

Изменение физико-химических параметров катионитов в H^+ -форме в зависимости от дозы облучения

Катионит	Доза облучения, Мрад	Объем образца, мл	Емкость, мг·экв/мл исходного	Содержание фосфора, %	Потеря емкости, % от исходной
КРМФ-2п	0	20,0	3,1	9,5	—
	200	19,0	3,08	—	0,6
	500	18,0	2,84	—	8,4
	800	17,5	2,76	—	11,0
	1200	17,3	2,72	—	12,3
КРМФ-5п	0	20,0	3,48	8,5	—
	800	17,9	2,80	—	12,0
	1200	17,8	2,70	—	15,1
КРФ-5п	0	15,0	4,26	12,7	—
	800	13,3	3,57	—	16,2
	1200	12,7	3,03	—	28,9

му строению (метиленовый мостик между ароматическим ядром и фосфоновой группой) они должны иметь меньшую радиационную стойкость [3].

В ИК-спектрах катионитов КРМФ наиболее характерные полосы поглощения (в области 1205 и 1020 cm^{-1}) сохраняются без изменения, появления каких-либо новых полос не наблюдается. Кривые потенциометрического титрования исходных и облученных катионитов идентичны ($pK_{a_1} = 3,24$; $pK_{a_2} = 8,07$). Термогравиметрические данные катионитов КРМФ, облученных дозами 500 и 1200 Мрад, совпадают до 420 °С. При 500 °С потеря массы катионитом, облученным дозой 1200 Мрад, на 10% выше, чем при 500 Мрад, что свидетельствует о большем разрыхлении каркаса при больших дозах облучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Егоров Е. В. и др. В кн.: Ионный обмен и хроматография. Ч. 2. Воронеж, изд. ВГУ, 1971, с. 49.
2. Макарова С. Б. и др. «Бюл. изобрет.», 1977, № 45, с. 92.
3. Плотников В. Г. «Оптика и спектроскопия», 1969, вып. 4, с. 593.

Поступило в Редакцию 24.01.79

УДК 543.422.8.002.5

Анализ состава смеси $^{249}Bk + ^{249}Cf$ по рентгеновскому излучению

БУКЛАНОВ Г. В., ХАРИТОНОВ Ю. П.

В работах по синтезу и исследованию свойств трансураниевых элементов [1] в качестве мишеней для облучения тяжелыми ионами применяются ^{249}Bk и ^{249}Cf : ^{249}Bk — сравнительно короткоживущий β -излучатель, и в нем быстро накапливается дочерний ^{249}Cf . При разделении этих нуклидов, их очистке и изготовлении мишеней контроль абсолютных и относительных концентраций осложнен тем, что у ^{249}Cf удельная α -активность в $1,6 \cdot 10^3$ раз, а γ -активность в $8 \cdot 10^3$ раз больше, чем у ^{249}Bk . Поэтому уже 10 – 15% -ная примесь Cf в Bk делает практически невозможным определение берклия по α - и тем более по γ -излучению.

Основными методами количественного определения ^{249}Bk являются измерение его β -активности [2] и скорости накопления α -активности дочернего Cf в образце Bk [3]. Оба метода требуют приготовления тонких образцов для измерений. Кроме того, измерения по второму методу занимают длительное время (3 – 5 сут).

Между тем при α - и β -распаде трансураниевых элементов на низколежащие (30 – 50 кэВ) возбужденные уровни дочерних ядер за счет конверсии γ -излучения, как правило, возникает достаточно интенсивное характеристическое рентгеновское L -излучение. Энергия L -серий элементов с $Z = 95$ – 100 составляет 15 – 25 кэВ, соседние по Z элементы отделены «зазором» в 340 – 360 эВ по L_{α} -линиям и в 550 – 620 эВ по L_{β} -линиям. В этих условиях весьма эффективным может быть применение полупроводникового спектрометра. Известно применение рентгеновской спектрометрии для идентификации чрезвычайно малого количества трансураниевых элементов по α - L_X -совпадениям [4].

С использованием кремниевого спектрометра с разрешением ~ 170 эВ (для $E = 5,9$ кэВ) и ~ 300 эВ (для $E = 26,4$ кэВ) [5] была изучена возможность применения рентгеновской спектрометрии для анализа смеси $^{249}Bk + ^{249}Cf$.

Изготовление реперного источника ^{249}Bk . Для количественных измерений изготовлен реперный источник из ^{249}Bk ; ^{249}Bk и накопленный его дочерний продукт ^{249}Cf разделялись методом экстракционной хроматографии в системе ДЭГФК (полиэтилен — азотная кислота с предварительным окислением берклия до четырехвалентного состояния броматом калия) [6]. За один экстракционно-

хроматографический цикл достигалось снижение содержания Cf в фракции Bk ниже $0,1\%$. Выход Bk по этой методике составлял, как правило, $\sim 97\%$. После тщательной очистки Bk от Cf и балластных примесей некоторое количество азотнокислого раствора Bk наносилось на стеклянную подложку и высушивалось под инфракрасной лампой. Качество приготовленного таким образом источника позволяло получать с помощью $Si(Au)$ -детектора α -спектры ^{249}Bk и ^{249}Cf с разрешением ~ 25 кэВ и числом отсчетов в низкоэнергетическом «хвосте» не более 1% по отношению к основному пику.

Для определения начального количества ^{249}Bk в реперном источнике в течение 7 сут после его изготовления периодически (14 раз) измерялись абсолютные α -активность ^{249}Bk и растущая α -активность ^{249}Cf , а также отношение активностей $R = A_{Cf}/A_{Bk}$. В пределах времени измерений $\lambda_{Bk}t \leq 0,015$ и поэтому с достаточной точностью можно записать:

$$A_{Cf}(t) = N_{Bk}(0) \lambda_{Bk} \lambda_{Cf} t + N_{Cf}(0) \lambda_{Cf}; \quad (1)$$

$$R(t) = \frac{\lambda_{Cf}}{\alpha_{Bk}} t + \frac{N_{Cf}(0)}{N_{Bk}(0)} \frac{\lambda_{Cf}}{\lambda_{Bk} \alpha_{Bk}}, \quad (2)$$

где t — время, прошедшее после очистки Bk ; $N_{Bk}(0)$ — начальное количество ядер Bk ; $N_{Cf}(0)$ — количество Cf , оставшееся в Bk после очистки; α_{Bk} — доля ядер ^{249}Bk , распадающихся путем α -излучения; λ_{Bk} — постоянная распада ^{249}Bk .

Значения параметра α_{Bk} , приводимые в работе [7], различаются более чем на 50% , и поэтому мы независимо определили его в наших измерениях.

По экспериментальным значениям A_{Cf} и R методом наименьших квадратов находились наилучшие значения наклонов прямых (1) и (2), а по ним определены начальное количество Bk в источнике — $m_{Bk} = 1,05 \pm 0,06$ мкг и $\alpha_{Bk}^{249}Bk = (1,48 \pm 0,10) \cdot 10^{-5}$, что практически совпадает с результатом $\alpha_{Bk} = (1,45 \pm 0,08) \cdot 10^{-5}$, полученным Милстедом и др. [3]. По измеренной абсолютной α -активности ^{249}Bk и полученному значению α_{Bk} еще раз определено начальное количество Bk : $m_{Bk} = 1,02 \pm 0,08$ мкг. При расчете принято, что период полураспада ^{249}Bk и ^{249}Cf составляет 314 сут [3] и 366 лет [8] соответственно.

Выходы рентгеновского излучения при распаде ^{249}Bk и ^{249}Cf . При распаде ^{249}Bk и ^{249}Cf возможно возникновение

рентгеновского излучения трех элементов: Am L_X за счет α -распада Вк, Cm L_X при α -распаде Cf и Cf L_X при β -распаде $^{249}\text{Вк}$, если он идет на возбужденные уровни. Можно ожидать, что выход Am L_X -серии по сравнению с Cm L_X мал из-за того, что α -активность $^{249}\text{Вк}$ в 160 раз меньше активности ^{249}Cf . О β -распаде $^{249}\text{Вк}$ известно лишь, что в 99% случаев он идет на основное состояние ^{249}Cf и доля $\beta + \gamma$ -совпадений $< 1\%$ [7]. Однако прямое (без совпадений) измерение рентгеновского спектра смеси Вк + Cf показало, что наряду с L -серией Cm в нем со сравнимым выходом присутствует L -серия Cf (см. рисунок, а).

На рисунке приведен спектр реперного источника через 128 сут после его изготовления (а). Количество Вк и Cf в образце на этот момент времени составляет 0,78 и 0,25 мкг соответственно. Как и следовало ожидать, выход Am L -серии недостаточен для наблюдения.

Наличие L -серии Cf в спектре нельзя объяснить самовозбуждением Cf за счет α -активности: в образце из Cf-фракции, очищенной от Вк, линии Cf не наблюдаются (см. рисунок, б). Кроме того, в случае самовозбуждения как α -, так и β -частицами в спектре реперного источника наряду с L -серией Cf должна была бы присутствовать и L -серия Вк, которого в образце в 3 раза больше, чем Cf. Нельзя исключить, что эффекты самовозбуждения могут проявиться при работе с количествами вещества $\gg 1$ мкг, ибо при увеличении количества вещества в n раз выход флюоресценции за счет самовозбуждения возрастает в n^2 раз (растет в n раз мощность возбуждающего источника и во столько же раз количество возбуждаемых ядер). На эту возможность возбуждения флюоресценции в источнике указывает наличие в спектре Cf-фракции (см. рисунок, б) K -серии брома, который входил в состав окислителя при разделении Вк и Cf. При содержании же Вк в образце < 1 мкг (измерения проведены с образцами 0,3–1,0 мкг) наблюдается пропорциональность между количеством $^{249}\text{Вк}$ и L_X -излучением Cf.

Таким образом, можно сделать вывод, что L -серия Cf в спектре смеси $^{249}\text{Вк} + ^{249}\text{Cf}$ возникает в результате β -распада $^{249}\text{Вк}$, и Cf L -линии в этом случае могут быть использованы для относительных и абсолютных измерений $^{249}\text{Вк}$.

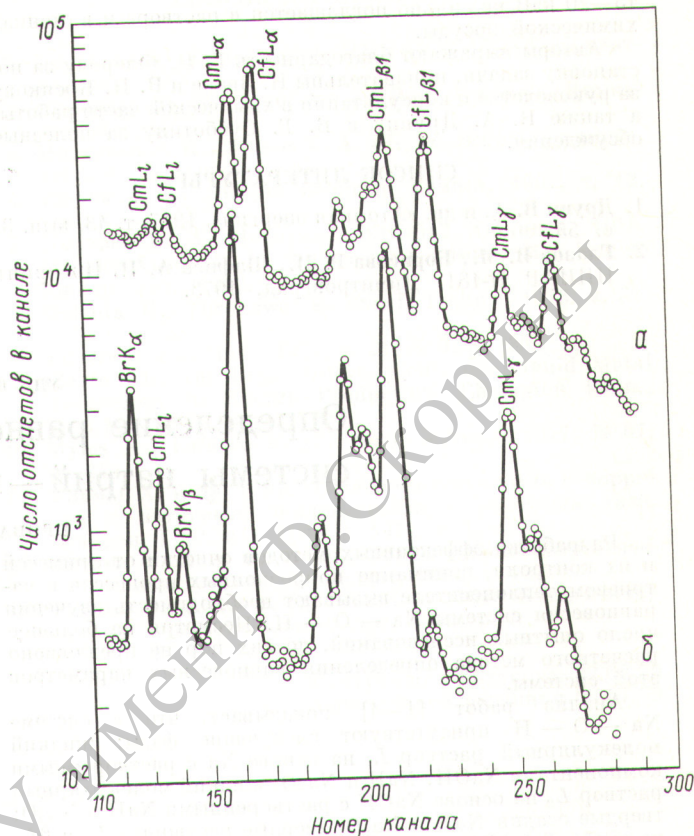
Из спектров на рисунке видно, что наиболее удобны для анализа линии Cm L_{α} , Cf L_{α} и Cf L_{β} . Определенные по нескольким образцам с известным содержанием Вк и Cf выходы этих линий в расчете на 1 распад составили для Вк $\omega(\text{Cf } L_{\alpha}) = (5,5 \pm 1,4) \cdot 10^{-5}$ (β -распад) $^{-1}$; $\omega(\text{Cf } L_{\beta}) = (2,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$ (β -распад) $^{-1}$; для Cf $\omega(\text{Cm } L_{\alpha}) = (5,3 \pm 1,4) \cdot 10^{-2}$ (β -распад) $^{-1}$.

Погрешности в приведенных значениях ω обусловлены в большей степени ошибкой в определении абсолютной эффективности спектрометра из-за отсутствия хорошо калиброванных источников для энергии 10–30 кэВ. Относительная интенсивность счета линий Cf L_{α} и Cm L_{α} в спектре реперного образца не зависит от эффективности спектрометра и от начального количества Вк:

$$\frac{N(\text{Cf } L_{\alpha})}{N(\text{Cm } L_{\alpha})} = \frac{\exp(-\lambda_{\text{Вк}} t)}{1 - \exp(-\lambda_{\text{Вк}} t)} \cdot \frac{\lambda_{\text{Вк}}}{\lambda_{\text{Cf}}} \cdot \frac{\omega(\text{Cf } L_{\alpha})}{\omega(\text{Cm } L_{\alpha})} \quad (3)$$

Поэтому отношение $\omega(\text{Cf } L_{\alpha})/\omega(\text{Cm } L_{\alpha})$ можно определить с лучшей точностью. По нашим измерениям оно составляет $(4,03 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$. Это означает, что при равном количестве ядер $^{249}\text{Вк}$ и ^{249}Cf в смеси отношение интенсивности соответствующих L_{α} -линий равно $0,44 \pm 0,02$.

Пределы обнаружения примеси $^{249}\text{Вк}$ в ^{249}Cf . Определив экспериментально скорость счета аналитической линии Вк $- I_{\alpha, \text{ф}}(\text{Cf } L_{\alpha}) = 2,1 \cdot 10^3$ отсчетов/(мин·мкг Вк) и скорость счета фона в районе этой линии в спектре Cf-фракции $- I_{\text{ф}} = 2,2 \cdot 10^2$ отсчетов/(мин·мкг Cf), можем оценить предел обнаружения $^{249}\text{Вк}$ в ^{249}Cf . Для этого воспользуемся принятым обычно критерием $N_{\alpha, \text{ф}} = 3 \sqrt{N_{\text{ф}}}$.



Рентгеновские спектры реперного источника, содержащего в момент измерения 0,78 мкг $^{249}\text{Вк}$ и 0,25 мкг ^{249}Cf (а) и калифорниевой фракции после отделения берклия (б)

После несложных преобразований получаем

$$\left(\frac{m_{\text{Вк}}}{m_{\text{Cf}}} \right)_{\text{мин}} = \frac{3 \sqrt{I_{\text{ф}}}}{I_{\alpha, \text{ф}}(\text{Cf } L_{\alpha}) \sqrt{m_{\text{Cf}} t}} \approx \frac{2 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{m_{\text{Cf}} t}}$$

где m_{Cf} — количество ^{249}Cf , в котором определяется Вк, мкг; t — время измерения, мин. Так, при времени измерения ~ 5 мин порог обнаружения $^{249}\text{Вк}$ в 1 мкг ^{249}Cf составляет $\sim 0,01$ мкг. Следует подчеркнуть, что полученная оценка справедлива для конкретных условий измерения: разрешение спектрометра для L_{α} -линий Cm и Cf ~ 300 эВ, абсолютная эффективность $\sim 1\%$.

Закключение. Результаты работы позволяют сделать следующие выводы: β -распад $^{249}\text{Вк}$ сопровождается L -серией рентгеновского излучения дочернего Cf. Выход этого излучения мал: $\omega(L_{\alpha} + L_{\beta} + L_{\gamma}) \approx 10^{-4}$ (β -распад) $^{-1}$, однако благодаря высокой удельной β -активности $^{249}\text{Вк}$ 1 мкг этого изотопа излучает $\sim 3,7 \cdot 10^5$ рентгеновских квантов в минуту. Это позволяет обнаруживать достаточно малое количество Вк ($\sim 0,01$ мкг) по рентгеновскому излучению за 5–10 мин. Быстрое накопление дочернего ^{249}Cf не мешает определению $^{249}\text{Вк}$ по рентгеновскому излучению. Даже при равном числе ядер Вк и Cf в смеси отношение соответствующих им L_{α} -линий равно 0,46. Поэтому состав смеси $^{249}\text{Вк} + ^{249}\text{Cf}$ по рентгеновскому излучению можно определять в широких пределах изменения относительных концентраций Вк + Cf: примерно от 0,03 до 80. Важно отметить, что для относительных измерений не требуется готовить специальные образцы, так как рентгеновское излучение с энергией

15—20 кэВ не сильно поглощается в растворе и в стенках химической посуды.

Авторы выражают благодарность Г. Н. Флерову за постановку задачи, признательны И. Зваре и В. Н. Косякову за руководство и консультации в химической части работы, а также В. А. Друину и В. Г. Субботину за полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Друин В. А. и др. «Атомная энергия», 1977, т. 43, вып. 3, с. 55.
2. Глазов В. М., Борисова Р. И., Шафиев А. И. Препринт НИИАР П-181. Димитровград, 1973.
3. Milsted J. e.a. «J. Inorg. Nucl. Chem.», 1969, v. 31, p. 1561.
4. Bemis C. e.a. «Phys. Rev. C», 1977, v. 16, N 3, p. 1146.
5. Зубарева А. М. и др. Препринт ОИЯИ Р13-10430. Дубна, 1977.
6. Козакова Г. М., Косяков В. Н., Ерин Е. А. «Радиохимия», 1975, т. 17, вып. 2, с. 311.
7. Горбачев В. М., Замятнин Ю. С., Лбов А. А. Основные характеристики изотопов тяжелых элементов. Справочник. М., Атомиздат, 1975.
8. Полохов В. Г. и др. «Радиохимия», 1977, т. 19, вып. 4, с. 460.

Поступило в Редакцию 30.01.79

УДК 621.039.534

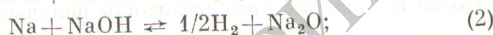
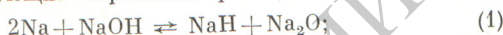
Определение равновесных параметров системы натрий — кислород — водород

ПРИВАЛОВ Ю. В.

Разработка эффективных методов очистки от примесей и их контроля, понимание коррозионных процессов в натриевом теплоносителе вызывают необходимость изучения равновесия системы Na — O — H. Несмотря на большое число опытных исследований, до сих пор не предложено расчетного метода определения равновесных параметров этой системы.

Анализ работ [1—4] показывает, что в системе Na — O — H присутствуют следующие фазы: жидкий молекулярный раствор L_1 на основе Na с растворенными компонентами NaOH, NaN и Na_2O ; жидкий молекулярный раствор L_2 на основе NaOH с растворенными NaN и Na_2O ; твердые осадки NaN и Na_2O ; твердые растворы αL_2 и βL_2 на основе α - и β -модификаций NaOH и газообразный водород H_2 .

Между пятью основными компонентами системы протекают следующие обратимые реакции:



константы равновесия которых $K_1^{\text{ож}}$, $K_2^{\text{ож}}$, K_3^0 , $K_4^{\text{ож}}$ соответственно связаны уравнениями $K_2^{\text{ож}} = K_1^{\text{ож}}/K_3^0$; $K_4^{\text{ож}} = K_1^{\text{ож}}/(K_3^0)^2$. Численные значения констант $K_1^{\text{ож}}$ и K_3^0 рассчитанные по новым данным о свойствах веществ, при отборе которых в основном ориентировались на рекомендации работы [5], аппроксимировали в интервале температуры 371—840 К функциями

$$\lg K_1^{\text{ож}} = 2,687 + 2805/T - 2,389 \lg T;$$

$$\lg K_3^0 = -5,498 + 3120/T + 0,250 \lg T.$$

При вычислении $K_1^{\text{ож}}$ за стандартное состояние NaOH для $T \leq 592$ К принято состояние переохлажденной жидкости, для других компонентов — основное стандартное состояние. Температура плавления Na, NaOH и NaN равна соответственно 371, 592 и 840 К.

Кроме констант реакций для расчетов равновесия необходимо знать активность компонентов, которую определяли в растворах L_1 и L_2 по модифицированной теории Ван-Лаара [6]. Допустив, что компоненты с близкими молекулярными объемами имеют одинаковые координационные числа в жидком состоянии и координационное число для всех молекул компонентов раствора задается растворителем, получили на основе этой теории следующие приближенные выражения активности компонента

в интервале температуры 371—840 К для раствора L_1 :

$$a_1 = x_1 \exp \{ [x_2(1-x_1)u_{12} + x_3(1-x_1)u_{13} + x_4(1-x_1)u_{14} - x_2x_3u_{23} - x_2x_4u_{24} - x_3x_4u_{34}] / RT \}; \quad (5)$$

$$a_2^{\text{ж}} = x_2 \exp \{ [\Delta_2 + x_1(1-x_2)u_{12} - x_1x_3u_{13} - x_1x_4u_{14} + x_3(1-x_2)u_{23} + x_4(1-x_2)u_{24} - x_3x_4u_{34}] / RT \}; \quad (6)$$

$$a_3 = x_3 (K_3^0/k) \exp \{ [-x_1x_2u_{12} + x_1(1-x_3)u_{13} - x_1x_4u_{14} + x_2(1-x_3)u_{23} - x_2x_4u_{24} + x_4(1-x_3)u_{34}] / RT \}; \quad (7)$$

$$a_4 = (x_4/s_4) \exp \{ [-x_1x_2u_{12} - x_1x_3u_{13} + x_1(1-x_4)u_{14} - x_2x_3u_{23} + x_2(1-x_4)u_{24} + x_3(1-x_4)u_{34}] / RT \}; \quad (8)$$

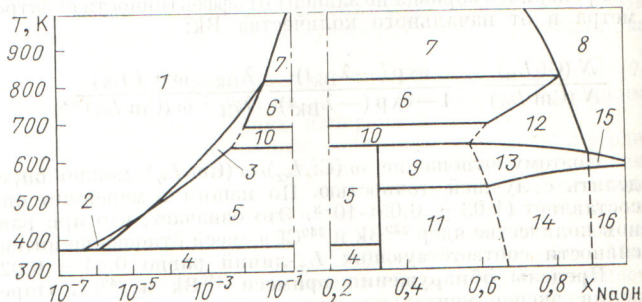
и для раствора L_2 :

$$a_2^{\text{ж}} = y_2 \exp \{ [y_3(1-y_2)u_{23} + y_4(1-y_2)u_{24} - y_3y_4u_{34}] / RT \}; \quad (9)$$

$$a_3 = y_3 (K_3^0/k) \exp \{ [\Delta_3 - u_{13} + y_2(1-y_3)u_{23} - y_2y_4u_{24} + y_4(1-y_3)u_{34}] / RT \}; \quad (10)$$

$$a_4 = (y_4/s_4) \exp \{ [\Delta_4 - y_2y_3u_{23} + y_2(1-y_4)u_{24} + y_3(1-y_4)u_{34}] / RT \}; \quad (11)$$

где индекс 1, 2, 3, 4 относится соответственно к Na, NaOH, NaN, Na_2O ; $x(y)$ — молярная доля компонента в растворе $L_1(L_2)$; k — константа Сиверта для раствора гидроксида в натрии, принята по уравнению $\lg k = -2,183 - 175/T$, полученному автором обработкой опытов работ [7, 8]; s_4 — растворимость окиси в натрии, принята по уравнению $\lg s_4 = 0,318 - 2372/T$ [9]; $a_2^{\text{ж}}$ — активность переохлажденной, отнесена при $T \leq 592$ К к состоянию переохлажден-



Фазовая диаграмма Na — NaOH при $P = 1,2$ бар: 1 — L_1 ; 2 — $L_1 + \text{NaN}$; 3 — $L_1 + \text{Na}_2\text{O}$; 4 — $\text{Na}^T + \text{NaN} + \text{Na}_2\text{O}$; 5 — $L_1 + \text{Na}_2\text{O} + \text{NaN}$; 6 — $L_1 + L_2 + \text{Na}_2\text{O}$; 7 — $L_1 + L_2$; 8 — L_2 ; 9 — $\text{Na}_2\text{O} + \text{NaN} + \alpha L_2$; 10 — $L_1 + \text{Na}_2\text{O} + L_2$; 11 — $\text{Na}_2\text{O} + \text{NaN} + \beta L_2$; 12 — $L_2 + \text{Na}_2\text{O}$; 13 — $\alpha L_2 + \text{Na}_2\text{O}$; 14 — $\beta L_2 + \text{Na}_2\text{O}$; 15 — αL_2 ; 16 — βL_2