

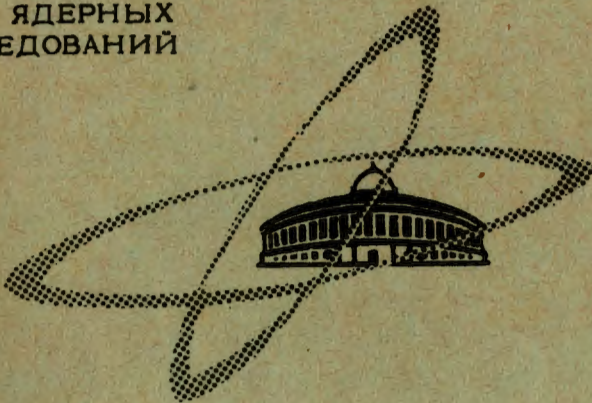
30/IX-68

2-818

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P7 - 4021



Ю.Т.Чубурков, И.Звара, Б.В.Шилов

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

ОПЫТЫ ПО ХИМИИ ЭЛЕМЕНТА 104 - КУРЧАТОВИЯ.

III. Химическая аппаратура на пучке циклотрона

1968

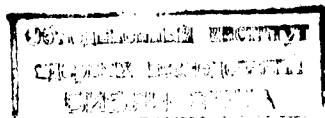
P7 - 4021

Ю.Т.Чубурков, И.Звара, Б.В.Шилов

ОПЫТЫ ПО ХИМИИ ЭЛЕМЕНТА 104 - КУРЧАТОВИЯ.

III. Химическая аппаратура на пучке циклотрона

Направлено в журнал "Радиохимия"



В предыдущих сообщениях этой серии /1,2/ был описан метод экспрессного и непрерывного химического анализа продуктов ядерных реакций, в котором использовалось хлорирование атомов отдачи в газовой фазе с последующим разделением хлористых соединений по принципу фронтальной газоадсорбционной хроматографии. Были получены данные о поведении элементов различных групп периодической системы в процессе анализа. Это дало возможность разработать методики химической идентификации и изучения химических свойств новых далеких трансураниевых элементов, синтезируемых в ядерных реакциях с многозарядными ионами.

С 1963 года для опытов использовалась установка, работающая на внутреннем пучке ускоренных многозарядных ионов циклотрона У-300 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. Продукты ядерных превращений в аппаратуре немедленно и непрерывно отделялись от вещества мишени и вводились в химический процесс. Для этого использовался эффект отдачи. Попытки осуществления подобного режима в опытах на ускорителях делались также в работах Роуленда и Вольфганга /3/ и Амиела /4/. Эти авторы описали специфические методики соответственно для выделения изотопов гелия в элементарном виде и азота в виде окислов. Они не задавались целью разработать универсальные экспрессные методы.

Создание установки для опытов на пучке циклотрона многозарядных ионов /5/ потребовало решения некоторых общих задач. В настоящем сообщении рассматриваются основные функции установки, ее компоновка и конструктивные особенности, связанные с работой при повышенных температурах и с агрессивными веществами на пучке циклотрона, а также некоторые экспериментальные условия, которые имели место в опытах по изучению химических свойств 104 элемента - курчатовия /1,2/.

Процессы в аппаратуре

На рис.1 изображена схема аппаратуры для хлорирования и разделения. Пунктирными линиями выделены области и участки газового тракта, в которых осуществлялись определенные физико-химические процессы. Участки, не вносящие вклада в бюджет времени элементарного эксперимента с образовавшимся атомом, в схему не включены. Сюда относятся очистка и нагрев газа, насыщение одного из потоков газа хлоридами - "носителями" и т.д.

1. Отделение радиоактивных продуктов от мишени

В первой области происходит отделение продуктов облучения от вещества мишени за счет отдачи и торможение ядер отдачи в газовом потоке. В результате продукты поступают в газовую фазу приблизительно в течение 10^{-11} секунды после их образования, что несравнимо меньше времени, необходимого на химический анализ.

Рассмотрим процессы, начиная с момента остановки (торможения) атомов отдачи в газе.

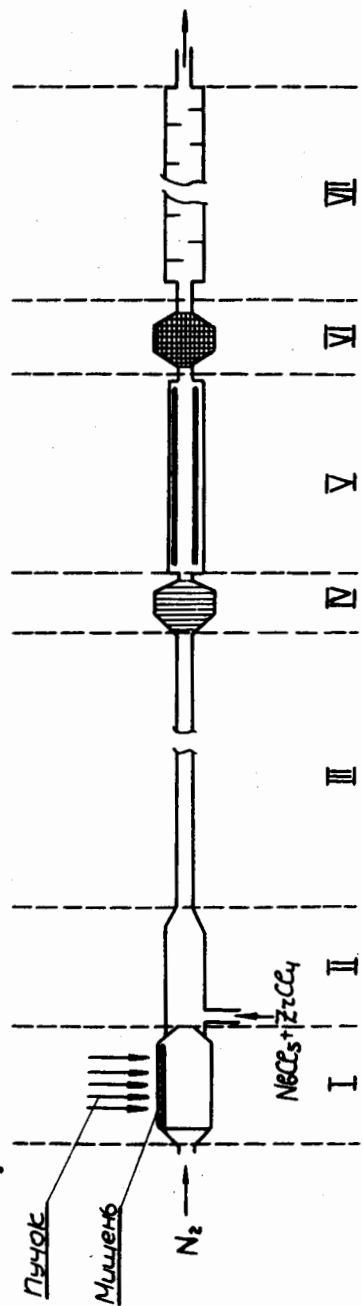


Рис.1. Схема газо-адсорбционной химической установки.

Время пребывания атомов в области I - t_1 при истинном объемном расходе газа W_1 и при условии, что атом не столкнется со стенкой, зависит лишь от объема соответствующего участка. Его необходимый минимальный размер равен примерно $S \ell$, где S - площадь мишени, а ℓ - линейный пробег ядер отдачи в газе при данном давлении и температуре. Поэтому $t_1 \geq \frac{S \ell}{W}$.

В экспериментах со ^{104}Mo элементом /2/ этот объем был равен $\approx 2 \text{ см}^3$ и t_1 было меньше 10^{-2} сек.

Если при прохождении участка I атом столкнется со стенкой тракта и адсорбируется на ней, то время десорбции может быть много больше его периода полураспада или времени эксперимента, так как при температурах, значительно ниже точки кипения вещества его атомы или молекулы сорбируются на твердых телах практически необратимо.

Доля атомов, которые не претерпевают столкновения со стенкой $(N_t / N_0)_1$, оценивалась по формуле

$$(N_t / N_0)_1 = e^{-\omega_1 t_1},$$

где ω_1 - вероятность попадания молекулы на стенку тракта в единицу времени. Ее можно представить как отношение диффузионного потока на внутреннюю поверхность отрезка тракта длиной, равной линейной скорости газа, к количеству вещества, перенесенному через этот отрезок за единицу времени (см. приложение 1). На существующей установке экспериментально определялись величины потерь из-за адсорбции на участке I для ^{24}Na , ^{44}Sc , ^{140}Tb и ^{248}Cf . Они не превышали 25% и в интервале объемного расхода газа 10-20 л/мин. (здесь и ниже объемные расходы приведены к нормальным условиям) слабо зависели от скорости газа. Экспериментальные и расчетные величины потерь приведены на рис.2. Определяющей стадией в переносе молекул на стенку явля-

ется диффузия через пограничный ламинарный слой газового потока, поэтому потери за счет адсорбции тяжелых атомов и молекул должны быть меньше, чем для легких. Отсюда, в частности, можно утверждать, что $\geq 75\%$ образовавшихся атомов элемента 104 покидали участок I за время 10^{-2} секунды.

II. Хлорирование

Область II представляет собой реакционную камеру, в которую непрерывно подается хлорирующий агент для хлорирования атомов отдачи, поступающих из области I. Экспериментально было найдено для гафния, что в конкретных условиях опытов, применявшихся при работе с элементом 104, для завершения реакции требуется не более нескольких десятых долей секунды ^{/6/}. Количественные измерения в области более коротких времен не могли быть выполнены из-за технических трудностей. В то же время расчеты, основанные на кинетической теории, показывают (см. приложение II), что хлорирование может идти гораздо быстрее, чем за десятые доли секунды, и можно считать, что за время прохождения газа через реакционную камеру (5 мсек) основная часть атомов хлорируется (см. рис.3).

III. Хроматографические разделения

Область III является газохроматографической колонкой. Длина колонки равна 4 метрам, диаметр - 3-4 мм. Общая внутренняя поверхность - $400-500 \text{ см}^2$, объем - $30-50 \text{ см}^3$. При объемном расходе газа - 18 л/мин и температурах $250-300^\circ$ линейная скорость газа в трубке была $35-55 \text{ м/сек}$, режим течения газа характеризовался числом Рейнольдса в интервале $3800-5700$.

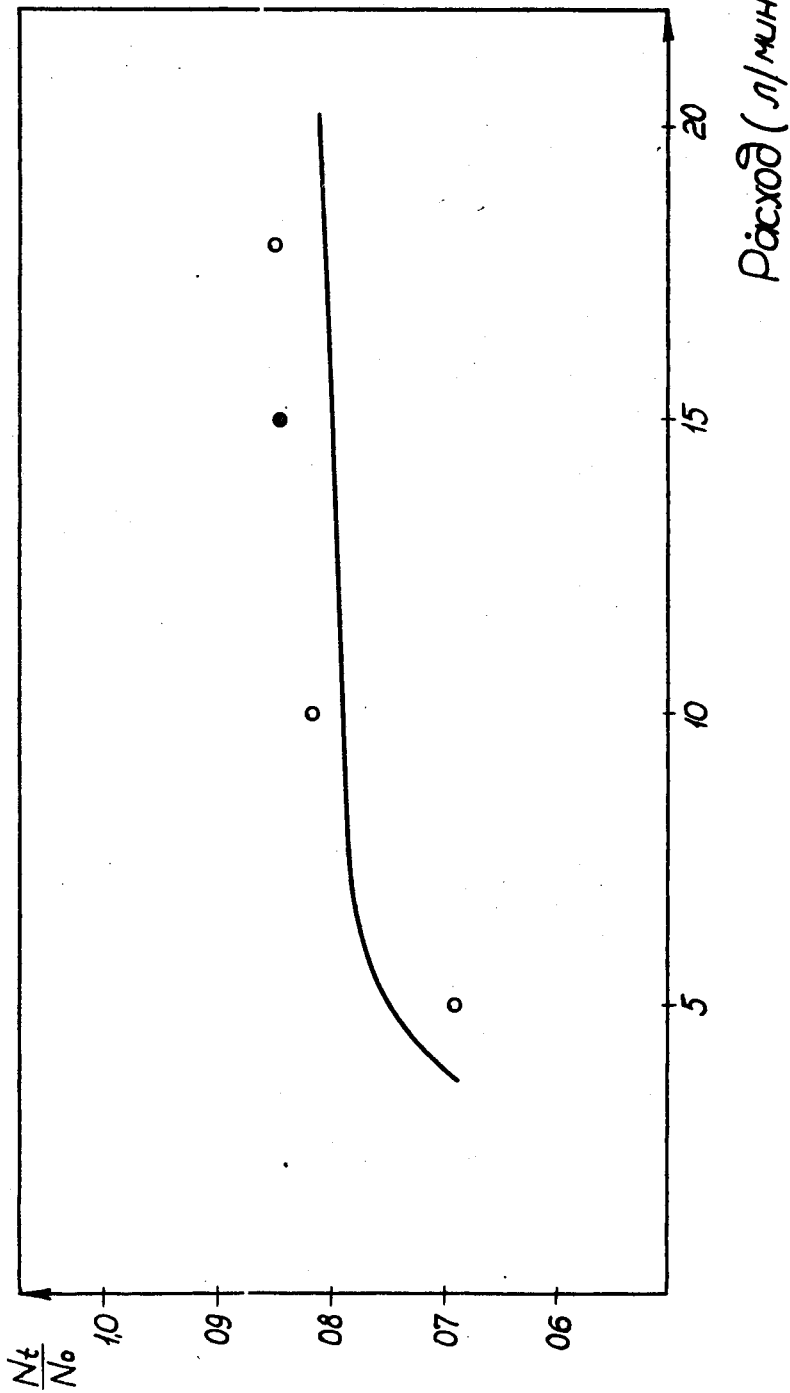


Рис.2. Зависимость доли атомов отдачи (N_t / N_0), выносимой из области I, от объемного расхода газа. Кривая получена расчетным путем. Экспериментальные точки получены для изотопов скандия.

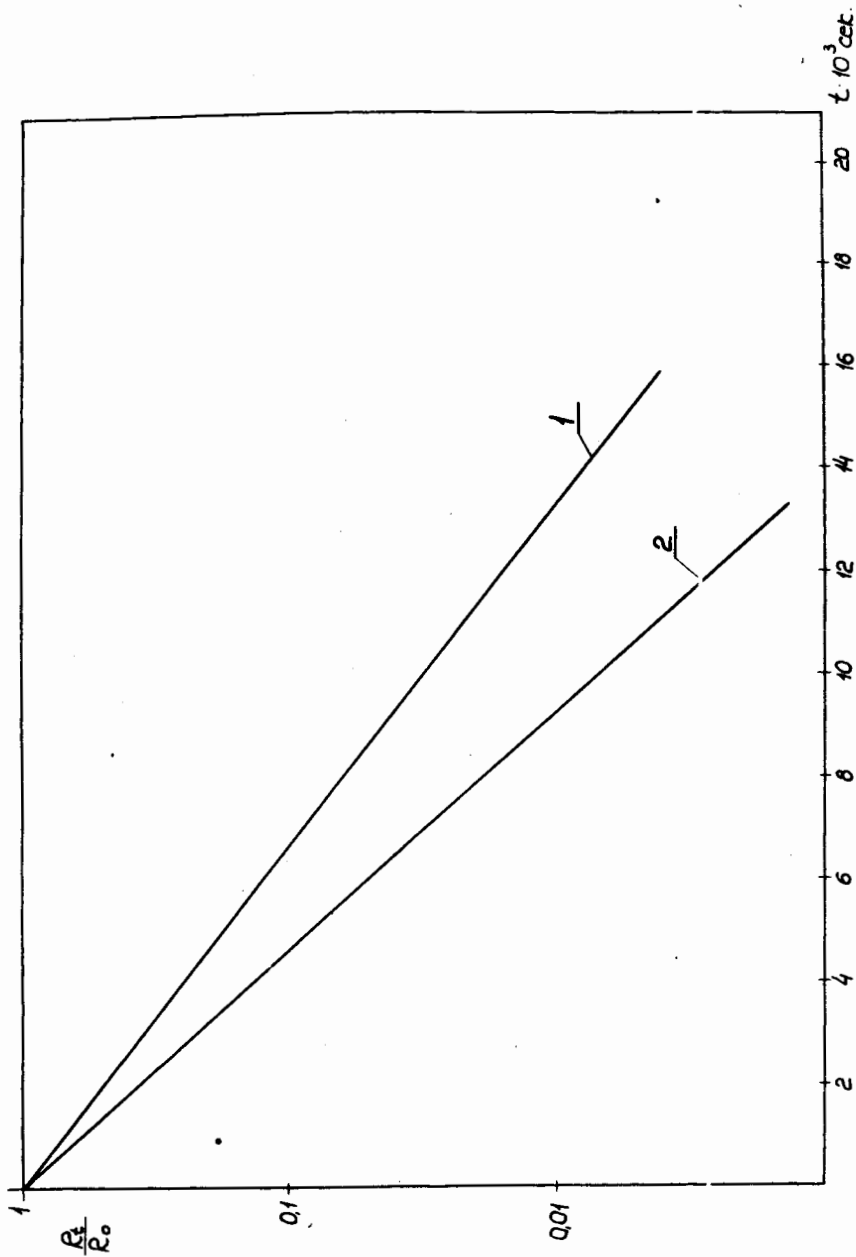


Рис.3. Доля радикалов HCl_3 (R_t/R_0), не вступивших в реакцию с NbCl_5 в зависимости от времени. 1 - при 250°, 2 - при 300°.

В области III происходит хроматографическое разделение хлоридов микрокомпонентов за счет различия их коэффициентов распределения между газом и поверхностью адсорбента. Время удерживания ($\bar{t}_R = t_{III}$) молекул в колонке связано со временем, за которое газ - носитель проходит через колонку (\bar{t}_g) соотношением $\bar{t}_R = \bar{t}_g K_0$ (см. приложение III), где K_0 - общий коэффициент Генри, являющийся функцией теплоты адсорбции Q_a .

Такая зависимость позволяет определить величину Q_a исследуемого соединения не экспериментально полученным величинам \bar{t}_R . Это дает возможность идентификации Z неизвестных нуклидов путем сопоставления теплот адсорбции или прямо величин \bar{t}_R однотипных соединений различных элементов. С другой стороны, знание (из независимых опытов) величин Q_a на данном адсорбенте для соединений разделяемых продуктов ядерных реакций облегчает выбор условий для их разделения.

Приведенное выше выражение определяет среднее значение времени удерживания данного компонента. В реальной колонке вследствие неидеальности условий (неоднородность поверхности, нелинейность изотермы адсорбции, конечная скорость установления равновесного распределения) всегда имеется некоторое распределение молекул по временам удерживания (пример: размывание полосы в проявительной хроматографии). Как известно, однородность поверхности неподвижной фазы в газовой хроматографии достигается путем использования жидких сорбентов, зафиксированных на инертной насадке, или твердых сорбентов с модифицированной поверхностью. При больших объемных скоростях потока и высоких температурах проведение длительных экспериментов с жидкими сорбентами затруднено, так как невозможно предотвратить их постепенный унос из колонки.

Как было показано ранее [7], модифицирование поверхности в области III можно осуществить динамически с помощью адсорбции па-

ров так называемых "носителей", непрерывно вводимых в газовый поток. В качестве носителей применялись хлористые соединения, имеющие теплоту испарения, близкую к теплоте испарения выделяемого микрокомпонента. При этом поверхность области III остается модифицированной и постоянной по своим сорбционным свойствам в течение всего эксперимента.

При работе с микроколичествами радиоэлементов влияние атомов адсорбата друг на друга не будет заметно сказываться. Можно ожидать, что в этих случаях изотерма адсорбции близка к линейной.

При исследовании короткоживущих нуклидов, получающихся с малым выходом, облучение мишени, а, следовательно, процессы хлорирования и разделения должны быть непрерывными. Поэтому в области III осуществляется вариант фронтального хроматографического анализа. Фронтальная хроматография позволяет в чистом виде выделить лишь один компонент, фронт которого имеет наибольшую скорость. Поэтому при отделении атомов курчатовия, которые детектировались по осколкам спонтанного деления ядер, от остальных спонтанно-делящихся продуктов ядерных реакций, в области III поддерживались условия, при которых:

- среднее время переноса курчатовия не должно значительно превышать его периода полураспада;
- среднее время переноса других спонтанно-делящихся изотопов тяжелых трансурановых элементов должно быть больше времени эксперимента или достаточно велико по сравнению с их периодом полураспада. (Измерение величин \bar{t}_R проводилось разными методами в зависимости от свойств изотопа и его соединений /1,6/. Чтобы обеспечить быстрый перенос атомов курчатовия к детекторам, применяемая колонка была сравнительно короткой и широкой с практически турбулентным газовым потоком. В результате имеется некоторая вероятность "проскока" любых молекул через область III за счет того, что

они не успеют удариться о поверхность капилляра. Для молекул ThCl_4 при 300° за время прохождения потока через область III ($t_R^{\text{III}} = 0,12 \text{ сек}$) величина $(N_t / N_0)_{\text{II}} = e^{-\omega_{\text{III}} t_R^{\text{III}}}$ по оценке равна $5 \cdot 10^{-6}$ (см. приложение 1).

Следовательно, если не учитывать радиоактивный распад, верхний предел коэффициента очистки от хлоридов тяжелых элементов не будет превышать $2 \cdot 10^5$, даже если их t_R^{III} очень велико по сравнению с продолжительностью эксперимента. Естественно, для короткоживущих изотопов (см. приложение III) за счет их распада эффективный коэффициент очистки значительно превышает эту величину. Например, для изотопа $^{242\text{m}}\text{Am}$ с $T_{1/2} = 0,014 \text{ сек}$ лишь одна стомиллионная часть дойдет до конца области III, не распавшись и не ударившись о стенку.

Участок IV (фильтр), заполненный насадкой, предназначен для улавливания крупных агрегатных частиц, которые по разным причинам могут быть в потоке (см. ниже), и мало влияет на судьбу молекул, находящихся в потоке. Длина участка составляла в опытах 7 см и t_g^{IV} равнялось $2 \cdot 10^{-2}$ сек. Для его характеристики приведем расчетные данные для молекул ThCl_4 : $(N_t / N_0)_{\text{IV}} = e^{-\omega_{\text{IV}} t_g^{\text{IV}}} \approx 0,7$, т.е. 70% молекул вообще не сталкиваются с поверхностью.

IV. Детектирование и улавливание летучих продуктов

Участки V, VI, VII являются детектирующими. Измерение малых количеств радиоактивных ядер в горячем газовом потоке представляет сложную задачу, которую приходится решать в каждом отдельном случае особо.

Для регистрации осколков деления 104 элемента на участке V применялись слюдяные детекторы [2]. При работе с долгоживущими изотопами, имеющими другой вид радиоактивного распада, использовалось улавливание на химических фильтрах (участок VI) или же захват

изотопа конденсатом носителя (участок VII). Например, изотопы гафния извлекались из газового потока на кристаллах KCl и $NaCl$, изотопы ниобия определялись радиометрически в конденсате $NbCl_5$ после накопления в течение некоторого времени.

Когда детектирование переносимого газовым потоком изотопа происходит непосредственно во время опыта, доля зарегистрированных актов распада этого изотопа при прочих равных условиях зависит от объемной скорости газа (см. приложение IV). В экспериментах со 104 элементом объемный расход газа (≈ 18 л/мин) был близок к оптимальному.

Все описанные участки тракта поддерживались при постоянной температуре (250° , 300°). Исключением является участок VIII, который служил для конденсации носителей и находился при комнатной температуре.

Из изложенного выше видно, что параметры установки и режим работы взяты такими, чтобы время переноса атома к детектору определялось практически временем удерживания: $\bar{t}_I + \bar{t}_{II} + \bar{t}_{III} + \bar{t}_{IV} = \bar{t}_R^{III}$ благодаря тому, что $\bar{t}_R^{III} = \bar{t}_{III} \gg t_I + t_{II} + t_{IV}$.

Аппаратура

На рис.4 показан общий план - схема экспериментальной установки. Основной частью этого комплекса является "пробник" /5/, сопряженный с ускорителем У-300. Пульт дистанционного управления пробником размещался за биологической защитой на расстоянии ≈ 15 метров.

На пульте имелись блоки электропитания, регулировки и контроля температуры, разводки газа и измерения давлений в разных точках аппаратуры, а также блок контроля за концентрацией хлорирующего агента. Рабочий газ (азот) в экспериментах использовался однократно. Из батареи баллонов 25 через трубку с металлическим кальцием 24 при

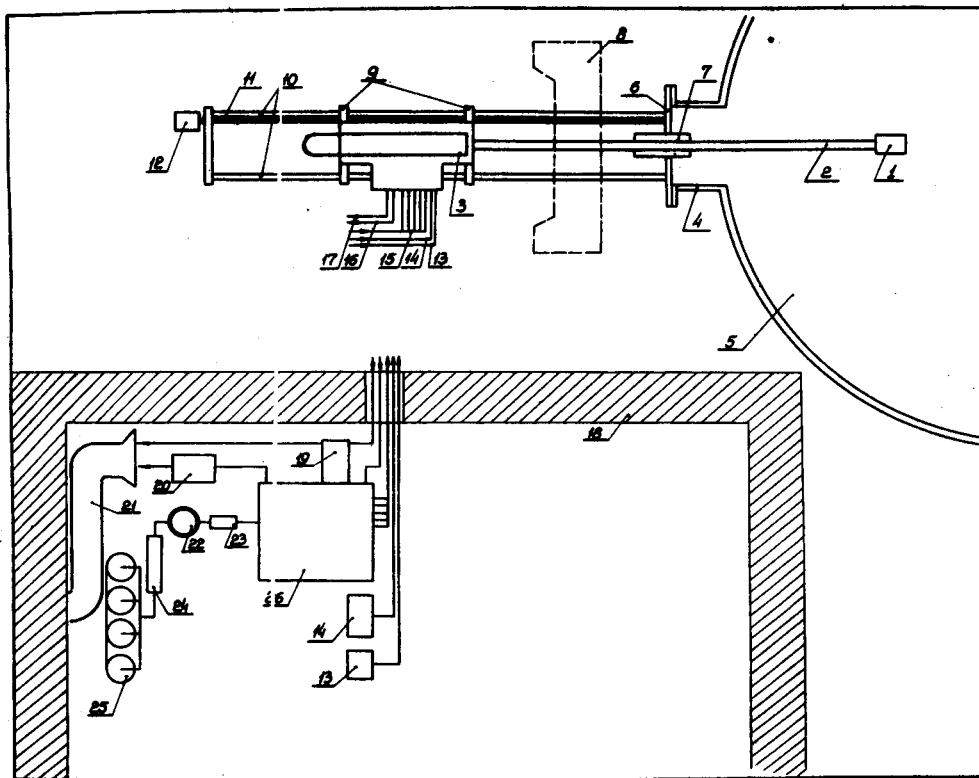


Рис.4. План-схема химической аппаратуры, работающей на внутреннем пучке циклотрона многозарядных ионов У-300. 1 - мишень и коллектор; 2 - коммуникации; 3 - детекторы и сосуд для конденсации хлоридов; 4 - шлюз; 5 - камера циклотрона; 6 - фланец; 7 - уплотнительные сальники; 8 - парафин; 9 - подвижная тележка; 10 - направляющие штоки; 11 - червяк; 12 - электромотор; 13-15 - подводящие газовые коммуникации; 16-17 - отводящие газовые коммуникации; 18 - биологическая защита; 19 - газовый анализатор; 20 - фильтр; 21 - вентиляция; 22 - ловушка, охлаждаемая жидким азотом; 23 - фильтр; 24 - сосуд с металлическим кальцием; 25 - батарея баллонов с газообразным азотом; 26 - распределительный щит.

температуре 200° и ловушку 22, охлаждаемую жидким азотом, газ поступал на распределительный щит 28 и оттуда направлялся по нескольким коммуникациям в установку. Снабжение семи газовых линий 13-15 на пробнике из общего источника исключало возможность изменения направления тока газа в любом из трубопроводов при нарушении режима работы. Особенно недопустимо проникновение газа, содержащего хлориды, из камеры хлорирования в пространство за мишенью, так как при радиолизе хлоридов образуются нелетучие продукты, которые, осаждаясь на мишени, препятствуют вылету ядер отдачи в газ. Кроме того, возможно разрушение мишени под действием хлорирующих агентов.

Обработанный газ выходил из пробника только по двум каналам 16, 17. Основная часть его после прохождения ловушки хлоридных носителей 3 выбрасывалась через фильтр 20 в вентиляцию, а небольшая доля (0,5 л/мин) поступала в анализатор 19 для определения содержания хлоридов - носителей.

На рис.5а показаны разрезы той части пробника, где размещаются рассмотренные выше участки I и II. Коммуникации проложены в теле массивной детали 1, на которой крепятся мишень 2, коллектор ионного тока 3, теплосъемник 4, тонкая алюминиевая фольга 5, ограничивающая по глубине объем для торможения атомов отдачи (участок 1). Все эти части закрыты герметическим кожухом 6. Для пропускания пучка частиц в кожухе просверлена решетка общим размером 10×20 мм с диаметром отверстий в 1,5 мм; их общая площадь равна $\sim 1,1 \text{ см}^2$. Чтобы отделить внутренний объем пробника от вакуумного объема камеры циклотрона, это "окно" в кожухе закрыто алюминиевой фольгой толщиной 9мк, которая приклеивалась и герметизировалась по ободу с помощью полимерного клея. Коллектор ионного тока представлял собой танталовую пластинку в небольшом вакуумном объеме, который для откачки через трубку соединялся с объемом циклотрона. Чтобы уменьшить выделение теп-

ла в изолированной танталовой пластине коллектора, которое может достигать 40 ватт, падающий на коллектор пучок ослаблялся в 10 раз теплосъемным экраном 4, имеющим отверстия диаметром 0,5 мм. Экран находится в тепловом контакте с деталью 1. Экспериментально проверялось, что коэффициент ослабления пучка соответствует соотношению размеров отверстий в решетке мишени и в экране. Условия опыта предъявляли высокие требования к термической и радиационной устойчивости мишеней, в качестве которых применялись слои окислов, нанесенных на 6-9 мк алюминиевые фольги методами, описанными в работах /8,9/. Толщина слоя вещества на мишенях менялась в зависимости от величины пробега изучаемых ядер отдачи и находилась в пределах 0,7-1,5 мг/см². Мишень обдувалась газом, имеющим температуру 280-300°. Для нагревания 2 см² 9 мк алюминиевой фольги от 300° до температуры плавления алюминия (660°) требуется ~0,4 кал. В то же время при прохождении 10¹² ионов ²²Ne в секунду с энергией 115 Мэв через мишень в ней выделяется около одной калории в секунду. По оценке, за счет лучеспускания и теплообмена с окружающим газом в условиях опыта может быть отведено не более 30% выделившейся энергии. Чтобы снять тепло с помощью теплопроводности, мишень зажималась между двумя пришлифованными решетками (диаметр отверстий 1,5 мм), изготовленными из меди или сплавов алюминия. Выбирая материал кассеты, кроме теплопроводности, приходилось учитывать его химическую стойкость в условиях опыта. При повышенной температуре в присутствии следов кислорода (~1%) и значительной ионизации газа под действием бомбардирующих частиц (10⁵ пар ионов на одну ускоренную частицу, прошедшую через азот, омывающий мишень) лучше других зарекомендовал себя дюралюминий, который имеет сравнительно большую теплопроводность и в отличие от меди заметно не окисляется. Чтобы обеспечить необходимую температуру внутренней части детали 1, в нее был вмонтирован электронагреватель 12.

Для предохранения мишени от возможных перепадов давления объемы 14 и 13, расположенные за мишенью и перед ней (по ходу пучка), сообщаются между собой. В объем 13 по отдельной трубке 21 подавался незначительный объем азота $\approx 0,2$ л/мин, т.е. $\approx 1\%$ общего расхода, чтобы предотвратить проникновение газа из объема 14 в объем 13.

На рис.5б изображена часть пробника, отвечающая участкам II и III. Газо-адсорбционный тракт выполнен в виде вкладышей 16 из различных материалов (стекло, кварц, тефлон и др.), герметически вставлявшихся в металлическую трубку 15. На рисунке одновременно показана металлическая трубка 17, используемая для подачи основного потока чистого азота в пространство за мишенью 14. По конструктивным соображениям она была размещена в более широкой трубке 18, предназначенной для транспортировки паров носителей из сосуда с кристаллами хлоридов в реакционную камеру 19 (область II), где происходило хлорирование атомов отдачи.

Из всего газа, поступающего в реакционную камеру, 85% попадало в нее по трубке 17 через объем 14, а 15% - по трубке 18 и каналам 20, минуя объем 14.

Диаметр реакционной камеры был равен 6 мм, газовый поток в этом месте характеризовался числом Рейнольдса $3 \cdot 10^3$. Температура в коммуникациях поддерживалась с помощью нагревателя, намотанного непосредственно на трубки.

На рисунке отмечены точки, в которых проводился контроль за температурой в ходе эксперимента. Наибольшее отклонение температуры по тракту от среднего значения составляло $\pm 15^\circ$. Влияние изменения интенсивности пучка ускоренных ионов на температуру газа, поступающего в реакционную камеру, компенсировалось изменением напряжения на электронагревателе 12. В результате температура в реакционной камере поддерживалась с точностью $\pm 5^\circ$.

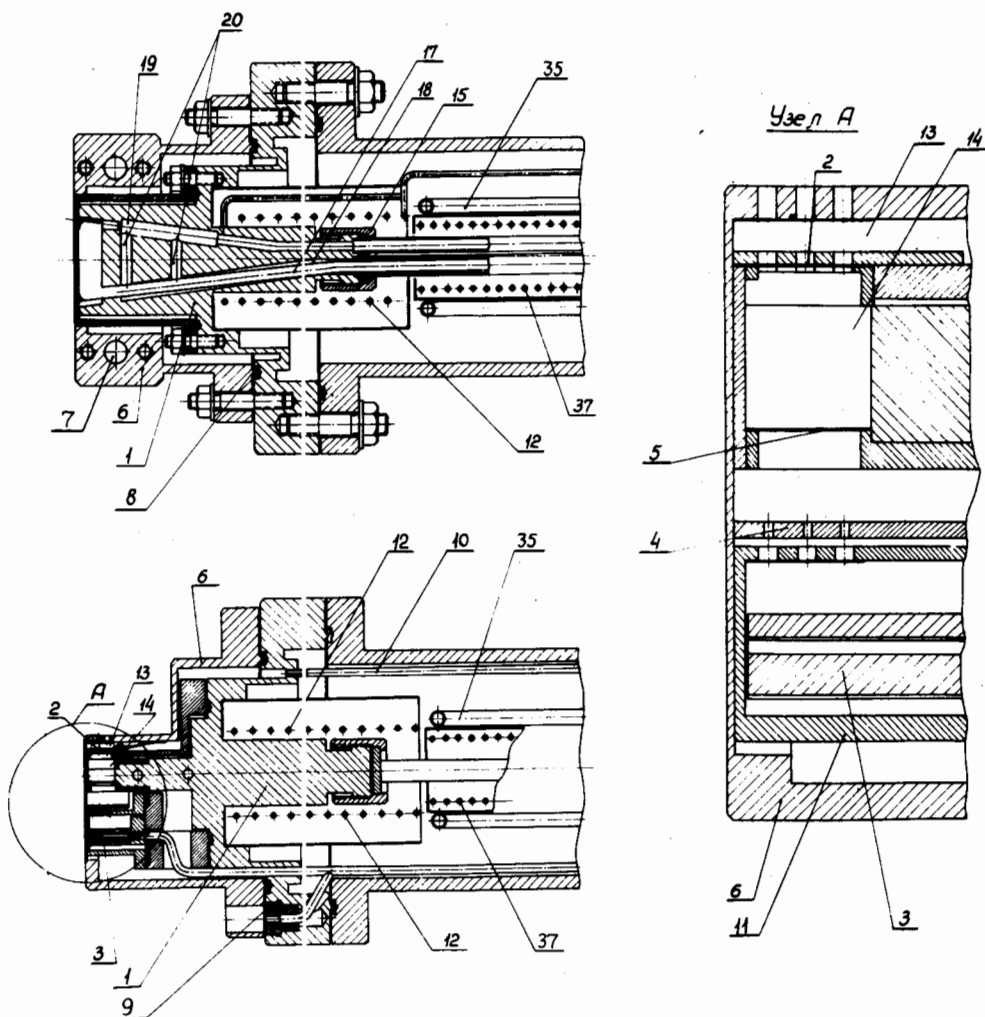


Рис.5а. Разрез основных частей установки: а) 1 - массивная металлическая деталь; 2 - мишень; 3 - коллектор; 4 - теплосъемный экран; 5 - сграницивающая фольга; 6 - кожух; 7 - канал для циркуляции воды; 8 - уплотнение; 9 - отверстие для откачки коллекторного объема; 10 - трубка для подачи газа в объем 13; 11 - кожух, ограничивающий коллекторный объем; 12 - нагреватель; 13 - объем перед мишенью; 14 - объем за мишенью; 15 - газо-адсорбционный тракт; 16 - вставка; 17 - подводная коммуникация; 18 - коммуникация для подвода газа, насыщенного хлоридами; 19 - реакционная камера; 20 - каналы для подачи хлоридов в камеру 19.

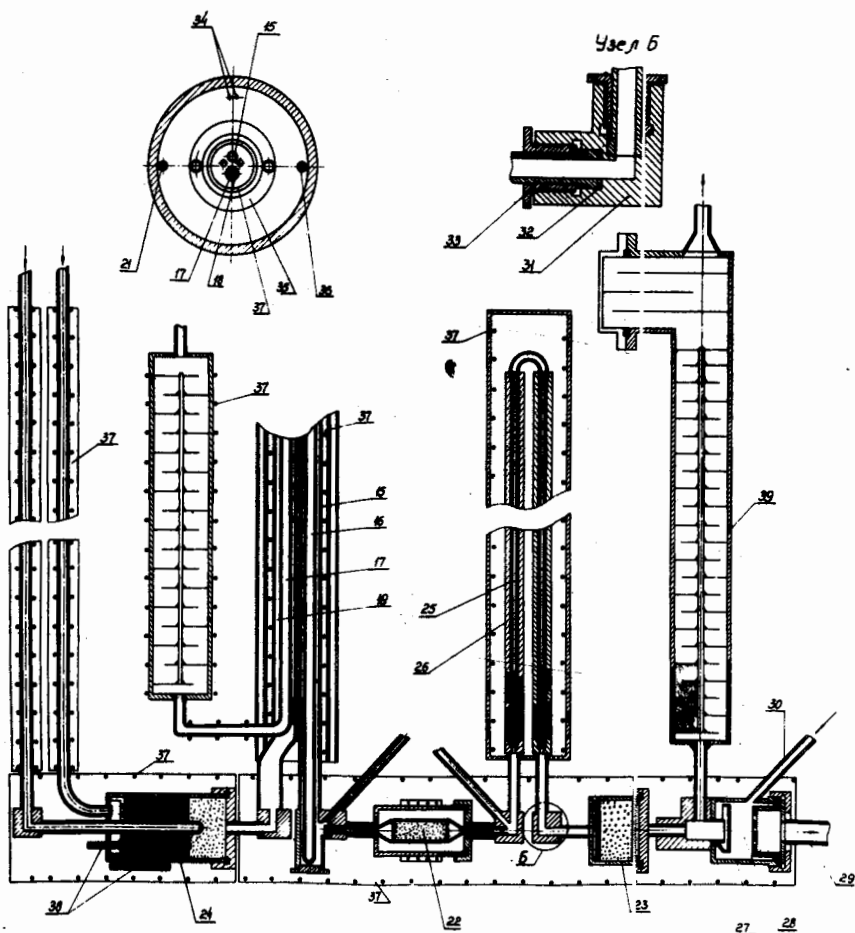


Рис.56. 21 - кабель, соединяющий коллектор 3 с измерителем тока; 22 - инертная насадка; 23 - сосуд с химическим сорбентом (NaCl , KCl); 24 - сосуд для насыщения газа хлоридами; 25 - слюда; 26 - камера для детекторов; 27 - сосуд для отбора пробы на анализ; 28 - камера для взаимодействия хлоридов со спиртом; 29 - трубка для отвода газа, содержащего HCl ; 30 - трубка для подачи паров спирта; 31 - металлический угольник; 32 - уплотняющая прокладка; 33 - зажимная гайка; 34 - подводные провода для питания нагревателя 12; 35 - водяной теплоотъемный экран; 36 - термпары для измерения температуры детали в разных точках коммуникация; 37 - нагреватель; 38 - гнездо для термпары; 39 - сосуд для конденсации хлоридов.

В качестве вкладышей в области III были использованы трубки из тефлона внутренним диаметром 3 мм, из стекла и нержавеющей стали, диаметром 3,5–4 мм. Объемный расход газа, равный 18 л/мин, удовлетворял требованиям к скорости потока в рабочем пространстве в реакционной камере, выходной трубке и дальше по тракту.

При постоянном входном давлении скорость газа в трубке данного диаметра можно увеличить лишь за счет снижения выходного давления. Имеется максимум скорости газа при так называемом критическом выходном давлении $(P_{кр})^{1/10}$, которое для трубок, применявшихся в опытах (см. рис.6), близко к 0,25 ата. При таком значении линейная скорость газа будет в ~10 раз больше достигнутых в наших экспериментах, что даст возможность исследовать изотопы с еще более коротким периодом полураспада, чем изучаемый изотоп 104 элемента (до 10^{-3} сек).

На рис.5б схематически изображен разрез остальной части "пробника". Сюда входят область IV с химически инертной насадкой, и детектирующие узлы (области тракта V, VI, VII). Здесь же показаны устройства для насыщения газа парами хлоридов и для определения их концентрации в потоке.

Фильтр, заполненный инертной насадкой 22, фильтр из NaCl 23, используемый для хемосорбции хлоридов гафния ^{18/}, и устройство для насыщения газа хлоридами 24 были описаны ранее ^{12/}. Там же дана подробная характеристика слюдяных детекторов 25. Здесь следует добавить, что, кроме величины зазора между слюдяными пластинами, которая влияет на геометрическую эффективность регистрации осколков, существенными являются и другие параметры камеры 26. Так, доля атомов 104 элемента, распадающихся в камере детекторов, зависит от объема и температуры (см. приложение IV). Объем камер в опытах был 430 или 720 см³. Физико-химические условия в камере поддерживались такими, чтобы общий коэффициент Генри для хлоридов, имеющих

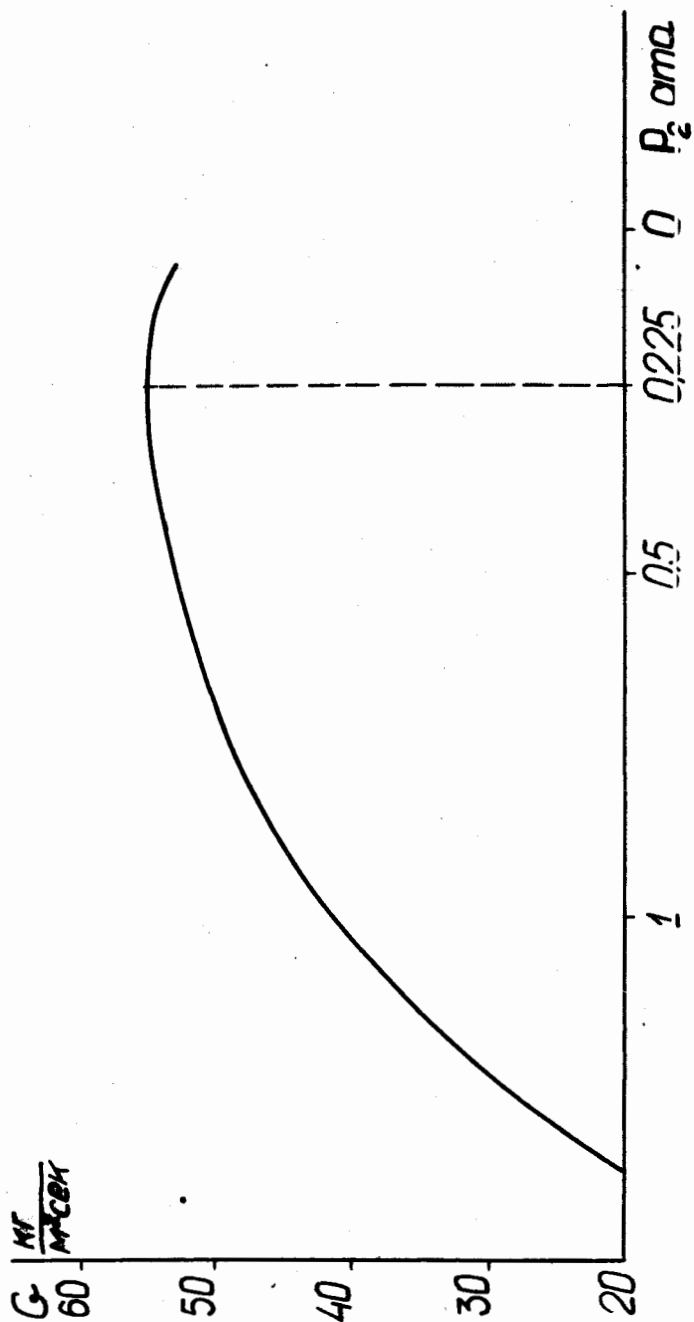


Рис.6. Зависимость весового расхода газа от давления на выходе.

теплоту испарения, близкую по величине к теплоте испарения хлорида HfCl_4 , мало отличался от единицы, т.е. \bar{t}_R^V - время удерживания этих молекул в сосуде практически равно времени прохождения газа t_q^V . Эффективность регистрации (ϕ) попавших в слюду осколков была близка к 0,9. Течение газа характеризовалось числом Рейнольдса, равным ≈ 400 . В таблице 1 дана расчетная зависимость доли $(N_V/N_{III}\phi)$ зарегистрированных атомов 104 элемента от объема камеры V_V . Для расчетов взято: $\phi = 0,9$, $\bar{t}_R^{III} + \bar{t}_R^{IV} = 1$ сек. $K_0^V = 1$, $T = 573^\circ\text{K}$ и $T_{1/2} = 0,4$ сек (см. приложение IV).

Таблица 1

$V_V \text{ см}^3$	400	500	600	700	800	∞
$N_V/N_{III} \phi \%$	2,7	13,6	14,4	14,9	15,2	15,9

Следовательно, в опытах регистрировалось лишь 13-15% синтезированных атомов 104 элемента, попавших в область III. В данных условиях эта величина (близка к максимально возможной).

По количеству и распределению γ - и α -активных изотопов (Cf , Sc , Na и др.) вдоль нижней и верхней пластин детектора определено, что оксло 1% изотопов, дающих нелетучие хлориды, все же попадают в камеру детекторов на аэрозольных частицах. Размер частиц имеет диаметр около 12 мк.

Образование аэрозолей в газовом потоке может быть связано с взаимодействием паров хлоридов с кислородом, присутствующим в азоте. В работе /11/ показано, что при 300° скорость взаимодействия паров NbCl_5 с кислородом при образовании нелетучих продуктов довольно высока.

Коэффициент диффузии частиц таких размеров очень мал ($\approx 3 \cdot 10^{-8}$ см²/сек), поэтому в области III они практически не достигают стенки за время прохождения газа от реакционной камеры до детекторов. Этим можно объяснить, что экспериментально найденные коэффициенты очистки от хлоридов лантанидов и актинидов (равные 100), значительно отличаются от расчетных величин ($2 \cdot 10^5$), упомянутых выше.

На рис.56 показана также часть устройства для анализа газа на содержание хлоридов. В камеру 28 поступала небольшая часть газового потока (0,5 л/мин), и по трубке 30 туда подавалась струя азота (0,2 л/мин), насыщенного парами этилового спирта. Хлориды-носители разлагаются спиртами ^{/12/}. Разнообразные продукты из камеры по трубке 29 отводились в барботер с водой, и поглощаемая в нем соляная кислота оттитровывалась щелочью. Результаты анализа согласуются с определением концентрации другими методами.

Описанная здесь аппаратура применялась для непрерывных экспериментов длительностью до 70 часов. При этом не наблюдалось признаков химической коррозии мишени. Количество нелетучих продуктов, отложенных на слюдяных детекторах, было существенно ниже опасного предела, составляющего 1 мг/см². Установка может, очевидно, применяться не только для разделения хлоридов, но и для соединений другой химической природы, если только они достаточно быстро образуются при взаимодействии атомов отдачи с подходящими газообразными агентами.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить глубокую благодарность члену-корреспонденту АН СССР Г.Н.Флэрову за постоянный интерес и поддержку при выполнении работы, конструкторам И.В.Колесову и Г.М.Соловьевой за помощь при конструировании установки.

Выводы

1. Описаны принцип работы и конструктивные особенности химической аппаратуры, работавшей на внутреннем пучке циклотрона многозарядных ионов.

2. Рассмотрены режимы работы и физико-химические условия, имевшие место в работах по изучению химических свойств ^{104}Po элемента - курчатовия.

Приложение I

Вероятность (ω) попадания молекулы на стенку тракта в единицу времени можно представить как отношение диффузионного потока на внутреннюю поверхность канала длиной, равной пути, пройденному газом в единицу времени, к количеству вещества, перенесенному через этот отрезок трубки за единицу времени. Для круглой трубки:

$$\omega = \frac{4\pi d P k_g RT U}{\pi d^2 U P} = \frac{4 RT k_g}{d}$$

Здесь k_g - коэффициент массопередачи ($k_g = \frac{D}{\delta RT}$) /10/, δ - толщина условного пограничного ламинарного слоя, D - коэффициент диффузии. Отсюда $\omega = \frac{4D}{\delta d}$. Число атомов (N_t), еще ни разу не коснувшихся стенки через t_g секунд, будет:

$$N_t = N_0 e^{-\frac{4D}{\delta d} t_g}$$

Для радиоактивных атомов это выражение, очевидно, примет вид:

$$N_t = N_0 e^{-\left(\frac{4D}{\delta d} + \lambda\right) t_g}$$

Следует отметить, что величина $\frac{1}{\omega} = \frac{\delta d}{4 D}$ - среднее время, необходимое молекуле, чтобы достичь поверхности тракта.

Для оценки δ использовались следующие полуэмпирические выражения /10,13/. Для турбулентного потока в трубке без насадки:

$$\delta = 43,5 d \operatorname{Re}^{-0,8} \operatorname{Sc}^{-0,3} \quad \text{и}$$

в трубке с насадкой

$$\delta = 5 \left(\frac{d a}{\operatorname{Re}} \right)^{0,8} \operatorname{Sc}^{-1/3} d_{\text{э}},$$

где a - отношение поверхности насадки к ее объему, $d_{\text{э}}$ - эквивалентный диаметр насадки, Sc - критерий Шмидта.

Для ламинарного потока в трубке без насадки:

$$\text{при условии} \quad \operatorname{Re} \operatorname{Sc} \frac{d}{\delta} < 10 \quad \delta = \frac{d}{3,66},$$

а при

$$\operatorname{Re} \operatorname{Sc} \frac{d}{\delta} > 100 \quad \delta = 0,93 d \operatorname{Re}^{-1/3} \operatorname{Sc}^{-1/3}.$$

Для сосудов с прямоугольным сечением без насадки для грубой оценки можно использовать уравнение:

$$\delta = 5 d \operatorname{Re}^{-0,63} \operatorname{Sc}^{1,2}.$$

Приложение II

В экспериментах отношение концентрации хлорирующего агента к концентрации атомов отдачи было равно $\approx 10^{15}$. При таких условиях би-

молекулярное взаимодействие подчиняется формально кинетическому закону реакции первого порядка, и среднее время взаимодействия (\bar{t}_x) можно выразить через константу реакции первого порядка: $\bar{t}_x = \frac{1}{k_1} = \frac{1}{k_2 n_x}$. (k_2 - константа бимолекулярной реакции, n_x - количество молекул хлорирующего агента в см³). Доля не вступивших в реакцию исходных атомов или молекул за время t будет равна:

$$R_t / R_0 = \exp(-P \sigma \bar{v} e^{-E^*/RT} n_x t),$$

где P - стерический фактор, σ - сечение соударения, \bar{v} - средняя относительная скорость молекул, E^* - энергия активации, R_t - число радикалов, не вступивших в реакцию, R_0 - начальное число радикалов, t - время.

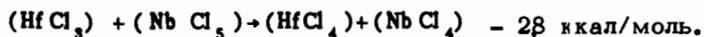
Как указывалось ранее ^{/7/}, хлорирование атомов отдачи парами $NbCl_5$ можно представить как многоступенчатую реакцию. Каждая ступень будет являться реакцией свободного радикала (т.е. атома или ненасыщенного хлорида) с молекулой $NbCl_5$, в которой разрывается одна или несколько связей $Nb - Cl$, и один или несколько атомов хлора присоединяются к радикалу. Реакции такого типа должны иметь небольшую энергию активации, которую можно грубо оценить ^{/14/} в случае экзотермической реакции по уравнению:

$$E^* = 11,5 - 0,25(\Delta H),$$

а в случае эндотермической реакции:

$$E^* = 11,5 + 0,75(\Delta H).$$

Из оценок теплового эффекта четырех ступеней реакции хлорирования атома гафния, следует, что наименьший экзотермический эффект имеет последняя ступень:



Следовательно, эта ступень реакции хлорирования является времяопределяющей. Для нее получены расчетные кривые R_t/R_0 от t для изотопа ^{171}Hf . При расчетах было принято, что стерический фактор равен единице, а $\sigma = 1,39 \cdot 10^{-16} \cdot [(\frac{M_{\text{HfCl}_3}}{\rho_{\text{HfCl}_3}})^{1/3} + (\frac{M_{\text{NbCl}_5}}{\rho_{\text{NbCl}_5}})^{1/3}]^2 / 14$, где M_{HfCl_3} и

M_{NbCl_5} - молекулярные веса, а $\rho_{\text{HfCl}_3} \approx 5 \text{ г/см}^3$ и $\rho_{\text{NbCl}_5} \approx 2,75 \text{ г/см}^3$. Концентрация паров пятихлористого ниобия принята равной 0,2 мм рт.ст. (см. рис.3).

Приложение III

В первом приближении можно считать, что в турбулентной зоне газ движется с постоянной по всему сечению скоростью, а в ламинарном пограничном слое скорость его равна нулю, следовательно, молекула перемещается вдоль тракта, лишь находясь в турбулентной зоне потока. Среднее время, которое она проведет в трубке длиной L , можно записать:

$$\bar{t}_R = \bar{t}_t + \bar{t}_l + \bar{t}_s \quad (1)$$

Первое слагаемое показывает, сколько времени молекула должна находиться в подвижной турбулентной зоне, чтобы преодолеть расстояние, равное L . Это время является сложной функцией от объемного рас-

хода: $\bar{t}_t = \frac{F_t L}{W}$, где F_t - поперечное сечение турбулентной зоны, зависящее от W .

Второе слагаемое есть среднее время нахождения молекулы в пограничном слое. Очевидно, что будет иметь место соотношение $t_t/t_\ell = F_t/F_\ell$. F_ℓ - поперечное сечение пограничного ламинарного слоя. Третье слагаемое равно времени, проводимому молекулой в адсорбированном состоянии. За время пребывания в ламинарном пограничном слое (если толщина его превышает свободный пробег молекулы) молекула многократно ударяется о стенку и пусть каждый раз задерживается на ней за счет адсорбции. Поэтому $\bar{t}_s = \alpha r$, где α - среднее число ударов о стенку, а r - время десорбции.

Френкель показал, что $r = \frac{1}{\gamma} e^{Q_a/RT} 15/$, где γ - частота колебаний молекулы по нормали к поверхности. Из кинетической теории газов следует, что $\alpha = \frac{S}{V} \left(\frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2} t$. Принимая, что S - поверхность тракта длиной L , V - объем ламинарного пограничного слоя ($F_\ell L$), t - время пребывания молекулы в ламинарном слое (\bar{t}_ℓ), R - газовая постоянная, M - молекулярный вес, получим количество ударов молекулы о поверхность капилляра за время \bar{t}_ℓ .

Подставляя все рассмотренные величины в уравнение (1) и учитывая, что $L(F_\ell + F_t) = V_0$, т.е. свободному объему колонки, получим:

$$\bar{t}_R = \frac{V_0}{W} \left[1 + \frac{S}{V_0 \gamma} \left(\frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2} e^{Q_a/RT} \right]. \quad (2)$$

Известно, что изотерма адсорбции может быть записана в виде: $N_s = N_g \left(\frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2} \frac{1}{\gamma} e^{Q_a/RT} 15/$, здесь N_s - число молекул, адсорбированных на 1 см^3 поверхности и N_g - число молекул адсорбата в 1 см^3 газа, тогда для краткости формулу (2) можно записать $\bar{t}_R = \bar{t}_g K_0$, где

$\bar{t}_g = \frac{V_0}{W}$ - среднее время прохождения капилляра газом, не сорбирующимся на поверхности, и K_0 - общий коэффициент Генри

$$K_0 = 1 + \frac{S}{V_0} \cdot \frac{N_s}{N_g}$$

Приложение IV

На детектирующем участке (V , см. рис.1) будет распадаться от общего числа (N_{III}) атомов, поступивших в хроматографическую колонку (участок III), доля (N_V/N_{III}), составляющая величину:

$$N_V/N_{III} = e^{-\lambda(t_R^{III} + t_R^{IV})} (1 - e^{-\lambda t_R^V}),$$

где $t_R^{III} + t_R^{IV} = \frac{v_{III} + v_{IV}}{W_0}$ - время удерживания молекулы на колонке,

$t_R^V = \frac{v_V}{W_0}$ - время удерживания молекулы на детектирующем

участке. $v_{III}, v_{IV}; v_V$ - приведенные объемы: $v_i = V_i \frac{T_0 P_i}{T_i P_0} K_{0i}$,

V_i - объем, T_i - абсолютная температура и P_i - давление на i -участке тракта, W_0 - объемный расход газа при нормальных условиях (T_0, P_0). Продифференцировав указанное выражение по W_0 и приравняв первую производную нулю, легко получить выражение для оптимального объемного расхода (W_{max}) газа:

$$W_{max} = \frac{\lambda v_V}{\ln \left(1 + \frac{v_V}{v_{III} + v_{IV}} \right)},$$

при котором доля детектирующихся атомов будет максимальной.

Л и т е р а т у р а

1. И.Звара, Ю.Т.Чубурков, Т.С.Зварова, Р.Цалетка. Препринт ОИЯИ, Д6-3281, Дубна (1967).
2. И.Звара, Ю.Т.Чубурков, Р.Цалетка, М.Р.Шалаевский. Препринт ОИЯИ Р7-3783, Дубна (1968).
3. F.S.Rowland, R.L.Wolfgang, Rev., Sci, Instr., 29, 3, 210 (1958).
4. S.Amiel, Chemistry Research and Chem. Technique Based on Research Reactors AAE, Vienna p.83.
5. И.В.Колесов. Препринт ОИЯИ 13-3667, Дубна (1968).
6. И.Звара, Т.С.Зварова, Р.Цалетка, Ю.Т.Чубурков, М.Р.Шалаевский. Радиохимия 9 (2), 231 (1967).
7. И.Звара, Т.С.Зварова, М.Крживанек, Ю.Т.Чубурков. Радиохимия 8(1), 77 (1966).
8. Б.А.Гвоздев, Ю.Т.Чубурков. Радиохимия 5(6), 712 (1963).
9. K.T.Glover, P.Orrel, J.Nucl. Energy 1, 3, 214 (1955).
10. Циборовский. Процессы химической технологии, РХИ, Л. (1962).
11. А.И.Кетов, И.М.Колесов. Изв. ВУЗ, Цветная металлургия 3, 1,77 (1966).
12. D.C.Bradley, B.N.Chakravarti and W.Wardlaw, J.Chem.Soc., 7, 2381 (1956).
13. J.C. Knudsen, D.L.Katz, Fluid Dynamics and Heat Transfer, Mc. Graw-Hill, New-York (1956).
14. Н.М.Эмануэль, А.Г.Кнорре. Курс химической кинетики, стр. 110, изд-во "Высшая школа", Москва (1962).
15. Я.де Бур. "Динамический характер адсорбции", ИЛ., Москва (1962).

Рукопись поступила в издательский отдел
6 августа 1968 года.