

Относительные различия давлений паров $V^{11}F_3 - V^{10}F_3$

И. Б. Амирханова, А. В. Борисов, И. Г. Гвердцители, А. Т. Карамян

Дифференциальным методом измерены относительные различия давлений паров изотопных молекул $V^{11}F_3 - V^{10}F_3$ при температурах 147–247,7° К. Коэффициент обогащения уменьшается от $20 \cdot 10^{-3}$ (147,0° К) до $1,1 \cdot 10^{-3}$ (247,7° К).

В пределах погрешностей эксперимента (2–4%) жидкие растворы $V^{11}F_3 - V^{10}F_3$ идеальны. В измеренном интервале температур рассчитаны поправки к коэффициентам обогащения, связанные с неидеальностью газовой фазы.

Полученные данные при наличии других параметров процесса ректификации VF_3 (высоте теоретической тарелки, пропускной способности насадки и др.) позволяют оценить эффективность процесса разделения $V^{11}F_3 - V^{10}F_3$ при различных давлениях.

При расчете разделительных колонн для получения изотопов V^{10} и V^{11} дистилляцией VF_3 необходимо иметь сведения о коэффициентах разделения в достаточно широком интервале температур. Имеющихся в литературе данных для этого недостаточно. Величины относительной летучести $V^{11}F_3$ и $V^{10}F_3$ определялись различными методами [1–5], но все измерения выполнены в небольшом интервале температур — 160–173° К (точка кипения VF_3 равна 172,4° К [6]), и между результатами, полученными различными авторами, имеются значительные расхождения. В связи с этим измерение относительной летучести $V^{11}F_3 - V^{10}F_3$ и установление зависимости этой величины от температуры имеют существенное практическое значение.

Как и ранее [5], был использован дифференциальный метод. Сущность его заключается в непосредственном измерении разницы давлений насыщенных паров изотопов при фиксированной температуре. Ввиду малости такого различия предъявляются высокие требования к стабилизации температуры. Перепад температур между образцами не должен превышать $\sim 10^{-3}$ градуса в течение времени, необходимого для снятия экспериментальной точки. Вследствие этого требуется максимально возможная тепловая изоляция датчика давлений и в то же время малое время установления температуры равновесия (порядка нескольких минут).

Были опробованы различные типы криостатов. При давлениях ниже 1 атм измерения проводили на приборе [5], где датчик давлений $V^{11}F_3 - V^{10}F_3$ помещается в ванну с жидким этиленом и стабилизация температуры осуществляется регулированием давления пара эти-

лена. Такие криостаты, удобные в узком интервале температур, при расширении температурной области измерений требуют набора термостатирующих жидкостей.

Криостат, описание которого приводится ниже, позволяет получать стабильную температуру от $-195,8^\circ \text{C}$ до 0°C с колебаниями не более 10^{-3} градуса. Датчик давлений (рис. 1) представляет собой медный блок диаметром 50 мм, высотой 30 мм с двумя кольцевыми камерами, размещенными одна в другой. Он помещается в медный резервуар газового термометра, заполненного гелием. Газовый термометр является чувствительным элементом регулятора температуры, омывается парами азота

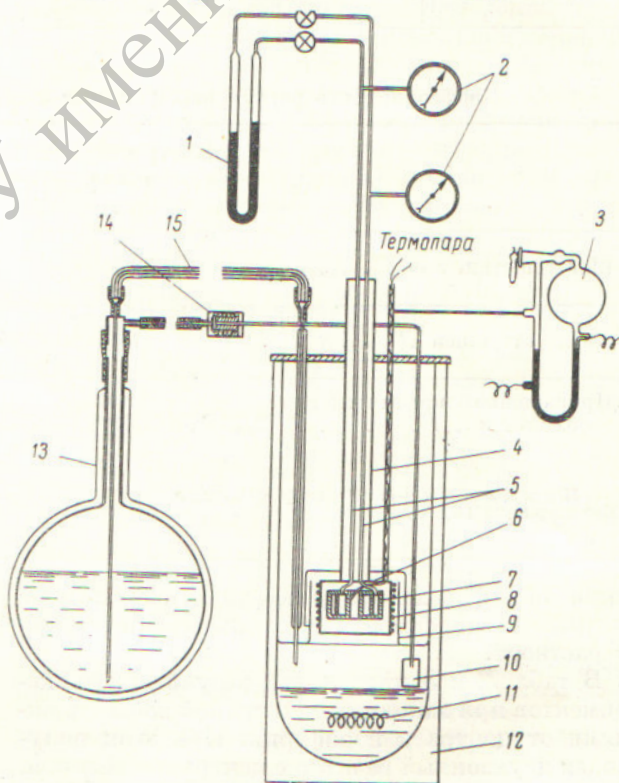


Рис. 1. Схема установки для измерения давлений паров изотопов $V^{11}F_3 - V^{10}F_3$:

1 — дифференциальный манометр; 2 — образцовые манометры; 3 — контактный манометр; 4 — вакуумная рубашка; 5 — пароподводящие трубки; 6 — газовый термометр; 7 — датчик давлений; 8 — нагреватель газового термометра; 9 — направляющие потока паров азота; 10 — датчик уровня жидкого N_2 ; 11 — испаритель жидкого N_2 ; 12 — дьюар; 13 — дьюар с N_2 ; 14 — сильфонный вентиль; 15 — переливная трубка.

и снабжен нагревателем. При изменении температуры меняется давление гелия в газовом термометре; при помощи реле и контактов манометра включается или выключается нагрев и тем самым температура в объеме поддерживается с точностью до 10^{-3} градуса.

Уровень жидкого N_2 в криостате поддерживается постоянным автоматически с помощью сильфонного вентиля. Абсолютные давления паров изотопов измеряются образцовыми манометрами, а разность давлений — дифференциальным ртутным манометром с отсчетом на катетометре КМ-6. Такая система позволяет измерять разности давлений с точностью до 10^{-1} мм рт. ст. при изменении абсолютных давлений от 1 до 50 атм.

Очистка VF_3 . Известно, что относительное различие в давлениях паров изотопов $\epsilon_0 = \frac{\Delta P_0}{P_0}$ порядка 1%. Поэтому для измерения ϵ_0 с точностью до 1% наличие примесей, более летучих или сравнимых по летучести с VF_3 , при данной температуре не должно превышать $\sim 10^{-2}\%$.

Одним из таких веществ является SiF_4 (при $T = 172,4^\circ K$ значение $P = 400$ мм рт. ст.).

Для очистки VF_3 использовалась его способность к образованию комплекса с анизолом. Примеси, не образующие с анизолом химических соединений (SiF_4 , N_2 , O_2 , HF), удаляются откачкой. Масс-спектрометрические измерения показали, что после очистки общее количество примесей не превышало 0,4%, при этом содержание SiF_4 — порядка сотых процента. Очистка VF_3 проводилась также дистилляцией. В колонну загружался VF_3 , содержащий не более 0,5% примесей. Окончательно чистота проверялась сравнением при данной температуре давлений паров двух образцов VF_3 с одинаковым изотопным содержанием при помощи дифференциального манометра на установке, описанной в работе [5]. $\Delta P/P$ измеряли на образцах, различия в давлениях пара которых не превышали 0,05—0,1 мм рт. ст.

Методика измерений и результаты. Перед началом измерений $\Delta P/P$ установку откачивали диффузионным насосом до остаточного давления $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. После этого ее промывали небольшим количеством измеряемого VF_3 и вновь откачивали. Затем в охлажденные до необходимой температуры камеры датчика давлений конденсируются отмеренные количества VF_3 одинакового изотопного состава и по достижении температурного равновесия проверяется нулевая точка прибора.

Аналогичным образом измеряется разность давлений насыщенных паров $V^{11}F_3$ и $V^{10}F_3$. Для этого в одну из камер датчика давлений конденсируется препарат, обогащенный $V^{11}F_3$, а во вторую камеру — препарат, обогащенный $V^{10}F_3$, и снимается температурная зависимость $\Delta P/P$.

Измерив таким способом $\Delta P/P$ как функцию T в определенном интервале температур для образцов с различным содержанием изотопов, получили зависимость ΔP от концентрации изотопов.

В большинстве этих опытов сравнивали давления паров жидкого трехфтористого бора, обогащенного $V^{10}F_3$ и VF_3 естественного содержания (18,6% $V^{10}F_3$). При этом сначала измеряли образцы с максимальным обогащением $V^{10}F_3$, а затем готовили смеси с пониженной концентрацией $V^{10}F_3$. Концентрации смесей оценивались по данным о давлениях и объемах смешиваемых газов и более точно измерялись на масс-спектрометре.

На приборе, который описан в работе [5], были измерены разности давлений насыщенных паров смесей изотопов $V^{11}F_3$ — $V^{10}F_3$ с концентрациями V^{10} , равными 2,5—86,5; 13,0—96,9; 18,6—86,5; 18,6—81,6; 18,6—59,2; 18,6—34,3% при давлениях 70—626 мм рт. ст. Погрешность измерений ΔP в этих опытах составляла не более 0,02—0,03 мм рт. ст., а абсолютные давления измерялись ртутными манометрами с точностью до 1 мм рт. ст.

На описанном в настоящем сообщении криостате (см. рис. 1) измерены разности давлений насыщенных паров смесей с концентрациями 3,0—87,8% V^{10} и 3,0—95% V^{10} в интервале давлений 25080—1216 мм рт. ст. (33,0—1,60 атм). Точность измерений ΔP на этом приборе составляет $\sim 0,1$ мм рт. ст., а точность отсчета абсолютных давлений — 0,02 атм.

На основании полученных данных построены изотермы давлений паров $V^{11}F_3$ — $V^{10}F_3$ для температур 160—170° K (рис. 2). Как видно из рис. 2, растворы изотопов $V^{11}F_3$ — $V^{10}F_3$ идеальны в пределах погрешностей измерений (2—4%).

Коэффициенты обогащения при давлениях 1 атм и ниже рассчитываются по уравнению [5]

$$\epsilon_0 = \frac{P_1 - P_2}{P_2(C_1 - C_2)}, \quad (1)$$

где P_1 и P_2 — давления насыщенных паров смесей с концентрациями C_1 и C_2 . Уравнение справедливо для идеальных растворов в обеих

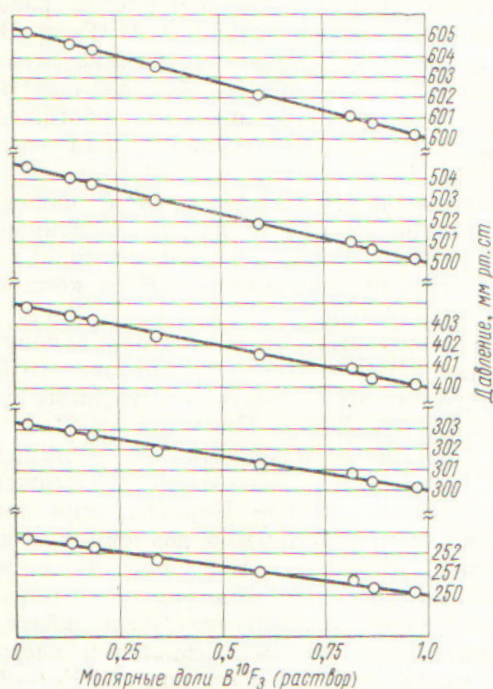


Рис. 2. Изотермы давлений паров $V^{11}F_3 - V^{10}F_3$.

фазах. По определению $\epsilon_0 = \frac{P_{01} - P_{02}}{P_{02}}$, где P_{01} и P_{02} — давления насыщенных паров $V^{11}F_3$ и $V^{10}F_3$ соответственно и, согласно закону Рауля, $\epsilon_0 = \frac{P_1 - P_2}{P_{02}(C_1 - C_2)}$. В случае замены P_{02} на измеряемое P_2 при концентрации $V^{10}F_3$ порядка 80% даже при невысоких давлениях отличие ϵ_0 от такой замены не превышает десятых долей процента.

Так как идеальность растворов $V^{11}F_3 - V^{10}F_3$ в жидкости доказана нами экспериментально, а при повышении температуры отклонение от идеальности уменьшается [7], то для получения точных значений коэффициентов разделения необходимо учитывать отклонение от идеальности в газовой фазе, особенно при повышенных давлениях.

Такая оценка может быть проведена, если известны значения вириальных коэффициентов $V^{11}F_3 - V^{10}F_3$ в интересующем нас интервале температур. В рассматриваемом случае с достаточной для оценки поправок точностью может быть использовано уравнение состояния газовой фазы со вторым вириальным коэффициентом B [8]. Тогда, используя результаты работы [8], получим выражение

для коэффициента обогащения

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{\Delta P_0 B}{RT} \quad (2)$$

В этом уравнении пренебрегается различие вторых вириальных коэффициентов изотопов $B_1 - B_2$, коэффициентов активности $V^{11}F_3 - V^{10}F_3$ в жидком растворе $\gamma_1 - \gamma_2$, а $\alpha = \frac{P_{01}}{P_{02}} \approx 1$. Вторые вириальные коэффициенты VF_3 при температурах 147—247,7° К вычислены на основании потенциала межмолекулярного взаимодействия Леннарда — Джонса с использованием таблиц [9]. Силовые постоянные межмолекулярного потенциала Леннарда — Джонса при расчете B взяты из работы [10], где второй вириальный коэффициент VF_3 определялся измерением сжимаемости VF_3 при температурах 293,2—343,2° К. Согласно работе [10], $\frac{E}{K} = 178^\circ K$; $\sigma = 4,38 \cdot 10^{-8}$ см. Здесь E — минимальная потенциальная энергия взаимодействия, соответствующая состоянию равновесия, σ — диаметр столкновения молекулы; K — постоянная Больцмана.

Для более точного расчета коэффициентов обогащения необходимы экспериментальные данные о вириальных коэффициентах $V^{11}F_3 - V^{10}F_3$ при температурах 147—247° К. Для этого готовится эксперимент по измерению вязкости газообразных $V^{11}F_3 - V^{10}F_3$.

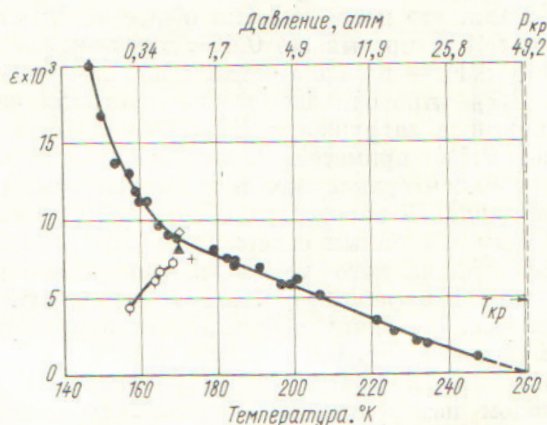


Рис. 3. Сравнение зависимости коэффициента обогащения изотопов $V^{11}F_3 - V^{10}F_3$ от температуры (давления) с литературными данными: \circ — [4]; \blacktriangle — [1]; $+$ — [3]; \bullet — данные авторов настоящей работы; \square — [2].

На рис. 3 приводится зависимость коэффициента обогащения от температуры и сравнивается с литературными данными. В изучен-

ной нами температурной области более летучим соединением является $V^{11}F_3$. Коэффициент обогащения уменьшается с ростом температуры.

Знак поправки к ϵ_0 в уравнении (2) определяется вторым вириальным коэффициентом. Для $V^{11}F_3 - V^{10}F_3$ поправки, связанные с неидеальностью газовой фазы, уменьшают «идеальный» коэффициент обогащения ϵ_0 . Но тем не менее уравнение (1) может быть использовано для расчета коэффициента обогащения с точностью до 2% при давлении 2–3 атм (см. рис. 3 и таблицу). При более высоких давлениях необходимо использовать уравнение (2).

Второй вириальный коэффициент B_{F_3} и поправки к коэффициенту обогащения ϵ_0 , связанные с неидеальностью газовой фазы ($\epsilon_0 - \epsilon$), в зависимости от температуры T

$T, ^\circ K$	$\frac{P_{01}-P_{02}}{P_0} = \Delta P_0$, мм рт. ст.	P_2 , мм рт. ст.	B , см ³ /моль	$\epsilon_0 \cdot 10^3$	$(\epsilon_0 - \epsilon) \cdot 10^3$
147,0	1,42	70	-374,0	20,0±3	0,05
150,1	1,67	100	-360,0	16,7±2	0,06
153,6	2,08	150	-345,0	13,7±1,3	0,07
157,2	2,63	200	-333,0	13,1±1,0	0,1
158,8	2,74	230	-327,5	11,9±0,7	0,1
159,6	2,85	250	-324,9	11,4±0,6	0,1
161,6	3,40	300	-318,0	11,3±0,6	0,1
164,8	3,94	400	-307,6	9,8±0,4	0,1
167,3	4,66	500	-299,8	9,3±0,3	0,1
169,5	5,32	600	-293,0	8,9±0,3	0,1
179,1	10,1	1216	-266,0	8,3±0,4	0,2
182,6	11,7	1497	-257,0	7,8±0,4	0,3
183,7	10,9	1520	-254,0	7,15±0,3	0,3
184,1	11,8	1620	-253,3	7,3±0,4	0,3
184,3	12,7	1641	-253,0	7,7±0,4	0,3
189,6	16,1	2250	-240,0	7,15±0,3	0,3
191,1	17,4	2416	-237,4	7,2±0,4	0,3
197,1	20,3	3252	-224,5	6,2±0,2	0,4
198,6	21,5	3480	-221,5	6,2±0,2	0,4
200,7	24,9	3914	-217,4	6,4±0,2	0,4
206,7	28,2	5122	-206,0	5,5±0,2	0,4
221,6	37,1	9591	-181,6	3,9±0,2	0,5
225,8	36,0	11400	-175,0	3,2±0,3	0,4
231,8	37,0	14440	-167,9	2,6±0,3	0,4
234,4	36,0	16000	-165,3	2,4±0,2	0,4
247,7	38,0	25080	-148,0	1,5±0,4	0,4

Аналитически полученная зависимость ϵ от температуры имеет вид

$$\left. \begin{matrix} 147^\circ K \\ 172^\circ K \end{matrix} \right\} \epsilon = \frac{128}{T^2 - 14250}; \quad (3a)$$

$$\left. \begin{matrix} 172^\circ K \\ 247^\circ K \end{matrix} \right\} \epsilon = \frac{4,52}{T} - 17,135 \cdot 10^{-3}. \quad (3b)$$

Средние отклонения величин, рассчитанных по уравнениям (3a), (3b), от экспериментальных не более 5%.

Максимальные отклонения величин, рассчитанных по уравнению (3), от экспериментальных не более 4%.

Результаты работы [2], где ϵ измерялось дифференциальным методом, совпадают с нашими данными (см. рис. 3). Данные работ [1, 3], хотя несколько и отличаются от наших количественно, имеют тот же знак температурного хода.

В работе [4] ϵ измерялось методом релеевской дистилляции и получена обратная зависимость от температуры по сравнению с результатами настоящего сообщения. Одной из причин такого расхождения может быть ошибка, связанная с неравновесным ведением процесса испарения при релеевской дистилляции [11]. При этом «неравновесная» поправка к коэффициенту обогащения, увеличиваясь с понижением температуры, занижает коэффициент обогащения. Согласно расчетам, приведенным нами в работе [11], неравновесная поправка к ϵ при снижении температуры по порядку величины может достигать коэффициента обогащения, что качественно объясняет указанное выше расхождение.

Приведенные в настоящем сообщении результаты о зависимости ϵ от T при наличии других параметров процесса ректификации VF_3 , таких, например, как высота теоретической тарелки, пропускная способность насадки, позволяют оценить эффективность процесса разделения $V^{11}F_3 - V^{10}F_3$ при различных давлениях. В настоящее время нами проводятся опыты по разделению $V^{11}F_3 - V^{10}F_3$ при давлениях $\sim 1-4$ атм.

В измерениях принимал участие Г. Л. Какулия. Масс-спектрометрические измерения выполнены Л. И. Черновой под руководством К. Г. Орджоникидзе. Авторы выражают благодарность Ю. В. Николаеву, В. В. Бойко, Н. Е. Менабде за участие в обсуждении работы.

Поступила в Редакцию 1/VII 1964 г.

В окончательной редакции 14/XII 1964 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. К. Мюллерпфорт, Г. Г. Зиверт, Т. А. Гагуа. В кн. «Труды Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов». М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 127.

2. J. Muhlendorff et al. Pros. Sympos. on isotope Separation. Amsterdam, 1957, p. 408.
3. P. Nettley et al. Ibidem, p. 385.
4. Н. Н. Севрюгова, О. В. Уваров, Н. М. Жаворонков. «Ж. физ. химии», 34, 1004 (1960).
5. А. В. Борисов, И. Г. Гвердцители. «Ж. физ. химии», 35, 1212 (1961).
6. Д. Р. Стелл. Таблицы давления паров индивидуальных веществ. М., Изд-во иностр. лит., 1949.
7. И. М. Лифшиц, Г. И. Степанова. В сб. «Проблемы кинетики и катализа. IX. Изотопы в катализе». М., Изд-во АН СССР, 1957, стр. 354.
8. А. М. Розен. Теория разделения изотопов в колоннах. М., Атомиздат, 1960, стр. 37.
9. Дж. Гиршфельдер, Г. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 854.
10. C. R a w. J. Chim. Phys., 34, 1452 (1961).
11. И. Б. Амирханова и др. «Докл. АН СССР», 149, 351 (1963).



УДК 543.52

О методе определения концентраций короткоживущих дочерних продуктов радона в воздухе по α - и β -излучениям

В. Г. Лабушкин, Л. С. Рузер

Предложен новый метод измерения концентраций RaA , RaB и RaC в воздухе, основанный на измерении α - и β -активностей фильтра непосредственно после прокачки воздуха. Этот метод дает возможность получить более точные результаты, сократить время измерения и учесть эффект самопоглощения α -излучения.

Известно, что основная опасность при вдыхании воздуха, содержащего радон и его дочерние продукты, обусловлена RaA , RaB , RaC и RaC' : их вклад в дозу на несколько порядков больше вклада радона. Измерение концентраций этих изотопов в воздухе — одна из актуальных задач радиометрии аэрозолей.

Для определения концентраций RaA , RaB , RaC и RaC' обычно применяют методы измерения α -активности осадка на фильтре [1, 2].

Эти методы используются для повседневного дозиметрического контроля содержания короткоживущих дочерних продуктов радона в атмосфере горнодобывающих предприятий. Для таких предприятий аппаратура контроля должна быть портативной, легкой, несложной в эксплуатации и работоспособной при значительных γ -полях. Для этой аппаратуры не требуется высокой точности.

В настоящей работе рассмотрен вопрос об измерении концентраций RaA , RaB и RaC в воздухе и предложен новый спектрометрический метод повышенной точности, основанный на одновременном измерении α - и β -активностей каждого из дочерних продуктов, осевших на фильтре. В том случае, когда

материнское вещество является долгоживущим, выражения для активностей RaA , RaB и RaC на фильтре к моменту окончания фильтрации $A_A(\theta, 0)$, $A_B(\theta, 0)$ и $A_C(\theta, 0)$ могут быть получены из уравнения для цепочки радиоактивных превращений [3].

Каждый из дочерних продуктов будет оседать на фильтре с постоянной скоростью $qv_i\delta \frac{\eta_i}{\lambda_i}$ (где v_i — скорость прокачки воздуха, л/мин; δ — коэффициент улавливания; η_i — степень равновесности i -го дочернего продукта; $\eta_i = \frac{q_i}{q}$; q_i — концентрация i -го изотопа в воздухе, кюри/л), что соответствует постоянной скорости распада долгоживущего материнского вещества. Активность RaC на фильтре $A_C(\theta, t)$, соответствующая времени фильтрации θ и времени t , прошедшему от момента окончания фильтрации до момента измерения активности, складывается из активности RaC , осевшего при фильтрации, с учетом его распада $A_C^0(\theta, t)$ и активностей RaC , образованного за счет распада RaA и RaB , накопившихся на фильтре за время фильтрации воздуха θ , $A_C^A(\theta, t)$ и $A_C^B(\theta, t)$ соответственно.

Активность RaB на фильтре $A_B(\theta, t)$ в свою очередь складывается из активности RaB , осевшего при фильтрации воздуха, $A_B^0(\theta, t)$ и активности RaB , получившегося за счет распада RaA , накопившегося на фильтре за время фильтрации воздуха θ , $A_B^A(\theta, t)$. При-