

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СОВЕТА МИНИСТРОВ СССР  
ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ

24  $\frac{53}{A-92}$

п БИБЛИОТЕКА

# Атомная энергия

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

А. И. АЛИХАНОВ, А. А. БОЧВАР, А. П. ВИНОГРАДОВ,  
Н. А. ВЛАСОВ (зам. главного редактора), И. Н. ГОЛОВИН,  
Н. А. ДОЛЛЕЖАЛЬ, А. П. ЗЕФИРОВ, В. Ф. КАЛИНИН,  
И. Ф. КВАРЦХАВА, Н. А. КОЛОКОЛЬЦОВ (зам. главного редактора),  
А. К. КРАСИН, А. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ, А. И. ЛЕЙТУНСКИЙ,  
М. Г. МЕШЕРЯКОВ, М. Д. МИЛЛИОНЩИКОВ (главный редактор),  
И. И. НОВИКОВ, В. С. ФУРСОВ, В. Б. ШЕВЧЕНКО,  
К. Э. ЭРГИС, М. В. ЯКУТОВИЧ

147612

МАРТ

ТОМ 14

1963

ВЫП. 3



2. Для экспоненциальных источников тепло-выделения

$$T(x, y) = \frac{q_0}{\kappa^2 \lambda} \left[ \frac{\text{sh}(\kappa a)}{\text{Bi}_\kappa} + \text{ch}(\kappa a) - \exp(-\kappa x) \right] - \frac{q_0}{\kappa \lambda} \frac{\text{Bi}_\kappa \text{sh}(\kappa a) + \text{ch}(\kappa a)}{1 + \text{Bi}_\kappa} x - \frac{4q_0 a^2 \kappa}{a} \times \left\{ [\text{sh}(\kappa a) + \text{Bi}_\kappa \text{ch}(\kappa a)] \times \sum_n \frac{C_n \cos\left(\mu_n \frac{x}{a}\right) \text{ch}\left(\mu_n \frac{y}{a}\right)}{\mu_n^2 + \kappa^2 a^2} + [\text{ch}(\kappa a) + \text{Bi}_\kappa \text{sh}(\kappa a)] \times \sum_m \frac{C_m \sin\left(\mu_m \frac{x}{a}\right) \text{ch}\left(\mu_m \frac{y}{a}\right)}{\mu_m^2 + \kappa^2 a^2} \right\}, \quad (24)$$

где  $\text{Bi}_\kappa$  — критерий Био, в котором линейным размером является величина  $1/\kappa$ ; величины  $C_n$ ,  $C_m$ ,  $\mu_n$  и  $\mu_m$  определяются, как и в предыдущем случае, уравнениями (16), (17), (18) и (19) соответственно;

$$\varepsilon_0 = \frac{q_0 \beta}{\kappa \alpha} \left\{ [\text{sh}(\kappa a) + \text{Bi}_\kappa \text{ch}(\kappa a)] \times \left[ 1 - \frac{4a^3 \kappa^2}{b} \sum_n \frac{C_n^*}{\kappa^2 a^2 + \mu_n^2} \right] - \frac{\text{Bi}_\kappa}{\alpha \kappa} \text{sh}(\kappa a) \right\}; \quad (25)$$

$$C_x = \frac{1}{R_x} = \frac{q_0 \beta}{\kappa \lambda} \left\{ \frac{3}{\kappa^2 a^3} \left[ a \text{ch}(\kappa a) - \frac{\text{sh}(\kappa a)}{\kappa} \right] - [\text{ch}(\kappa a) + \text{Bi}_\kappa \text{sh}(\kappa a)] \times \left[ \frac{1}{1 + \text{Bi}_\kappa} - \frac{12\kappa^2 a^2 \lambda}{b \alpha} \sum_m \frac{C_m^*}{\kappa^2 a^2 + \mu_m^2} \right] \right\}. \quad (26)$$

Величины  $C_n^*$  и  $C_m^*$  определяются выражениями (22) и (23) соответственно. Сходимость рядов в формулах (15) и (24) определяется значениями  $C_n$  и  $C_m$  и улучшается с уменьшением критерия Био и увеличением отношения  $b/a$ . Для практических вычислений вполне достаточно использовать один-два члена ряда. С ростом индексов величины  $C_n^*$  и  $C_m^*$  убывают еще быстрее, что обеспечивает лучшую сходимость рядов в формулах (20), (24), (25) и (26).

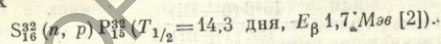
Обычно достаточно принимать в расчет только первый член ряда.

Поступило в Редакцию 15/II 1962 г.

## Активационный метод количественного определения примесей органически связанной серы в полифенилах

Ю. Г. Севастьянов, Л. А. Буланов, Е. П. Каплан,  
О. М. Нефедов, А. П. Смирнов-Аверин

Известно [1], что полифенилы (дифенил, терфенил) и их производные используются в качестве органических теплоносителей-замедлителей в ядерных энергетических реакторах. Исходным сырьем для получения полифенилов служит, как правило, каменноугольный бензол со значительным содержанием (до 2—3%) органически связанной серы, которая при пиролизе бензола частично переходит в полифенилы (содержание серы — 0,5—1%). Однако наличие даже столь малых количеств примесей, содержащих серу, в органическом теплоносителе весьма нежелательно вследствие реакции на быстрых нейтронах



Здесь  $E_{\text{порог}} = 1,0 \text{ Мэв}$ ;  $E_{\text{эфф}} = 3,5 \text{ Мэв}$ , эффективное сечение  $30 \cdot 10^{-3} \text{ барн}$  [3]. Образующийся изотоп  $\text{P}_{15}^{32}$  является весьма жестким  $\beta$ -излучателем, который в определенной степени может затруднить очистку и регенерацию отработавшего теплоносителя. Кроме того, в условиях работы ядерного реактора (температура теплоносителя до  $450^\circ \text{C}$ ) сернистые примеси могут вызвать образование сульфидов металлов, что приведет к коррозии конструкционных материалов [4].

В связи с этим необходимо точное определение сернистых примесей в исходном органическом тепло-

носителе. С этой целью нами разработан довольно простой активационный метод определения малых количеств органически связанной серы в полифенилах, основанный на реакции  $\text{S}_{16}^{32}(n, p) \text{P}_{15}^{32}$ .

Сущность методики заключается в сравнении идентифицируемой по  $\text{P}_{15}^{32}$  активности, наведенной при облучении образца органического теплоносителя (навески 0,3—0,5 г), с активностью эталонного образца, в качестве которого использовался химически чистый сульфат натрия (навески 0,5—1 г), дополнительно очищенный путем тройной перекристаллизации из воды, перегнанной в кварцевой посуде. Образцы облучались в запаянных кварцевых ампулах. Ампулы помещались в алюминиевый контейнер, который затем опускался в охлаждаемый канал реактора атомной электростанции. Продолжительность облучения составляла 26—28 ч (интегральный поток до  $10^{18} \text{ нейтр/см}^2$ ). После облучения ампулы выдерживались 7—10 дней для практически полного распада  $\text{Na}_{24}^{24}(T_{1/2} = 14,5 \text{ ч})$ .

Вследствие того, что в анализируемых образцах практически отсутствует газообразная активность  $\text{P}_{15}^{32}$ , по данным специальных опытов не превышающая 0,1% от общей активности  $\text{P}_{15}^{32}$ , ампулы после облучения вскрывались в обычном контейнере. Наведенная активность образцов (пробы по 10—20 мг) измерялась на торцовом счетчике с алюминиевым филь-



Содержание серы в различных полифенилах

Номер образца	Образцы органических теплоносителей	Способ получения	Основные свойства		Найденное содержание серы, %
			точка кипения, °С	точка плавления, °С	
1	Смесь терфенилов	Кубовые остатки пиролиза бензола в дифенил	350—385	80—130	0,58
2	п-терфенил	Выделен из кубовых остатков [6]	—	206—208	0,28
3	м-терфенил	То же	—	84	0,16 *
4	»	»	—	84	0,15 **
5	»	Выделен из кубовых остатков [6] и очищен перегонкой над медью	—	84	0,048
6	»	Дегидрирование 1,3-циклогексилфенилциклогексана. Катализатор—палладий на угле (5%) [7]	—	84—85	0,012
7	Моноизопропилдифенил	Каталитическое алкилирование дифенила пропиленом	260—276	—	0,007
8	Моноизопропилтерфенил	Алкилирование м-терфенила изопропилхлоридом в присутствии $AlCl_3$	210—220 при 3 мм рт. ст.	—	0,002

\* Определение, проведенное пиролитическим ламповым методом [8] в лаборатории Г. Д. Гальперна (Институт неорганической химии Сибирского отделения АН СССР), дало значение 0,2% серы.  
\*\* Облученный образец перед определением активности концентрировался «мокрым» сожжением.

тром толщиной  $78 \text{ мг/см}^2$ , обеспечивающим полное поглощение мягкого компонента излучения изотопа  $S^{35}$ .

Ампулы с эталоном после облучения вскрывались,  $Na_2SO_4$  количественно переносился в мерную колбу и растворялся в  $0,1 \text{ N}$  растворе  $HNO_3$ . На мишень отбиралась аликвотная часть раствора для получения счета  $\sim 3000-5000 \text{ имп/мин}$ .

Анализ кривых поглощения, проведенный методом Физера [5], и кривых полураспада, показал, что в выбранных нами условиях измерения вся измеряемая активность как эталона, так и исследуемого образца может быть обусловлена излучением  $P^{32}$  ( $E_{\beta} = 1,70 \pm 0,05 \text{ Мэв}$ ;  $T_{1/2} = 14,5 \pm 0,5 \text{ дни}$ ). При этом некоторое увеличение самопоглощения активности  $P^{32}$  в образце полифенила по сравнению с эталоном легко учесть по известным кривым поглощения [5].

Полученные нами данные по определению содержания серы в различных образцах полифенилов приведены в таблице и представляют собой средние значения результатов трех и более параллельных опытов. При этом расхождения в отдельных определениях для одного и того же образца не превышали  $\pm 5\%$  (например, для образца 5 отдельные определения дали значения 0,046, 0,051 и 0,048% серы).

Следует отметить, что в наших условиях облучения содержание серы в образцах  $\sim 0,1\%$  соответствовало активности  $P^{32}$  в измеряемой навеске ( $10-20 \text{ мг}$ )  $\sim 3000 \text{ имп/мин}$ . Следовательно, увеличение продолжительности облучения образцов в три—пять раз позволит с достаточной точностью

определять еще меньшие количества сернистых примесей — до 0,001—0,0005% по сере, что значительно превышает возможности известных методов количественного определения серы [8].

Кроме того, чувствительность этого метода можно еще увеличить (в 10—50 раз) путем концентрирования облученного образца мокрым сожжением его смесью серной и азотной кислот. В этом случае для учета возможных потерь активности  $P^{32}$  при сожжении к сжигаемому образцу добавлялось точное количество ( $5-10 \text{ мг}$ )  $H_2PO_4$  или  $Na_3PO_4$ , причем исходная и конечная концентрации ионов  $PO_4^{3-}$  определялись взвешиванием  $Mg_2P_2O_7$  по методу, изложенному в работе [9]. Как видно из таблицы (опыты 3 и 4), сходимость результатов, полученных при измерении активности неконцентрированных и концентрированных образцов, вполне удовлетворительна (отклонения составляют  $\pm 5-8\%$ ).

Поступило в Редакцию 10/III 1962 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. П а л и б и н и др. «Инж.-физ. ж.», 4, № 5, 127 (1961).
2. Справочник по ядерно-физическим константам для расчета реакторов. М., Атомиздат, 1960.
3. Д. Ю з. Нейтронные исследования на ядерных котлах. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
4. О. К у б а ш е в с к и й, Б. Г о п к и н с. Окисление металлов и сплавов. М., Изд-во иностр. лит., 1955.
5. Экспериментальная ядерная физика. Под ред.



- Э. Сегрэ. Т. 1. М., Изд-во иностр. лит., 1955, стр. 250.
6. Е. П. Каплан, А. Д. Петров. «Ж. прикл. хим.», 33, 1226 (1960).
7. А. Д. Петров, Я. Л. Левков, Т. Ю. Шмук. «Нефтехимия», 1, 362 (1961).
8. Методы анализа органических соединений, их смесей и производных. Под ред. Г. Д. Гальперна. М., Изд-во АН СССР, 1960.
9. В. Ф. Гиллебранд и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957, стр. 718.

## Сдвиг радиоактивного равновесия между $Sr^{90}$ и $Y^{90}$ в воде озер

Г. А. Серда, Ф. Я. Ровинский

Искусственные радиоактивные элементы, внесенные в водную массу озера, неизбежно вовлекаются в процессы миграции, которые приводят к загрязнению этими радиоактивными элементами всех составных частей водоема. Многие авторы при исследовании процессов миграции радиоактивных элементов из водной среды в донные отложения и водные организмы считают, что в основе этих процессов лежат сорбционные явления [1—3].

Общезвестно, что  $Sr^{90}$  генетически связан с  $Y^{90}$  и радиоактивное равновесие между ними устанавливается через 16—18 суток [4].

Можно предполагать, что в воде озер равновесие между  $Sr^{90}$  и  $Y^{90}$  нарушается за счет преимущественного по сравнению со  $Sr^{90}$  поглощения  $Y^{90}$  донным слоем, поскольку в озерных водах с рН до 9,5 и выше существование  $Y^{90}$  в виде истинного раствора маловероятно. Различия в поведении  $Sr^{90}$  и  $Y^{90}$  в озерной воде, вероятно, можно сравнить с различием в поведении кальция и железа. Известно, что в окислительной среде (периоды осенней и весенней циркуляции для глубоких озер и весь открытый период для мелких озер) трехвалентное железо практически полностью исчезает из водной массы озера [5].

Нами рассматривалось состояние равновесия между  $Sr^{90}$  и  $Y^{90}$  в воде водоемов двух типов — евтрофного и дистрофного (болота). Общие для них — небольшая глубина и связанная с этим гомотермия в летний период, простой рельеф береговой линии, плоская форма озерного ложа, наличие развитого слоя иловых отложений, хорошее ветровое перемешивание воды.

Состояние неравновесности между  $Sr^{90}$  и  $Y^{90}$  характеризуется отношением  $P = \frac{Y_{\text{факт}}^{90}}{Y_{\text{равн}}^{90}}$ , где  $Y_{\text{равн}}^{90}$  рассчитывают по содержанию  $Sr^{90}$  в воде, а  $Y_{\text{факт}}^{90}$  определяют экспериментально стандартными радиохимическими методами [6].

Средние результаты двух-трех параллельных определений этого отношения в воде рассматриваемых водоемов приведены в табл. 1. Из нее следует, что содержание  $Y^{90}$  в воде водоемов всех типов меньше равновесного, а воде болота  $Y^{90}$  практически полностью отсутствует.

Пользуясь данными о нарушении радиоактивного равновесия, мы подсчитали скорость очистки воды водоемов от  $Y^{90}$ . При расчете исходили из предположения, что скорость очистки воды — в среднем величина постоянная для данного водоема. В этом случае изменение концентрации радиоактивного элемента в воде при однократном введении его в водо-

Таблица 1  
Зависимость степени неравновесности между  $Sr^{90}$  и  $Y^{90}$  в воде различных водоемов от средней глубины ( $H_{\text{ср}}$ )

Водоем	$H_{\text{ср}} = \frac{V}{S}$ , м	$\frac{Y_{\text{факт}}^{90}}{Y_{\text{равн}}^{90}}$	рН
Евтрофный . . . . .	0,80	1,90	9,4
Евтрофный . . . . .	0,29	1,00	8,8
Дистрофный . . . . .	0,02	~0,30	6,7

ем за счет поглощения донным слоем описывается уравнением скорости реакции первого порядка:

$$C_t = C_0 e^{-kt}; \quad (1)$$

$$k = \frac{0,693}{\tau} \quad (2)$$

где  $C_0$ ,  $C_t$  — концентрации радиоактивного элемента в начальный момент и в момент времени  $t$  соответственно;  $k$ ,  $\tau$  — константа скорости очистки водной массы от радиоактивного элемента и период его полувыведения из воды соответственно.

Величина  $\tau$  для  $Y^{90}$  подсчитана по формуле, выведенной для случая, когда в воде присутствуют  $Sr^{90}$  и  $Y^{90}$ :

$$\tau = \frac{P}{1-P} T_{Y^{90}} \quad (3)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 2, из которой видно, что скорость удаления  $Y^{90}$  из воды

Таблица 2  
Зависимость величины периода полувыведения  $Y^{90}$  от типа и глубины водоема

Водоем	$H_{\text{ср}} = \frac{V}{S}$ , м	$\tau$ , ч
Дистрофный . . . . .	~0,3	1,3
Евтрофный . . . . .	1,0	26
Евтрофный . . . . .	1,9	260