

ными авторами в одинаковых условиях, зачастую расходятся на 15—20% и более). При равновесной концентрации HNO_3 в водной фазе $\geq 4,5\text{M}$ расчетные значения D превышают экспериментальные, причем это превышение быстро («лавинообразно») возрастает при увеличении концентрации HNO_3 в пределах 5—6 M, что согласуется с концепцией [5] о «лавинообразном» образовании комплексов типа $\text{Me}(\text{NO}_3)_i^- (\text{Me} = \text{U}^{4+}, \text{Np}^{4+})$ в этих условиях. По-видимому, Pu^{4+} ведет себя подобно указанным металлам. Расчетные значения D удивительно согласуются с экспериментальными и при совместной экстракции уранилнитрата и $\text{Pu}(\text{IV})$ из растворов HNO_3 . Например, по данным работы [6] при экстракции $\text{Pu}(\text{IV})$ из 1M водного раствора HNO_3 в присутствии в водной фазе 0,027M уранилнитрата (концентрация уранилнитрата в органической фазе 0,087M) 19 об.% раствором ТБФ в керосине экспериментальное значение D равно 0,90, а расчетное — 1,09.

Интересно отметить, что доля $\text{Pu}(\text{IV})$, экстрагирующегося в виде $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBF}$, быстро падает с уменьшением кислотности водной фазы: от 0,386 при 4M HNO_3 до 0,022 при 1 M HNO_3 и до 0,016 для системы 0,5M $\text{HNO}_3 + 1,5\text{M NaNO}_3$.

В заключение следует подчеркнуть, что в интервале концентраций HNO_3 в водной фазе $\leq 4\text{M}$ экстракция $\text{Pu}(\text{IV})$ описывается без привлечения представлений об образовании в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3(\text{NaNO}_3) - \text{Pu}(\text{IV})$ комплексов типа $\text{Pu}(\text{NO}_3)_i^{4-i}$ ($i \leq 6$).

Поступило в Редакцию 30/VI 1970 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Соловкин. Ж. неорганич. хим., 15, 1914 (1970).
2. J. Woodhead. J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1472 (1964).
3. А. С. Соловкин. Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий. М., Атомиздат, 1969.
4. А. С. Соловкин. Ж. неорганич. хим., 16, 272 (1971).
5. А. Г. Рыков, В. Я. Васильев, Н. Б. Блохин. «Радиохимия», 12, 711, 717 (1970).
6. G. Best, H. McKay, P. Woodgate. J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 315 (1957).
7. А. М. Розен, Э. И. Моисеенко. В сб. «Экстракция. Теория, применение, аппаратура». М., Госатомиздат, 1962, стр. 235.
8. J. Coddington, W. Haase, F. Neuman, Industr. and Engng Chem., 50, 145 (1958).
9. M. Germain, D. Gourisse, M. Sougniez. J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 245 (1970).
10. S. Rabideau. J. Amer. Chem. Soc., 79, 3675 (1957).

Определение концентрации тория с использованием каскадного излучения

Г. С. СЕМЕНОВ, А. П. ГРУМБКОВ, В. П. КУШЦОВ

УДК 550.3.835.08:553.495

В настоящее время для определения концентрации тория применяется несколько методов, в том числе γ -спектрометрический по линиям ThB (288 кэВ), $\text{MsTh}(\text{II})$ (907 кэВ) и ThC'' (582 и 2620 кэВ) [1—4].

Если большинство методов требует тонкой химической подготовки пробы, а нейтронно-активационный — сложного оборудования (ядерного реактора), то γ -спектрометрический метод достаточно прост. По интенсивностям фотопиков вышеуказанных γ -линий определяют количество тория в объекте исследования с точностью до 5·10⁻⁴%.

Однако этот способ имеет некоторые недостатки:

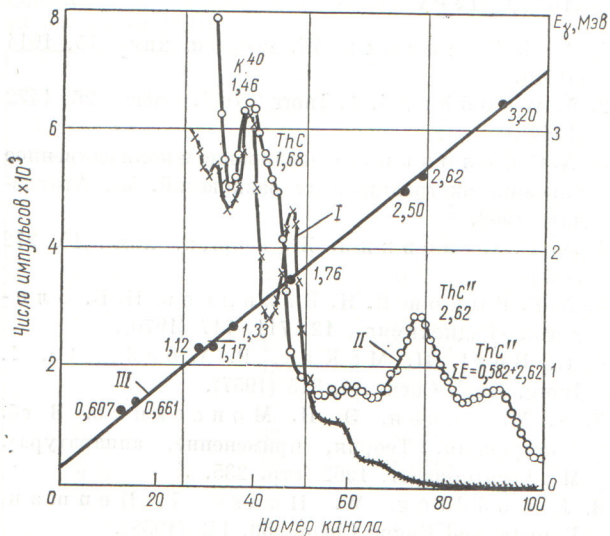
1. В случае смешанного состава излучателя (Th , $\text{U} - \text{Ra}$ и K^{40}) появляются помехи от соседних интенсивных γ -линий радия.

2. Измерения по линии 2,62 МэВ существующими серийными приборами проводятся с малой эффективностью [4, 5], что приводит к снижению производительности и повышению трудоемкости анализов.

Указанные выше недостатки можно преодолеть, если при γ -спектрометрических измерениях концентрации тория существенно увеличить эффективность сцинтилляционных детекторов, которая пропорциональна объему и квадрату телесного угла. Поэтому увеличение объема кристалла, применение геометрии, близкой к 4л, позволит добиться существенного увеличения эффективности. Кроме того, такой детектор дает воз-

можность использовать для определения содержания тория эффект суммирования каскадных γ -квантов ThC'' с энергией 0,582 и 2,62 МэВ [1, 6]. Регистрация каскадных γ -квантов тория осуществлялась сцинтилляционным детектором, состоящим из кристалла иодистого натрия с колодцем и фотоумножителя ФЭУ-49. Геометрия измерений пробы, близкая к 4л, позволила регистрировать каскадные γ -линии без специальной электронной схемы путем использования только физического эффекта суммирования их сцинтилляций, возникающих в кристалле одновременно. Применение сцинтиллятора большого объема (2,4 дм³) с колодцем значительно повысило вероятность одновременной регистрации обоих γ -квантов каскада.

Энергетическое разрешение кристалла (12% по Cs^{137}) позволило четко выделять фотопики $\text{ThC}'' - 2,62$ и 3,2 МэВ. При нижнем пороге 2,4 МэВ детектор регистрирует только фотопоглощение кванта 2,62 МэВ в кристалле, а фотопоглощение каскадного кванта 0,58 МэВ близко к 1, так как кристалл оказывается почти «черным» для этой линии. В случае γ -спектрометрии в геометрии, близкой к 4л, использование общепринятого энергетического интервала (2,4—2,8 МэВ [3]) может привести к существенному уменьшению числа импульсов, соответствующих каскадным γ -квантам. Чтобы избежать этого, при измерениях в такой геометрии верхняя граница интервала должна быть не менее



Аппаратурные спектры равновесной урановой руды (I) и смешанной торий-урановой руды (II) (III — энергетическая градуировка).

3,8 Мэв. Можно применить и дискриминацию только нижнего уровня, но в этом случае вероятно некоторое увеличение фона, обусловленное мюонной составляющей космических лучей с энергией более 3 Мэв, а это приводит к уменьшению отношения эффект — фон. Использование широкого «окна», в котором относительный вклад других излучателей значительно уменьшен, существенно повышает устойчивость решения системы уравнений, что позволяет уменьшить ошибки и тем самым понизить порог чувствительности измерений до $1,0 \cdot 10^{-4}\%$ Th, а вес пробы до 200 г.

Способ суммирования каскадных γ -квантов тория был опробован в лабораторных условиях на ториевых рудах и источниках с диапазоном концентраций $5 \cdot 10^{-4}$ — $20 \cdot 10^{-2}\%$ тория.

На рисунке приведены аппаратные спектры равновесной урановой руды и смешанной торий-урановой руды.

Опробование метода осуществлено также на естественных ториевых рудах с концентрациями (по данным химических анализов) $0,2 \cdot 10^{-3}$ — $1,6 \cdot 10^{-3}$ вес. %.

Концентратом тория может быть собран из стандартных серийных блоков ядернофизической аппаратуры. Он найдет применение при геологических поисках для изучения шлихов россыпных месторождений, так как известна взаимосвязь между содержаниями в речных и морских россыпях тория и руд тяжелых металлов, таких, как золото, молибден, олово, вольфрам, титан, группы циркониевых минералов и пр. [4, 7]. Концентратом тория можно использовать для определения концентраций искусственных радиоактивных изотопов, имеющих каскадные γ -линии (Co^{60} , Sc^{46} , Na^{24} , Na^{22} и др.), в смеси нескольких излучателей с близкими по энергиям γ -линиями.

Авторы признательны В. В. Матвееву и В. Л. Шашкину за полезные консультации и обсуждения.

Поступило в Редакцию 25/V 1970 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. З и р б а н. Бета- и гамма-спектрометрия. М., Физматгиз, 1959.
2. Методы определения радиоактивных элементов в минеральном сырье. Сборник. М., Госгеолтехиздат, 1961.
3. В. Л. Ш а ш к и н. Методы анализа естественных радиоактивных элементов. М., Госатомиздат, 1961.
4. А. Л. Я к у б о в и ч. Ускоренный анализ минерального сырья с применением сцинтилляционной аппаратуры. М., Госатомиздат, 1963.
5. В. А. З е л е н ц е в. «Приборы и техника эксперимента», № 6, 204 (1967).
6. Н. А. В а р т а н о в, П. С. С а м о й л о в. Практические методы сцинтилляционной гамма-спектрометрии. М., Атомиздат, 1964.
7. Методические указания по применению радиометрических методов при поисках и разведке руд нерадиоактивных элементов. Вып. 2. М., «Недра», 1965.

ПОПРАВКА

В перечне докладов 1-й секции Конференции стран-членов СЭВ «Атомная энергетика, топливные циклы, радиационное материаловедение» (см. т. 30, вып. 2, стр. 105) по вине Редакции пропущен доклад Н. В. Богданова, Н. П. Котова, Ю. А. Сергеева, В. А. Турчанинова «Теплофикационные атомные станции малой мощности».