	183	705±50	179,1		
	"	60	44 ^x	184	625±50	167,4		
	"	60	139 ^x	167	610±50	169,9		
	"	60	208 ^x	187	610±50	171,5		
	"	60	121 ^x	186	595±10	166,5		
"	"	60	281 ^x	188	595±10	169,5	171±5	
периодический	H ₂	1,0	3600	192	415±20	121,2		
	"	1,0	3600	192	365±20	106,6		
	"	1,0	3600	192	465±20	131,2	120±12	
	"	"	1,25	3600	203	305±20	51,8 ^{xx}	
	"	"	1,25	3600	203	305±20	52,7 ^{xx}	52,3±0,5 ^{xx}

* уравнение /3/;

** энтальпия конденсации.

3.3. Сравнение результатов

При сравнении значений энтальпии адсорбции, приведенных в табл.1, необходимо учитывать два фактора, которые заметно влияют на поведение ртути в термохроматографических колонках, - это количество ртути и соадсорбция водорода на поверхности Pd. В случае опытов с носителем (²⁰³Hg) можно предположить, что ртуть осаждается при температуре конденсации. В интервале между областью температур осаждения безносительных радиоизотопов ртути

и температурной зоной конденсации весовых количеств ртути образуется покрытие, которое исключает взаимодействие избыточного количества ртути с поверхностью палладия. Это приводит к значительному понижению температуры осаждения ²⁰³Hg с носителем по сравнению с безносительными препаратами.

Заметное различие в положении зон адсорбции наблюдается при изменении состава газа-носителя. Очевидно, что соадсорбция водорода на поверхности палладия должна влиять на процесс адсорбции ртути. Дифференциальная молярная энтальпия адсорбции водорода на палладии при нулевом заполнении поверхности равна 117 кДж/моль^{11/}, что близко к значению ΔH_a⁰ ртути. В серии опытов с изотопом ¹⁹²Hg концентрация водорода была в 20 раз выше, чем в опытах с другими короткоживущими нуклидами. Поэтому ожидалось увеличение влияния покрытия и в связи с этим изменение кинетики и уменьшение абсолютного значения ΔH_a⁰.

Для сравнения с результатами расчетов наиболее подходящим является значение ΔH_a⁰ эксп. = 171±5 кДж/моль, полученное при самом низком содержании водорода в потоке газа-носителя /5%/. Представленные значения находятся между двумя результатами теоретических расчетов:

$$\Delta H_a^0 \text{ теор./вариант 1/} = 194 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta H_a^0 \text{ теор./вариант 2/} = 126 \text{ кДж/моль.}$$

4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КРОТКОЖИВУЩИХ ИЗОТОПОВ РТУТИ ВДОЛЬ ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ

4.1. Расчет распределения дочерних продуктов распада короткоживущих изотопов ртути

Во время опыта короткоживущие изотопы Hg распадаются на более долгоживущие изотопы нелетучих элементов Au, Pt, Ir и Os.

Это позволяет моделировать термохроматограммы гипотетических летучих сверхтяжелых элементов, так как распределение дочерних активностей изотопов Hg соответствует распределению треков, которые образовались бы в результате спонтанного деления ядер СТЗ.

На рис.3 показаны распределения дочерних активностей короткоживущих изотопов ртути вдоль термохроматографической колонки, полученные расчетным путем в режиме он-лайн. Отношение числа актов распада к начальному количеству ядер (N_p/N₀) рассчитано для отрезков колонки в определенных температурных интервалах (T_{A(n)}... T_{A(n+1)}). По уравнениям работы^{18/} вычисляли времена транспортировки t_(n) и t_(n+1) атомов со стартовой зоны до позиций с температурами T_{A(n)} и T_{A(n+1)}. С учетом закона радиоактивного распада имеем

$$\frac{N_p(t_n, t_{n+1})}{N_0} = e^{-\lambda t(n)} - e^{-\lambda t(n+1)}$$

где λ - постоянная распада.

На рис.3 показано влияние периодов полураспада и ΔH_a^0 на распределение плотности следов распада короткоживущих изотопов вдоль колонки.

4.2. Экспериментальное определение распределения радиоизотопов

Распределение некоторых короткоживущих радиоизотопов ртути /с $T_{1/2}$ от 8,8 с до 195 с/ определялось по измерению γ -активности их дочерних продуктов /см. табл.2/. Вследствие различия длин участков колонки точность определения $T_{\text{макс}}$ не одинаковая, однако экспериментальные результаты приблизительно согласуются с расчетом. Для уточнения формы распределения участок колонки с максимумом активности разделяли на отрезки длиной 1 см и анализировали на γ -спектрометре.

Таблица 2

Сравнение расчетных положений с экспериментальными ($T_{\text{макс}}$) для высших дочерних активностей короткоживущих нуклидов ртути в термохроматографической колонке

Изотопы Hg	Период полураспада /с/	$T_{\text{макс}}$ (К)	
		расчет с $-\Delta H_a^0 = 171$ кДж/моль	эксперимент
179	1,09	710	-
181	3,60	680	-
183	8,80	655	705+50
184	30,60	630	625+50
186	84	610	595+10
187	96	605	610+50
188	195	590	595+10
190	1200	560	-

На рис.2 показано распределение продуктов распада изотопов $^{186}\text{Hg} / T_{1/2} = 84$ с/ и $^{188}\text{Hg} / T_{1/2} = 188$ с/. Положения максимумов хорошо совпадают с рассчитанными /ср. с рис. 3/. Как и ожида-

лось, ширина экспериментально полученных пиков значительно превышает расчетное значение, так как в расчетах не учитывалось размывание зоны за счет хроматографического процесса.

На рис.1 показан ход температуры /а/ и распределение нуклидов /б, в/, полученное после непрерывного эксперимента. Наблюдались 3 зоны /в/, а именно:

- зона осаждения нелетучих продуктов распада короткоживущих изотопов Hg (Au, Pt, Jr, Os), адсорбирующихся на кварцевой вате /1300 °K /,
- зона осаждения радиоизотопов ртути /дочерние активности/ и
- зона осаждения ^{34m}Cl /комнатная температура/. На второй диаграмме /б/ показано распределение активности после извлечения детекторов из колонки.

Как видно, изотопы ртути /средний пик/ осаждаются почти целиком на палладиевой поверхности детекторов. Только следы этих активностей остались на стенке кварцевой колонки /б/.

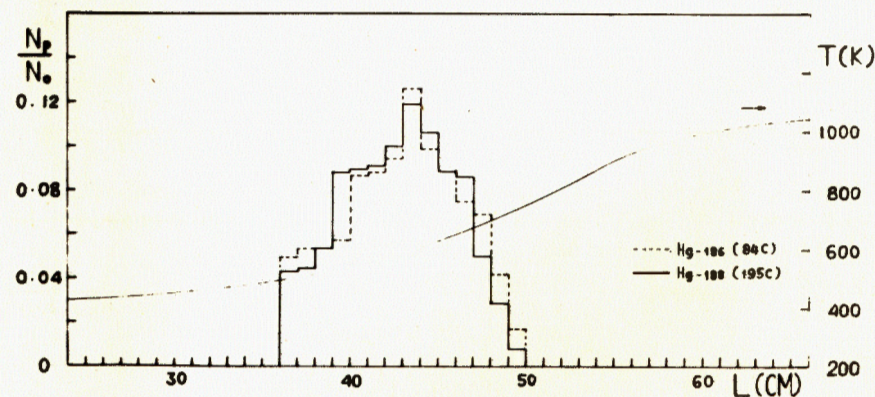


Рис.2. Экспериментально определенное распределение дочерних активностей изотопов ^{186}Hg , ^{188}Hg в районе максимума пика.

С другой стороны, ^{34m}Cl осаждается как на кварцевой колонке, так и на детекторах, вероятно в виде HCl^* , вместе со следами влаги.

Рассчитанное из соотношения активностей продуктов распада короткоживущего изотопа ^{183}Hg в зоне разложения частиц аэрозоля и в зоне с детекторами суммарное время переноса и разложения кластеров на входе колонки составило около 12 с.

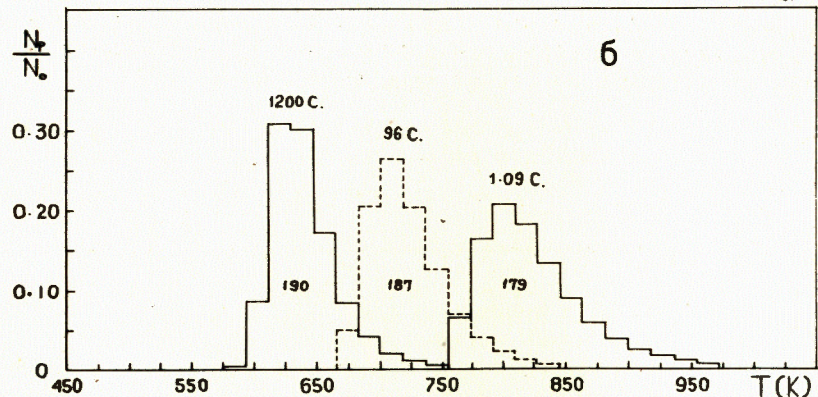
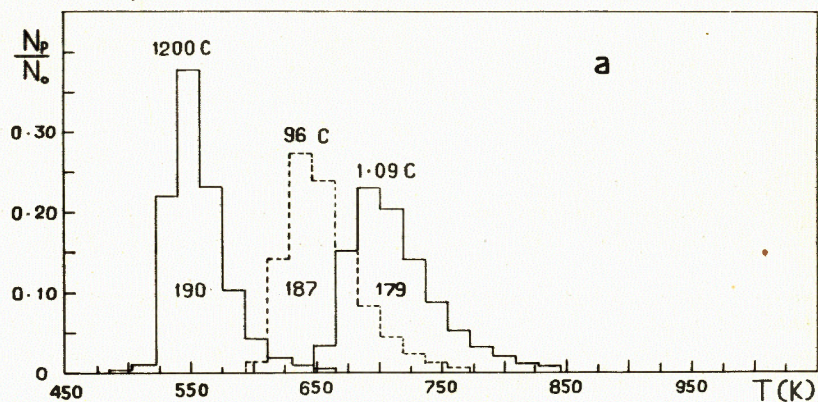


Рис.3. Рассчитанное распределение дочерних активностей изотопов ^{179}Hg , ^{187}Hg и ^{190}Hg вдоль термохроматографической колонки: а/ $\Delta H_{\text{а}}^{\circ} \text{эксп.} = 171$ кДж/моль; б/ $\Delta H_{\text{а}}^{\circ} \text{расчет.} = 195$ кДж/моль.

ВЫВОДЫ

Используемая установка дает возможность исследовать короткоживущие изотопы летучих металлических элементов с $T_{1/2} \geq 10$ с.

Применение трековых детекторов с палладиевым покрытием позволяет осуществлять избирательную адсорбцию исследуемых радиоизотопов на поверхность детектора. Это должно заметно повысить эффективность детектирования спонтанно делящихся нуклидов.

Если известны значения энтальпии адсорбции, то расчет времени хроматографической транспортировки в сочетании с законом радиоактивного распада позволяет оценить распределение координат распада /нелетучие дочерние продукты, треки осколков деления/.

Описанная методика и способ расчета могут быть использованы в опытах по синтезу короткоживущих спонтанно делящихся СТЭ с Z в районе 114, полученных на пучке ускорителя тяжелых ионов в режиме он-лайн.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность академику Г.Н.Флерову и члену-корреспонденту АН ЧССР И.Зваре за постоянное внимание к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eichler B., Gäggeler-Koch H., Gäggeler H. *Radiochimica Acta*, 1979, 26, p. 193.
2. Айхлер Б., Доманов В.П. ОИЯИ, P12-7928, Дубна, 1974.
3. Eichler B. J. *Inorg.Nucl.Chem.*, 1973, 35, p. 4001.
4. Eichler B. Report ZfK-396, Rossendorf, 1979.
5. Айхлер Б. и др. ОИЯИ, P12-81-717, Дубна, 1981.
6. Miedema A.R., Boom R. Z. *Metallkunde*, 1978, 69, No.3, p. 183.
7. Eichler B., Rossbach H. *Radiochimica Acta*, in press, 1983.
8. Eichler B., Zvara I. *Radiochimica Acta*, 1982, 30, p. 233.
9. Айхлер Б., Звара И. ОИЯИ, P12-8943, Дубна, 1976.
10. Свойства элементов. Часть 1. Физические свойства /под ред. Г.В.Самсонова/, "Металлургия", М., 1976.
11. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. "Мир", М., 1978.

Рукопись поступила в издательский отдел
1 апреля 1983 года.

Айхлер Б., Ким Сон Чун

P12-83-206

Адсорбция летучих металлов на металлических поверхностях и возможности ее использования в ядерной химии. Термохроматографическое исследование адсорбции ртути на поверхности палладия

С целью исследования адсорбции ртути на поверхности палладия проводились термохроматографические эксперименты в непрерывном и периодическом режиме с короткоживущими радиоизотопами ртути. Для переноса безносительных изотопов ртути от ускорителя к термохроматографической установке использовалась аэрозольная струя. Экспериментально определена дифференциальная молярная стандартная энтальпия адсорбции при бесконечно малом заполнении поверхности $\Delta H_{a, \text{экс.}}$, составившая 171 ± 5 кДж/моль. Результат расчета ΔH_a зависит от методики определения плотности электронов на границе ячеек Вигнера-Сейца и равняется 194 кДж/моль или 120 кДж/моль. Для короткоживущих нуклидов ртути рассчитывалось распределение нелетучих дочерних активностей вдоль колонки. Увеличение теплоты адсорбции летучих металлов на палладии позволяет повышать эффективность их регистрации трековыми детекторами в кварцевой колонке. Разработанные методы и способ расчета могут быть использованы в опытах по синтезу короткоживущих спонтанно делящихся СТЗ в районе $Z = 114$ на пучке ускорителя тяжелых ионов в режиме он-лайн.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1983

Eichler B., Kim Son Chun

P12-83-206

Adsorption of Volatile Metals on Metallic Surfaces and the Possibilities of Its Application in Nuclear Chemistry. Thermochromatographic Investigation of the Adsorption of Mercury in the Palladium Surface

In order to investigate the adsorption of mercury on a palladium surface some on- and off-line thermochromatographic experiments were carried out with tracers. Short-lived carrier-free mercury isotopes were transported with a gas-jet system from the accelerator to a thermochromatographic equipment. The partial molar adsorption enthalpy for zero covering was experimentally found to be $-\Delta H_{a, \text{exp.}} = (171 \pm 5)$ kJ/mol. The calculated results depend on the method of estimation of electron density at the WIGNER-SEITZ cell borders: 194 kJ/mol $\geq -\Delta H_a^{\text{theor.}} \geq 129$ kJ/mol. The distribution of the involative daughter products of the short-lived mercury isotopes along the column was calculated. The rise of adsorption enthalpy of volatile metals on palladium provides a higher geometrical efficiency of counting for the predicted volatile SHE in a quartz column. The method presented may be of use for the synthesis of short-lived spontaneously fissioning SHE with Z around 114 in on-line experiments using a heavy ion accelerator.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1983

Перевод О.С.Виноградовой.