

всего тракта вывода пучка. Поэтому весь экспериментальный выводной канал, включая светящую поверхность, был выложен кадмием толщиной 0,5 мм.

Из полученного спектра $\Phi^{Cd}(E)$ по соотношению

$$\int_{E_{Cd}}^{\infty} \frac{dE}{E\sqrt{E}} = \int_0^1 \Phi^{Cd}(E) \frac{dE}{\sqrt{E}}, \quad (4)$$

правая часть которого интегрировалась численно, получена $E_{Cd} = (0,572 \pm 0,006)$ эв. Разрешение спектрометра, использованного при измерениях $\Phi^{Cd}(E)$, составляло ~ 15 мксек/м.

Используя функцию переходной области для бериллия, можно получить граничную энергию спектра замедления нейтронов в бериллии для тонкого $1/\nu$ -детектора. Расчет проводился по соотношению [2]

$$E_{Gr} = 4 \left[\int_0^{\infty} \Delta(E/kT) \frac{1}{E} \frac{dE}{\sqrt{E}} \right]^{-2} = \mu kT. \quad (5)$$

Полученное $\mu = 3,9 \pm 0,4$ несколько выше ожидаемого ($\mu = 3,6 \pm 0,4$ для D_2O и $\mu = 3,4 \pm 0,3$ для графита [2]).

Использованные для получения $\Delta(E/kT)$ спектры нейтронов в бериллии имели различия по температурам нейтронов $\sim 50^\circ K$.

В заключение авторы выражают благодарность И. Д. Шориновой за помощь в обработке данных на ЭВМ.

Поступило в Редакцию 15/VI 1970 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Шапиро. В сб. «Термализация нейтронов». М., Атомиздат, 1964, стр. 403.
2. К. Бекурц, К. Виртц. Нейтронная физика. М., Атомиздат, 1968.
3. M. C o a t s. Neutron Time of Flight Methods, Brussels, Euratom, 1961.
4. M. P o o l e. Symposium on Neutron Time-of-Flight Methods, Saclay, Tuly, 1961.
5. C. W e s t k o t t. Effective Cross Sections for Well-Moderated Thermal Reactor Spectra (3rd ed. d), Report No; AECL, 1101, 1960.
6. «Бюллетень Информационного центра по ядерным данным». Вып. III (приложение). М., Атомиздат, 1967.

Термодинамика экстракции Pu(IV) три-*n*-бутилфосфатом (ТБФ) из азотнокислых растворов

А. С. СОЛОВКИН

УДК 66.061.5:546.799.4

Ранее нами было показано [1], что цирконий, находящийся в мономерном состоянии, экстрагируется из азотнокислых сред растворами ТБФ в керосине и ксилоле в виде $Zr(NO_3)_4 \cdot 2TBF$, $Zr(OH)(NO_3)_3 \cdot 2TBF$ и $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 2TBF$. В литературе имеются данные, полученные спектрофотометрически [2], согласно которым в фазе ТБФ нитрат Pu(IV) может существовать в гидролизованной форме, т. е. как $Pu(OH)(NO_3)_3$. Согласно проведенным расчетам, методика которых приведена в работе [1], из азотнокислых сред Pu(IV) извлекается в растворы ТБФ в керосине в виде $Pu(NO_3)_4 \cdot 2TBF$ и $Pu(OH)(NO_3)_3 \cdot 2TBF$. В соответ-

ствии с этим зависимость коэффициента распределения D от состава водной фазы и концентрации ТБФ в разбавителе можно представить уравнением

$$D = \mathcal{E}_a^q (K_0^0 \cdot \gamma_{Pu^{4+}} \cdot M'_{Pu^{4+}} \cdot a_{NO_3}^4 + K_1^q \cdot \gamma_{Pu(OH)^{3+}} \cdot M'_{Pu(OH)^{3+}} \cdot a_{NO_3}^3).$$

Здесь \mathcal{E}_a^q — активная концентрация ТБФ в фазе разбавителя; $\gamma_{Pu^{4+}}$ и $\gamma_{Pu(OH)^{3+}}$ — коэффициенты активности в водной фазе соответственно ионов Pu^{4+} и $Pu(OH)^{3+}$; M'_i — доли соответствующих ионов в водной фазе;

Термодинамические параметры, необходимые для вычисления K_i^0 ($T = 25^\circ C$)

Таблица 1

Состав водной фазы	γ_{H^+}	$\gamma_{NO_3^-}$	$\gamma_{Pu^{4+}}$	$\gamma_{Pu(OH)^{3+}}$	$\gamma_{Pu(OH)_2^{2+}}$	$\gamma_{Pu(OH)_3^+}$
0,5M HNO ₃	0,827	0,632	0,0083	0,040	0,23	0,59
1,0M HNO ₃	0,961	0,603	0,0062	0,039	0,19	0,51
2,0M HNO ₃	1,297	0,613	0,0093	0,0355	0,195	0,44
3,0M HNO ₃	1,930	0,658	0,0194	0,051	—	—
4,0M HNO ₃	2,707	0,721	0,052	0,094	—	—
0,5M HNO ₃ + 1,5M NaNO ₃	1,40	0,435	0,0105	0,034	0,18	0,45
2,0M HNO ₃ + 2,0M NaNO ₃	3,12	0,468	0,123	0,072	—	—
1,0M HNO ₃ + 3,0M NaNO ₃	3,38	0,400	0,100	0,063	—	—

Примечание. При концентрации HNO₃ в водной фазе $\geq 2M$ гидролиз Pu(IV) по второй и третьей ступеням практически не влияет на M'_i . Для $Pu(OH)^{3+}$, $Pu(OH)_2^{2+}$ и $Pu(OH)_3^+$ значения ρ_+ и r_+ [3] соответственно равны 0,0513; 0,0443; 0,026 и 1,28; 1,62; 1,96 Å.

Сопоставление экспериментальных и расчетных значений D при экстракции Pu(IV) из растворов HNO_3

Таблица 2

Концентрация HNO_3 в водной фазе, моль/л	Концентрация ТБФ в органической фазе, об. %	α_a^0	$M'_{Pu^{4+}}$	$M'_{Pu(OH)^{3+}}$	D		Литература
					расч.	эксп.	
0,5	20	0,232	0,41				
0,5	30	0,45	0,41	0,0436	0,60	0,47	[7]
0,91	19	0,159	0,81	0,0436	1,16	0,81	[9]
0,99	30	0,23	0,91	0,035	1,74	1,30	[6]
1,0	20	0,147	0,91	0,0305	2,85	2,90	[8]
1,0	19	0,1455	0,91	0,0305	1,82	1,45	[7]
1,28	19	0,105	0,92	0,0305	1,79	1,50	[6]
1,41	19	0,094	0,95	0,0274	2,31	2,20	[6]
2,0	20	0,055	0,9778	0,0265	2,80	2,37	[6]
2,0	30	0,08	0,9778	0,0222	3,60	3,83	[7]
2,0	30	0,08	0,9778	0,0222	5,3	6,3	[8]
2,2	19	0,044	0,9794	0,0222	5,3	6	[9]
3,0	19	0,020	0,9845	0,0206	4,07	3,90	[6]
3,0	20	0,0205	0,9845	0,0155	5,67	6,80	[6]
3,0	30	0,0325	0,9845	0,0155	5,81	5,80	[7]
3,0	30	0,0325	0,9845	0,0155	9,2	11	[9]
4,0	19	0,0090	0,9875	0,0155	9,2	16,0	[8]
4,0	20	0,0091	0,9875	0,0125	13,4	11,5	[6]
4,0	30	0,0145	0,9875	0,0125	13,57	10,26	[7]
4,0	30	0,0145	0,9875	0,0125	21,6	21,5	[8]
				0,0125	21,6	20	[9]

Сопоставление экспериментальных и расчетных значений D при экстракции Pu(IV) из смешанных растворов $HNO_3 + NaNO_3$

Таблица 3

Состав водной фазы	α_a^0	$M'_{Pu^{4+}}$	$M'_{Pu(OH)^{3+}}$	$[NO_3^-]$, г-ион/л	X	D	
						расч.	эксп. [6]
0,5M HNO_3 + + 1,5M $NaNO_3$	0,144	0,58	0,0563	1,70	0,028	5,5	~ 6
1,0M HNO_3 + + 3,0M $NaNO_3$	0,05	0,90	0,10	2,64	0,136	20,5	~ 19,5
2,0M HNO_3 + + 2,0M $NaNO_3$	0,027	0,938	0,062	2,80	0,26	16,1	~ 14,8

Примечание. X — концентрация недиссоциированных молекул HNO_3 в водной фазе.

$\alpha_{NO_3^-}$ — активность ионов NO_3^- в водной фазе [3]. Значения α_a^0 рассчитывались по уравнениям (8.7) и (8.8) работы [3]; при экстракции из смесей $HNO_3 + NaNO_3$ в качестве ионной силы F , создаваемой экстрагируемыми электролитами, использовалась величина $m_s = ([H^+][NO_3^-])^{1/2}$ [4]. При вычислении α_a^0 и K_i^0 степень диссоциации HNO_3 в водной фазе в присутствии $NaNO_3$ и концентрацию ионов NO_3^- находили с учетом ассоциации $NaNO_3$ [3]. Расчет M_i (по методике работы [1]) проводили, исходя из величин термодинамических констант равновесия реакций $Pu^{4+} + iOH^- \rightleftharpoons Pu(OH)_i^{4-i}$, равных $\beta_i^0 = 0,17^*$,

$\beta_2^0 \approx 0,6^{**}$ и $\beta_3^0 \approx 3,2^{**}$. Термодинамические константы равновесия реакций $Pu^{4+} + 4NO_3^- + 2ТБФ \rightleftharpoons Pu(NO_3)_4 \cdot 2ТБФ$ и $Pu(OH)^{3+} + 3NO_3^- + 2ТБФ \rightleftharpoons Pu(OH)(NO_3)_3 \cdot 2ТБФ$ найдены равными: $K_0^0 = 380$ и $K_1^0 = 4,8 \cdot 10^4$.

Термодинамические параметры, необходимые для вычисления k_i^0 , представлены в табл. 1. В табл. 2 и 3 сопоставлены экспериментальные и расчетные значения D . Расчетные значения D с точностью $\pm 15\%$ соответствуют экспериментальным (из табл. 2 следует, что экспериментальные значения D , полученные раз-

* Рассчитано А. С. Соловкиным и А. И. Иванцовым по данным работы [10].

** Рассчитано по данным экстракции Pu(IV) ТБФ при низких концентрациях HNO_3 (0,5—1,0 M) из растворов, не содержащих и содержащих $NaNO_3$.

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 $\text{Me}(\text{NO}_3)_i^{\pm} (\text{Me} = \text{U}^{4+}, \text{Np}^{4+})$ 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 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TБФ}$, быстро падает с уменьшением кислотности водной фазы: от 0,386 при 4M HNO_3 до 0,022 при 1M 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 предположений 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. ГРУМБОВ, В. П. КУШОВ

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 , U — 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, позволяет 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 CsI^{137}) позволило четко выделять фотопики 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