

Рис. 2. Зависимость максимальных амплитуд импульсов от осколков деления (○), вторичного излучения (×) и α-частиц (△) от толщины люминофора ФС-1.

К-430 (размер зерен 20—15 мкм) эффективность не превышает 10%.

Можно оценить усредненный световыход люминофора ФС-1 для α-частиц и осколков деления. Он определяется амплитудой импульса на единицу поглощенной энергии и соответственно равен 4,6 и 1,1, т. е. для осколков деления световыход уменьшается в 4,2 раза по сравнению с α-частицами. По данным работы [5] для сцинтиллятора CsT (Tl) это уменьшение составляет 7,5 раза, поэтому он менее пригоден для регистрации осколков деления.

Авторы признательны К. К. Кошаевой за помощь при измерениях и О. Н. Черновой за изготовление урановой мишени.

Поступило в Редакцию 15/X 1968 г.  
В окончательной редакции 18/VI 1969 г.

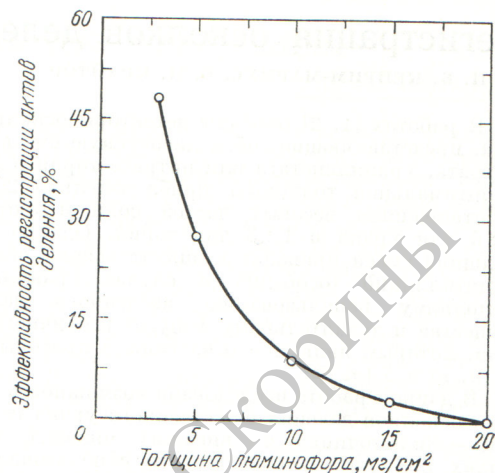


Рис. 3. Зависимость эффективности регистрации актов деления от толщины люминофора ФС-1.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. Koontz et al. Rev. Scient. Instrum., **26**, 352 (1955).
2. N. Mitrofanov, I. Loef. Nucl. Instrum. and Methods, **7**, 63 (1960).
3. Л. Я. Марковский, Ф. М. Пекерман, Л. Н. Петишина. Люминофоры. М., «Химия», 1966, стр. 151.
4. С. Н. Крайтор, К. К. Кошаева. Доклад на V Всесоюзной конференции по синтезу, производству и использованию сцинтилляторов. Харьков, 1968 г.
5. C. Fulmer. Phys. Rev., **108**, 1113 (1957).

## Осаждение четырехвалентных актиноидов солями четвертичных аммониевых оснований

Б. П. НИКОЛЬСКИЙ, М. В. ПОСВОЛЬСКИЙ, Г. С. МАРКОВ

УДК 546.799:543.21:54.412.2

В аналитической химии для осаждения четырехвалентных актиноидов используются чаще всего фениларсоновая кислота и ее производные, а также оксалат-, иодат-, фтор-ионы, м-нитробензойная кислота и др. [1, 2]. Следует отметить, что почти все известные методы выделения четырехвалентных актиноидов из растворов имеют те или иные недостатки. Так, например, фениларсонат, салицилат, м-нитробензоат и многие другие реагенты не могут быть применены для осаждения из сильнокислых растворов, что резко снижает селективность реакции. Иодаты и оксалаты четырехвалентных актиноидов менее растворимы в кислотах, однако эти реакции осаждения также недостаточно селективны. Кроме того, иодаты и оксалаты актиноидов представляют собой мелкокристаллические осадки, отделение которых от маточного раствора связано с большими затруднениями.

Для изыскания высокоселективных реакций осаждения необходимо использовать реагенты, образующие малорастворимые соединения с ацидокомплексами четырехвалентных актиноидов, с тем чтобы процесс осаждения протекал в сильнокислой среде. Проведенные нами исследования показали, что в качестве таких реагентов могут быть успешно использованы четвертичные аммониевые основания, образующие в азотнокислых растворах малорастворимые соли с анионами  $[Me(NO_3)_6]^{2-}$ , где Me — актиноид в четырехвалентной форме. Растворимость солей типа  $R_2[Me(NO_3)_6]$  (R — катион четвертичного основания) закономерно падает от  $Th^{4+}$  к  $Pu^{4+}$  с уменьшением радиуса катиона [3]. Растворимость зависит также от концентрации азотной кислоты и от природы основания [3—5]. Оптимальными условиями осаждения являются: концентрация азотной кислоты 6—8 M, избыточная кон-



Результаты гравиметрического определения тория

Таблица 1

Метод анализа	Весовая форма	Объем пробы, взятой для анализа, мл	Найденная концентрация тория, мг/мл	Среднее значение концентрации, мг/мл	S	$\bar{S}_x$	$\epsilon_\alpha$
Бензилхинолиниевый	$(\text{BX})_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$	1,5	13,52	13,36	0,14	0,064	0,18
			13,32				
			13,51				
			13,22				
			13,25				
Оксалатный	$\text{ThO}_2$	2,0	13,47	13,40	0,16	0,074	0,20
			13,28				
			13,49				
			13,56				
			13,18				

Примечание. S — воспроизводимость (средняя квадратичная ошибка единичного определения);  $\bar{S}_x$  — среднее квадратичное отклонение от среднего арифметического;  $\epsilon_\alpha$  — точность определения с надежностью 0,95.

центрация соли четвертичного аммониевого основания 0,05—0,2 M, комнатная температура. В качестве осадителя удобно применять диметилдобензиламоний (ДМДБА) и бензилхинолиний (БХ), так как их соли (например, нитрат, хлорид) хорошо растворимы в воде и азотной кислоте [6]. В то же время соли  $\text{R}_2[\text{Me}(\text{NO}_3)_6]$  ( $\text{R} = \text{ДМДБА, БХ}$ ) достаточно малорастворимы для использования их в целях количественного выделения актиноидов из растворов. В частности, для ториевой соли ДМДБА растворимость при избытке нитрата ДМДБА, равном 0,04 M, составляет около  $1,5 \cdot 10^{-6}$  мол/л, что позволяет практически количественно выделить торий из раствора. Характерной особенностью рассматриваемого метода выделения актиноидов из растворов является крупнокристаллический характер осадков, сохраняющийся при изменении в широком интервале концентраций исходных реагентов.

Другой особенностью данного метода, чрезвычайно важной с точки зрения использования его в анализе, является постоянство состава осадка при различных условиях осаждения (изменение концентрации  $\text{HNO}_3$  от 4 до 10 M, изменение температуры от 5 до 50° C, изменение концентрации четвертичного основания в растворе).

Постоянство состава осадка позволяет использовать соли  $\text{R}_2[\text{Me}(\text{NO}_3)_6]$  в качестве весовой формы (высушивание при 105° C), что резко сокращает затраты времени при весовом анализе.

Воспроизводимость результатов при использовании в качестве весовой формы  $(\text{BX})_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$  может быть проиллюстрирована данными, представленными в табл. 1. Для сопоставления в таблице приведены результаты весового определения тория в том же растворе оксалатным методом [1]. Соль тория (нитрат марки «х. ч.»), которая была взята для приготовления исходного раствора, подвергалась предварительной очистке от сопутствующих примесей.

Селективность реакции осаждения солей  $\text{R}_2[\text{Me}(\text{NO}_3)_6]$  может быть показана на примере очистки тория от европия (табл. 2). Концентрация  $\text{HNO}_3$  в опытах 7,0 M, температура 20° C, избыток нитрата БХ 0,07M. Концентрация тория в растворе 2 г/л. Определение величины захвата производилось радиометрическим методом по  $\text{Eu}^{152}$ . Присутствие

Захват европия осадком  $(\text{BX})_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$

Таблица 2

Концентрация европия в исходном растворе, г/л	Найденно европия в фильтрате, %
1·10 <sup>-6</sup>	99,6
3,6	99,5
18	99,7

в растворе других элементов: железа, хрома, марганца, меди и т. д. — также не влияет практически на полноту выделения и очистку тория.

Аналогичные результаты получаются при осаждении других актиноидов.

Таким образом, соли ДМДБА и БХ могут быть успешно применены в качестве специфических осадителей для количественного выделения и определения актиноидов в четырехвалентной форме.

Поступило в Редакцию 10/XII 1968 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Д. И. Рябчиков, Е. К. Гольбрайх. Аналитическая химия тория. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- М. С. Милюкова и др. Аналитическая химия плутония. М., Изд-во АН СССР, 1965.
- Б. П. Никольский, М. В. Посвольский, Г. С. Марков. «Радиохимия», 8, 414 (1966).
- Б. П. Никольский, М. В. Посвольский, Г. С. Марков. Там же, 9, 46 (1967).
- Б. П. Никольский, М. В. Посвольский, Г. С. Марков. Там же, 9, 713 (1967).
- Б. П. Никольский, М. В. Посвольский, Г. С. Марков. «Ж. неорган. химии», 13, 1032 (1968).