

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

ПЛУТОНИЙ

Pu

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. В. И. ВЕРНАДСКОГО

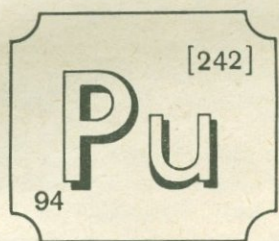
Серия: «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ»

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПЛУТОНИЯ

М. С. Милукова, Н. И. Гусев, И. Г. Сентюрин, И. С. Складенко

5488
5487

546
543



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва 1965



Серия: «Аналитическая химия элементов»

Главный редактор
академик А. П. Виноградов

Редакционная коллегия:

*И. П. Алимарин, А. К. Бабко, А. И. Бусев, Э. Е. Вайнштейн,
А. П. Виноградов, А. Н. Ермаков, П. Н. Палей,
Д. И. Рябчиков, И. В. Тананаев*

Редактор тома «Аналитическая химия плутония»
П. Н. Палей

Адрес редколлегии:

Москва, В-334, Воробьевское шоссе, 47а,
Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

ОТ РЕДКОЛЛЕГИИ

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР осуществляет издание серии монографий по аналитической химии отдельных элементов. Эта серия — «Аналитическая химия элементов» — составит около пятидесяти томов. Потребность в подобного рода издании давно назрела. Вместе с тем у нас накопился огромный опыт многочисленных лабораторий и теперь стало возможным и необходимым его подытожить. Таким образом, возникло настоящее издание — серия «Аналитическая химия элементов», — которое осуществляется впервые. Аналитическая химия любого элемента и его различных соединений в настоящее время представляет чрезвычайно разнообразной как вследствие сложности современных объектов исследования и широты диапазона концентраций, которые бывает необходимо определить, так и вследствие разнообразия используемых методов.

В связи с этим для монографий был разработан общий план как в смысле содержания, так и последовательности изложения материала.

В монографиях содержатся общие сведения о свойствах элементов и их соединений. Затем рассматриваются химические реакции, являющиеся основанием для аналитических методов. Методы как физические, так и физико-химические и химические, излагаются применительно для количественного определения данного химического элемента, начиная с анализов сырья, далее — типичных полупродуктов производства и, наконец, конечной продукции — металлов или сплавов, окисей, солей и других соединений и материалов. Как правило, приводятся принципы определения и, где это необходимо, дается точное описание всего процесса определения. Необходимое внимание уделяется быстрым методам анализа. Самостоятельное место занимает изложение методов определения так называемых элементов-примесей в чистых материалах.

Обращается внимание на точность и чувствительность методов в связи с общей тенденцией повышения чувствительности методов определения следов элементов-примесей. Монографии содержат обширную библиографию, доведенную до последних

лет; они рассчитаны на широкий круг химиков, в первую очередь химиков-аналитиков исследовательских институтов и заводских лабораторий различных отраслей хозяйства, а также на химиков-преподавателей и студентов химических высших учебных заведений. К составлению монографии привлечены наши крупнейшие специалисты, имеющие опыт работы в области аналитической химии того или иного химического элемента.

Отдельные тома серии аналитической химии элементов будут выходить самостоятельно, по мере их подготовки. Вышли в свет монографии, посвященные торию, таллию, урану, рутению, молибдену, калию, бору, цирконию и гафнию, кобальту и плутонию; готовятся к печати монографии по аналитической химии никеля и бериллия.

Мы обращаемся с просьбой ко всем читателям присылать свои замечания и отзывы о монографиях.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Один из важнейших продуктов атомной промышленности — плутоний до сего дня не имеет в советской литературе достаточно полного освещения теории и практики его анализа. Большинство работ советских авторов по аналитической химии плутония до последнего времени оставались неопубликованными, а работы зарубежных авторов — трудно доступными.

Настоящая монография составлена по общему плану серии монографий, издаваемых Институтом геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР. В ней значительное место уделено теоретическому введению — описанию аналитически важных свойств плутония и его соединений; на этой основе далее изложены методы определения, методы отделения и анализа примесей в плутониевых материалах.

Монография является коллективным трудом группы сотрудников, имеющих значительный опыт в разработке методов анализа плутония. Поэтому можно отметить лишь преобладающее участие каждого из авторов в написании отдельных глав. Так, Н. И. Гусевым написаны «Изотопы и их свойства», «Поведение ионов плутония в водных растворах», «Токсические свойства плутония и приемы работы», «Хроматографическое отделение плутония», «Анализ препаратов плутония и сплавов»; И. Г. Сентюриным — «Валентные состояния, электронная конфигурация и положение в периодической системе», «Электрохимические методы», «Титриметрические методы»; И. С. Скляренко — «Металлический плутоний, его получение и свойства», «Соединения плутония», «Весовые методы», «Отделение осаждением неорганическими и органическими реагентами»; М. С. Милуковой написаны «Качественное определение плутония», «Радиометрический метод», «Колориметрические и спектрофотометрические методы» и «Экстракционное отделение плутония» и проведена в основном библиографическая обработка материала.

В книгу не включены некоторые новые физические методы анализа, основанные на ядерных реакциях плутония, и методы определения изотопного состава, требующие специального изложения.

Работа над рукописью закончена в 1963 г. За последние два года опубликованы или раскрыты еще очень многие работы по аналитической химии плутония, в частности, «Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle» — Джонса, 1963 г. и глава «Плутоний» в книге Роддена «Analysis of Essential Nuclear Reactors Materials», 1964 г. В связи с этим редколлегия, не желая задерживать выпуск данного тома, решила в ближайшее время подготовить к печати дополнительный обзор литературы по аналитической химии плутония.

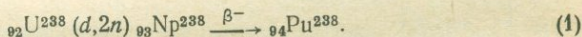
П. Палей

Глава I

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПЛУТОНИИ

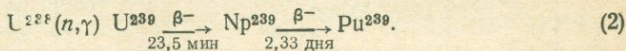
В 1940 г. Мак-Миллан и Эйблсон [541] обнаружили взаимодействие нейтронов с ядрами главного изотопа урана — U^{238} , ведущее к образованию первого трансуранового элемента — нептуния. Впоследствии в результате разнообразных ядерных реакций были получены и другие представители актиноидного ряда с атомными номерами более 93, кончая лауренсием — $_{103}Lw$.

Плутоний был открыт группой американских ученых в конце 1940 г. [645, 653, 660] в результате бомбардировки урана дейтронами:



Изотоп Pu^{238} сыграл значительную роль в выяснении главных химических свойств плутония [659].

Позже Кеннеди, Сиборг, Сегре и Валь [492, 493] обнаружили другой изотоп плутония — Pu^{239} , образующийся при β -распаде ранее открытого Np^{239} :



Было найдено, что Pu^{239} делится под действием медленных нейтронов несколько лучше урана-235. Это обстоятельство стимулировало интенсивное изучение свойств плутония и его соединений. За 1941—1943 гг. путем длительного облучения урана медленными нейтронами были получены и выделены в чистом виде сначала микрограммовые [367], а затем и миллиграммовые количества изотопа Pu^{239} . Ныне Pu^{239} получают по реакции (2) в промышленных масштабах.

ИЗОТОПЫ И ИХ СВОЙСТВА

К настоящему времени известны 15 изотопов плутония (табл. 1). Роль каждого из них в ядерной технологии, аналитической химии и химических исследованиях далеко неодинакова.

Изотопы плутония

Изотоп	Атомный вес*	Тип распада; энергия частиц, Мэв	Период полураспада**	Удельная активность, расп/мин·мкг	Метод получения
Pu^{232}	232,0411	э. з. ($\leq 98\%$) α ($\geq 2\%$, 6,58)	36 мин.	—	U^{235} ($\alpha, 7n$) U^{238} ($\alpha, 5n$)
Pu^{233}	233,0427	э. з. ($> 99\%$) α (0,12%, 6,30)	20 мин.	—	U^{233} ($\alpha, 4n$)
Pu^{234}	234,0433	э. з. (94%) α (6%, 6,19)	9,0 час.	—	U^{235} ($\alpha, 5n$) U^{233} ($\alpha, 3n$) Сп^{238} α -распад
Pu^{235}	235,0453	э. з. ($> 99\%$) α ($3 \cdot 10^{-3}\%$, 5,85)	26 мин.	—	U^{235} ($\alpha, 4n$) U^{233} ($\alpha, 2n$)
Pu^{236}	236,0461	α (5,763; 5,716; 5,610; 5,448) β -стабилен	2,85 года	—	U^{235} (d, n) U^{235} ($\alpha, 3n$) U^{238} ($\alpha, 6n$) Сп^{240} α -распад Np^{237} ($n, 2n$) Np^{236} β -распад
Pu^{237}	237,0483	э. з. ($> 99\%$) α ($3,3 \cdot 10^{-3}\%$, 5,65, 5,36)	45,6 дня	—	Np^{237} (p, n) U^{235} ($\alpha, 2n$) U^{238} ($\alpha, 5n$)
Pu^{238}	238,0495	α (0,1%, 5,352; 28%, 5,452; $\sim 72\%$, 5,495) β -стабилен	86,4 года [466, 685]	$38,5 \cdot 10^6$	U^{238} ($d, 2n$) Np^{238} β -распад Np^{237} (n, γ) Np^{238} β -распад Сп^{242} α -распад U^{235} (α, n) U^{238} ($\alpha, 4n$)
Pu^{239}	239,0522	α (69%, 5,150; 20%, 5,137; 11%, 5,099)	24390 лет [87, 647]	$1,36 \cdot 10^5$ [87]	U^{238} (n, γ) $\text{U}^{239} \xrightarrow{\beta^-}$ $\xrightarrow{\beta^-} \text{Np}^{239}$ β -распад U^{238} (d, n) Np^{239} β -распад [478, 662] U^{238} ($\alpha, 3n$) [478] Pu^{238} (n, γ)
Pu^{240}	240,054	α (76%, 5,162; 24%, 5,118) β -стабилен	6620 лет [57, 647]	$5 \cdot 10^5$ [57]	Pu^{239} (n, γ) U^{238} (n, γ) U^{239} (n, γ) $\text{U}^{240} \xrightarrow{\beta^-}$ $\xrightarrow{\beta^-} \text{Np}^{240}$ β -распад
Pu^{241}	241,0567	α (1,5%, 5,036; 1,4%, 4,967; 83%, 4,893; 13%, 4,856; 11%, 4,799) [86] β^- (99%, 0,021)	$5,6 \cdot 10^5$ лет [677] 13,30 года [318, 677]	5900 $2,48 \cdot 10^8$	Pu^{240} (n, γ) [426, 641, 65]
Pu^{242}	242,0587	α (4,898; 4,854) β -стабилен	$3,73 \cdot 10^5$ лет [332, 687]	8800	Pu^{241} (n, γ) [694] Am^{242} э. з. [332]

Таблица 1 (окончание)

Изотоп	Атомный вес*	Тип распада; энергия частиц, Мэв	Период полураспада**	Удельная активность, расп/мин·мкг	Метод получения
Pu ²⁴³	243,062	α-стабилен β ⁻ (12%, 0,37; 35%, 0,468; 53%, 0,57)	4,98 часа [393]	5,7 · 10 ¹²	Pu ²⁴² (n, γ) [688, 695]
Pu ²⁴⁴	—	α	7,6·10 ⁷ лет [379]	42	Pu ²⁴³ (n, γ) Am ²⁴⁴ э.з. [19]
Pu ²⁴⁵	—	α-стабилен β ⁻	12 час [402]	—	Pu ²⁴⁴ (n, γ) [402]
Pu ²⁴⁶	—	α-стабилен β ⁻ (0,33; 0,15)	10,85 дня [392, 647]	—	Pu ²⁴⁵ (n, γ) [321, 392]

*Атомные веса изотопов цит. по [119].

**Периоды полураспада по спонтанному делению приведены в работах [19, 93, 231, 647].

Примечание. Данные, не снабженные литературной ссылкой, заимствованы из работ [3, 231, 647].

В своей работе химику не приходится сталкиваться с легкими изотопами, претерпевающими электронный захват (Pu²³², Pu²³⁴, Pu²³⁵, Pu²³⁷). Плутоний-238 имеет значение лишь как изотопный источник энергии для космических кораблей. Безусловно, важнейший и наиболее доступный изотоп плутония — Pu²³⁹. Именно с ним в основном приходится работать химику-аналитику. Высокая удельная активность Pu²³⁹ вызывает, однако, нежелательные радиолитические эффекты в растворах и твердых соединениях, затрудняющие детальное исследование химических свойств плутония. С этой точки зрения наиболее перспективными представляются долгоживущие изотопы Pu²⁴² и Pu²⁴⁴.

Получение Pu²³⁹ в реакторах связано с целым рядом неизбежных процессов образования других изотопов плутония и трансурановых элементов, а также разнообразных продуктов деления. Это обстоятельство оказывает влияние на качество плутония и выдвигает сложные проблемы технологического выделения плутония и анализа препаратов различного изотопного состава.

Относительное содержание Pu²³⁹ и более тяжелых изотопов Pu²⁴⁰, Pu²⁴¹, Pu²⁴², а также Pu²³⁸, Np²³⁷, Am²⁴¹ и других транс-плутониевых элементов зависит от дозы нейтронного облучения урана. Сечения захвата нейтронов реактора изотопами плутония достаточно велики, чтобы вызвать последовательные реакции (n, γ) даже при малых концентрациях Pu²³⁹ в уране. В табл. 2

приведены данные, характеризующие процесс образования изотопов плутония при облучении U^{238} нейтронами.

Плутоний, выделяемый из облученного урана, в качестве основной примеси к Pu^{239} содержит Pu^{240} , образующийся главным образом по реакции $Pu^{239} (n, \gamma) Pu^{240}$.

Таблица 2

Изотопный состав плутония, выделенного из облученного природного урана [449]

Количество образовавшегося плутония, г $Pu/kg U$	Содержание изотопов в плутонии, вес. %			
	Pu^{239}	Pu^{240}	Pu^{241}	Pu^{242}
0,5	97	2,9	0,14	—
1,0	93,6	5,6	0,60	0,02
1,5	90	8,4	1,4	0,06

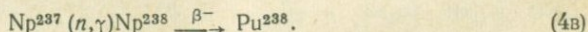
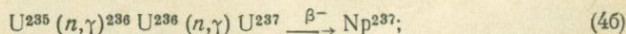
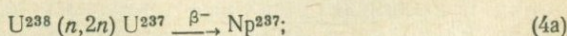
Содержание Pu^{241} в облученном уране невелико и может быть вычислено по формуле (Я. П. Докучаев, 1954 г.):

$$y = 0,0168 \cdot x^{2,05}, \quad (3)$$

где y — содержание Pu^{241} в день окончания облучения, вес. %; x — содержание Pu^{240} , определяемое спектрометрическим методом, вес. %.

Данные табл. 2 удовлетворительно согласуются с расчетами по этой формуле. Плутоний-241 претерпевает в основном β -распад с образованием Am^{241} , который сбрасывается в процессе химико-технологической переработки урановых блоков (Am^{241} , однако, постепенно снова накапливается в очищенном плутонии. Так, например, α -активность металлического плутония, содержащего 7,5% Pu^{240} , через год увеличивается на 2% за счет образования Am^{241}). Плутоний-241 обладает большим сечением деления на нейтронах реактора, составляющим ~ 1100 барн [19], что имеет значение в использовании плутония в качестве реакторного горючего.

Наряду с тяжелыми изотопами плутония в урановом реакторе образуется и Pu^{238} :

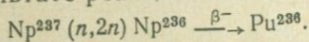


Относительный выход Pu^{238} определяется по формуле (Я. П. Докучаев, 1954 г.):

$$y = (1,2 + 0,59 \cdot x^{1,66}) \cdot 10^{-3}, \quad (5)$$

где y — содержание Pu^{238} в день окончания облучения, вес. %; x — содержание Pu^{240} , вес. %. Уравнения (3) и (5) проверены для $x = 0 \div 7,5\%$. Расчеты по формуле (5) показывают, что концентрация Pu^{238} в образце, содержащем 5,6% Pu^{240} (табл. 2), составляет 0,0115%. Эта величина вносит довольно значительный вклад в суммарную α -активность препаратов, поскольку период полураспада Pu^{238} равен 86,4 года.

Выход Pu^{238} в процессе облучения урана составляет $\sim 10^{-9}$ — $10^{-8}\%$. Плутоний-236 образуется в результате реакции



Долгоживущие изотопы плутония — Pu^{242} и Pu^{244} образуются при длительном (около ста дней и более) облучении нейтронами плутония-239. При этом выход Pu^{242} достигает нескольких десятков процентов [19, 106], в то время как количество образовавшегося Pu^{244} составляет доли процента от Pu^{242} [218, 686] (рис. 1). Одновременно получают также америций, кюрий и другие трансплутониевые, а также осколочные элементы.

Батлер и сотр. [332] детально исследовали облучение Am^{241} нейтронами, которое приводит к образованию Pu^{238} и Pu^{242} .

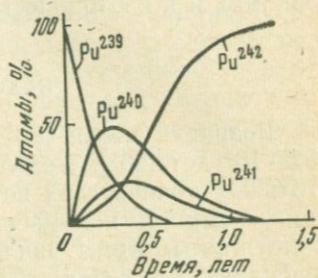
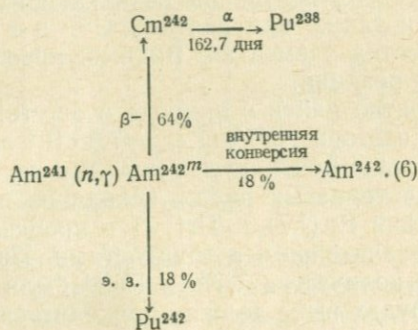


Рис. 1. Изменение соотношения изотопов плутония в процессе длительного облучения Pu^{239} потоком нейтронов $3 \cdot 10^{14}$ нейтр/см² · сек

На рисунке не показаны выходы трансплутониевых и осколочных элементов, которые образуются в больших количествах



Этими авторами из облученного в течение двух дней Am^{241} был выделен методом анионного обмена продукт, содержащий 2% Pu^{238} и 98% Pu^{242} , что открывает возможность получения

препаратов плутония с относительно низкой удельной активностью.

Плутоний-244 наиболее стабильный и поэтому перспективный для химических исследований изотоп. Его удельная активность в 3000 раз меньше удельной активности Pu^{239} . Однако до сих пор неизвестны способы получения Pu^{244} в заметных количествах и в изотопически чистом виде.

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

Возраст Земли по последним данным составляет около $5,5 \cdot 10^9$ лет [201]. Поэтому в природных образованиях в значительных количествах встречаются лишь те радиоактивные изотопы, период полураспада которых более 10^8 лет. Короткоживущие изотопы постоянно образуются либо в результате распада элементов с большим порядковым номером, либо вследствие реакций, протекающих с захватом элементарных частиц*.

Задолго до открытия трансурановых элементов делались многочисленные попытки найти их в природе, которые, однако, были безрезультатны. Исследования были продолжены вскоре после открытия нептуния и плутония. В ряду актинидных элементов с увеличением заряда ядра уменьшается период полураспада α -активных изотопов, поэтому возможность обнаружения в земной коре ощутимых количеств нептуния и плутония подвергалась сомнению. Это было подтверждено многими исследованиями [210, 424, 521, 590, 655, 657]. Содержание Pu^{239} в смоляных и монацитовых рудах колеблется в небольших пределах: $\text{Pu}^{239} : \text{U} = (0,7-2) \cdot 10^{-11}$. Полагают, что Pu^{239} образуется из U^{238} под действием нейтронов, возникающих при спонтанном делении U^{238} , и также при делении U^{235} и в результате реакций (α, n) на легких элементах. Видимо, преобладающее значение имеют (α, n) -реакции.

Маловероятно найти в природе и ощутимые количества долгоживущего изотопа Pu^{244} ($T_{1/2} = 7,6 \cdot 10^7$ лет), так как его период полураспада почти на два порядка меньше возраста Земли. Поиски его в ториевых рудах, исходя из предполагаемой близости поведения $\text{Pu}(\text{IV})$ и $\text{Th}(\text{IV})$ в процессе рудообразования, связаны со значительными трудностями. При условии, что первоначальные количества Th^{232} и Pu^{244} были одного порядка, на 1 г тория в рудах ныне должно приходиться $\sim 10^{-18}$ г Pu^{244} .

* Проблемы образования и распада радиоактивных элементов в природе обсуждаются в обзорах [239, 502].

ВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ, ЭЛЕКТРОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ И ПОЛОЖЕНИЕ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Плутоний принадлежит к элементам VII периода таблицы Менделеева и следует в нем за ураном и нептунием. В отношении места этих элементов в периодической системе в настоящее время наиболее распространена теория Сиборга [3, гл. 17; 170, 203, гл. 11; 646, 648]. По этой теории у элементов, начиная формально с тория и кончая лауренцием, происходит последовательное заполнение четырнадцатью электронами внутреннего энергетического уровня $5f$. Так как количество внешних валентных электронов (один электрон $6d$ и два — $7s$) при этом не меняется и остается равным количеству валентных электронов актиния, химические и физические свойства членов ряда должны быть сходны, а сам ряд получил название актинидов. Подобная закономерность четко выражена у лантанидов, имеющих электронную структуру сверх структуры ксенона $4f^n5d6s^2$ и главную валентность 3.

Элементы трансаактиниевого ряда обладают несравненно более разнообразными химическими свойствами, чем лантаниды. Важнейшей характеристикой элемента, определяющей совместно с атомным номером его положение в периодической системе, является валентность. В табл. 3 представлены валентные состояния элементов от актиния до менделеевия. Характерная

Таблица 3

Валентные состояния трансаактиниевых элементов

Атомный номер	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101
Элемент	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md
Валентные состояния*	3	(3) 4	4 5	3 4 5 6	3 4 5 6	3 4 5 6	3 (4) 5 6	3 (4)	3 4	3	3	3	3

* Валентности, указанные в скобках, наблюдаются только в твердых соединениях.

для актинидов валентность 3 становится главной в ряду, начиная с америция. Для тория и протаكتиния валентность 3 вообще нехарактерна. Главная валентность первых элементов ряда последовательно увеличивается до 6, у следующих за ураном элементов до америция включительно валентность 6 сохраняется в качестве максимальной, существующей в водных растворах.

В этом ряду особый интерес представляет плутоний, который в растворах может одновременно иметь несколько состояний

окисления. Это объясняется диспропорционированием средних состояний окисления плутония, которое не доходит до конца вследствие близости окислительно-восстановительных потенциалов различных ионных пар плутония. Наиболее стабильны ионы плутония с зарядом 4+.

Ионы трансактиниевых элементов, в том числе и плутония, с зарядами 3+ и 4+ существуют в водных растворах в отсутствие гидролиза и комплексообразования в виде сильно гидратированных катионов. Пятивалентные и шестивалентные ионы в кислых растворах представляют собой кислородсодержащие катионы типа MO_2^+ и MO_2^{2+} и обладают линейной структурой.

Характер окислительно-восстановительных состояний химических элементов тесно связан с электронной конфигурацией их атомов. В табл. 4 представлено строение электронных оболочек нейтральных атомов элементов в газообразном состоянии от актиния до лауренсия включительно, полученное частично из спектроскопических данных, а также электронных структур в металлическом состоянии.

Таблица 4

Электронные структуры трансактиниевых элементов в газообразном и металлическом состоянии *

Атомный номер	Элемент	Электронная структура в газообразном состоянии	Терм. основного состояния	Предполагаемая электронная структура в металлическом состоянии	Литература
89	Ac	$6d7s^2$	$^2D_{3/2}$	$6d7s^2$	[545]
90	Th	$6d^27s^2$	3F_2	$6d^27s^2$	[203, гл. 11]
91	Pa	$5f^26d7s^2$ или $5f^16d^27s^2$	$^4K_{11/2}$ или $^4I_{9/2}$	$(5f6d)^37s^2$	[203]
92	U	$5f^36d7s^2$	5L_6	$(5f6d)^47s^2$	[494]
93	Np	$5f^46d7s^2$	$^6L_{11/2}$	$(5f6d)^57s^2$	[202]
94	Pu	$5f^67s^2$ или $5f^56d7s^2$	7F_9 или 7K_4	$(5f6d)^67s^2$	[293, 434, 542]
95	Am	$5f^77s^2$	$^8S_{7/2}$	$5f^66d7s^2$	[413]
96	Cm	$5f^76d7s^2$	9D_2	$5f^76d7s^2$	
97	Bk	$5f^86d7s^2$ или $5f^97s^2$	$^8H_{17/2}$ или $^6H_{15/2}$	$5f^86d7s^2$	[203, гл. 11]
98	Cf	$5f^{10}7s^2$	5I_8	$5f^96d7s^2$	
99	Es	$5f^{11}7s^2$	$^4I_{15/2}$	$5f^{10}6d7s^2$	
100	Fm	$5f^{12}7s^2$	3H_6	$5f^{11}6d7s^2$	
101	Md	$5f^{13}7s^2$	$^2F_{7/2}$	$5f^{12}6d7s^2$	
102	—	$5f^{14}7s^2$	1S_0	$5f^{13}6d7s^2$	
103	Lw	$5f^{14}6d7s^2$	$^2D_{5/2}$	$5f^{14}6d7s^2$	

* Сверх структуры радона.

Примечание. В скобках указаны структуры, зависящие от физического состояния.

Рассматривая электронные структуры этого ряда элементов, можно отметить несколько основных закономерностей. Во-первых, заполнение оболочки $5f$, вероятнее всего, не начинается с тория. Торий является типичным представителем переходного ряда $6d$ -элементов и аналогом Zr и Hf . Во-вторых, последующие элементы, начиная с протактиния и кончая плутонием, образуют смешанные электронные структуры $5f6d$. Эти структуры отличаются от $4f$ $5d6s^2$ -электронных структур соответствующих им по актиноидной теории лантанидных элементов. Следует, кроме того, учесть, что электронная конфигурация атомов в газообразном состоянии необязательно должна соответствовать электронной конфигурации элементов в твердом состоянии.

Для элементов в газообразном состоянии наблюдается стабилизация f -электронов за счет d -электронов, имеющих в конденсированном состоянии. В-третьих, при увеличении атомного номера наблюдается общая тенденция повышения прочности связи f -электронов. У кюрия образуется особо устойчивая семиэлектронная конфигурация, соответствующая половинному заполнению f -оболочки. Кюрий в растворах проявляет только валентность 3.

Начиная с америция, электронные конфигурации элементов, по-видимому, подобны конфигурациям лантанидов и вполне отвечают актиноидной теории. Из электронных структур и валентных состояний тяжелых элементов вытекают свойства $5f$ -электронов, отличающиеся от свойств $4f$ -электронов лантанидов. Энергия связи $5f$ -электронов мала и сравнима с энергией связи $6d$ -электронов. Это приводит к тому, что первые элементы ряда — Th , Pa и U могут отдавать все валентные электроны, в том числе и $5f$ -электроны, с образованием устойчивых к восстановлению многозарядных ионов. У следующих за ними элементов энергия связи $5f$ -электронов все еще остается в пределах энергии химической связи, благодаря чему нептуний, плутоний и америций могут проявлять высокую валентность 6. Даже для кюрия, имеющего сравнительно устойчивую семиэлектронную конфигурацию в $5f$ -слое, известны четырехвалентные соединения CmO_2 и CmF_4 , образующиеся за счет отщепления одного $5f$ -электрона.

Тем не менее стабилизация $5f$ -электронного слоя приводит к тому, что, начиная с америция, основным валентным состоянием элементов становится валентность 3. В этом состоянии элементы второй половины ряда имеют большое сходство с соответствующими лантанидными элементами. Эта аналогия особенно проявила себя в ионообменных свойствах, которые позволили надежно идентифицировать все вновь полученные транскюриевые элементы до менделеевия включительно. Хотя элемент с атомным номером 102 и лауренсий не были химически идентифицированы вследствие коротких периодов полураспада, их

основной валентностью также должна быть валентность 3, а лауренсий должен быть последним элементом $5f$ -ряда. Окончание ряда не может произойти позже, например, у элемента с атомным номером 104, так как трудно предположить дальнейшее заполнение $6d$ -уровня у последних элементов $5f$ -ряда перед его окончательной достройкой с образованием прочной 14-электронной $5f$ -структуры. Ряд мог бы кончиться раньше, но и в этом случае 102-й элемент будет иметь структуру валентных электронов радия. Но более слабая связь $5f$ -электронов по сравнению с $4f$ -электронами также приводит к выводу, что основной валентностью 102-го элемента будет являться валентность 3, но не 2.

Несмотря на то, что актинидная теория позволила предсказать химические свойства транскюриевых элементов, она совершенно недостаточно объясняет поведение первых, к тому же наиболее изученных элементов ряда. Дело прежде всего заключается в том, что главная валентность первых пяти элементов, следующих за актинием, выше трех. Валентные состояния Th, Pa, U, Np, Pu и Am уже не являются малыми отклонениями от главной валентности 3, как это имеет место у лантанидов, а образуют самостоятельную закономерную последовательность. Электронные структуры, химия этих элементов, а также требование непрерывности размещения элементов в периодической системе по атомным номерам подсказывают иной подход к определению обсуждаемого ряда.

Этот подход заключается в том, чтобы рассматривать элементы от тория до лауренсия как группу элементов, образующую *смешанный $5f6d$ -ряд* и отражает фактическое положение вещей. Первый член этого ряда — торий имеет электронную структуру $6d^27s^2$. У последующих нескольких элементов происходит перестройка электронной структуры тория в $5f^77s^2$ структуру америция, причем именно эти элементы со смешанной структурой характеризуются обилием валентных состояний вплоть до значения 6. Так как собственно $5f$ -ряд является укороченным, в ряду могут наблюдаться скачки в изменении химических свойств, связанные с заменой d -электронов на f -электроны. Например, существует разрыв в химических свойствах протактиния и урана.

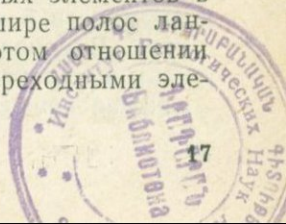
Перестройка электронной структуры у первых элементов ряда приводит к существенному отличию изложенного выше представления от актинидной теории. Поведение всех элементов ряда может быть описано свойствами не одного элемента-предшественника, а нескольких первых членов: Ac, Th, Pa и U. С этой точки зрения группа элементов от Th до Lw могла бы быть названа актинидно-уранидной. Существенно, что аналогии актинидно-уранидного ряда, хотя и неполные, распространяются на ряды переходных $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -элементов, в том числе на гафний, тантал и вольфрам.

В настоящее время накоплен значительный экспериментальный материал по химическому поведению тяжелых элементов, подробно рассмотренный с точки зрения актинидной теории в книге Сиборга и Каца [203]. Надо отметить, что большая часть материала относится к доказательствам существования $5f$ -ряда, а доказательства актинидной теории распространяются в основном на элементы в трехвалентном состоянии. В то же время весь этот экспериментальный материал укладывается в представление о существовании актинидно-уранидного ряда.

Результаты измерений магнитной восприимчивости ионов, а также измерения парамагнитного поглощения позволяют получить ясную картину в случае тория, не содержащего f -электронов, и для элементов, начиная с америция, содержащих шесть и более f -электронов. Для промежуточных элементов картина является более сложной и результаты во многих случаях могут быть интерпретированы участием как f -, так и d -электронов. Это особенно относится к урану, поведение которого проще объясняется наличием в оболочке $6d$ -электронов.

Значительное количество сведений о структуре электронных оболочек тяжелых элементов было получено при изучении спектров светопоглощения ионов в растворах и кристаллах. Эти спектры в видимой и ближних к ней областях характеризуются наличием резких полос поглощения. Соответствующие им электронные переходы совершаются внутри $5f$ -оболочки благодаря взаимодействию с электростатическими полями соседних ионов. В середине ряда наблюдается общее усложнение спектра поглощения элементов. Были выделены изоэлектронные ряды ионов со сходными спектрами поглощения: U^{4+} , NpO_2^{+} и PuO_2^{2+} (имеющие два $5f$ -электрона) и U^{3+} , Np^{4+} и PuO_2^{+} , которым соответствует электронная конфигурация $5f^3$. На основе подобия спектров Eu^{3+} и Am^{3+} был сделан вывод о наличии у Am^{3+} шести $5f$ -электронов.

Анализ спектров светопоглощения ионов привел к заключению [481], что для урана и трансурановых элементов $5f$ -электроны обладают заметно более низкой энергией, чем $6d$ -электроны. На рис. 2 показана разность энергий между самым низким термом конфигурации $5f^{n-1}6d$ и основным термом $5f$ -конфигурации в зависимости от атомного номера элемента. Эта зависимость, кроме того, показывает увеличение стабильности f -электронов по сравнению с d -электронами при увеличении степени окисления. Основное отличие спектров светопоглощения трансурановых элементов от спектров лантанидов заключается в том, что интенсивность спектров трансурановых элементов в 10—100 раз больше, а полосы часто заметно шире полос лантанидов. Уран и трансурановые элементы в этом отношении занимают промежуточное положение между переходными элементами и лантанидами.



С точки зрения представления о смешанном ряде $5f6d$ интересны состояния окисления ниже трех и металлическое состояние.

Известен ряд соединений трансактиниевых элементов, соответствующих состоянию окисления 2: моноокиси элементов от тория до америция, наблюдаемые в виде налета на металле, моносульфиды тория, урана и плутония, диiodиды. Соединения элементов с валентностью 2 не могут существовать в растворах и проявляют иногда ярко выраженный металлический характер.

Захариазеном было кристаллохимически показано [229], что в монооксидах и моносульфидах до урана включительно все валентные электроны принадлежат к $6d$ -типу, а для нептуния, плутония и америция — частично также и к $5f$ -типу. Аналогичное положение существует для полоторных сульфидов. Th_2S_3 и U_2S_3 не имеют несвязанных $5f$ -электронов, в Np_2S_3 имеется не более одного $5f$ -электрона, а в соедине-

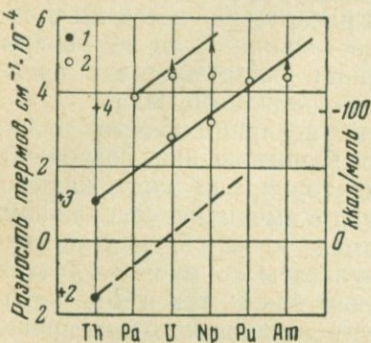


Рис. 2. Разность между низшими термами электронных конфигураций $5f^{n-1} 6d$ и $5f^n$

1 — значения, полученные из данных атомной спектроскопии; 2 — значения, полученные из данных абсорбционной спектроскопии водных растворов

ниях плутония и америция все несвязанные электроны принадлежат к $5f$ -типу.

Такое поведение не характерно для лантанидов, у которых валентность 2 для Sm, Eu и Yb является нормальной, но соответствует свойствам актиноидо-уранидов. В полоторных сульфидов торий является гомологом циркония, а уран — гомологом молибдена.

Кристаллохимические исследования позволяют получать данные о величине ионных и атомных радиусов, по которым можно судить о типах связи и характере электронов. Вышеприведенные данные о низших валентных состояниях были получены именно таким способом. На рис. 3 представлены значения экспериментально найденных и рассчитанных ионных (а) и металлических (б) радиусов трансактиниевых элементов в различных валентных состояниях [203]. Сокращение атомных размеров для одинакового валентного состояния происходит независимо от типа связи и называется актиноидным сжатием, которое свидетельствует о заполнении электронами $5f$ -слоя. Ионная связь для валентности 5 и 6, по-видимому, осуществляется лишь во фторидах. В ионах типа MO_2^+ и MO_2^{2+} связь носит главным образом ковалентный характер, и для них должны использоваться значения ковалентных радиусов.

Захариазен [203, гл. 18; 229] предложил характеризовать ионы тяжелых элементов в состояниях окисления 3, 4, 5 и 6 как самостоятельные ряды «актининов», «торидов», «протактинидов» и «уранинов». Эти ряды находят свое логическое обобщение в актинидно-уранидном представлении. Так как при

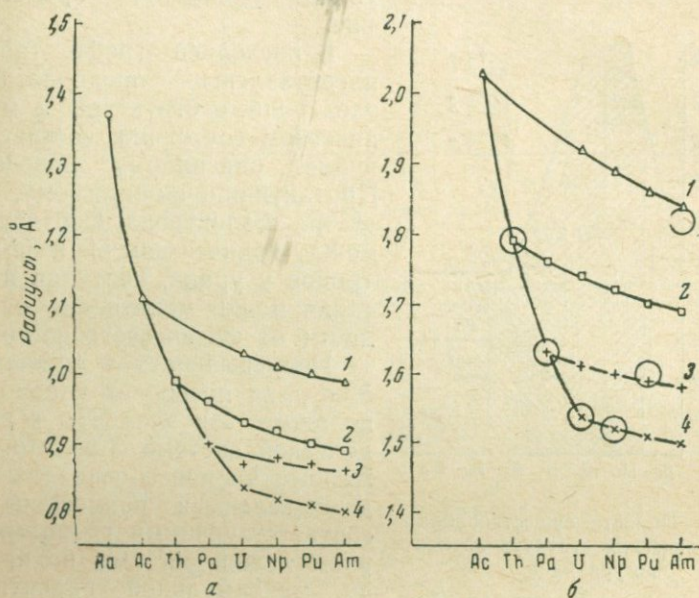


Рис. 3. Ионные (а) и металлические (б) радиусы актинидо-уранидов

1 — 4 — радиусы актинидо-уранидов в валентных состояниях: 3, 4, 5 и 6 соответственно; кружками обведены экспериментально найденные радиусы актинидо-уранидов в металлическом состоянии

ионизации в первую очередь отщепляются *s*- и *d*-электроны и происходит стабилизация *f*-электронов за счет оставшихся *d*-электронов, образовавшиеся ионы в нормальных степенях окисления могут не содержать *6d*-электронов. С этой точки зрения наиболее показательны электронные структуры элементов в металлическом состоянии. Из значений металлических радиусов (см. рис. 3) следует, что Th, Pa и U не имеют *5f*-электронов. Первый *5f*-электрон появляется только у нептуния. Диаграмма на рис. 4 [420] иллюстрирует области существования кристаллических структур и характер электронов металлов до америция включительно при различных температурах. Торий и протактиний характеризуются чистым *d*-орбитальным поведением, а америций и последующие элементы — *f*-поведением. Уран, нептуний и плутоний в средней зоне имеют комбинированное (*df*)-пове-

дение и развивают многочисленные аллотропические формы. Так как разность d - и f -уровней энергии мала, распределение электронов между уровнями может меняться для данного элемента от одной аллотропической фазы к другой или от соединения к соединению. Все эти данные согласуются и подтверждают актиноидно-уранидное представление.

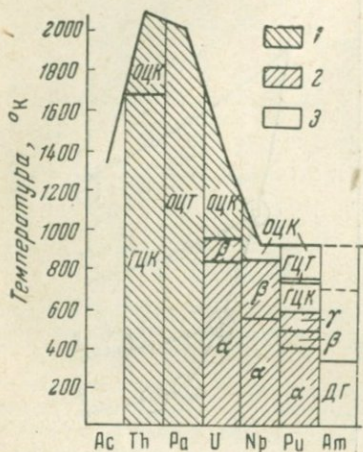


Рис. 4. Области существования кристаллических структур актиноидо-уранидов

Заштриховано: 1 — d -орбитальное, 2 — df -гибридное и 3 — f -орбитальное поведение. Структуры: ОЦК — объемноцентрированная кубическая, ГЦК — гранецентрированная кубическая, ОЦТ — объемноцентрированная тетрагональная, ГЦТ — гранецентрированная тетрагональная и ДГ — двойная гексагональная

внутренние аналогии ряда, а также аналогии с переходными d -рядами. Последние аналогии усиливаются благодаря еще одному характерному свойству $5f$ -электронов, заключающемуся в большой пространственной протяженности их орбит. Вследствие этого $5f$ -электроны могут принимать участие в образовании химических связей, а элементы имеют повышенную склонность к комплексообразованию, которое характерно для переходных d -элементов.

Изложенная точка зрения, характеризующая расположение элементов седьмого периода, близка по своим основаниям к взглядам Гайсинского [46]. Согласно этим взглядам рассматриваемые элементы характеризуются тремя типами электронных

В последней графе табл. 4 представлены предполагаемые электронные структуры в металлическом состоянии, соответствующие описанному поведению. Протактиний, по-видимому, имеет три d -электрона. Соотношение между количеством $5f$ - и $6d$ -электронов у урана, нептуния и плутония может меняться в зависимости от физического состояния.

Непрерывность смешанного $5f6d$ -ряда позволяет удобно расположить эти элементы в периодической системе (см. стр. 21). Первые элементы-основатели ряда выделены и размещены под соответствующими группами периодической системы по принципу максимальной валентности. Остальные элементы, свойства которых лежат в пределах свойств элементов-основателей, расположены в два ряда друг под другом для того, чтобы подчеркнуть внутреннюю периодичность ряда. Это размещение актиноидо-уранидов сохраняет все

Периодическая таблица элементов Д. И. Менделеева

Периоды	Группы элементов									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		0
1	¹ H 1,00797						(H)			² He 4,0026
2	³ Li 6,939	⁴ Be 9,0122	⁵ B 10,811	⁶ C 12,01115	⁷ N 14,0067	⁸ O 15,9994	⁹ F 18,9984			¹⁰ Ne 20,183
3	¹¹ Na 22,9898	¹² Mg 24,312	¹³ Al 26,9815	¹⁴ Si 28,086	¹⁵ P 30,9738	¹⁶ S 32,064	¹⁷ Cl 35,453			¹⁸ Ar 39,948
4	¹⁹ K 39,102	²⁰ Ca 40,08	²¹ Sc 44,956	²² Ti 47,90	²³ V 50,942	²⁴ Cr 51,996	²⁵ Mn 54,9381	²⁶ Fe 55,847	²⁷ Co 58,9332	²⁸ Ni 58,71
	²⁹ Cu 63,54	³⁰ Zn 65,37	³¹ Ga 69,72	³² Ge 72,59	³³ As 74,9216	³⁴ Se 78,96	³⁵ Br 79,909			³⁶ Kr 83,80
5	³⁷ Rb 85,47	³⁸ Sr 87,62	³⁹ Y 88,905	⁴⁰ Zr 91,22	⁴¹ Nb 92,906	⁴² Mo 95,94	⁴³ Tc [99]	⁴⁴ Ru 101,07	⁴⁵ Rh 102,905	⁴⁶ Pd 106,4
	⁴⁷ Ag 107,870	⁴⁸ Cd 112,40	⁴⁹ In 114,82	⁵⁰ Sn 118,69	⁵¹ Sb 121,75	⁵² Te 127,60	⁵³ I 126,9044			⁵⁴ Xe 131,30
6	⁵⁵ Cs 132,905	⁵⁶ Ba 137,34	Лантаниды	⁷² Hf 178,49	⁷³ Ta 180,948	⁷⁴ W 183,85	⁷⁵ Re 186,2	⁷⁶ Os 190,2	⁷⁷ Ir 192,2	⁷⁸ Pt 195,09
	⁷⁹ Au 196,967	⁸⁰ Hg 200,59	⁸¹ Tl 204,37	⁸² Pb 207,19	⁸³ Bi 208,980	⁸⁴ Po [209]	⁸⁵ At [210]			⁸⁶ Rn [222]
7	⁸⁷ Fr [223]	⁸⁸ Ra [226]	Актинидо-ураниды	(104)	(105)	(106)				

6	Лантаниды	⁵⁷ La 138,91	⁵⁸ Ce 140,12	⁵⁹ Pr 140,907	⁶⁰ Nd 144,24	⁶¹ Pm [147]	⁶² Sm 150,35	⁶³ Eu 151,96	⁶⁴ Gd 157,25
		⁶⁵ Tb 158,924	⁶⁶ Dy 162,50	⁶⁷ Ho 164,930	⁶⁸ Er 167,26	⁶⁹ Tm 168,934	⁷⁰ Yb 173,04	⁷¹ Lu 174,97	

7	Актинидо-ураниды	⁸⁹ Ac [227]	⁹⁰ Th 232,038	⁹¹ Pa [231]	⁹² U 238,03	⁹³ Np [237]	⁹⁴ Pu [242]	⁹⁵ Am [243]	⁹⁶ Cm [247]
		⁹⁷ Bk [247]	⁹⁸ Cf [249]	⁹⁹ Es [254]	¹⁰⁰ Fm [253]	¹⁰¹ Md [256]	¹⁰² Lw [254]	¹⁰³ Lr [257]	

структур. Актиний, торий и протактиний относятся к элементам, не имеющим электронов $5f$, в то время как кюрий и трансактиевые элементы имеют $5f$ -электроны в количестве, соответствующем актинидной гипотезе. Уран и ураниды, т. е. U , Pu и Am , имеют смешанные электронные конфигурации $6d5f$, причем конфигурация $6d$ выражена сильнее у урана, а $5f$ -структура — у америция. Оснований для такого рассмотрения, как было показано выше, вполне достаточно. Электронные структуры элементов от урана до америция могут зависеть от физического состояния и состояния окисления. Кроме того, поведение самих $5f$ -электронов носит промежуточный характер между поведением $4f$ - и $4d$ -электронов. Согласно Гайсинскому, эти три группы элементов являются более или менее самостоятельными. При этом кюрий и кюриды размещаются вместе с актинием, торий и протактиний занимают места под гафнием и танталом, а уран, нептуний, плутоний и америций занимают место ниже вольфрама. Неудовлетворительность такого расположения заключается в том, что при этом нарушается принцип непрерывного размещения элементов по атомным номерам, сохранявшийся до сих пор в периодической системе. Кроме того, усиленное подчеркивание сходства с элементами IV—VI групп, которое не является таким полным вследствие участия $5f$ -электронов, преуменьшает внутренние аналогии и связи всех этих элементов в ряду. По-видимому, эта точка зрения является такой же крайней, как и гипотеза Сиборга.

ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПЛУТОНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ПЛУТОНИЙ, ЕГО ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Методы получения

К металлическому плутонию предъявляются особенно высокие требования по чистоте в отношении элементов, изотопы которых обладают большим сечением захвата нейтронов. Некоторые из них (Nd, Sm, Eu, Gd, Ru) являются продуктами деления в ядерном реакторе [101]. После отделения от урана и осколков и тщательной очистки солей или окислов плутония, металл может быть получен различными путями. Большинство методов основано на восстановлении галогенидов плутония или его окиси щелочноземельными металлами (Ca, Mg) [222, 229, 280, 283, 419, 435, 533, 614].

Впервые металлический плутоний был получен в 1943 г. [641, стр. 65]. Тетрафторид плутония восстанавливали парами бария при 1400°C под высоким вакуумом. В ранних работах [229, 280, 419, 435, 533] в качестве исходного соединения применяли, как правило, фториды плутония, которые менее гигроскопичны, чем хлориды. Однако применение хлоридов для получения металлического плутония [614] позволяет уменьшить примерно в 100 раз нейтронный поток, образующийся под действием α -излучения на галогены. Это значительно облегчает условия работы. Безводные галогениды получают в основном из двуокиси плутония. Поэтому заслуживают внимания методы получения плутония непосредственным восстановлением PuO_2 [283]. К чистоте восстановителей (Ca, Mg, Ba) предъявляются высокие требования. Методы их приготовления описаны в работе [43].

Полученный из галогенидов металлический плутоний, как правило, содержит около 1% примесей. Одним из приемов

дополнительной очистки является метод зонной плавки, позволяющий получать металл исключительно высокой чистоты [220]. В последнее время предложены методы получения плутония электролизом расплавов хлоридов [112, 300]. Электролитический метод позволяет получать металл с содержанием 99,98% плутония [570]. Интересен метод высокотемпературного разложения PuC_2 с возгонкой плутония, в результате которого образуется продукт высокой чистоты [222, 539]. Однако использование этого метода связано с рядом технических трудностей.

Во всех описанных выше методах получается порошкообразный металл, из которого плавлением изготавливают слитки. Возможно прямое получение компактного плутония путем восстановления хлорида плутония металлическим кальцием в присутствии иода.

Физические свойства

Металлический плутоний — тяжелый хрупкий металл серебристо-белого цвета. При нагревании от комнатной температуры до температуры плавления плутоний претерпевает пять фазовых превращений и соответственно может существовать в шести аллотропных модификациях [115, 118, 287, 524, 673]. Наиболее достоверные сведения по структуре и свойствам плутониевых фаз приведены в работах [25, 116, 220, 285, 459, 482, 520], авторы которых исследовали металл высокой чистоты. Основные физические свойства металлического плутония приведены ниже:

Температура плавления, °C	639,5	[647]
Температура кипения, °C	3235	[647]
Температура фазового превращения, °C		
α — β	122	
β — γ	241	
γ — δ	315	
δ — η	440	
η — ϵ	460	[116]
ϵ —жидкое состояние	635	
Плотность, г/см ³ (25°C) .	19,737	
Давление пара (от 1119 до 1520°C), мм рт. ст. . .	$\log P = \frac{-17,587}{T} + 7,895$	[647] [223]
Теплота испарения, ккал/моль	80,46 ± 0,34	[647]
Теплопроводность (40°C), кал/см·сек·град	0,008	[220]
Удельное электрическое сопротивление (25°C), $\rho \cdot 10^6$ ом·см	145	[482]
Твердость, кг/мм ²	261	[470]

Различия величин физических характеристик плутония, наблюдаемые некоторыми авторами [116, 220, 482, 674], связаны с неодинаковым качеством металла. Более подробные сведения по физическим и механическим свойствам металлического плутония можно найти в работах [33, 34, 203, 520].

Химические свойства

В химическом отношении плутоний является весьма активным элементом. Кислород воздуха окисляет металлический плутоний. Скорость окисления и состав образующихся продуктов в сильной степени зависят от влажности и температуры воздуха. Плутоний медленно окисляется в сухом воздухе при 50°C , образуя пленку из окисла PuO , которая является защитной пленкой и препятствует дальнейшему окислению [33]. Во влажном воздухе плутоний окисляется быстрее, и в этом случае образуется двуокись PuO_2 [634]. Повышение температуры приводит к samozагоранию плутония на воздухе ($\sim 300^{\circ}\text{C}$).

Металлический плутоний заметно реагирует с водородом даже при $25\text{--}50^{\circ}\text{C}$. При 200°C эта реакция протекает со значительной скоростью с образованием PuH_3 [319, 640]. При 900°C плутоний медленно реагирует с азотом. Выход PuN , однако, незначителен [320].

Металлический плутоний энергично взаимодействует с галогенами и галогеноводородами с образованием соответствующих тригалогенидов плутония. С газообразными соединениями серы металлический плутоний образует сульфиды. Взаимодействие металла с углекислым газом приводит к образованию главным образом PuO_2 .

Растворимость в кислотах. Металл, содержащий не менее 99% плутония, легко и быстро растворяется в соляной кислоте различной концентрации. Несколько медленнее протекает растворение плутония в 72%-ной хлорной, в 85%-ной фосфорной и концентрированной трихлоруксусной кислотах. Металл инертен по отношению к концентрированным H_2SO_4 и CH_3COOH , но медленно реагирует с разбавленными растворами этих кислот. В азотной кислоте плутоний пассивируется и даже длительное воздействие кислоты в течение нескольких часов практически не приводит к растворению металла. В растворах щелочей заметного растворения плутония не происходит.

Плутоний, содержащий 5—10% продуктов деления (Ce, La, Mo, Nd, Nb, Ru, Zr), медленно растворяется в соляной кислоте при повышенной температуре (300°C) [159].

Характер взаимодействия плутония с другими элементами в значительной степени определяется его структурой и физико-химическими свойствами, которые существенно отличаются от структуры и свойств обычных металлов. В настоящее время благодаря исследованиям в основном советских ученых изучено значительное число двойных и тройных систем плутония со многими металлами периодической системы [25—27, 33, 115—117, 435, 620, 621].

В табл. 5 представлены опубликованные в литературе двойные соединения плутония с различными металлами.

Двойные соединения плутония [26]

Таблица 5

Металл	Соединение	Металл	Соединение	Мет алл	Соединение
Cu	PuCu ₂ , PuCu ₄ , PuCu ₆ , PuCu [*] , PuCu ₃ [*] , PuCu ₇ [*]	C	PuC, Pu ₂ C ₃	Bi	PuBi, PuBi ₂
		Si	Pu ₃ Si ₂ , PuSi, Pu ₂ Si ₃ , PuSi ₂ , Pu ₅ Si ₃ [*]	Te	PuTe
Ag	PuAg ₃	Ge	Pu ₂ Ge ₃ , PuGe ₂ , PuGe ₃	Mn	PuMn ₂
Be	PuBe ₁₃			Fe	Pu ₆ Fe, PuFe ₂
Mg	PuMg [*] , PuMg ₂ [*]	Sn	PuSn ₃	Co	Pu ₆ Co, Pu ₃ Co, Pu ₂ Co, PuCo ₂ , PuCo ₃ , Pu ₂ Co ₁₇
Hg	PuHg ₃ , PuHg ₄	Pb	PuPb ₃	Ni	PuNi, PuNi ₂ , PuNi ₃ , PuNi ₄ , PuNi ₅ , Pu ₂ Ni ₁₇
Al	Pu ₃ Al, PuAl, PuAl ₂ , PuAl ₃ , PuAl ₄	Zr	Pu ₆ Zr, Pu _x Zr (x > 3), PuZr ₂	Os	Pu ₅ Os ₃ , PuOs ₂
				Th	Pu ₂ Th
In	Pu ₃ In, PuIn ₃	P	PuP		
Tl	Pu ₃ Tl, PuTl ₃	As	PuAs		

* Состав указан предположительно.

Как видно из табл. 5, плутоний обладает сильной тенденцией к образованию интерметаллических соединений. Кроме этого, плутоний образует также твердые растворы со многими металлами. На рис. 5 представлены атомные диаметры металлов [32]. Согласно правилу Юм-Розери, металлы, отличающиеся от плутония атомными диаметрами не более чем на 15% (на рис. 5 область между двумя горизонталями), способны образовать с ним твердые растворы. Среди этих металлов находятся и Zr, Hf,

Ta, Nb, Ti, W и Mo. Из этого следует, что довольно трудно найти материалы, в которых можно было проводить работы с жидким плутонием. Однако указанные металлы можно использовать в контакте с плутонием в течение сравнительно длительного времени при температурах, близких к температуре плавления плутония, так как скорости диффузии плутония в металлах и самих металлов в плутонии довольно небольшие. Наиболее устойчивы к плутонию вольфрам и тантал.

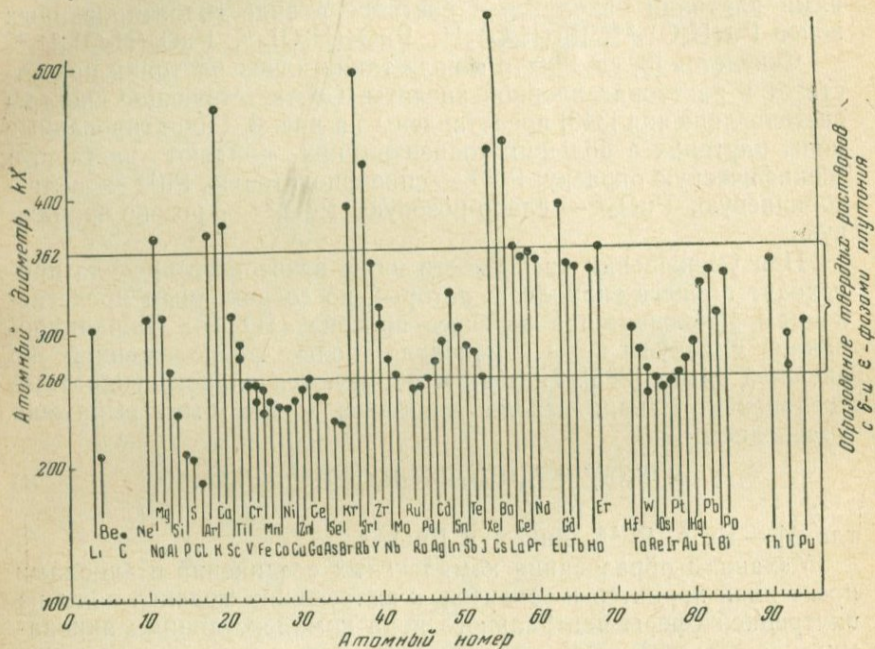


Рис. 5. Атомные диаметры металлов

Сплавам плутония в литературе посвящено значительное количество работ [25—27, 33, 115—117, 363, 435, 446, 620, 621, 636, 640]. Сплавы могут быть приготовлены либо путем непосредственного взаимодействия элементов, как например, в системе плутоний—серебро, либо различными химическими методами. Сплавы плутония с алюминием и бериллием получают путем восстановления трифторида плутония соответствующим металлом. Сплавы плутония с Mn, Fe, Co и Ni получают нагреванием смеси PuF₃ с порошком соответствующего металла в парах лития при температуре 950°С. Изучены также некоторые тройные сплавы плутония (U—Pu—Mo, Pu—Se—Co и др.), имеющие практическое применение. Полные диаграммы состояний для

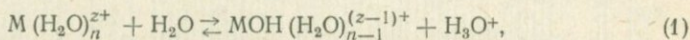
бинарных и тройных систем опубликованы в работах Конобеевского [25—27, 115, 116] и других авторов [33, 118, 220, 286, 363, 435, 446, 620, 621, 636, 640].

ПОВЕДЕНИЕ ИОНОВ ПЛУТОНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В условиях достаточно высокой концентрации водородных ионов и пренебрежимо малого комплексообразования с анионами плутоний находится в растворе в виде гидратированных ионов $\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$, $\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$, $\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_6^+$, $\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ *.

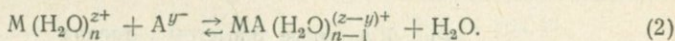
Считается [3, гл. 9], что в виде таких ионов плутоний присутствует в растворах хлорной кислоты. Соответствующие спектры поглощения [343] представлены на рис. 6. Гидратированные ионы плутония в больших концентрациях придают растворам специфическую окраску: Pu^{3+} — сине-фиолетовую, Pu^{4+} — желто-коричневую, PuO_2^+ — слабо-розовую, PuO_2^{2+} — розово-оранжевую.

При уменьшении кислотности ниже некоторого предела происходит процесс гидролиза, который по современным представлениям заключается в переносе протона (H^+) от координированной молекулы воды к молекуле воды, расположенной во внешней сфере [295]. При этом образуются гидроксигидратные соединения. Первая стадия гидролиза может быть выражена уравнением:



где M — Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ и PuO_2^{2+} .

Механизм образования комплексных соединений с анионами носит иной характер и сводится к вытеснению молекул воды из внутренней сферы центрального иона комплексообразующими анионами:



Явления гидратации, гидролиза и комплексообразования редко наблюдаются в чистом виде. В зависимости от роли каждого из этих процессов в растворах могут присутствовать смешанные комплексы переменного состава. Гидролиз и комплексообразование ионов плутония зависят от величины ионного потенциала:

$$\Phi = \frac{Z}{r}, \quad (3)$$

где Z — заряд иона; r — радиус иона.

* Приведенные гидратационные или координационные числа вытекают из правила «плотнейшей упаковки» [120].

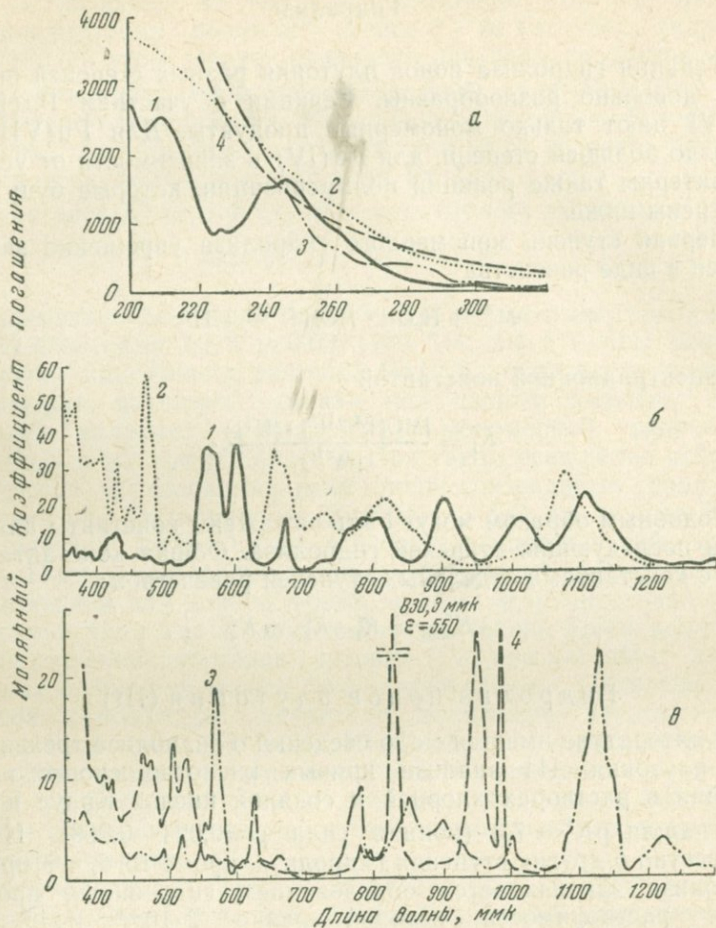
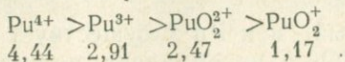


Рис. 6. Спектры светопоглощения ионов плутония в ультрафиолетовой (а) видимой и инфракрасной областях (б, в)

1 — Pu(III) в 1 М HClO₄; 2 — Pu(IV) в 1 М HClO₄; 3 — Pu(V) в 0,2 М HClO₄ (при 10° С); 4 — Pu(VI) в 1 М HClO₄. Спектры 1, 2 и 4 сняты при 25° С

Ионные потенциалы и, соответственно, склонность к гидролизу и комплексообразованию уменьшаются в ряду:

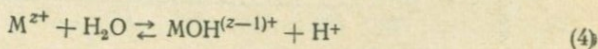


Многочисленные исследования по комплексообразованию и гидролизу ионов плутония и других трансурановых элементов обобщены в монографии Гельман и сотр. [60].

Гидролиз

Реакции гидролиза ионов плутония разных степеней окисления довольно разнообразны. Реакции с участием Pu(III) и Pu(V) дают только мономерные продукты. Для Pu(VI) и, в гораздо большей степени, для Pu(IV) в зависимости от условий характерны также реакции полимеризации, которые будут рассмотрены ниже.

Первая ступень мономерного гидролиза упрощенно записывается в виде равенства



с концентрационной константой

$$K_1^c = \frac{[MOH^{(z-1)+}] \cdot [H^+]}{[M^{z+}]}$$

Подобным образом могут быть выражены константы для второй и последующих ступеней гидролиза. Общая константа связана с константами отдельных ступеней равенством:

$$K_{\text{общ.}}^c = K_1^c \cdot K_2^c \cdot \dots \cdot K_n^c$$

Гидролиз ионов плутония (III)

В литературе имеется мало сведений о гидролизе трехвалентного плутония. Из анализа кривых кислотно-основного титрования в растворах хлорной и соляной кислот Краус и Дэм [510] нашли $pK_1^c \approx 7,3$ (ионная сила $\mu = 0,024 - 0,069$). Ничего неизвестно о других ступенях гидролиза, кроме того, что процесс гидролиза заканчивается образованием гидроокиси, произведение растворимости которой равно $2 \cdot 10^{-20}$ [146, 203, стр. 328].

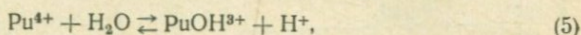
Осаждение Pu(OH)₃ является обычной аналитической операцией, которую следует проводить в атмосфере инертного газа, так как гидроокись плутония (III) на воздухе быстро окисляется до полимерной труднорастворимой в кислотах гидроокиси плутония (IV).

Гидролиз ионов плутония (IV)

Гидратированный ион Pu⁴⁺ существует в широкой области концентрации HClO₄ и преобладает, по-видимому, в умереннокислых растворах HCl. Склонность к гидролизу у этого иона значительно выше по сравнению с другими ионами плутония в соответствии с величиной ионного потенциала.

Многочисленные наблюдения показывают, что, как правило, при концентрации ионов H^+ менее $0,3 M$ наступает гидролиз $Pu(IV)$. При этом следует различать два вида продуктов реакции: мономерные гидролизованые ионы типа $Pu(OH)_n^{(4-n)+}$ и продукты полимеризации, образующиеся в той же области кислотности и концентрация которых зависит от условий реакции [температура, время, концентрация $Pu(IV)$].

Константа K_1^c первой ступени мономерного гидролиза:



в перхлоратных растворах ($\mu = 0,5 \div 2,0$), по данным разных авторов, колеблется от $0,018$ до $0,031$ [460, 514, 604, 610, 611]. Быстрое понижение кислотности раствора $Pu(IV)$ добавлением концентрированного раствора аммиака или щелочи вызывает более глубокий гидролиз и осаждение мономерной гидроокиси $Pu(OH)_4 \cdot xH_2O$ при pH более 3 . При таком осаждении почти не образуются труднорастворимые полимеризованные продукты. Произведение растворимости $Pu(OH)_4 \cdot xH_2O$, по данным Каша [486], равно $7 \cdot 10^{-56}$. Осадок легко растворяется в избытке кислоты. После растворения почти весь плутоний снова находится в мономерной или ионной форме, и лишь незначительная часть его присутствует в полимеризованном состоянии в виде коллоида.

Образование полимеров плутония (IV) при различных аналитических операциях может быть значительным. Появлению полимеров способствует медленное понижение кислотности в области гидролиза ($[H^+] < 0,3 M$). Разбавление кислых растворов водой вызывает мгновенное местное понижение кислотности до pH , благоприятствующих реакциям полимеризации. Образование полимеров ускоряется при нагревании умереннокислых растворов плутония (IV)*.

Полимеризация. Процесс полимеризации представляется в простейшем виде как поляризация двумя ионами плутония одной молекулы воды. Именно соединение звеньев полимерной цепи посредством кислородных мостиков может объяснить прочность полимерных образований $Pu(IV)$.

Окенден и Уэлч [582] исследовали растворы коллоидного плутония (IV), приготовленного разбавлением кислых растворов водой или гидроокисью аммония. Сразу же после снижения кислотности до $0,1 M HNO_3$ происходит диспропорционирование и полимеризация $Pu(IV)$ (рис. 7). Равновесие при этом достигается через несколько часов. Спектры полимеров $Pu(IV)$ после отделения ионов $Pu(III)$, $Pu(IV)$ и $Pu(VI)$ сорбцией на катио-

* В. Д. Никольский, М. Е. Пожарская, Б. Г. Пожарский [177] наблюдали образование полимеров $Pu(IV)$ при медленном диспропорционировании $Pu(V)$ в слабокислых средах.

ните показаны на рис. 8. Различия в молярных коэффициентах поглощения связаны, очевидно, со способом приготовления коллоида. Спектры характерны тем, что отсутствует полоса поглощения около 476 мкм, специфичная для ионов Pu^{4+} .

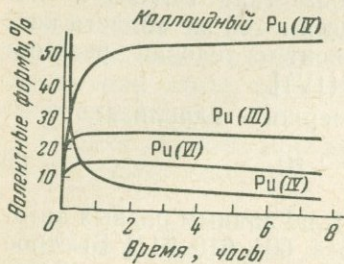


Рис. 7. Равновесие валентных состояний плутония в 0,1 М HNO_3

Концентрация плутония составляет $8 \cdot 10^{-3}$ М

Бранстед [323] спектрофотометрическим методом определил области существования и условия образования полимеров (рис. 9). Растворы с разной концентрацией плутония и азотной кислоты получали разбавлением водой раствора, содержащего 400 г/л $Pu(IV)$ и 2,5 М HNO_3 (прямая 1). Считалось, что полимеризация в этих растворах имеет место, если молярный коэффициент поглощения при 415 мкм более 20. Составу растворов, полученных через 10 мин. после разбавления, отвечают квадратные точки.

Линии, соединяющие квадратные и круглые точки, отвечают процессу гидролиза, который сопровождается увеличением концентрации водородных ионов и выпадением твердой фазы в растворах с относительно большим содержанием плутония (область АБВ) или образованием устойчивого коллоида в растворах с ма-

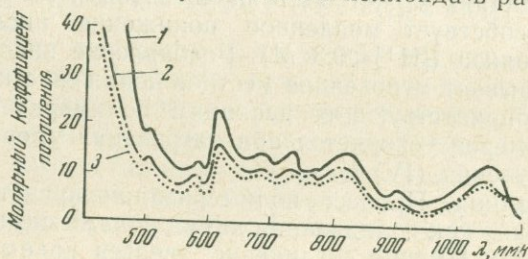


Рис. 8. Спектры светопоглощения полимеров $Pu(IV)$ в 0,1 М HNO_3

1 — полимер после старения в течение 10 месяцев, 2 — свежеприготовленный полимер, полученный разбавлением азотнокислого раствора $Pu(IV)$ водой; 3 — свежеприготовленный полимер, полученный разбавлением азотнокислого раствора $Pu(IV)$ аммиаком

лым содержанием плутония (область 6 на рис. 9). Линия круглых точек представляет собой линию минимальных концентраций кислоты, необходимых для сохранения истинного раствора, или линию устойчивости (кривая 2), правее которой находится область существования истинных растворов.

С увеличением температуры кривые устойчивости резко сдвигаются в область больших кислотностей.

Скорость полимеризации сильно зависит от способа ее осуществления и состава исходного раствора. Чистые растворы плутония (IV) быстро достигают некоторого стационарного состояния (см. рис. 7). Растворы смесей валентных форм приходят к такому состоянию через сутки и более [485].

Велико влияние на полимеризацию комплексообразующих анионов. Разбавление азотнокислых растворов плутония (IV) растворами нитрата аммония подавляет образование полимера [582]. Если в растворе, содержащем менее $0,5 \text{ M NO}_3^-$, коллоид образуется быстро, а в растворе с содержанием $1-2 \text{ M NO}_3^-$ медленно, то при концентрации нитрат-иона более 4 M полностью предотвращается образование коллоида. Тот же эффект, но, по-видимому, в большей степени наблюдается в присутствии ионов SO_4^{2-} [613].

В литературе имеются сведения [698] по образованию полимеров Pu(IV) в неводной среде (бутексе) за счет следов воды.

Размер коллоидных частиц весьма различен в зависимости от условий получения и концентрации плутония. Их молекулярные веса могут колебаться от 10^3 до 10^{10} . Средний размер частиц уменьшается с увеличением кислотности раствора. При действии на коллоидные растворы плутония (IV) растворов щелочи или солей происходит выпадение полимера. Следует отметить, что анионы не являются необходимым элементом структурной решетки полимера, поскольку они легко вымываются из осадка. Показано [582], что полимер близок по структуре к двуокиси плутония.

Химические свойства Pu(IV) в полимеризованном состоянии резко отличны от свойств его в ионных формах. Экстрагируемость коллоида растворителями, как правило, очень мала [582]. Окисление его до Pu(VI), например висмутатом натрия [437], не проходит нацело за короткий промежуток времени.

Аналогично действие восстановителей. Полимер не вступает в реакции ионного обмена на катионитах, но склонен адсорбироваться на них. Велика адсорбция его на стекле ($\sim 1,6 \text{ мкг/см}^2$), стали и других материалах [582].

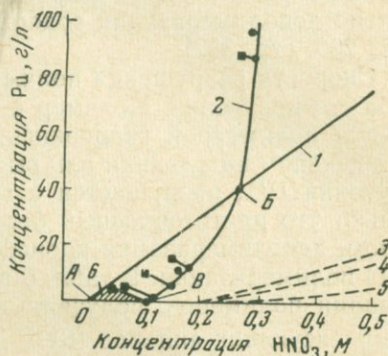


Рис. 9. Полимеризация Pu (IV) в зависимости от концентраций плутония, азотной кислоты и температуры

1 — линия разбавления, ■ — начальный состав; 2, 3, 4, 5 — кривые устойчивости при 25, 80, 90 и 100°C соответственно, ● — устойчивый состав; 6 — коллоидное состояние

Таким образом, при работе с растворами плутония (IV), находящимся хотя бы частично в виде полимера, возникают трудности, которые могут быть преодолены только путем полной деполимеризации.

Деполимеризация. Подробно деполимеризация Pu(IV) исследована в работах [323, 582]. Ряд отрывочных сведений относительно деполимеризации содержится также в работах [120, 357, 613; 203, стр. 332].

Скорость разрушения полимера существенно зависит от способа его получения. Полимер в коллоидном растворе или в виде осадка полимерной гидроокиси, образованный при длительном интенсивном нагревании или выстаивании слабокислого раствора плутония (IV), разрушается с гораздо меньшей скоростью, чем только что приготовленный без нагревания коллоид. Таким образом, деполимеризация происходит тем быстрее, чем ниже степень полимеризации. В табл. 6 представлены скорости деполимеризации полимеров, полученных различным путем. Добавление комплексообразующих анионов (SO_4^{2-} , F^-) сокращает время деполимеризации.

Таблица 6

Время полной деполимеризации Pu(IV)
в азотнокислом растворе (часы) [582]*
Концентрация плутония составляет ~ 1 мг/мл

Характеристика коллоидного раствора	Температура, °C	Концентрация HNO_3		
		1 М	3 М	5 М
Свежеприготовленный	20	210	90	24
Выдержанный в течение 10 мес.	20	Осаждение	Осаждение	>200
	50	—	—	10
	70	—	—	4
	90	—	—	2,5

* Контроль осуществлялся спектрофотометрическим методом.

Существуют и другие способы перевода Pu(IV) из полимерных в мономерные формы. К ним относятся методы, основанные на изменении валентности Pu(IV) при помощи сильных окислителей или восстановителей.

Краус [3, стр. 218] провел окисление коллоидного Pu(IV) до Pu(VI) на 90% за 10 мин. раствором Ce^{4+} в 0,9 М HNO_3 . Оставшийся после этой обработки коллоидный Pu(IV) окислялся значительно медленнее. Разрушение полимеров Pu(IV) путем окисления до Pu(VI) осуществляется, например, при помощи бихромат- [613] и висмутат-ионов [437].

И. С. Скляренко и Т. М. Чубукова (1956 г.) использовали для тех же целей восстановление Pu(IV) сернистым ангидридом. Коллоидный раствор плутония(IV) в 1 М HNO₃ обрабатывали в течение 30 мин. газообразным SO₂ и оставляли стоять в закрытом сосуде в течение 1 часа. Избыток восстановителя затем удаляли продувкой воздуха и проводили быстрое окисление трехвалентного плутония снова в четырехвалентное состояние пропусканием через раствор смеси окислов азота. Окисленный раствор не содержал заметных количеств полимеров Pu(IV). Помимо сернистого ангидрида, может быть применен гидросиламин [613].

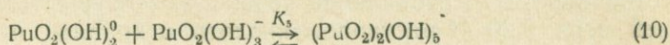
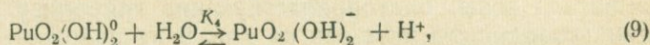
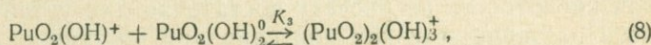
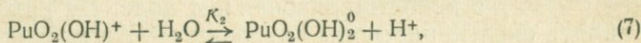
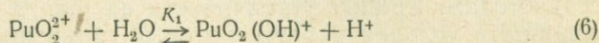
Образование полимеров в технологическом процессе ведет к потерям плутония и нарушению режима, в анализе — к неверным результатам. Кривые устойчивости на рис. 9 дают возможность подобрать условия работы, которые гарантировали бы сохранение Pu(IV) в неполимеризованном виде. Не рекомендуется разбавлять кислые растворы плутония (IV) водой, если даже конечная кислотность по расчету достаточна для устойчивости истинного раствора, так как при сливании растворов могут образовываться зоны, благоприятствующие гидролизу и полимеризации (координаты этих зон на рис. 9 расположены левее кривых устойчивости). Разбавление необходимо осуществлять, по крайней мере, 0,20 М раствором кислоты и хранить при более высоких кислотностях, чем это следует из кривых устойчивости. Подщелачивание с целью осаждения Pu(OH)₄ должно производиться быстро, на холоду и из разбавленных растворов. Гидроокись следует растворять также быстро и в достаточном количестве кислоты без нагревания. Выше подчеркивалось, что Pu(OH)₃ быстро окисляется до полимерной гидроокиси Pu(IV). Несмотря на осаждение и фильтрование гидроокиси Pu(III) в атмосфере инертного газа, всегда образуется некоторое количество полимера, видимо за счет окисления растворенным в реактивах кислородом. Обычно Pu(OH)₃ растворяют в концентрированной HNO₃ при нагревании до 100°С для разрушения полимера и получения Pu(IV) только в ионных формах.

Гидролиз ионов плутония(V)

Гидролитические свойства Pu(V) изучены слабо ввиду его большой склонности к диспропорционированию. Краус [120] сообщил об исследованиях по кислотно-основному титрованию Pu(V) ($7,7 \cdot 10^{-3}$ — $4,4 \cdot 10^{-4}$ М), в результате которых при pH 8,0—9,5 была обнаружена обусловленная гидролизом буферная область. Для реакции $\text{PuO}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{OH} + \text{H}^+$ в солянокислой и хлорнокислой средах Краус и Дэм [511] нашли pK_1^c равным около 9,6 ($\mu \approx 3 \cdot 10^{-3}$). Столь малая величина K_1^c обусловлена незначительной склонностью Pu(V) к реакциям образования гидроокисосоединений.

Спектрофотометрические измерения [169; 241, стр. 112; 560] показали, что спектр гидратированного иона PuO_2^{2+} сохраняется неизменным до рН 3,3—3,6. При рН более 3,5 происходит падение интенсивности абсорбционной полосы при 830 мкм, появление полосы в области 845 мкм, и некоторый сдвиг максимумов в длинноволновой части спектра. Очевидно, эти довольно значительные изменения связаны с гидролизом Pu(VI) .

В настоящее время общая картина гидролиза шестивалентного плутония представляется в виде ряда последовательных реакций [169]:



В ранних работах [120, 512] по кислотнo-основному титрованию растворов плутония (VI) обнаружены две буферные области при рН 5—6 и рН 10. Первой области были приписаны реакции (6) и (7), а второй — реакция (9).

При обратном титровании кислотой наблюдался гистерезис, указывающий, что гидролиз в какой-то степени имеет необратимый характер, а среди его продуктов находятся полимеры. Это явление не учитывалось при расчете констант реакций (6) и (7), которые приведены в табл. 7.

Москвин и Зайцева [60, стр. 37, 169] изучали растворимость $(\text{NH}_4)_2\text{Pu}_2\text{O}_7$ в зависимости от рН*.

Появление ионов $\text{PuO}_2(\text{OH})^+$ авторы этой работы относят к рН 3,3, согласно началу изменений в спектре поглощения Pu(VI) . По данным Кревинской и др. [60, стр. 36, 126], первая ступень гидролиза обнаруживается в более кислой области (при рН 2,74 в 0,01 М растворе Pu(VI) около 20% плутония находится в виде PuO_2OH^+).

* Осадок образуется при рН > 13 путем добавления к растворам нитрата плутонила (~0,1 М), концентрированного аммиака. Найденное соотношение $\text{NH}_4^+ : \text{PuO}_2^{2+} = 1 : 1$ соответствует формулам $\text{NH}_4[\text{PuO}_2(\text{OH})_3]$ или $(\text{NH}_4)_2\text{Pu}_2\text{O}_7$. Растворимость осадка в условиях осаждения составляет $2,28 \cdot 10^{-4}$ моль/л плутония [169].

Константы реакций гидролиза ионов Pu(VI)

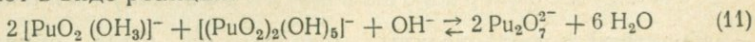
Константа	Значение константы	Литература
K_1	$1,95 \cdot 10^{-6}$	[3, стр. 271]
	$5,0 \cdot 10^{-6}$	[3, стр. 271]
	$4,7 \cdot 10^{-4}$	[126]
	$4,1 \cdot 10^{-4}$	[169]
K_2	$1,95 \cdot 10^{-6}$	[3, стр. 271]
	$9 \cdot 10^{-5}$	[126]
	$5,6 \cdot 10^{-6}$	[169]
K_3	$1,8 \cdot 10^{-6}$	[169]
K_4	$2 \cdot 10^{-10}$	[3, стр. 271]
	$3 \cdot 10^{-10}$	[169]
K_5	$2,0 \cdot 10^{-5}$	[169]

В области рН от 5,0 до 7,5 [169] имеют место реакции (7) и (8), т. е. происходит димеризация мономерных продуктов гидролиза. При рН > 8,3 происходит дальнейший гидролиз по уравнениям (9) и (10).

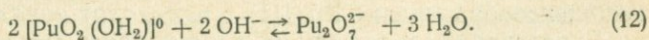
Области существования гидролизованных ионов плутония и их относительный выход в зависимости от рН показаны на рис. 10. В табл. 7 приведены константы равновесия реакций гидролиза по данным различных авторов.

Авторы работы [169] вычислили также константы равновесия суммарных реакций образования димеров и концентрационные константы нестойкости $\text{PuO}_2(\text{OH})^+$, $\text{PuO}_2(\text{OH})_2^0$ и $\text{PuO}_2(\text{OH})_3^-$.

Образование иона диплутоната Москвина и Зайцева [169] представляют в виде реакций:



и



Растворимость $(\text{NH}_4)_2\text{Pu}_2\text{O}_7$ имеет два минимума: один при рН более 13 ($2,28 \cdot 10^{-4}$ моль/л плутония), другой при рН

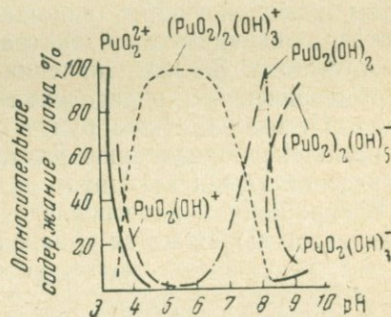


Рис. 10. Влияние рН на ионный состав растворов Pu(VI)

8,25—8,3 ($4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л плутония). Последний связан с превращением $(\text{NH}_4)_2\text{Pu}_2\text{O}_7$ в менее растворимую гидроокись $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$. Произведение растворимости гидроокиси плутония найдено равным $1,8 \cdot 10^{-23}$ [169] и $2 \cdot 10^{25}$ [60, стр. 36]. Эти величины близки произведениям растворимости гидроокисей уранила и нептунила.

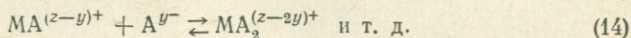
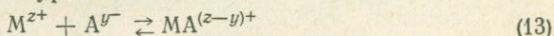
Количественное осаждение при добавлении избытка основания, характерное для U(VI), не происходит в случае Pu(VI), и этот прием редко используется в аналитической практике.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ

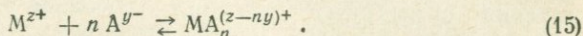
В монографиях Яцимирского, Васильева [259] и Бабко [15] обсуждаются теоретические аспекты химии комплексных соединений и разобраны способы определения констант. Наиболее значительной работой по химии комплексных соединений плутония является изданная в 1961 г. книга Гельман, Москвина, Зайцева и Мефодьевой [60].

Комплексообразование существенно влияет на поведение ионов плутония различных валентностей в процессе химического выделения и определения этого элемента. Оно может стимулировать или замедлять реакции окисления и восстановления. Подбором комплексообразующих анионов решаются химико-аналитические задачи осадительной, экстракционной и ионообменной очистки плутония. Велико значение комплексных соединений для титриметрического определения плутония в присутствии мешающих элементов. Ниже будут освещены литературные данные по комплексообразованию плутония, имеющие значение в аналитической химии элемента.

В упрощенном виде последовательные реакции образования комплексов выражаются уравнениями:



или в общем виде



Устойчивость этих комплексов характеризуется константами прямой или обратной реакции*.

Комплексообразование ионов плутония(III)

Спектрофотометрическим методом не было обнаружено комплексообразование Pu(III) с *перхлорат-ионами* [463].

В растворах, содержащих *хлорид-ионы*, методом спектрофо-

* В приложении (стр. 423) приведены константы устойчивости β комплексных ионов плутония. В тексте указаны лишь некоторые из них.

тометрии были обнаружены комплексы плутония. Уорд и Уэлч [710] показали, что при концентрации $\text{HCl} > 1 \text{ M}$ образуются комплексные ионы PuCl_2^{2+} и PuCl_2^+ . В концентрированных растворах соляной кислоты ($> 12,5 \text{ M}$) присутствуют анионные комплексы $\text{Pu}(\text{III})$.

В азотнокислых средах (до 5 M HNO_3) также обнаружено комплексобразование $\text{Pu}(\text{III})$ [203, стр. 334], исследование которого методом экстракции позволило Шевченко, Тимошеву и Волковой [252] идентифицировать комплексные формы $\text{Pu}(\text{NO}_3)^{2+}$, $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2^+$ и $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3$.

В сернокислых растворах методом электрофореза найдены комплексы как катионного, так и анионного типов (последние преобладают в концентрированной H_2SO_4) [3, стр. 273]. В докладе Рабидо и сотр. [186] приводятся константы устойчивости ионов PuSO_4^+ и $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2^-$, равные соответственно 10 и 50.

Тот факт, что оксалат плутония(III) растворим в избытке щавелевокислого калия или аммония, указывает на комплексобразование в этой среде. Изучение растворимости $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [54, 56, 60, стр. 44] и спектров поглощения $\text{Pu}(\text{III})$ в оксалатных растворах при $\text{pH} 1,4$ — $3,0$ [58; 60, стр. 44] позволило сделать количественные расчеты констант образования ионов $[\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$, $[\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{5-}$ ($2,0 \cdot 10^9$; $2,4 \cdot 10^9$ и $8,3 \cdot 10^9$ соответственно при 20°C).

Фомин, Воробьев и Андреева [227] исследовали систему $\text{Pu}(\text{III})-\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ при $\text{pH} 3,5$ — $6,0$ полярографическим методом. Найденные константы устойчивости ионов $[\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ и $[\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{5-}$ несколько отличны от приведенных выше. При концентрации $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 > 1,5 \text{ M}$ преобладает последний ион, причем его доля увеличивается пропорционально $[\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4]^4$ [60, стр. 53].

Методом ионного обмена [55] в растворе $1 \text{ M NH}_4\text{Cl} + 0,005 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ обнаружены ионы $[\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ и $[\text{Pu}(\text{HC}_2\text{O}_4)_4]^-$.

Качественно показано существование комплексов плутония(III) в карбонатных растворах [58; 60, стр. 43]; данные по переносу током показали их преимущественно анионный характер.

Трехвалентный плутоний в зависимости от pH образует ряд комплексов в растворах этилендиаминтетрауксусной кислоты [60, стр. 59; 461]. Эти соединения изучались электрофоретическим [58] и ионообменным [59, 165] методами. При $\text{pH} 1,5$ — $2,0$ найдены комплексы $\text{Pu}\gamma^-$ и $\text{Pu}\eta^*$ с преобладанием последнего. При pH более 2,0 растет выход отрицательно заряженного комплекса $\text{Pu}\gamma^-$. В среде, близкой к нейтральной ($\text{pH} > 5,0$), происходит частичный гидролиз $\text{Pu}\gamma^-$ с образованием $\text{Pu}\gamma(\text{OH})^{2-}$.

Ю. И. Грызиным в 1951—1955 гг. с целью полярографического определения плутония исследовались процессы комплексобразования $\text{Pu}(\text{IV})$ и $\text{Pu}(\text{III})$ в средах некоторых органических

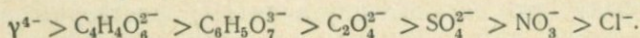
* γ^+ -аннон этилендиаминтетрауксусной кислоты.

кислот. В качестве продуктов восстановления комплексных ионов Pu(IV) им обнаружены: в *виннокислых* растворах (pH 5,0—6,0) — ионы $[Pu(C_4H_4O_6)]^{9-}$ с константой устойчивости, равной $5 \cdot 10^{15}$, в *лимоннокислых* растворах (pH 3,0—6,5) — ионы $[Pu(C_6H_5O_7)_3]^{6-}$ с константой устойчивости, равной $\sim 10^{11}$.

Чжан Вэнь-цин [241, стр. 90] нашел, что при pH > 1,5 Pu(III) осаждается *триоксиглутаровой* кислотой. Осадок, близкий по составу формуле $PuC_5H_5O_7 \cdot 3H_2O$, значительно растворим в избытке реагента. Автор не оценил, однако, устойчивости образуемых комплексных соединений.

В обзоре Харвея и др. [451] имеются качественные сведения по реакциям ионов плутония, в частности Pu^{3+} , с рядом органических кислот.

Комплексообразующие адденды располагаются в следующий ряд по прочности образуемых с Pu(III) комплексных соединений:



Указанные анионы образуют с Pu(III) гораздо менее устойчивые комплексы по сравнению с Pu(IV), U(IV), Th(IV), Np(IV) и некоторыми другими ионами. Это явление довольно широко используется при отделении плутония от мешающих элементов методами экстракции и ионного обмена. Так, анионообменная сорбция U(IV) и Fe(III) на смоле А300D из 5 M HCl [600] позволяет отделить эти элементы от Pu(III), который не дает хлоридных анионных комплексов при такой концентрации хлорид-ионов.

Комплексообразование ионов плутония(IV)

Спектр поглощения Pu(IV) в хлорной кислоте (см. рис. 7) соответствует гидратированным ионам $Pu(H_2O)_8^{4+}$.

В растворах, содержащих *хлорид-ионы*, протекают процессы ступенчатого комплексообразования вплоть до анионных комплексов $PuCl_6^{2-}$ при концентрации HCl > 6 M [462]. Рабидо [603] вычислил константу устойчивости $PuCl_3^+$ ($\beta = 2,1$) при $\mu = 1$. Недавно опубликованы константы для последовательно образующихся ионов $PuCl_3^+$, $PuCl_2^{2+}$ и $PuCl_3^+$, равные $1,4 \pm 0,2$; $1,2 \pm 0,2$; $0,1 \pm 0,1$ соответственно [433].

Райан [625] провел спектрофотометрические исследования Pu(IV), сорбированного из концентрированных солянокислых растворов на анионите дауэкс-1. Подобие спектров поглощения Pu(IV) в твердой фазе и спектров Pu(IV) в 12 M HCl и $[(C_2H_5)_4N]_2PuCl_6$ в нитрометане указывает, что значительная часть Pu(IV) в 12 M HCl находится в виде гексахлоридного комплекса.

На основании изменения молярного коэффициента поглощения при 638 мкм Райн приходит к выводу, что в 9 M HCl содер-

жание PuCl_6^{2-} составляет 9%, а в 12 М HCl — 75% от общей концентрации Pu(IV) . В растворах LiCl степень закомплексованности Pu(IV) заметно меньше, чем в HCl при одинаковой концентрации Cl^- -ионов.

Pu(IV) обладает бóльшей склонностью к образованию анионных комплексов с хлорид-ионами, чем U(IV) и Np(IV) . Доказательством этому служат относительно большие коэффициенты распределения Pu(IV) при экстракции три-*n*-октиламином и при анионном обмене [625].

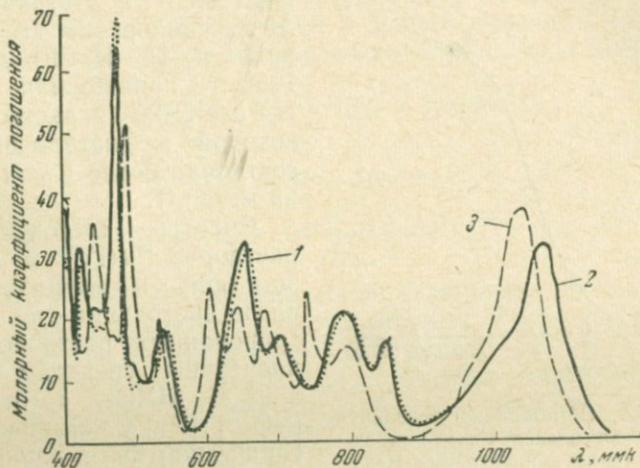


Рис. 11. Спектры светопоглощения азотнокислых растворов Pu(IV)

1 — 1 М HNO_3 ; 2 — 5 М HNO_3 ; 3 — 13,2–15,5 М HNO_3

В литературе содержатся многочисленные сведения по комплексообразованию Pu(IV) в *нитратных* растворах. В связи с развитием экстракционных и ионообменных методов переработки ядерного горючего, проводимых, как правило, в нитратных средах, этому вопросу уделяется повышенное внимание.

Уже первые спектрофотометрические исследования Хайндмена [461] показали, что в зависимости от концентрации нитрат-ионов образуется ряд комплексов вплоть до $\text{Pu(NO}_3)_6^{2-}$. Спектры светопоглощения показаны на рис. 11. Константы устойчивости вычислены лишь для ионов $\text{Pu(NO}_3)_3^+$, $\text{Pu(NO}_3)_2^{2+}$ и $\text{Pu(NO}_3)_3^+$ [60, стр. 66; 433; 461; 611]. Для комплексов с бóльшим числом нитратных групп имеются лишь сведения качественного и полуколичественного характера.

Липис, Пожарский и Фомин [149] тщательно исследовали спектры светопоглощения Pu(IV) в HNO_3 и нашли, что появление максимумов и минимумов в спектрах происходит при

кислотностях 1,5; 2,1; 3,8; 5,6 и 7,1 М. Это может быть вызвано последовательным присоединением групп NO_3^- . В растворах с концентрацией HNO_3 более 7 М, следовательно, появляются гексанитратные комплексы.

Авторы работы [317] считают, что в 1—4 М HNO_3 доминирует комплекс $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$, а при больших концентрациях кислоты образуются $\text{HPu}(\text{NO}_3)_5$ и $\text{H}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$.

Существование таких соединений подтверждается выделением комплексных солей типа $\text{R}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$, где R — K^+ , Rb^+ , Tl^+ , пиридин, тетраэтиламин. А. А. Чайхорский, Л. А. Буренина и П. И. Кондратов в 1954 г. приготовили кислоту $\text{H}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$, растворимость которой в диэтиловом эфире составила более 1 кг/л (считая на металл).

Спектры светопоглощения растворов $\text{Pu}(\text{IV})$ в диэтиловом эфире и метилэтилкетоне после экстракции из концентрированных растворов HNO_3 идентичны спектрам $\text{Pu}(\text{IV})$ в 12 М HNO_3 , а отношение $[\text{NO}_3^-]:[\text{Pu}]$ у комплекса в органической фазе равно $6 \pm 0,4$ (П. Н. Палей, В. А. Халкин, 1953 г.).

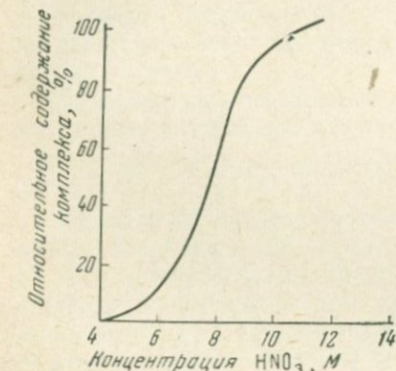


Рис. 12. Образование гексанитратного комплекса $\text{Pu}(\text{IV})$ в зависимости от концентрации HNO_3

Кроме того, обнаружено сходство спектров $\text{Pu}(\text{IV})$ в концентрированной HNO_3 со спектрами $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$ и $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$ в некоторых органических растворителях (отклонения величин ϵ не более 5%) [623].

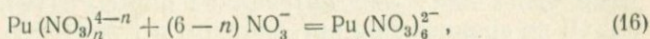
По Райану [623] абсорбционные полосы при 609 и 774 мкм обусловлены только гексанитратными комплексами, а пики при 650 и 790 мкм не специфичны и появляются в широком диапазоне концентрации HNO_3 .

На рис. 12 показаны результаты расчета выхода комплексов с отношением $[\text{Pu}]:[\text{NO}_3^-]=1:6$ по измерению интенсивности указанных пиков. Согласно расчету, 100%-ное содержание гексанитратного комплекса наблюдается при концентрации HNO_3 более 13 М. При замене HNO_3 эквивалентными ей количествами $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ доля образующихся гексанитратных комплексов значительно меньше. Так, в растворе, содержащем 9 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 0,25 М HNO_3 (общая концентрация нитрат-иона составляет 18,2 М), их образуется около 91%. В случае нитрата аммония выход гексанитрата плутония (IV) еще меньше.

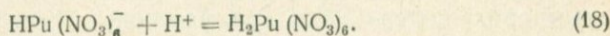
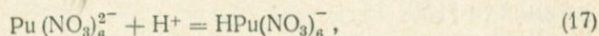
Интерпретация этих эффектов дается авторами работы [149].

Водородные ионы и катионы с высокой энергией гидратации (например, Ca^{2+}) способствуют замещению молекул воды, образующих гидратную сферу Pu^{4+} , на ионы NO_3^- , причем в растворах кислоты дегидратация больше, чем в растворах солей. Это положение подтверждается идентичностью спектров растворов 0,0023 М Pu(IV) в 0,33 М $\text{HNO}_3 + 6$ М HClO_4 и в 5,7 М HNO_3 .

Весьма трудно различить комплексы с большим числом нитратных групп, т. е. определить долю каждого вида ионов: $\text{Pu}(\text{NO}_3)_5^-$, $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$, $\text{HPu}(\text{NO}_3)_6^-$, $\text{H}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$. В связи с этим интересны исследования по ионному обмену Pu(IV) на анионитах [623, 626]. Равновесия в водной фазе для последних ступеней комплексообразования выражаются уравнениями:



где $n=0 \div 5$;



Найдено, что максимальный коэффициент распределения Pu(IV) между азотнокислыми растворами и смолой дауэкс-1 наблюдается при концентрации HNO_3 , равной $\sim 7,7$ М. При этой кислотности доля гексанитратного комплекса составляет 40% (см. рис. 12). При больших кислотностях, очевидно, заметную роль начинают играть реакции (17) и (18), поскольку $\text{H}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$ является очень слабой кислотой. Соответственно уменьшаются коэффициенты распределения K_d . В слабокислых растворах (0,5 М HNO_3), содержащих $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в больших концентрациях, реакции (17) и (18) почти не имеют значения, и K_d при одной и той же концентрации NO_3^- -ионов значительно выше в случае раствора соли по сравнению с раствором кислоты ($K_d(\text{соль})/K_d(\text{кислота}) \simeq 5 \cdot 10^2$ при $[\text{NO}_3^-] = 11$ М), несмотря на относительно малый выход гексанитратных комплексов.

Гексанитратные комплексы плутония (IV), по данным Райана, более устойчивы, чем комплексы нептуния (IV). Отношение их констант устойчивости оценивается величиной 3,4.

На основании изложенного выше материала по комплексам в нитратных средах можно подобрать оптимальные условия ионообменного и экстракционного выделения и очистки плутония как в аналитической, так и в технологической практике.

Качественные данные по ацетатным комплексам [3, гл. 9] указывают на значительную склонность Pu(IV) к образованию отрицательно заряженных ионов.

Небель и Швабе [573а, 663а] обнаружили существование ацетатных комплексов Pu(IV) с максимальным числом аддендов,

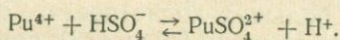
равным 5. Их высокая устойчивость объясняет значительный сдвиг потенциала пары Pu(IV)/Pu(III) в отрицательную область и позволяет проводить полярографическое определение плутония в ацетатных растворах на ртутном капельном электроде.

Спектрофотометрические [3, гл. 9] и потенциометрические [471] данные свидетельствуют об образовании устойчивых *фторидных* комплексов (для PuF^{3+} $\beta \approx 10^4$) [203, стр. 337]. Опыты по переносу током не показали, однако, присутствия анионов. В твердом виде выделен целый ряд комплексных солей [60, стр. 133].

Электромиграционные опыты [540] определенно указывают на образование анионных комплексов в *сульфатных* растворах. Довольно велик сдвиг потенциала пары Pu(IV)/Pu(III) в 1 М H_2SO_4 по сравнению с потенциалом в 1 М HClO_4 , составляющий около $-0,235$ в. Значительны также изменения в спектрах поглощения [150, 151].

Липовский и Чернявская [151] считают, что в азотнокислых растворах, содержащих сульфат-ионы, происходит ступенчатое комплексообразование вплоть до соотношения $\text{Pu} : \text{SO}_4^{2-} = 1 : 4$.

Согласно исследованиям Марова и Чмутовой [157], по катионному обмену в растворах 1,92 + 2,32 М HClO_4 , содержащих H_2SO_4 до 0,4 М ($[\text{H}^+] = 2,33$ М), образуется лишь низший комплекс PuSO_4^{2+} по реакции



При концентрации водородных ионов, равной 0,5 М, образуются 3 комплексных соединения с сульфат-ионами с соотношением 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3.

Липис, Пожарский, Фомин [150] провели спектрофотометрическое исследование, используя метод, примененный ими при изучении нитратных систем [149]. Экстремумы на кривых зависимости ϵ от концентрации H_2SO_4 для ряда полос поглощения совпадали между собой при концентрациях H_2SO_4 : 0,5; 1,0; 2,4; 3,7; 5,3 М. Авторы работы [150] предполагают, что обнаруженным экстремумам может соответствовать последовательное замещение воды гидратной сферы ионом SO_4^{2-} вплоть до образования $[\text{Pu}(\text{SO}_4)_8]^{12-}$ при кислотности $> 5,8$ М. Замена кислоты на сульфат аммония, в противоположность нитратным средам, благоприятствует комплексообразованию вследствие малой конкуренции реакции $\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2+} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$. Повышение температуры понижает устойчивость сульфатных комплексов.

В твердом состоянии выделен ряд комплексных соединений типа $\text{Me}_4\text{Pu}(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me} - \text{Cs}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+$ [60, стр. 137; 148] и $\text{Me}_6\text{Pu}(\text{SO}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me} - \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$ [148].

Имеются многочисленные данные по комплексообразованию в *оксалатных* растворах [3, гл. 9; 57, 60, 62, 94, 167, 227]. Добав-

ление к кислым растворам плутония(IV) шавелевой кислоты вызывает осаждение труднорастворимой соли $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Растворимость ее в избытке осадителя довольно значительна и увеличивается с уменьшением кислотности раствора. Риз [615] предположил существование нескольких комплексных форм $\text{PuC}_2\text{O}_4^{2+}$, $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ и $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$ и рассчитал константы равновесия реакций образования, равные $8 \cdot 10^3$, $9,65 \cdot 10^2$ и 25 соответственно. Расчеты показывают [167], что могут образовываться комплексы с большим числом оксалатных групп, и их состав зависит от концентрации оксалат-ионов. Идентифицированы комплексы $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$ [57, 167, 227], $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_5^{6-}$ [62, 94] и определены их константы устойчивости.

Гельман и Сохина [60, стр. 138; 62] разработали метод выделения комплексных оксалатов в твердом виде. Ими получены и описаны соединения типов: $\text{Me}_4[\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$, где $\text{Me} - \text{K}^+$, Na^+ и $\text{Me}_6[\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_5]$, где $\text{Me} - \text{K}^+$, NH_4^+ . Эти соли, так же как и $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, под действием собственного α -излучения Pu^{239} разлагаются либо до оксикарбоната $\text{PuOCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, либо до смеси оксикарбоната плутония с углекислым натрием (калием).

Данные по растворимости гидроокиси [3, гл. 9] и салицилата плутония(IV) [100] в концентрированных карбонатных растворах, а также спектрофотометрические измерения [60, стр. 73], несомненно, указывают на комплексообразование $\text{Pu}(\text{IV})$ с *карбонат-ионами*. Константа устойчивости иона $\text{Pu}(\text{CO}_3)^{2+}$ равна $9,1 \cdot 10^{46}$. Гельман и Зайцевым [52, 53; 60, стр. 140] описаны методы получения комплексных солей: $\text{Me}_4[\text{Pu}(\text{CO}_3)_4]$, где $\text{Me} - \text{K}^+$, Na^+ , NH_4^+ ; $\text{Me}_6[\text{Pu}(\text{CO}_3)_5]$, где $\text{Me} - \text{K}^+$, Na^+ , NH_4^+ ; $\text{Me}_8[\text{Pu}(\text{CO}_3)_6]$, где $\text{Me} - \text{K}^+$, NH_4^+ ; $\text{K}_{12}[\text{Pu}(\text{CO}_3)_8]$. В отсутствие избытка ионов CO_3^{2-} растворы этих комплексов не устойчивы.

Получены также многочисленные смешанные карбонатно-оксалатные комплексные соли [60, стр. 153].

Увеличение растворимости фосфата плутония(IV) с ростом концентрации H_3PO_4 в азотнокислых растворах было интерпретировано Кингом [3, гл. 9] как образование комплексных ионов (до пяти *фосфатных* групп на атом плутония). Электромиграционные опыты показали, что в растворах 2 М $\text{HNO}_3 + 0,8$ М H_3PO_4 плутоний почти целиком находится в виде анионных комплексов [84].

Деноткина, Москвин и Шевченко [84] по изменению растворимости $\text{Pu}(\text{HPO}_4)_2$ в растворах H_3PO_4 рассчитали константы устойчивости всех фосфатных комплексов с соотношением $\text{Pu} : \text{HPO}_4^{2-} = 1 + 5$. Из растворов 2,8—6 М H_3PO_4 под действием спирта выделено соединение, которому приписана формула $\text{H}_6[\text{Pu}(\text{HPO}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$. Из 1,2 и 1,6 М растворов по H_3PO_4 и 2 М по HNO_3 выделена комплексная кислота $\text{H}_4[\text{Pu}(\text{HPO}_4)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [85].

С перекисью водорода Pu(IV) образует два растворимых комплекса [352, 353, 450]. Низший, коричневый комплекс $[\text{Pu—O—O—Pu—OH}]^{5+}$ образуется при малых концентрациях H_2O_2 и содержит два атома плутония на одну перекисную группу. С увеличением концентрации H_2O_2 появляется красное окрашивание, обусловленное образованием комплекса с двумя перекисными группами на два атома плутония $[\text{HO—Pu—O—O—Pu—O—OH}]^{4+}$. Следует учитывать, что перекись водорода в зависимости от условий реакции может действовать как окислитель и как восстановитель, окисляя Pu(III) , восстанавливая Pu(IV) и Pu(VI) , а также способна осаждать пероксид плутония(IV), когда ее концентрация достаточно высока. В связи с этим истинные равновесия в растворах очень сложны [3, стр. 236].

Методами ионного обмена и спектрофотометрии качественно были обнаружены *цитратные* комплексы Pu(IV) [3, гл. 9].

Большое исследование поведения Pu(IV) в лимоннокислых средах было проведено А. П. Виноградовым и Ю. И. Грызиным в 1951—1954 гг. Сдвиг формального потенциала пары Pu(IV)/Pu(III) в этих растворах приблизительно на $-1,0 \text{ в}$ по сравнению с растворами HClO_4 , несомненно, связан с образованием очень устойчивых комплексов. Обратимая катодная волна на капельном ртутном электроде возникает при $\text{pH } 3,0\text{—}6,5$.

А. П. Виноградов, Ю. И. Грызин приводят значения относительного констант устойчивости цитратных комплексов Pu(IV) и Pu(III) , равные $2,2 \cdot 10^{16}$ ($\text{pH } 5$) и $5 \cdot 10^{17}$ ($\text{pH } 6$).

Теми же авторами методами амперометрического и кондуктометрического титрования отношение $\text{Pu} : \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ в комплексе было найдено равным $4,0 \pm 0,15$. Общая константа устойчивости иона $\text{Pu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4^{8-}$ равна $7 \cdot 10^{27}$.

Ю. И. Грызиным разработана методика выделения в твердом виде комплексного цитрата плутония(IV). Элементарный анализ показал, что химический состав выделенных кристаллов отвечает формуле $\text{K}_8[\text{Pu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4]$. Формула была подтверждена опытами по электропроводности разбавленных водных растворов этой соли; $0,01 \text{ M}$ раствор соли в течение 11 суток не менял своего значения pH ($\approx 4,8$). Разрушение комплекса сопровождалось повышением pH и выпадением желтого осадка, видимо основных лимоннокислых солей плутония(IV).

А. П. Виноградов и Ю. И. Грызин в 1951—1954 гг. исследовали поведение Pu(IV) в *виннокислых* растворах. Добавление к раствору $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ в $1,5 \text{ M}$ HNO_3 винной кислоты вызывает появление объемистого светло-коричневого осадка $\text{Pu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$, растворимого в избытке реагента. Раствор при этом приобретает оранжевое окрашивание.

Полярграфические опыты в среде $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ показали, что в интервале $\text{pH } 3,5\text{—}5$ на капельном ртутном электроде проте-

кает обратимая реакция $\text{Pu(IV)} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Pu(III)}$. Состав комплексного иона был определен таким же образом, как и в лимоннокислых растворах. Найдено, что на один атом плутония приходится $6,0 \pm 0,15$ виннокислых групп. Константа устойчивости комплекса $\text{Pu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_6^{8-}$ равна $2 \cdot 10^{31}$.

Ю. И. Грызин и И. И. Фионин (1952 г.) выделили комплексную соль $\text{K}_8[\text{Pu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_6]$ по той же методике, которая была применена для получения $\text{K}_8[\text{Pu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4]$. Комплексная виннокислая соль плутония(IV) — темно-коричневое вещество, устойчивое на воздухе, хорошо растворимое в воде. Водные растворы соли ($\sim 0,01$ M) устойчивы в течение недели, а затем, в связи с повышением pH вследствие радиолитического распада воды, подвергаются гидролизу с выпадением осадка желтоватого цвета.

Чжан Вэнь-цин [241, стр. 64] исследовал потенциометрическим и спектрофотометрическим методами комплексообразование Pu(IV) с триоксиглутаровой кислотой — $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_7$. В диапазоне pH от 1 до 13 существует комплексное соединение состава 1:1, обуславливающее сдвиг максимума при 480 мкм, характерного для Pu^{4+} , до 498 мкм.

Формэн и Смит [407] исследовали комплексообразование Pu(IV) в растворах этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) в зависимости от pH. При pH 3,3 присутствуют два комплекса — мономер PuY и димер Pu_2Y^{4+} , которые гидролизуются при pH более 5. Для комплекса PuY $\beta = 1,58 \cdot 10^{24}$, для $\text{Pu}(\text{OH})\text{Y}^-$ $\beta = 4,5 \cdot 10^{17}$ (метод ионного обмена) и $\beta \approx 1,3 \cdot 10^{17}$ (спектрофотометрический метод).

По данным Клыгина, Смирновой и Никольской [110], которые уточнили константы диссоциации самой этилендиаминтетрауксусной кислоты, константа устойчивости комплекса PuY равна $1,4 \cdot 10^{26}$.

Чжан Вэнь-цин [241, стр. 47] изучал комплексообразование в кислых этилендиаминтетраацетатных растворах. Им показано, что изменения спектра поглощения Pu^{4+} наблюдаются при кислотности менее 1 M HNO_3 . При этом происходит смещение максимумов поглощения Pu^{4+} : $430 \rightarrow 450$ мкм, $480 \rightarrow 495$ мкм и $665 \rightarrow 678$ мкм, обусловленное появлением комплекса с соотношением $\text{Pu} : \text{Y}^{4-} = 1 : 1$ (рис. 13). Константа устойчивости PuY

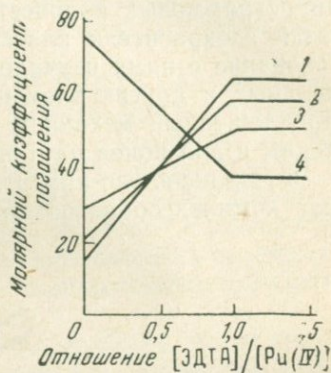


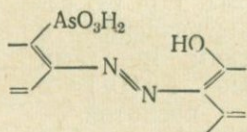
Рис. 13. Изменение молярных коэффициентов поглощения Pu(IV) в 0,2 M растворе HNO_3 в зависимости от молярного отношения ЭДТА и Pu(IV) . Концентрация плутония — 0,003 M. Длины волн: 1—495 мкм; 2—450 мкм; 3—678 мкм; 4—480 мкм.

составляет $1,38 \cdot 10^{25}$. Эта работа имеет значение для комплексометрического определения $Pu(IV)$ в присутствии элементов, которые в кислых растворах образуют малоустойчивые комплексы с ЭДТА.

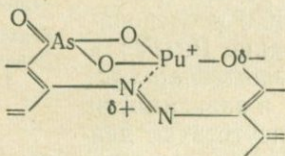
Известны салицилатные, сульфитные, ацетилацетонатные комплексы $Pu(IV)$ [60].

Особое место занимают так называемые внутренние комплексы ионов плутония с окрашенными органическими реагентами, использующиеся для спектрофотометрического определения микрограммовых количеств элемента. К этим реагентам относятся азокрасители класса *арсеназо и торона* *. Комплексообразование с ними изучалось на примере урана, тория, редкоземельных и других элементов [9, стр. 35; 131—133, 138, 638]. Предложенный механизм реакций с полным основанием применим и для ионов плутония.

Функционально-аналитической группировкой, обуславливающей комплексообразование, является атомное сочетание



которое в реагентах торон II, арсеназо II и III повторено дважды. Комплексообразование ионов $Pu(IV)$ с функциональной группировкой может быть представлено в следующем виде:



При этом образуются два шестичленных цикла, обладающие почти ароматическими свойствами и высокой прочностью. Резкое углубление окраски вызывается, во-первых, наведением на «хромофорный центр молекулы» (группа $-N=N-$) положительного заряда и, во-вторых, наведением некоторого отрицательного заряда на остаток оксигруппы нафталинового ядра реагента. Возникающий диполь на концах системы сопряженных связей приводит к резкому изменению цветности реагента, т. е. к соответствующей цветной реакции.

Комплексообразование с арсеназо III имеет ту особенность,

* Формулы реагентов приведены в гл. III в разделе «Спектрофотометрические методы».

что в этом реагенте две функционально-аналитических группировки входят в состав двух почти изолированных, сопряженных систем. Комплексообразование происходит лишь по одной группировке, приводя к нарушению симметрии молекулы и к появлению двух максимумов поглощения. Прочность комплексов в ряду арсеназо I — арсеназо III увеличивается, благодаря чему оптимальные значения рН комплексообразования сдвинуты в кислую область. Это способствует резкому уменьшению влияния маскирующих анионов — сульфатов, фосфатов, фторидов.

Из всех ионов плутония наиболее прочные комплексы в кислых средах дает Pu(IV). В литературе изучению комплексов Pu(IV) уделено наибольшее внимание.

По данным Клыгина и Павловой [109], Pu(IV) образует с арсеназо I комплексы состава 1:1 — $\text{Pu}(\text{OH})\text{H}_4\text{R}^+$ и $\text{Pu}(\text{H}_3\text{R})^+$ в области рН 2—6. Максимальный выход комплексов наблюдается при рН 2,2, а константы устойчивости равны $3,6 \cdot 10^6$ и $4,8 \cdot 10^7$ соответственно. Комплекс плутония с арсеназо I относительно непрочен, но окраска его резко отличается от окраски реагента; эти обстоятельства позволяют использовать арсеназо I в качестве металлоиндикатора при комплексометрическом определении плутония [179].

Н. Ф. Лапшина, В. А. Михайлов и др. в 1956 г. исследовали комплексообразование Pu(IV) с тороном I и нашли, что образуется комплекс с отношением Pu:торон I=1:1 и константой устойчивости, равной $\sim 10^{14}$. Комплекс с тороном II, по данным тех же авторов (1958 г.), имеет состав 1:1 и устойчив в 2—3 M HNO_3 .

В 1960 г. В. И. Кузнецов, С. Б. Саввин, В. А. Михайлов и соотр. изучили комплексообразование ионов плутония с арсеназо III. Pu(IV) дает окрашенные соединения с этим реагентом в сильно кислых средах (>1 M HNO_3 или HCl). В то же время оптимальное значение рН для образования комплекса плутония (III) с арсеназо III составляет около 2,5.

О составе комплексов плутония (IV) с арсеназо III нет единого мнения. По аналогии с другими элементами, видимо, могут образовываться соединения с отношением арсеназо III:Pu=1:1 и 2:1. Большее соотношение кажется невозможным как из-за достигнутой валентной насыщенности, так и вследствие стерических препятствий для координирования около Pu(IV) более двух молекул адденда, столь значительных по размеру.

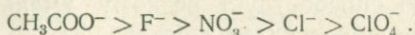
В оптимальных условиях комплексообразования Pu(IV) с рассмотренными реагентами ионы Th(IV), Zr(IV), U(IV) и др. также склонны образовывать прочные комплексы.

Известен целый ряд реагентов (типа теноилтрифторацетона), которые также дают с ионами плутония внутрикомплексные соединения, плохо растворимые в водных растворах и использующиеся в экстракционной практике. Они будут описаны в гл. IV.

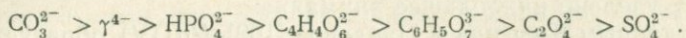
Для четырехвалентного плутония в основном наблюдается соответствие между устойчивостью комплексных соединений и константой диссоциации кислоты, анион которой является комплексующим аддендом.

Ниже приведены ряды, характеризующие склонность анионов образовывать комплексные соединения с Pu(IV).

Анионы одноосновных кислот:



Анионы двух- и более основных кислот:



Комплексообразование ионов плутония(V)

Ион PuO_2^+ наименее склонен к образованию комплексных соединений.

Рабидо [603] обнаружил в солянокислых растворах комплексную форму PuO_2Cl .

Имеются количественные сведения по оксалатным комплексам [60, стр. 80] — $\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$ и $\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{3-}$, которые образуются при pH 3—5.

Комплексообразование с комплексом III, по одним данным [49, 59, 164], проявляется при $\text{pH} > 4$, по другим — уже при pH 3 [104, 483]. Молярное отношение $\text{PuO}_2^+ : \gamma^{4-}$ в комплексах, согласно работе [104], равно 1 : 1 и 1 : 2.

Комплексообразование ионов плутония(VI)

В нитратных растворах небольшие изменения спектра Pu(VI) обнаруживаются лишь при концентрации $\text{HNO}_3 > 5 \text{ M}$. Согласно данным по миграции ионов [3, гл. 9], с увеличением концентрации кислоты растет выход отрицательно заряженных ионов. Константы реакций комплексообразования приводятся в работах [126, 454].

Вдовенко, Липовский и Кузина [38, 39] исследовали состояние Pu(VI) в ацетоновых и водных растворах. Зависимости молярных коэффициентов погашения для ряда абсорбционных полос от концентрации иона NO_3^- в ацетоне имеют экстремумы при отношениях $[\text{NO}_3^-] : [\text{Pu}]$, равных 2 и 3. Авторы не наблюдали образования моонитратного комплекса.

В водных растворах область существования ди- и тринитрата находится при высокой кислотности. При повышении концентрации HNO_3 от 6 до 12 M растет доля $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$. Дальнейшее увеличение кислотности вызывает сдвиг равновесия в сторону образования $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_3^-$. Спектр поглощения в 21,5M HNO_3

близок спектру тринитратного комплекса плутония (VI) в ацетоне.

По другим данным [126], динитратный комплекс появляется уже при концентрации HNO_3 менее 4 М.

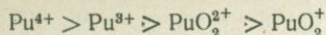
Изменение спектра поглощения Pu(VI) в хлоридных растворах заметно в 0,5 М HCl [3, стр. 300]. В растворах 6 М HCl к аноду движется 70% плутония, в 10 М HCl — 100% [3, стр. 275]. Константы устойчивости комплекса состава 1:1 вычислены Рабидо и Мастерсом [612], комплексов состава 1:1 и 1:2 — Ньютоном и Бекером [578].

Гельман и сотр. [60, стр. 87] исследовали растворимость $\text{NaPuO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ в ацетатных и перхлоратных растворах. Ими вычислены константы устойчивости β комплексов состава 1:1, 1:2 и 1:3 ($1,9 \cdot 10^3$; $2,0 \cdot 10^6$ и $2,3 \cdot 10^7$ соответственно), близкие по величине к β комплексов того же состава U(IV) и Np(VI) .

В литературе имеются сведения о существовании устойчивых сульфатных [3, гл. 9], карбонатных [60, стр. 88; 61, 88, 89], оксалатных [51, 90], этилендиаминтетраацетатных [407, 483] комплексов; значения констант устойчивости приведены в приложении.

* * *

На основании изложенного выше материала можно проследить, что склонность ионов плутония к реакциям гидролиза и комплексообразования уменьшается в ряду



в соответствии со значениями ионных потенциалов.

Влияние величины ионного потенциала не проявляется, однако, столь отчетливо при рассмотрении одинаково заряженных ионов элементов — ближайших соседей плутония по актинидному ряду. Увеличение порядкового номера в ряду U—Np—Pu и связанное с этим уменьшение радиусов ионов не приводит, как правило, к столь значительному повышению прочности комплексных соединений, которое позволило бы на этой основе построить методы разделения этих элементов, находящихся в одном валентном состоянии.

Между тем отличия свойств комплексов элементов близкого химического поведения проявляются гораздо сильнее, если они присутствуют в разных валентных формах.

В связи с этим первостепенное значение приобретают приемы окисления и восстановления, которые позволяют получать такие валентные комбинации, при которых прочность комплексов плутония будет значительно отличаться от прочности комплексов мешающих элементов. Ниже будут рассмотрены окислительно-восстановительные свойства ионов плутония в растворах.

Потенциалы

Потенциалы пар гидратированных ионов плутония настолько близки между собой, что при определенных условиях протекают реакции самоокисления и самовосстановления (диспропорционирования) четырехвалентного и пятивалентного плутония. В результате этих процессов может быть достигнуто равновесие ионов всех ступеней окисления.

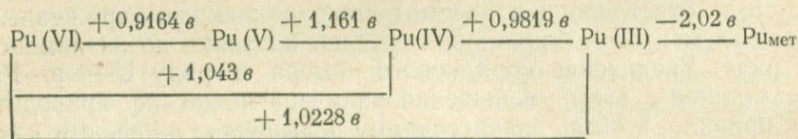
Потенциалы пар комплексных ионов плутония отличаются от потенциалов гидратированных ионов в HClO_4 . Поэтому в зависимости от концентрации ионов водорода и анионов и природы последних будут изменяться характер и скорость реакций диспропорционирования, а также валентный состав в равновесной системе.

Столь же велико влияние среды на реакции ионов плутония с окислительно-восстановительными реагентами и на устойчивость ионов различных ступеней окисления.

В литературе приводятся величины формальных окислительно-восстановительных потенциалов пар ионов плутония, отнесенные к растворам с определенной ионной силой, при отношении их концентраций, равном единице.

Эти данные не могут быть экстраполированы к стандартным условиям, но тем не менее именно они имеют первостепенное значение для практических целей.

Потенциалы пар гидратированных ионов плутония в хлорной кислоте приведены в ранних исследованиях [310, 354—356, 601, 602, 611]; позже они были уточнены [186, 603] и последние измерения в 1 М HClO_4 относительно нормального водородного электрода сообщаются в докладе Рабидо, Аспрея, Кинана и Ньютона [186]:



Выше было показано, что комплексные ионы Pu(IV) гораздо более прочны, чем комплексные ионы Pu(III) , а величина отношения их констант устойчивости тем больше, чем менее диссоциирована и более основна кислота. Поэтому сдвиг потенциала пары Pu(IV)/Pu(III) в отрицательную область покажет относительную степень закомплексованности ионов, составляющих пару в данной среде.

Для пар, которые наполовину состоят из окси-ионов, Pu(VI)/Pu(IV) и Pu(V)/Pu(IV) , наблюдается значительный сдвиг потенциалов в положительную область, так как склонность к комплексообразованию восстановленной формы —

Потенциалы пар ионов плутония в растворах неорганических кислот
(в, относительно нормального водородного электрода)

Кислота	Pu(IV)/Pu(III)	Pu(VI)/Pu(IV)	Pu(VI)/Pu(III)	Pu(VI)/Pu(V)
1 М HCl	+0,966 [471] +0,9701 [186] +0,963 [105]	+1,053 [356] +1,051 [606]	+1,025 [356] +1,0238 [186]	+0,910 [12] +0,9122 [186]
1 М HNO ₃	+0,92 [471] +0,914 [12]	+1,08 [583] +1,054 [12]	+1,006 [12]	+0,917 [12] (0,1 М HNO ₃)
1 М H ₂ SO ₄	+0,73 * +0,74 [471] +0,75 [3]	+1,2÷+1,4 [3]	—	—
1 М HCl + +0,6 М H ₃ PO ₄	+0,59 [471]	—	—	—
1 М HCl + +1 М HF	+0,50 [471]	—	—	—

* В. В. Фомин, С. П. Воробьев, М. А. Андреева, 1951 г.

Pu(IV) выше, чем окисленных форм — Pu(VI) и Pu(V). Для пары Pu(VI)/Pu(III) такой сдвиг обычно невелик, поскольку константы устойчивости комплексов Pu(VI) и Pu(III) мало отличаются друг от друга.

В табл. 8 приведены потенциалы пар ионов в растворах неорганических кислот.

Показано, что в солянокислых [105], азотнокислых [12] и сернокислых (Д. И. Курбатов, 1950 г.) растворах, как и следовало ожидать, потенциалы пар изменяются с увеличением концентрации кислоты (рис. 14).

А. П. Виноградов и Ю. И. Грызгин в 1951—1955 гг. провели полярографическое исследование пары Pu(IV)/Pu(III) в растворах винной и лимонной кислот. Потенциалы этой пары в 0,5 М растворе

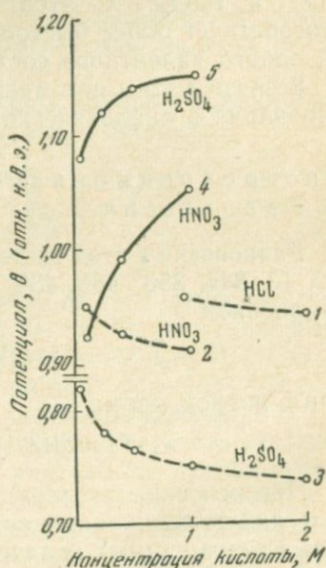


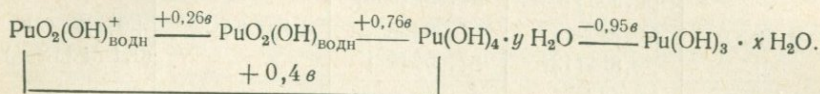
Рис. 14. Потенциалы пар Pu(IV)/Pu(III) и Pu(VI)/Pu(IV) в зависимости от концентрации HCl, HNO₃ и H₂SO₄

1—3 — Pu(IV)/Pu(III); 4, 5 — Pu(VI)/Pu(IV)

$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ при рН 5,0 и 6,0 равны $+0,016$ в и $-0,086$ в соответственно; в 1,2 М растворе $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ при рН 5,0 потенциал увеличивается до $+0,064$ в (потенциалы отнесены к нормальному водородному электроду).

Сдвиги потенциалов в указанных средах настолько велики, что становится возможным полярографическое определение Pu(IV) на капельном ртутном электроде.

В литературе приводятся потенциалы в щелочной среде [146, стр. 317; 203, стр. 346, 507]:



Равновесия

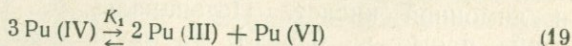
Промежуточные ступени окисления плутония — Pu(IV) и Pu(V) склонны вступать в водных растворах в реакции диспропорционирования. Диспропорционирование нежелательно, если требуется сохранить плутоний в строго определенной валентной форме. Стабилизация растворов Pu(IV) и Pu(V) осуществляется подбором концентрации ионов водорода или концентрации подходящего комплексообразующего аниона.

С другой стороны, реакции окисления и восстановления, связанные с превращением простого иона в окси-ион (например, Pu^{3+} в PuO_2^{2+}) или обратно, во многих случаях определяются скоростями диспропорционирования промежуточных форм — Pu^{4+} и PuO_2^+ . С этой точки зрения диспропорционирование способствует более быстрому и полному превращению плутония из одного валентного состояния в другое.

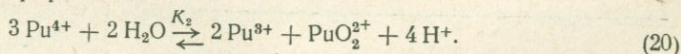
В связи с этим несомненно важна роль явлений диспропорционирования в аналитической химии этого элемента.

Диспропорционирование ионов плутония(IV).
Равновесия в системе Pu(III) — Pu(IV) — Pu(VI)

Равновесия в этой системе подробно изучались рядом авторов [12, 13, 346, 356, 485, 486, 602, 606] и выражаются суммарным уравнением



или в ионной форме



При некоторых условиях Pu(IV), Pu(III) и Pu(VI) в результате диспропорционирования чистого Pu(IV) могут сосуществовать в соизмеримых количествах (рис. 15).

Константы равновесий реакций (19) и (20) были вычислены для растворов HClO_4 [486, 602], HCl [485, 606] и HNO_3 [3, гл. 8: 13]. K_1 и K_2 связаны соотношением $K_2 = K_1 \cdot [\text{H}^+]^4$. Однако если это равенство соблюдается в хлорно- и солянокислых растворах при $[\text{H}^+] = 0,2 - 1,0 \text{ M}$, то в азотнокислых средах оно не является постоянным: $K_2 \approx 1,1 \cdot 10^{-4}$ (0,4 M HNO_3); $K_2 \approx 4 \cdot 10^{-4}$ (0,3 M HNO_3); $K_2 \approx 7,2 \cdot 10^{-4}$ (0,2 M HNO_3) [13]. Для растворов с концентрацией ионов водорода около 1 M при 25° С K_2 имеют следующие значения:

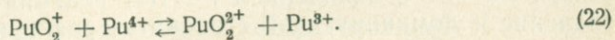
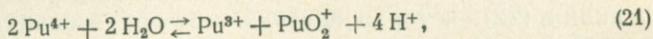
HClO_4	HCl	HNO_3
$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-7}$

Уменьшение K_2 согласуется с тенденцией иона Pu^{4+} образовывать комплексные соединения, которые по устойчивости располагаются в ряд, обратный написанному выше.

Артюхин, Гельман, Медведовский [12, 13] дают для растворов HNO_3 следующую зависимость $K_2 = K_1 \cdot [\text{H}^+]^{5,3}$. Из уравнения (20) следует, что с увеличением концентрации ионов водорода и комплексообразующих анионов равновесие сдвигается влево и диспропорционирование Pu(IV) уменьшается. В аналитической практике широко используется стабилизация четырехвалентного плутония в концентрированных растворах HNO_3 и H_2SO_4 .

Константа равновесия в растворах HCl с повышением температуры от 25 до 70° С возрастает приблизительно на 2—3 порядка [3, гл. 8].

В литературе [12, 13, 485, 486] механизм диспропорционирования представляется в виде двухступенчатого процесса:



В умереннокислых растворах ($\sim 0,5 \text{ M H}^+$) относительное содержание Pu(V) не превышает 1% [3, гл. 8], с уменьшением кислотности до 0,1—0,2 M оно возрастает до 10% [13]. Область наибольшей устойчивости Pu(V) находится при рН 1,5—3,5. Дальнейшее повышение рН вызывает глубокий гидролиз Pu(IV) , сдвиг равновесия в сторону образования Pu(IV) и его стабилизацию в виде гидроокиси, в очень незначительной степени склонной к реакциям диспропорционирования [177].

Реакция (21) является значительно более медленной по сравнению с реакцией (22), поскольку она заключается в образовании

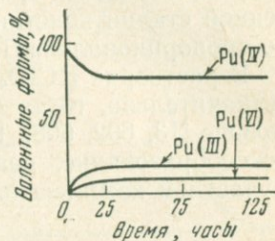
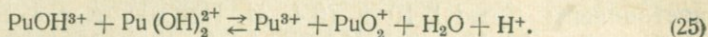
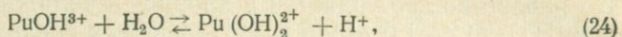
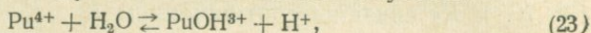


Рис. 15. Диспропорционирование Pu(IV) в растворах HNO_3

Концентрация плутония — $7,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; концентрация HNO_3 — 0,40 M

связи Pu—O. Предполагают [602], что медленная реакция (21) протекает с участием гидролизированных ионов плутония:

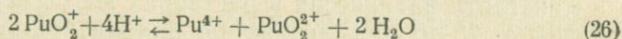


так как эти ионы, по-видимому, обладают повышенной реакционной способностью. В согласии с приведенным механизмом медленной стадии константа скорости диспропорционирования прямо пропорциональна $[\text{Pu}(\text{IV})]^2$ и обратно пропорциональна $[\text{H}^+]^3$.

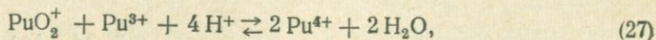
В растворах HClO_4 и HNO_3 константы скорости различаются незначительно, тогда как в растворах HCl она в несколько раз больше [13, 602, 606]. Видимо, в растворах, где протекает комплексообразование, реакции диспропорционирования протекают с участием комплексных ионов-плутония.

Диспропорционирование ионов плутония (V). Равновесия в системе $\text{Pu}(\text{III})-\text{Pu}(\text{IV})-\text{Pu}(\text{V})-\text{Pu}(\text{VI})$

Интересно поведение $\text{Pu}(\text{V})$ в умереннокислых растворах при $[\text{H}^+] = 0,1-0,5\text{M}$, не содержащих низших валентных состояний плутония. При таких условиях $\text{Pu}(\text{V})$ диспропорционирует с образованием $\text{Pu}(\text{III})$, $\text{Pu}(\text{IV})$ и $\text{Pu}(\text{VI})$ (рис. 16). Этот процесс в солянокислых растворах исследовали Конник [345], в азотнокислых — Артюхин, Гельман, Медведовский [13] и Никольский, Пожарская, Пожарский [177]. Было показано, что реакция



является единственно возможной в начальный момент времени. Однако $\text{Pu}(\text{IV})$ не сразу накапливается в растворе. С появлением небольших количеств $\text{Pu}(\text{IV})$ наиболее вероятной становится реакция (22), которая протекает без образования или разрыва связей Pu—O. С появлением $\text{Pu}(\text{III})$ реакция (26) теряет свое значение и доминирующей становится реакция



скорость которой в растворе HCl в 35 раз больше [345], а в HNO_3 в 30—37 раз больше скорости реакции (26). Конкуренция этой относительно быстрой реакции и определяет автокаталитический характер процесса (рис. 17), который завершается реакцией (22), приводящей в равновесие систему из четырех валентных состояний. В литературе имеются сведения по константам реакции (22) в растворах HClO_4 [486], HCl [347] и HNO_3 [13].

Устойчивость пятивалентного плутония, согласно реакциям (26, 27), возрастает с уменьшением кислотности. Растворы плуто-

ния (V), не содержащие других валентных форм, обычно получают путем восстановления Pu(VI) при pH 1,5—3,5.

В условиях низкой кислотности (pH 3,5—6) Pu(V) находится в равновесии с гидроокисью плутония (IV) [425]*:

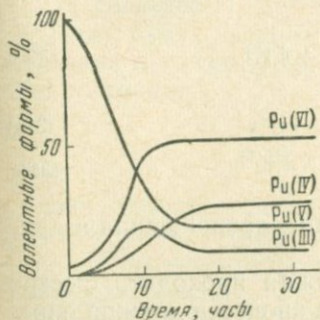
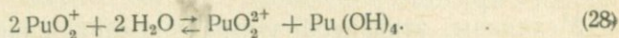


Рис. 16. Диспропорционирование Pu(V) в растворе 0,2 М HNO₃ и 0,2 М NaNO₃. Концентрация Pu(V) — 2—7 · 10⁻³ М

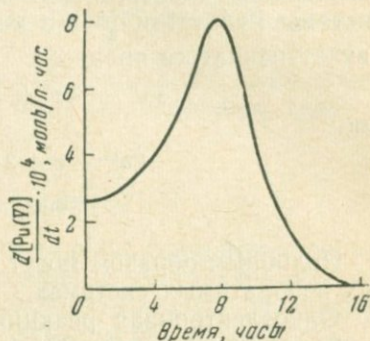
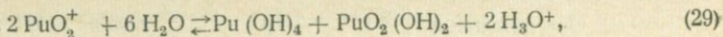


Рис. 17. Зависимость скорости диспропорционирования Pu(V) в растворе 0,2 М HNO₃ и 0,2 М NaNO₃ от времени

При pH более 6 образуется гидроокись плутонила:



и пентавалентный плутоний перестает существовать в заметных количествах. Увеличение температуры понижает устойчивость Pu(V).

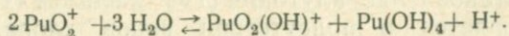
Общие сведения по кинетике диспропорционирования Pu(IV) и Pu(V) представлены в обзоре Ньютона и Рабидо [580].

Действие окислителей и восстановителей

Близость потенциалов пар ионов плутония, склонность Pu(IV) и Pu(V) вступать в реакции диспропорционирования осложняют получение плутония в строго определенном валентном состоянии.

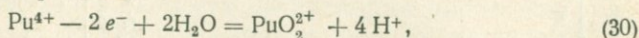
Превращения $\text{Pu}^{3+} \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+}$ и $\text{PuO}_2^+ \rightleftharpoons \text{PuO}_2^{2+}$ не связаны с разрывом или возникновением связи Pu — O и поэтому являются

* В этой области pH Pu(VI) частично гидролизует. Поэтому вернее представить этот процесс в виде реакции

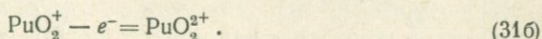
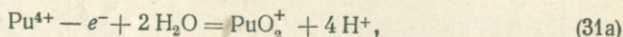


легко обратимыми. Напротив, перевод плутония из нижней валентной формы Pu(III) в высшую — Pu(VI) и обратно, а также превращения $\text{Pu}^{4+} \rightleftharpoons \text{PuO}_2^{2+}$, $\text{Pu}^{4+} \rightleftharpoons \text{PuO}_2^+$ и $\text{Pu}^{3+} \rightleftharpoons \text{PuO}_2^+$, протекающие с отрывом или присоединением кислорода, осуществляются с трудом.

Механизм этих необратимых превращений под действием окислителей и восстановителей не всегда ясен. Например, для системы $\text{Pu}^{4+} \rightleftharpoons \text{PuO}_2^{2+}$ его можно представить в виде одно- или двухступенчатого процесса:



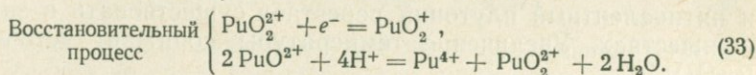
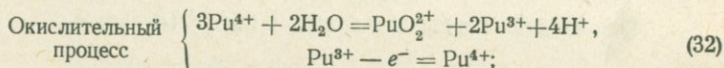
или



Подобным образом могут быть записаны превращения в других необратимых системах.

Одноэлектронная реакция (31b) должна проходить быстро в обоих направлениях. Скорость же всего процесса должна определяться необратимой медленной стадией (31a).

Однако значительная часть опытных данных показывает, что механизм окислительно-восстановительного процесса более сложен и включает, как одну из стадий, диспропорционирование промежуточных валентных состояний. При этом протекают конкурирующие для (30, 31a, 31b) реакции:



Конечные продукты в этих реакциях одни и те же: PuO_2^{2+} и Pu^{4+} .

Решение вопроса о том, преобладает ли прямое окисление (восстановление) или доминирующим является путь через диспропорционирование, зависит от конкретных условий процесса: концентрации плутония и реагента, кислотности раствора, комплексообразования как ионов плутония, так и ионов-передатчиков электронов.

При высоких концентрациях плутония велика вероятность диспропорционирования. В сильноокислых средах и в присутствии комплексообразующих анионов происходит стабилизация Pu(IV), и, наоборот, понижается устойчивость Pu(V). Немаловажное значение имеет комплексообразование иона реагента с анионом среды. Так, восстановление плутония (IV) железом (II) или оловом (II) ускоряется в присутствии ионов хлора. Механизм

одноэлектронной реакции $\text{Pu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+}$ осложняется в том случае, когда окислителем или восстановителем является реагент, у которого возникает или разрывается связь $\text{Me} - \text{O}$.

К настоящему времени накоплено много сведений эмпирического характера относительно окислительно-восстановительного поведения ионов плутония в растворах. Наиболее полный обзор по этому вопросу приведен Конником в книге «Актиниды» [3, гл. 8]. Изучение кинетики проведено лишь для ограниченного числа реакций.

Ниже будут рассмотрены методы окисления и восстановления плутония с точки зрения получения его в определенном валентном состоянии.

Реакции $\text{Pu(IV)} \rightleftharpoons \text{Pu(III)}$

Эти реакции легко обратимы. Переведение плутония из четырехвалентного в трехвалентное состояние не составляет особого труда. Обратная реакция может осложниться либо диспропорционированием Pu(IV) , либо более глубоким окислением.

Восстановление Pu(IV) . Конник и сотр. [357] восстановлением плутония(IV) при помощи *гидроксиламина* впервые доказали существование трехвалентного плутония. К зеленому раствору плутония (IV) в концентрированной азотной кислоте добавляли солянокислый гидроксиламин так, чтобы конечная смесь содержала 0,14 М Pu(IV) , 1,7 М H^+ и 0,3 М NH_3OH^+ . Через несколько минут при комнатной температуре окраска раствора приобрела голубой оттенок, а через несколько часов стала интенсивно голубой. Подобным образом было проведено восстановление в соляной и серной кислотах, но в последнем случае, вследствие комплексообразования, скорость восстановления намного меньше. Повышение температуры ускоряет реакцию.

Согласно данным, полученным на индикаторных количествах плутония [3, стр. 233], выражение для скорости восстановления имеет следующий вид $\frac{d[\text{Pu(IV)}]}{dt} = k[\text{Pu(IV)}]$, константа которого равна $1,2 \text{ мин}^{-1}$ при 18°C , концентрации NH_3OH^+ — 0,1 М и HNO_3 — 0,5 М.

Восстановление гидроксиламином применяется при различных аналитических операциях отделения и определения плутония: для перевода Pu(IV) из фазы органического растворителя в водную фазу, для десорбции плутония, сорбированного на ионообменной смоле в виде анионного комплекса плутония (IV), для стабилизации и хранения растворов плутония (III) и т. д.

Уже в ранних работах описано восстановление Pu(IV) *сернистой кислотой* [3, стр. 244; 464]. В растворе 1 М HNO_3 , насыщенном H_2SO_3 и содержащем 0,0085 М Pu(IV) , восстановление

проходит нацело за 1 мин. Скорость реакции велика и в солянокислых растворах.

П. Н. Палей и М. С. Милюкова (1953 г.) исследовали полноту восстановления весовых количеств плутония (0,0012—0,042 М) при пропускании через раствор сернистого газа. Ими найдено, что скорость реакции уменьшается с ростом концентрации водородных ионов. Большое значение имеет природа кислоты. Время, необходимое для полного восстановления при $[H^+] = 3 N$, возрастает от 5—10 мин. в растворах HCl и HNO₃ до многих часов в серноокислых растворах. Несомненно, что, чем устойчивее образующиеся Pu(IV) комплексы, тем медленнее скорость реакции.

Удобным способом получения растворов плутония (III), свободных от посторонних ионов, является метод восстановления газообразным водородом в присутствии катализатора — платинированной платины [3, стр. 222, 349].

Через солянокислый раствор, содержащий 10 мг/мл Pu(IV) и около 2,4 М HCl, пропускают водород в течение 45 мин. со скоростью 5 см³/мин H₂ на 1 см³ жидкости. При этом ток газа омывал платиновую фольгу (2 см² фольги на 1 см³ раствора). Восстановление достигает более 99%, если предприняты меры против присутствия кислорода, который при контакте с платиной реагирует с водородом с образованием перекиси водорода. Фольга поэтому не должна соприкасаться с воздухом. По той же причине раствор после ополаскивания фольги должен быть собран отдельно, если из него перед промывкой не был удален кислород.

В присутствии гладкой платины восстановление проходит медленно. В отсутствие катализатора скорость реакции чрезвычайно мала [349].

В кислых растворах Pu(IV) довольно быстро может быть восстановлен гидразином и гидрхиноном [3, стр. 217]. Оба реагента используются при восстановительной реэкстракции Pu(IV) из органической фазы [37; 66, стр. 701]. В работе [66] указывается, что этот процесс резко замедляется с увеличением концентрации Pu(IV) (более 2 мкг/мл) при реэкстракции раствором 0,3 М N₂H₄ + 0,2 М HNO₃.

Формальный окислительно-восстановительный потенциал пары Fe³⁺/Fe²⁺ (+0,771 в отн. н. в. э.) показывает, что двухвалентное железо может служить восстановителем для четырехвалентного плутония. Ньютон и Коуэн [579] исследовали кинетику восстановления Pu(IV) в 2 М HClO₄. Константы для выражения скорости — $d[Pu(IV)]/dt = k_1[Pu^{4+}][Fe^{2+}] + k_2[Pu^{4+}][Fe^{2+}][H^+]^{-1}$ равны $k_1 = 10,6 M^{-1} \cdot мин^{-1}$; $k_2 = 187 мин^{-1}$ при 2,5° С. Небольшие количества серной кислоты ($9 \cdot 10^{-4} M H_2SO_4$ в растворе 2 М HClO₄) увеличивают скорость процесса почти в 5 раз. Ионы Cl⁻ также вызывают заметное ускорение реакции. В азотнокислых средах Fe(II) быстро реагирует с Pu(IV). Этот реагент чаще применяют в смеси с сульфаминовой кислотой HNH₂SO₃. Ионы

Fe^{2+} и сульфаминовой кислоты действуют независимо друг от друга: Fe^{2+} восстанавливает Pu^{4+} , а сульфаминат разрушает нитрит-ионы и окислы азота, которые могут окислять Fe^{2+} и мешать образованию Pu^{3+} .

Водный раствор сульфамината железа (II) в смеси с гидразином в 0,2 М HNO_3 применяется при восстановительной реэкстракции $\text{Pu}(\text{IV})$ из растворов трибутилфосфата в инертных растворителях [66]. Стабильность сульфамината железа (II) уменьшается с увеличением концентрации азотной кислоты. В 2 М HNO_3 окисление $\text{Fe}(\text{II})$ проходит за 2 недели, а в 0,2 М HNO_3 растворы устойчивы в течение одного года [337]. Сульфаминат железа (II) считается лучшим реагентом в восстановительной реэкстракции $\text{Pu}(\text{IV})$ [337], так как быстро восстанавливает $\text{Pu}(\text{IV})$ и легко окисляется, когда требуется, например, провести окисление $\text{Pu}(\text{III})$.

В сернокислых растворах потенциалы пар $\text{Pu}(\text{IV})/\text{Pu}(\text{III})$ и $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ настолько близки, что легко достигается равновесие между указанными ионами [3 стр. 225] и реакция между $\text{Pu}(\text{IV})$ и $\text{Fe}(\text{II})$ не протекает до конца.

Быстро действующим восстановителем является *иодид-ион* [3, стр. 223], так как потенциал пары J_2/J^- равен +0,535 в. Время 50%-ного восстановления в растворе, содержащем 10^{-3} М $\text{Pu}(\text{IV})$, 0,1 М KJ и 0,4 М HCl , при комнатной температуре составляет 2 мин. Скорость восстановления в разбавленной серной кислоте, по всей вероятности, несколько меньше, чем в растворах HCl и HNO_3 . Этот реагент нашел применение при десорбции $\text{Pu}(\text{IV})$, сорбированного на ионообменнике.

Потенциал пары $\text{Sn}(\text{IV})/\text{Sn}(\text{II})$ таков (+0,15 в), что *двухвалентное олово* обеспечивает быстрое восстановление $\text{Pu}(\text{IV})$ до $\text{Pu}(\text{III})$ [3, стр. 244]. Кинетика этого процесса изучалась Рабидо [605], который установил, что взаимодействие $\text{Pu}(\text{IV})$ и $\text{Sn}(\text{II})$ идет двумя параллельными путями, и скорость реакции сильно зависит от концентрации ионов хлора:

$$-\frac{d[\text{Pu}(\text{IV})]}{dt} = k_1[\text{Pu}^{4+}][\text{Sn}^{2+}][\text{Cl}^-]^4 + k_2[\text{Pu}^{4+}][\text{Sn}^{2+}][\text{Cl}^-]^5.$$

При 25° С $k_1 = 720 \text{ M}^{-5} \cdot \text{сек}^{-1}$, $k_2 = 1636 \text{ M}^{-6} \cdot \text{сек}^{-1}$. Найдено, что скорость реакции не зависит от концентрации водородных ионов в пределах от 0,445 до 2,0 М, но увеличивается при повышении температуры.

Для потенциала пары $\text{V}(\text{IV})/\text{V}(\text{III})$ в литературе приводится значение +0,361 в [146, стр. 270]. Рабидо и Клайн [607] провели исследование кинетики реакции между четырехвалентным плутонием и *трехвалентным ванадием* в хлорнокислых растворах с ионной силой 2:

$$-\frac{d[\text{Pu}(\text{IV})]}{dt} = k_1[\text{Pu}^{4+}][\text{V}^{3+}][\text{H}^+]^{-1} + k_2[\text{Pu}^{4+}][\text{V}^{3+}][\text{H}^+]^{-2}.$$

При 2,4° С $k_1=1,70 \text{ сек}^{-1}$, $k_2=1,71 \text{ М} \cdot \text{сек}^{-1}$. При 20° С эти величины соответственно возрастают до 11,9 сек^{-1} и 20,1 $\text{М} \cdot \text{сек}^{-1}$.

По данным Латимера [146, стр. 277], потенциал пары Ti(IV)/Ti(III) составляет около +0,1 в. Метц [547] сообщил, что восстановление Pu(IV) хлоридом или сульфатом *трехвалентного титана* использовалось в потенциометрическом анализе.

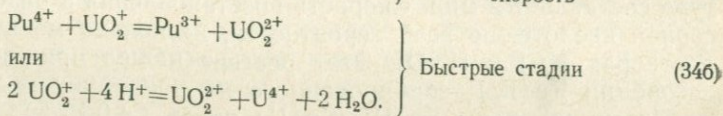
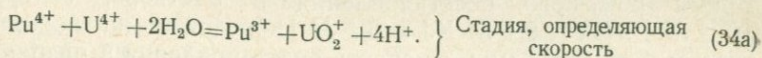
Рабидо и Клайн [609] изучали кинетику этой реакции в растворах хлорной кислоты:

$$-\frac{d[\text{Pu(IV)}]}{dt} = k [\text{Pu}^{4+}] [\text{Ti}^{3+}] [\text{H}^+]^{-1}.$$

Величина константы скорости при 25° С в интервале концентрации водородных ионов от 0,2 до 2,0 М равна 65,5 сек^{-1} . Небольшие добавки ионов хлора не оказывают влияния.

Для реэкстракции Pu(IV) и Pu(VI) из фазы органического растворителя в водную фазу в качестве восстановителя был испытан *четырёхвалентный уран*. Потенциал пары U(VI)/U(IV) составляет +0,334 в.

Согласно данным Ньютона [576], в хлорной кислоте процесс протекает в две стадии:



Константа k в выражении $-\frac{d[\text{Pu(IV)}]}{dt} = k [\text{Pu}^{4+}] [\text{U}^{4+}] [\text{H}^+]^{-2}$ при 20° С равна 2175 $\text{М} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Ридберг [631] и Дженкинс [479] изучали эту реакцию в азотнокислых средах. Ридберг [631] показал, что Pu(IV) с концентрацией 10^{-5} М восстанавливается в широких диапазонах кислотности и концентрации U(IV) (0,1—10 М HNO_3 ; 0,01—0,1 М U(IV)). Наилучшие результаты получены в растворе 1 М HNO_3 при максимальном содержании урана: восстановление проходит за несколько минут на 99%. Ридбергом найдено, что реэкстракция плутония из метилизобутилкетона раствором урана (IV) проходит полнее и быстрее, чем с помощью гидроксиламина и сульфамината железа (II).

По данным Дженкинса [479], Pu(IV) в растворе 3 М HNO_3 , содержащем 10^{-6} — 10^{-7} М Pu(IV) , в присутствии 0,1 М сульфаминовой кислоты восстанавливается наполовину избытком азотнокислого урана (IV) за 1—5 мин. Обращено внимание [479, 631] на мешающее влияние кислорода, ухудшающего полноту восстановления. Дженкинс показал, что окисление Pu(III) воз-

духом в присутствии $U(IV)$ увеличивается с уменьшением концентрации азотной кислоты и что $U(IV)$ действует в этом процессе как катализатор. В атмосфере инертного газа реакция протекает быстро. Растворы четырехвалентного урана в 1 М $HClO_4$ и HCl , содержащие 0,1 моль/л $U(IV)$, устойчивы в темноте и в атмосфере азота в течение нескольких месяцев. С уменьшением концентрации восстановителя до 0,001 М наблюдается его быстрое окисление ($\sim 10\%$ в час). Азотнокислый раствор $U(NO_3)_4$ готовится электролизом уранилнитрата на ртутном катоде в присутствии сульфаминовой кислоты, которая вводится для подавления образования нитрит-ионов. В этом случае стабильность $U(IV)$ удовлетворительна. В растворах, содержащих $2 \cdot 10^{-2}$ М $U(IV)$ в 3 М $HNO_3 + 0,1$ М $HNNH_2SO_3$, без удаления кислорода и на свету уран окисляется со скоростью 15% за 5 дней. В отсутствие сульфаминовой кислоты скорость окисления составляет десятки процентов в час.

В процессах экстракционной очистки плутония применение $U(IV)$ в качестве восстановителя целесообразно на тех стадиях, когда еще не произведено полного отделения урана.

Вопрос о механизме действия *перекиси водорода* на растворы плутония нельзя считать окончательно выясненным. Скорость восстановления $Pu(IV)$ зависит от концентраций плутония, перекиси водорода и природы кислоты [3, стр. 239; 353]. Следует учитывать образование пероксидных комплексов и возможность обратной реакции. При макроконцентрациях $Pu(IV)$ устанавливается подвижное равновесие между $Pu(III)$ и $Pu(IV)$. В 0,5 М HCl равновесие сдвигается в сторону образования $Pu(III)$, и в растворе присутствует только несколько процентов $Pu(IV)$. В серной кислоте вследствие стабилизации $Pu(IV)$ сульфат-ионами равновесие смещено в противоположную сторону: разбавленная перекись водорода быстро и почти полностью окисляет $Pu(III)$. Под влиянием большого избытка H_2O_2 индикаторные количества $Pu(IV)$ переходят, по-видимому, в высшие валентные состояния.

Обсуждение многочисленных экспериментальных данных по действию H_2O_2 провел Конник [3, стр. 238].

В литературе имеются краткие сообщения по использованию других реагентов для восстановления $Pu(IV)$ до $Pu(III)$: *формальдегида* [282], *сульфата двухвалентного хрома* [423], *аскорбиновой кислоты* [315, 414] и *сероводорода* [3, стр. 244]. Большинство их не имеет практического значения.

Комплексонометрическое и окислительно-восстановительное титриметрическое определение плутония проводят после восстановления $Pu(IV)$ в сернокислых растворах некоторыми *металлами* и их амальгамами. Кох [3, стр. 245], Пайтри и Беглио [592] применяли амальгаму цинка, В. Т. Харламов (1954 г.), П. Н. Палей и Н. Е. Кочеткова (1956 г.) проводили восстановление висму-

том, а Баркер [288] — серебром. Эти металлы обычно используют для получения четырехвалентного урана*.

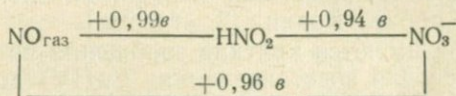
Окисление Pu(III) до Pu(IV). Окислители MnO_4^- , VO_3^- , $Cr_2O_7^{2-}$, BiO_3^- и Ce^{4+} в кислой среде быстро переводят плутоний из трех- в четырехвалентное состояние. Реакции окисления до высших валентных состояний протекают гораздо медленнее, особенно при комнатной температуре. Это обстоятельство позволяет использовать некоторые из указанных окислителей (VO_3^- , $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- , Ce^{4+}) для оксидиметрического титрования Pu(III) до Pu(IV).

Окисление Pu(III) в Pu(IV) на различных стадиях отделения плутония от сопутствующих элементов, а также при получении растворов плутония (IV), свободных от посторонних ионов, обычно проводят более мягкими окислителями.

Исследования окисления Pu(III) кислородом в солянокислых растворах были проведены Конником и Мак-Веєм [350]. Пропускание кислорода через раствор 0,0052 M Pu(III) в 0,5 M HCl в течение 20 мин. и последующее выстаивание в течение почти 2 суток в условиях насыщения кислородом не привели к заметному изменению валентности. Окисление в том же растворе на несколько процентов происходит лишь при нагревании до 97° C в течение 4 час. в атмосфере кислорода. Аналогичные результаты получены в растворах хлорной кислоты.

Окисление Pu(III) в сернокислых растворах протекает с измеримой скоростью [3, стр. 235]. Кинетика этой реакции изучалась Ньютоном и Бекером [577]. Кипячением солянокислых или азотнокислых растворов с концентрированной H_2SO_4 можно быстро получить плутоний только в четырехвалентном состоянии, а препарат, приготовленный упариванием таких растворов досуха, отвечает формуле $Pu(SO_4)_2$.

Реакции с нитрат- и нитрит-ионами широко используются в химико-аналитической и препаративной работе для приготовления растворов четырехвалентного плутония, хотя их механизм еще не выяснен. Потенциалы системы



близки к потенциалу пары Pu(IV)/Pu(III), равному +0,92 в в 1 M HNO_3 . Экспериментально найдено, что ион NO_3^- в кислых средах окисляет Pu(III) до Pu(IV), а при некоторых условиях и до Pu(VI). В растворе, содержащем 0,5 M HCl, 0,5 M $NaNO_3$

* Электролитические методы окисления и восстановления будут рассмотрены ниже (см. глр. 77).

и $5,7 \cdot 10^{-3} M$ Pu(III), плутоний окисляется на 87% до смеси Pu(IV) + Pu(VI) за 15 мин. при $100^\circ C$ [351]. При комнатной температуре окисление проходит на доли процента даже за несколько часов.

Окисление азотистой кислотой протекает гораздо быстрее, поэтому авторы работы [351] считают, что реакция окисления нитратом протекает медленно до тех пор, пока не появятся заметные количества продуктов его восстановления — HNO_2 и NO . Окись азота в свою очередь взаимодействует с нитрат-ионами, образуя азотистую кислоту, которая ускоряет процесс, придавая ему автокаталитический характер.

В более позднем исследовании [390] приведены величины скоростей реакций в HCl и $HClO_4$ (35а) и HNO_3 (35б):

$$-\frac{d[Pu(III)]}{dt} = k_1 [Pu(III)] [H^+] [HNO_2]; k_1 = 18 \pm 3,5 M^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}. \quad (35a)$$

$$-\frac{d[Pu(III)]}{dt} = k_2 [Pu(III)] [H^+] [NO_3^-] [HNO_2]; k_2 = 90 \pm 20 M^{-3} \cdot \text{мин}^{-1}. \quad (35b)$$

Как видно, ионы Cl^- и ClO_4^- не влияют на скорость процесса, а ионы NO_3^- заметно ускоряют его. Автор работы [390] обсуждает возможные механизмы окисления.

Обработка растворов плутония (III), осадков гидроокиси $Pu(OH)_3$ концентрированной азотной кислотой при нагревании приводит к почти мгновенному окислению Pu(III) в четырехвалентное состояние. Концентрирование таких растворов упариванием должно проводиться в $14 \div 16 M$ HNO_3 из-за опасности (хотя и незначительного) окисления Pu(IV) до Pu(VI) при меньшей кислотности (В. Д. Никольский, Т. Н. Руденко, 1956 г.).

Окисление Pu(III) концентрированной HNO_3 , а также HNO_2 является весьма распространенным приемом получения четырехвалентного плутония*.

Иодат- и бромат-ионы быстро окисляют Pu(III) до Pu(IV). Скорость окисления Pu(IV) до шестивалентного состояния броматом зависит от ряда факторов и в первую очередь от температуры и природы кислоты [3, стр. 214]. В умереннокислом растворе серной кислоты ($1 \div 1,5 N$) эта реакция проходит медленно даже при повышенной температуре.

В первых опытах по выделению плутония и нептуния [531] восстановленные сернокислые растворы обрабатывали броматом для окисления Pu(III) в Pu(IV), Np(III) и Np(IV) в Np(VI),

* Действие нитрат-иона на другие валентные состояния плутония будет рассмотрено ниже (стр. 72).

после чего производили разделение этих элементов соосаждением Pu(IV) на фториде лантана.

Окисление $\text{Pu(III)} \rightarrow \text{Pu(IV)}$ в разбавленной азотной кислоте с помощью KBrO_3 , по-видимому, трудно провести количественно в связи с опасностью дальнейшего окисления (или диспропорционирования) Pu(IV) .

Реакции $\text{Pu(VI)} \rightleftharpoons \text{Pu(V)}$

Эти реакции не имеют большого практического значения. Окисление Pu(V) в Pu(VI) произвести весьма просто, обратная реакция требует ряда предосторожностей из-за неустойчивости пятивалентного плутония в сильноокислых и нейтральных растворах.

Восстановление Pu(VI) . Первые успешные попытки получения Pu(V) были предприняты Краусом с сотр. [425, 513]. Для восстановления Pu(VI) они использовали *йодид-ионы*. Реакция при $\text{pH } 3,2-3,5$ проходит очень быстро и может быть прослежена потенциометрическим методом. В избытке ионов иода не замечено более глубокого восстановления. Выделившийся иод отделяют экстракцией четыреххлористым углеродом.

Известно, что *перекись водорода* с измеримой скоростью восстанавливает Pu(VI) до Pu(V) в $0,5 \text{ M HCl}$ [3, стр. 235, 353]. Появление низших валентностей в этих условиях вызвано диспропорционированием Pu(V) . Скорость окисления Pu(V) перекисью водорода значительно меньше скорости восстановления Pu(VI) , и в равновесном состоянии преобладает Pu(V) . Ионы Fe^{3+} катализируют окисление Pu(V) перекисью водорода.

В хлорнокислых растворах при $\text{pH } 3$, содержащих $4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л Pu(VI) , полное восстановление плутония до Pu(V) проходит за 20 мин. при концентрации H_2O_2 , равной $0,05 \text{ M}$. При оптимальном значении $\text{pH } 2+4$ увеличение концентраций плутония до $7,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, H_2O_2 до $1,0 \text{ M}$ и температуры до 50°C не приводит к быстрому восстановлению или диспропорционированию Pu(V) [3, стр. 238].

Артюхин, Медведовский и Гельман [13] использовали H_2O_2 для получения азотнокислых растворов плутония (V). По их данным, восстановление Pu(VI) при $\text{pH } 3+4$ проходит на 95—97%.

Изучалось действие *азотистой кислоты* на растворы Pu(VI) и Pu(V) [3, стр. 231]. В азотнокислом растворе, содержащем $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ M Pu(VI)}$, $0,1 \text{ M HNO}_3$, $0,1 \text{ M NaNO}_3$ и $0,1 \text{ M HNO}_2$, 93,8% Pu(VI) быстро перешло в пятивалентное состояние; время 50%-ного восстановления составляет менее 25 сек. Появление в дальнейшем низших валентностей плутония вызвано диспропорционированием Pu(V) .

Известны также попытки восстановления Pu(VI) до Pu(V) с помощью *гидроксилamina* [3, стр. 232] и *гидразина* [3, стр. 233] в умереннокислых растворах (около 0,5 M H⁺). Появление Pu(III) обычно наблюдали до того момента, когда исчезнет весь Pu(VI). Несомненно, это было вызвано диспропорционированием Pu(V).

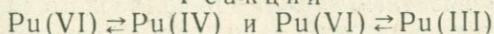
Краус и Мур [3, стр. 343] полностью переводили Pu(VI) ($5 \cdot 10^{-4}$ M) в пятивалентное состояние за 5 мин. при pH 1,9 обработкой $3,3 \cdot 10^{-3}$ M раствором сернистой кислоты. Очевидно, определяющим условием полноты протекания данной реакции является строгое фиксирование pH в оптимальной области от 1,5 до 3,5.

Весьма интересен метод приготовления Pu(V), предложенный Маркиным и Мак-Кеем [536] и основанный на быстром установлении равновесия между ионами плутония по реакции (22) (стр. 55). Равные объемы растворов Pu(VI) и Pu(III) в 0,2 M HNO₃ с концентрацией каждого компонента 2 мг/мл смешивают в присутствии 0,1%-ного раствора дибутилфосфата в бензоле. Образующийся в процессе реакции между Pu(VI) и Pu(III) четырехвалентный плутоний экстрагируется в органическую фазу, а пятивалентный плутоний остается в водном слое. Pu(VI) и Pu(III) полностью превращаются в Pu(IV) и Pu(V) благодаря выводу Pu(IV) из системы. Как показали спектрофотометрические измерения, после 15-минутной экстракции в водной фазе оставался только Pu(V).

Количественное получение Pu(V) прямым окислением низших валентностей плутония невозможно, поскольку используемые для этого сильные окислители немедленно превращают Pu(V) в Pu(VI) еще до окончания реакции Pu(IV) → Pu(V).

Окисление Pu(V). Окисление Pu(V) в Pu(VI) может быть легко выполнено практически любым реагентом, применяемым для окисления Pu(III) в Pu(IV). В процессе окисления Pu(III) и Pu(IV) до Pu(VI) пятивалентный плутоний, который может образоваться в качестве промежуточного продукта, быстро превращается в Pu(VI).

Реакции



Эти реакции сопровождаются разрывом или образованием связей Pu — O, поэтому для их осуществления необходимы сильные восстановители и окислители.

Окисление Pu(IV) и Pu(III) до Pu(VI). Двухвалентное серебро является очень сильным окислителем, так как потенциал системы Ag(II)/Ag(I) составляет около +1,93 в в 4 M HNO₃ [146, стр. 195]. Это один из первых реагентов, который применялся

для окисления индикаторных количеств $Pu(III)$ и $Pu(IV)$ до $Pu(VI)$ [3, стр. 241].

Реакция в 1—11 $M HNO_3$ при концентрации $Ag(II)$ от 0,01 до 0,1 M протекает менее чем за 1 мин. * Окисление в серноокислых средах протекает, видимо, несколько медленнее.

Превращение ионов плутония в микрограммовых концентрациях в шестивалентное состояние под действием ионов персульфата в присутствии ионов серебра (I) [3, стр. 241, 659] осуществляется быстро. Ионы $S_2O_8^{2-}$ окисляют $Ag(I)$ до $Ag(II)$ или $Ag(III)$, и последние взаимодействуют с $Pu(III)$ и $Pu(IV)$. При концентрации $(NH_4)_2S_2O_8$ около 0,1 M и $AgNO_3$ — 0,01 M окисление в растворах 1 $M H_2SO_4$ и 1 $M HNO_3$ даже при комнатной температуре протекает менее чем за 1 мин. Скорость реакции несколько меньше в 10 $M HNO_3$. Окисление макроколичеств $Pu(IV)$ также происходит за короткий промежуток времени.

Яковлев и Горбенко-Германов [256] окисляли за 2 часа $Pu(IV)$ до $Pu(VI)$ персульфатом аммония (~ 20 г/л) в концентрированных растворах K_2CO_3 , содержащих около 4 г/л плутония, при температуре, близкой 80° С.

Ранние исследования Сиборга и Валя [659] показали, что индикаторные количества $Pu(IV)$ могут быть переведены в высшее валентное состояние обработкой их при повышенной температуре шестивалентным хромом, окислительный потенциал которого составляет +1,33 в.

Скорость этого процесса прямопропорциональна концентрации плутония $-\frac{d[Pu(IV)]}{dt} = k[Pu(IV)]$ и уменьшается на

два порядка при увеличении концентрации $HClO_4$ от 0,05 M ($k=4$ мин⁻¹) до 1,0 M ($k=0,02$ мин⁻¹) [3, стр. 221]. Скорость окисления особенно сильно падает с увеличением концентрации азотной и серной кислот, нитрат-ионов и уранилнитрата [3, стр. 221; С. А. Заколупин, 1957 г.].

Обнаружено [3, стр. 220], что время, необходимое для окисления макро- и микроколичеств $Pu(IV)$, не отличается в большой степени друг от друга. При избытке $Cr(VI)$ и температуре около 95° С для завершения реакции достаточно одного часа.

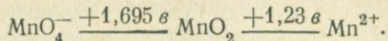
Для пары $Bi(V)/Bi(III)$ потенциал составляет около +1,6 в, поэтому пентавалентный висмут в виде твердого висмутата натрия быстро окисляет плутоний в низших валентных состояниях до $Pu(VI)$ [3, стр. 214]. Окисление $5 \cdot 10^{-3}$ $M Pu(IV)$ в 5 $M HNO_3$ проходит за 5 мин. при концентрации $NaBiO_3$, равной 0,84 г/л. По данным И. В. Моисеева и сотр. (1951 г.), окисление в сернокислой среде требует большего времени: кипячение 20—40 мл

* Растворы $Ag(II)$ получают окислением озоном растворов $Ag(I)$ [146, стр. 195] или растворением Ag_2O или пероксинитрата $Ag(II)$ в холодном растворе 9 $M HNO_3 + 0,4 M AgNO_3$ [312].

раствора, содержащего 1 мг/мл Pu(IV) и 150 мг висмутата натрия в 1 N H₂SO₄, проводили в течение 15 мин.

Реакция с индикаторными количествами плутония проходит медленнее, но скорость ее во всех случаях увеличивается при перемешивании раствора и твердой фазы.

Потенциалы в системе Mn(VII) — Mn(IV) — Mn(II) свидетельствуют о том, что перманганат и двуокись марганца могут окислять плутоний в низших валентностях до Pu(VI):



Однако скорость окисления индикаторных количеств при комнатной температуре невелика. В растворе 1 M HNO₃ + 0,001 M KMnO₄ время 50%-ного окисления составляет 50 мин. С увеличением концентрации HNO₃ до 5—6 M и особенно H₂SO₄ до 3—4 N скорость реакции заметно падает. При повышенной температуре реакция значительно ускоряется.

Перманганат калия был испытан в качестве титрующего агента при потенциометрическом определении макроколичеств плутония. При комнатной температуре проводили реакцию Pu(III) → Pu(IV), а при 60°С — реакцию Pu(IV) → Pu(VI). Двухстадийное титрование позволяет определять плутоний в присутствии примесей — восстановителей, например Fe(II), которые окисляются на первой стадии.

В 45%-ном растворе K₂CO₃, содержащем 5·10⁻³ M Pu(IV), окисление плутония перманганатом до Pu(VI) занимает несколько минут при комнатной температуре [3, стр. 226].

Двуокись марганца медленно по сравнению с перманганатом окисляет плутоний до шестивалентного состояния. Окисление Pu(IV) или смеси валентных состояний в 10⁻³—10⁻² M растворах плутония в 0,5 M HNO₃ осуществляют при нагревании на водяной бане до 90°С в течение 1 часа [39, 90, 177]. Избыток MnO₂ отделяют центрифугированием. Для получения растворов Pu(VI), не содержащих Mn(II), Pu(VI) экстрагируют диэтиловым эфиром или другим подходящим растворителем.

Формальный окислительный потенциал четырехвалентного церия в 1 M HClO₄ составляет +1,70 в; в 1 M HNO₃ он равен +1,61 в, т. е. достаточен для окисления плутония до шестивалентного состояния. Действительно, в хлорной и азотной кислотах реакция является быстрой и не требует повышенной температуры: в 0,5 M HNO₃ с концентрацией 1—5·10⁻³ M Pu окисление плутония протекает за несколько минут при 25°С [3, стр. 218].

В растворе 1 M H₂SO₄ потенциал пары Ce(IV)/Ce(III) снижается до +1,44 в, в то время как потенциал пары Pu(VI)/Pu(IV) повышается от +1,04 в до +1,3 в. В связи с этим скорость окисления в сернокислых средах значительно падает: полное окисление в 1 M раствора H₂SO₄, содержащем 7·10⁻³ M Pu(IV), протекает за 6 час. при обычной температуре

и двухкратном избытке Ce^{4+} . Замедление реакции окисления Pu(IV) в серной кислоте позволяет проводить количественное титрование Pu(III) до Pu(IV) в растворах 3—4 N H_2SO_4 .

Озон является окислителем, с помощью которого можно получить растворы Pu(VI) без введения посторонних ионов. Потенциал системы O_3/O_2 составляет +2,07 в.

Опыты с микрограммовыми количествами плутония в сернокислой среде показали [3, стр. 234], что скорость окисления заметно падает с увеличением концентрации H_2SO_4 . Реакция значительно ускоряется в присутствии катализаторов — Ce(III) и Ag(I) . Так, в растворе, содержащем 0,03 M H_2SO_4 , $1,45 \cdot 10^{-3} M$ Ce(IV) , окисление индикаторных количеств Pu(IV) до Pu(VI) при помощи озонированного кислорода (7% озона) происходит при 0°C .

На возможность окисления плутония озоном указали еще в 1948 г. А. А. Гринберг и сотр. В. М. Тараканов и С. И. Скарбов (1954—1955 гг.) детально исследовали окисление озоном миллиграммовых количеств элемента в азотнокислых растворах. Авторы проводили окисление либо озонированным воздухом (0,6—1,1% O_3), либо озонированным кислородом (1,5—2,2% O_3), скорость барботирования которых через растворы составляла около 5 л/час. Скорость реакции зависит от концентрации плутония. Так

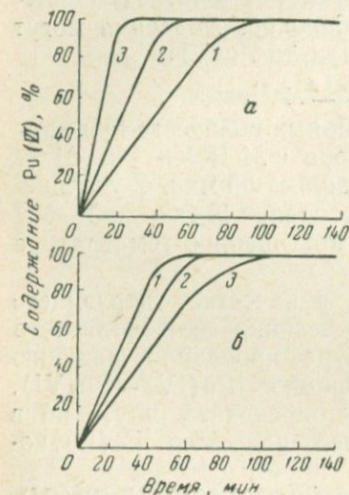


Рис. 18. Скорость окисления Pu(IV) до Pu(VI) озонированным воздухом в зависимости от температуры (а) и концентрации азотной кислоты (б)

а — концентрация HNO_3 — 1 M ; температура: 1— 40°C ; 2— 60°C ; 3— 80°C .
б — температура 60°C ; концентрация HNO_3 : 1—1 M ; 2—2 M ; 3—4 M .
Концентрация плутония составляет 220 мг/л

в 1 M HNO_3 при 40°C время полного окисления озонированным воздухом при содержании плутония 0,06 г/л составляло 60 мин., а при содержании его 0,6 г/л — 100 мин. Влияние концентрации HNO_3 и температуры показано на рис. 18.

В. М. Тараканов и С. И. Скарбов нашли, что скорость окисления озонированным кислородом в 2—3 раза выше по сравнению со скоростью окисления озонированным воздухом, т. е., по-видимому, прямо пропорциональна концентрации озона. Уранилнитрат при содержании его около 100 г/л мало влияет на скорость реакции, а небольшие добавки Mn(II) вызывают ее заметное ускорение.

В литературе [256] имеются сведения по окислению макроколичеств $Pu(IV)$ в концентрированном растворе K_2CO_3 пропусканием озона в течение 15—20 мин. при 90—100°С.

В разбавленных растворах *хлорной кислоты* при комнатной температуре не наблюдается окисления низших валентных форм до $Pu(VI)$ [3, стр. 219]. Растворением металлического плутония в 72%-ной $HClO_4$ получают растворы, содержащие только трехвалентный плутоний. Длительная обработка растворов нитрата или хлорида плутония (IV) концентрированной хлорной кислотой при нагревании полностью переводит плутоний в шестивалентное состояние. Упариванием таких растворов досуха получают соль $PuO_2(ClO_4)_2$ [483].

Хельбиг [457] переводил плутоний в форму $Pu(VI)$, обрабатывая микрообъемы (порядка 1 *мкл*) растворов с концентрацией около 1 *г/л* плутония концентрированной хлорной кислотой, содержащей 10% HNO_3 . Выпаривание до объема 0,1 *мкл* в течение не более 20 сек. гарантирует получение $Pu(VI)$, если эту операцию проводить при температуре, близкой к температуре кипения. При малой скорости выпаривания окисление не бывает полным.

В качестве окислителя был опробован *бромат калия* [659]. В 0,1—3 *М* H_2SO_4 скорость реакции окисления $Pu(IV)$ до $Pu(VI)$ очень мала. При комнатной температуре окисление 1 *мг/мл* $Pu(IV)$ броматом с концентрацией 0,2 *М* в 1 *М* растворе H_2SO_4 протекает лишь на 1% за 48 час. [245]. Найдено [3, стр. 214], что индикаторные количества плутония при 95°С окисляются за 1 час в 0,05 *М* H_2SO_4 более чем на 90%. В азотной кислоте скорость реакции заметно выше [3, стр. 215, 245]. Плутоний в растворе 1 *М* HNO_3 , содержащем 0,2 *М* $Pu(IV)$, под действием избытка $KBrO_3$ при 85°С полностью переходит в шестивалентную форму за 4 часа. Окисление макроконцентраций плутония протекает по механизму диспропорционирования.

Бромат-ион способен довольно быстро окислять нептуний до $Np(VI)$. Нептуний ($6 \cdot 10^{-3}$ *М*) в растворе 1 *М* $H_2SO_4 + 0,1$ *М* $KBrO_3$ окисляется за 1 час при 35°С, в то время как плутоний практически целиком остается в виде $Pu(IV)$ [245]. Последующее разделение плутония и нептуния может быть построено на методах экстракции, ионного обмена и осаждения.

Окисление *двуокисью свинца* [$Pb(IV) \xrightarrow{+1,455e} Pb(II)$] при комнатной температуре протекает медленно, но ускоряется при нагревании [3, стр. 225]. Скорость реакции растет с увеличением количества реагента. Тетраацетат свинца окисляет индикаторные количества $Pu(IV)$ до $Pu(VI)$ в 5 *М* HNO_3 при 50°С в течение 1 часа.

Избыток *гипохлорита* переводит весовые и индикаторные количества $Pu(IV)$ в $Pu(VI)$ за 5—15 мин. при 90°С в растворах

с рН 4,5—8,2 и в концентрированных карбонатных средах [3, стр. 219; 245].

Реакции макроколичеств Pu(IV) и Pu(VI) с *нитрат-* и *нитрит-ионами* в кислых растворах весьма сложны, и механизм их не выяснен до конца. Известно, что Pu(IV) хорошо сохраняется в 1—2 М HNO_3 при комнатной температуре в течение нескольких месяцев. Однако нагревание таких растворов вызывает окисление Pu(IV) . В растворе 0,5 М HNO_3 , содержащем $3,93 \cdot 10^{-3}$ М Pu(IV) , плутоний окисляется на 92% за 4,5 часа при нагревании на водяной бане [508]. С увеличением содержания HNO_3 скорость реакции сильно падает. При кислотности 7,7 М не наблюдается заметного окисления Pu(IV) .

В литературе [3, стр. 227] высказывается предположение, что механизм реакции включает диспропорционирование Pu(IV) на Pu(III) и Pu(VI) и окисление Pu(III) до Pu(IV) нитрат-ионами при повышенной температуре. Естественно, что увеличение концентрации HNO_3 стабилизирует Pu(IV) . Окисление индикаторных количеств Pu(IV) протекает очень медленно. Это, несомненно, указывает на то, что скорость суммарной реакции определяется скоростью диспропорционирования. При окислении макроколичеств скорость реакции, по-видимому, определяется стадией $\text{Pu(III)} \rightarrow \text{Pu(IV)}$.

При выборе условий окисления плутония нитрат-ионами необходимо учитывать возможность образования полимеров Pu(IV) при повышенной температуре в умереннокислых растворах (0,5—0,7 М HNO_3). Концентрация плутония, по всей вероятности, должна быть не более 3—4 г/л, чтобы обеспечить сохранение плутония в ионных формах (кривые 4 и 5 на рис. 9).

В разбавленных растворах серной кислоты скорость окисления Pu(IV) нитрат-ионами очень мала [3, стр. 229].

При рассмотрении реакций окисления Pu(III) было показано, что азотистая кислота быстро окисляет Pu(III) до Pu(IV) . По отношению к Pu(VI) нитрит-ион ведет себя как восстановитель. В умереннокислых растворах Pu(VI) не восстанавливается количественно до Pu(V) в связи с довольно быстрым диспропорционированием Pu(V) , которое заметно ускоряется при повышенной температуре. В свою очередь Pu(III) , образующийся в результате диспропорционирования, окисляется нитритом до Pu(IV) . Таким образом, обработка нитритом азотнокислых растворов, содержащих смесь валентных состояний плутония, приводит к превращению всего плутония в четырехвалентное состояние.

Этот прием используется как в технологии, так и в аналитической практике для получения Pu(IV) .

Восстановление Pu(VI) до Pu(IV) и Pu(III) . Эти реакции часто применяют при восстановительной реэкстракции Pu(VI) из органической фазы в водную. Другой областью их использо-

вания является перевод смеси валентных состояний, в том числе и Pu(VI), в какую-либо одно форму — Pu(III) или Pu(IV). Таким примером служат реакции с нитрит-ионами, описанные выше.

Двухвалентное железо используют для потенциометрического [547, 592] и амперометрического [457] титрования шестивалентного плутония.

Этот реагент получил распространение и для восстановительной реакции Pu(VI) из органического слоя в водный. Полноту восстановления Pu(VI) до Pu(III) обеспечивает добавление к раствору железа(II) сульфаминовой кислоты. Нитрит-ионы, накапливающиеся в азотнокислых растворах, окисляют Fe(II), тем самым препятствуя восстановлению Pu(VI). Аминогруппа сульфамата, взаимодействуя с нитритом, устраняет эти помехи. Систему Pu(VI)—Fe(II) исследовала в 1956 г. А. А. Волкова. Двукратный избыток Fe(II) при содержании плутония в макроконцентрациях и 5-кратный избыток при работе с индикаторными количествами достаточны для восстановления Pu(VI) до Pu(III). Автор этого исследования сообщает, что содержание сульфаминовой кислоты может составлять всего одну шестидесятую часть от концентрации плутония. Восстановление протекает быстро при кислотности менее 2 М HNO₃ [337]. Согласно реферативному сообщению [335], восстановление больших количеств Pu(VI) (250 г/л Pu) может быть проведено только до Pu(IV) при концентрации HNO₃ 2—6 М, температуре 23—50° С и концентрации сульфамината железа около 1 М.

Известно, что Pu(VI) мгновенно восстанавливается *ферроцианидом* с образованием черного осадка, видимо, ферроцианида Pu(IV) [3, стр. 225].

Восстановление Pu(VI) до Pu(V) *гидроксиламином* в 0,5 М HCl, рассмотренное выше, сопровождается диспропорционированием Pu(V) и появлением Pu(III). Следовательно, получение Pu(III) при помощи этого реагента в умереннокислой среде (0,2÷1,5 М HNO₃ или HCl) должен быть тем более быстрым, чем выше концентрации плутония, кислоты и температура. Однако по данным В. М. Вдовенко, А. А. Липовского и М. Г. Кузиной (1955 г.), увеличения концентрации плутония от 0,1 до 1 г/л, концентрации кислоты от 0,2 до 1,5 М и температуры от 25 до 50° С не дают ожидаемого увеличения скорости реакции. Ими же найдено, что реакция ускоряется с увеличением концентрации нитрат-ионов. В растворе, содержащем 54% Ca(NO₃)₂, 0,03 М HNO₃, 0,3 М NH₂OH · HNO₃ и 4,1 · 10⁻⁴ М Pu(VI), восстановление плутония до Pu(III) проходит при комнатной температуре за 2—3 мин. Увеличение концентрации HNO₃ до 0,4 М при тех же прочих условиях приводит к восстановлению плутония только до Pu(IV). Полученный таким образом Pu(IV) быстро, в течение 5 мин., превращается в Pu(III) при повышении температуры до 50° С. Столь же быстро происходит перевод Pu(VI)

из фазы дибутилового эфира в водную фазу, состав которой приведен выше.

Механизм восстановления $Pu(VI)$ гидразином до низших валентностей также, видимо, включает стадию диспропорционирования. Считают [337], что этот реагент мало эффективен для экстракции $Pu(VI)$ из органического слоя в водный.

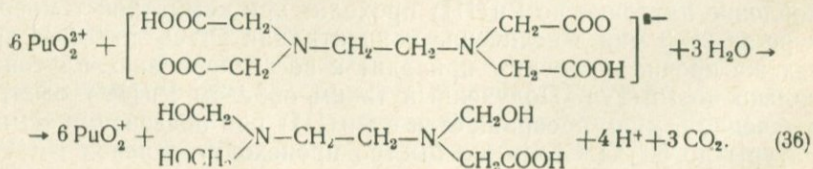
По данным В. А. Халкина (1954 г.), если к 1 мл раствора шестивалентного плутония, содержащего 15 мг/л плутония, добавить 0,25 мл концентрированного раствора гидразина и 2 мл 13,2 М HNO_3 , то через 30 мин. плутоний полностью перейдет в четырехвалентное состояние.

Восстановление индикаторных и макроколичеств $Pu(VI)$ до $Pu(III)$ в азотнокислой среде завершается за несколько минут под действием формальдегидсульфоксилата натрия (ронгалита), $NaHSO_2 \cdot CH_2O \cdot 2H_2O$, который употребляют либо в твердом виде, либо в виде 50%-ного водного раствора. Этот реагент также быстро восстанавливает $U(VI)$ до $U(IV)$.

Обработкой растворов плутония (VI) иодистым калием при $pH \sim 2$ можно быстро получить $Pu(V)$ (см. стр. 66). В более кислых средах одновременно с появлением значительных количеств $Pu(V)$ начинается его диспропорционирование, и, по всей вероятности, именно этот процесс определяет скорость восстановления $Pu(VI)$ до $Pu(III)$, так как реакция $Pu(VI) \rightarrow Pu(V)$ очень быстрая [3, стр. 223].

В литературе [3, стр. 216] имеются сведения по восстановлению $Pu(VI)$ оксалат-ионами. В растворе, содержащем 0,018 М $Pu(VI)$, 0,14 М $H_2C_2O_4$ и 0,85 М HCl , время 50%-ного восстановления $Pu(VI)$ до $Pu(IV)$ составляет около 20 мин. при комнатной температуре. В азотнокислых средах скорость реакции увеличивается с уменьшением кислотности [60; 90, стр. 94]. В солянокислых растворах повышение кислотности в присутствии оксалата вызывает увеличение скорости восстановления $Pu(VI)$.

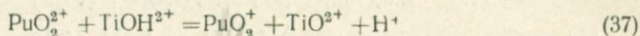
Кабанова, Данюшенкова и Палей [483] наблюдали быстрое восстановление $PuO_2(ClO_4)_2$ в 1 М растворе $NaClO_4$ при $pH 3-5$ под действием большого избытка натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (комплексона III). За несколько минут цвет раствора изменялся от слабо-розового до лимонно-желтого, а затем окраска быстро исчезала. Как показали спектрофотометрические измерения, переход окраски вначале вызван восстановлением $Pu(VI)$ до $Pu(V)$ по реакции:



Процесс на этом не останавливается. Через несколько суток раствор приобретал устойчивое желто-оранжевое окрашивание (эта стадия ускоряется нагреванием). Спектр раствора становился подобным спектру комплекса плутония (IV) с комплексоном III.

Эти реакции, так же как реакции Pu(VI) с оксалат-ионами, не используются для приготовления низших валентных состояний плутония. Однако их надо учитывать в практике химико-аналитической и исследовательской работы.

Рабидо и Клайн [608] изучали кинетику реакций между Pu(VI) и трехвалентным титаном в перхлоратной среде. Скорость для медленной стадии

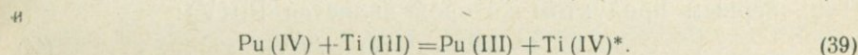
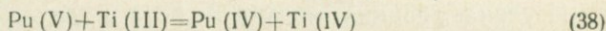


описывается равенством:

$$-\frac{d \text{Pu (VI)}}{dt} = k [\text{Pu (VI)}] [\text{Ti (III)}] [\text{H}^+]^{-1}$$

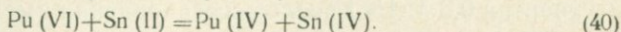
Константа скорости k в 1 М HClO₄ при 25° С равна 108 сек⁻¹.

Более глубокое восстановление протекает путем реакций:



Особенно велика скорость реакции (38), ее невозможно было измерить. Скорость всего процесса определяется скоростями реакций (37) и (39).

Рабидо и Мастерс [612] исследовали восстановление Pu(VI) двухвалентным оловом в хлоридно-перхлоратных растворах. Результаты показывают, что реакция с Pu(VI) протекает гораздо быстрее, чем с Pu(V). По-видимому, первая из них включает одновременный перенос двух зарядов:



В присутствии хлорид-ионов (~1,5—2,0 М) на окисление 1 г-моль Sn(II) расходуется менее 1 г-моль Pu(VI), что связано с конкуренцией реакции между Pu(IV) и Sn(II), которая под влиянием ионов Cl⁻ ускоряется в значительно большей степени, чем реакция (40). В уравнении для скорости процесса

$$-\frac{d [\text{Pu (VI)}]}{dt} = k [\text{Pu (VI)}] \cdot [\text{Sn(II)}]$$

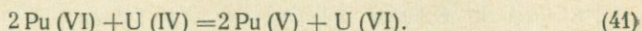
константа k составляет 18,5 М⁻¹·сек⁻¹ при 20° С, при ионной силе 2 и концентрации Cl⁻, равной 0,5 М. Изменение концентрации ионов водорода не влияет на скорость восстановления.

* Взаимодействие Pu(IV) и Ti(III) описано выше, на стр. 62.

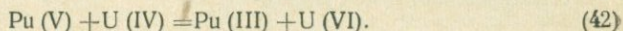
Очень велика роль хлорид-ионов: снижение их концентрации от 1,75 до 0,25 M уменьшает k почти в 20 раз (соответствующая зависимость дается в работе [612]).

В литературе описаны исследования восстановительных свойств *четырёхвалентного урана* в перхлоратных [575] и азотно-кислых [479] растворах.

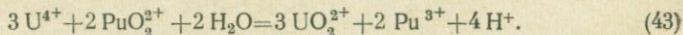
В случае, если $Pu(VI)$ и $U(IV)$ введены в равных количествах (по 0,002 M в 1 $M HClO_4$), основным продуктом восстановления $Pu(VI)$ является $Pu(V)$:



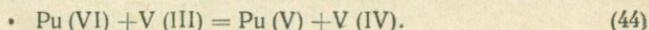
Найдено, что в этих условиях некоторое значение имеет реакция



При большом избытке $U(IV)$ в 1 $M HNO_3$ (концентрации урана и плутония составляют соответственно 0,1 и $10^{-5} M$) шестивалентный плутоний за 5—10 мин. восстанавливается до $Pu(III)$. Неясен детальный механизм этого процесса, который суммарно может быть представлен уравнением:



Изучена реакция между $Pu(VI)$ и *трехвалентным ванадием* [186], первым продуктом которой является $Pu(V)$:



Скорость ее выражается уравнением

$$-\frac{d[Pu(VI)]}{dt} = k_1 [PuO_2^{2+}] [V^{3+}] [H^+]^{-1} + k_2 [PuO_2^{2+}] [V^{3+}] [H^+]^{-2},$$

где $k_1 = 2,12 \text{ сек}^{-1}$ и $k_2 = 0,23 M \cdot \text{сек}^{-1}$. Неизвестно, каким путем протекает дальнейшее восстановление, но описана реакция между $Pu(IV)$ и $V(III)$ [607].

Из восстановителей-металлов был испытан *цинк* [3, стр. 245]. Растворы в 0,5 $M HCl$ после восстановления имели зеленую окраску, которая была, видимо, вызвана полимеризацией $Pu(IV)$ вследствие местного недостатка ионов водорода вблизи поверхности металла. По всей вероятности, в условиях подходящей кислотности может быть достигнуто количественное восстановление плутония до $Pu(III)$.

Перевод смеси валентных форм в $Pu(IV)$.

Исследуемые растворы иногда содержат смесь валентных форм плутония. Используя описанные выше методы, можно довольно легко получить растворы, в которых он будет находиться в высшем — $Pu(VI)$ — или в низшем — $Pu(III)$ — окисленных состояниях. Промежуточные формы $Pu(IV)$ и $Pu(V)$ получают двухстадийной обработкой растворов. Плутоний (V) можно получить путем окисления всего плутония в $Pu(VI)$ и

восстановлением его при строго определенных значениях рН до Pu(V).

Аналогично получают Pu(IV), восстанавливая весь плутоний до Pu(III) и окисляя последний до Pu(IV). Однако известны реагенты, например азотистая кислота или ее соли, которые переводят все валентные состояния в форму Pu(IV).

Для этих же целей применяют обработку азотной кислотой в присутствии перекиси водорода. Известно, что азотная кислота при нагревании может окислять плутоний до шестивалентного состояния. Для предотвращения этой реакции, а также для восстановления имеющегося в растворе Pu(VI) добавляют H₂O₂. Таким образом, сочетание HNO₃ (как окислителя для Pu(III)) и H₂O₂ (как восстановителя для Pu(VI)) позволяет получить чистые растворы Pu(IV). Реакцию проводят в концентрированных растворах HNO₃ (≥ 10 М) вблизи температуры кипения. Обработку перекисью водорода повторяют 2—3 раза в постепенно уменьшающемся объеме жидкости. На последней стадии производят упаривание с концентрированной HNO₃.

Кенингейм и Майлс [365] для приготовления чистого раствора плутония (IV) в азотной кислоте применяли сначала восстановление всего плутония гидразином до Pu(III), а затем окисляли Pu(III) до Pu(IV) нитритом натрия. Последняя реакция протекает при 10—25%-ном избытке нитрита. По их данным, отношение Pu(IV) : Pu(III) в конечном растворе должно составлять ~40.

Весьма распространен метод приготовления растворов Pu(IV), основанный на восстановлении всего плутония любым подходящим восстановителем и осаждении гидроокиси Pu(III). Растворяя Pu(OH)₃ в концентрированной HNO₃ при нагревании, получают раствор нитрата плутония (IV).

При 3-кратном упаривании раствора, содержащего смесь валентных форм, с концентрированной H₂SO₄ можно получить сульфат Pu(IV); так как в этих условиях Pu(III) быстро окисляется до Pu(IV), а Pu(VI) восстанавливается до той же валентной формы [3, стр. 243].

Перевод Pu(IV) из одной среды в другую легко достигается осаждением Pu(OH)₄ и растворением гидроокиси в соответствующей кислоте.

Электролитические методы окисления и восстановления

Эти методы приготовления растворов удобны тем, что позволяют получать плутоний в определенном валентном состоянии без добавления посторонних веществ.

Реакция окисления и восстановления в обратимых системах Pu(IV)—Pu(III) и Pu(VI)—Pu(V) протекают легко, так как они не связаны с разрывом или образованием связи Pu—O. Для

проведения этих реакций достаточно, чтобы потенциал рабочего электрода (катода в восстановительном или анода в окислительном процессах) отличался на 120—150 мв от формального потенциала данной системы. Гораздо труднее осуществить реакции $\text{Pu(VI)} \rightleftharpoons \text{Pu(III)}$, которые сводятся к проведению необратимой реакции $\text{Pu(V)} \rightleftharpoons \text{Pu(IV)}$. Требуемое для этого перенапряжение на рабочем электроде должно достигать величин по крайней мере порядка 500—600 мв. Поэтому в кулонометрическом анализе препаратов, плутония, загрязненных элементами, для которых потенциалы пар ионов лежат близко к потенциалам пар ионов плутония, используется лишь реакция $\text{Pu(III)} \rightleftharpoons \text{Pu(IV)}$.

Время, необходимое для количественного превращения * элемента из одной валентной формы в другую, тем меньше, чем больше поверхность рабочего электрода и интенсивность перемешивания раствора. При прочих равных условиях это время обратно пропорционально объему электролита.

Простейшая схема ячейки и установки для электролиза описана Хили и Гарднером [454]. Ячейка состоит из двух отделений, разделенных мелкопористой стеклянной перегородкой, в одном из которых помещается рабочий, в другом — вспомогательный электроды. Наиболее распространены ячейки, имеющие, кроме того, третье отделение для электрода сравнения [342]. В качестве рабочего и вспомогательного электродов обычно употребляют платиновую (или золотую) спираль или сетку. Перемешивание раствора лучше всего осуществлять пропусканием очищенного азота или аргона. Для этой цели применяют также вращающийся электрод [499].

Чтобы уменьшить миграцию веществ между катодным и анодным пространствами, состав электролита в них делают одинаковым, а уровни жидкости в обоих отделениях — равными.

В работах [3, стр. 245, 347, 454, 460, 499, 512, 574, 641, 720] описываются приемы электролитического получения плутония различных валентностей в хлорной и азотной кислотах. Кохен [342] провел большое исследование, дающее представление о характере процессов окисления и восстановления ионов плутония в растворах HClO_4 .

На рис. 19, взятом из работы Кохена [342], показаны вольт-амперные кривые, полученные измерением токов при постепенном повышении потенциала анода (в случае окисления) или таком же снижении потенциала катода (в случае восстановления) **. Хотя воспроизводимость кривых $i-E$, имеющих вид обычных полярографических волн для обратимых пар, находится в пределах 10—15%, эти данные позволяют подобрать оптималь-

* Под количественным превращением обычно понимают окисление или восстановление на 99—99,5%.

** Площадь электрода — платиновой спирали, диаметром 1,25 мм, составляла 20 см² при объеме раствора ~ 5 мл.

ные условия перевода плутония в строго определенное валентное состояние.

Восстановление до Pu(III). Восстановление в растворах HClO_4 [342, 574] может быть выполнено независимо от первоначального валентного состава раствора. В случае восстановления Pu(IV) при потенциале, равном $\leq +0,70$ в по отношению к нормальному водородному электроду, обеспечивается быстрое проведение реакции более чем на 99%. Если необходимо восстановить Pu(V), Pu(VI) или смесь валентных форм, потенциал должен быть около $+0,2$ в вследствие большого перенапряжения реакции $\text{Pu(V)} \rightarrow \text{Pu(IV)}$. Однако и тогда реакция протекает весьма медленно. Выделения водорода при этом можно избежать, если заданный потенциал катода будет несколько более $+0,2$ в (см. рис. 19).

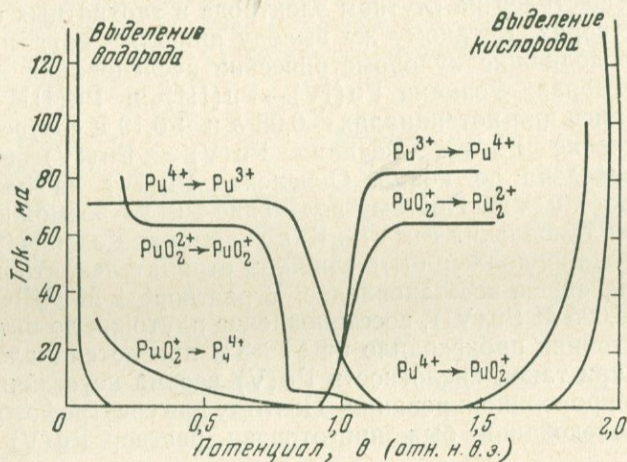


Рис. 19. Вольтамперные кривые для ионов плутония в 1 М HClO_4 при температуре 25°C

Концентрация плутония составляет 0,016 М для реакций $\text{Pu(VI)} \rightarrow \text{Pu(V)}$, $\text{Pu(V)} \rightarrow \text{Pu(VI)}$, $\text{Pu(V)} \rightarrow \text{Pu(IV)}$ и 0,025 М для реакций $\text{Pu(IV)} \rightarrow \text{Pu(V)}$, $\text{Pu(III)} \rightarrow \text{Pu(IV)}$ и $\text{Pu(IV)} \rightarrow \text{Pu(III)}$

Скотт и Пикема [641] изучали систему $\text{Pu(III)} - \text{Pu(IV)}$ в растворах HNO_3 и HCl с целью кулонометрического определения плутония. Условия восстановления Pu(IV) до Pu(III) аналогичны описанным выше для хлорнокислых растворов. Первым этапом предложенной ими аналитической методики является перевод смеси валентных форм в Pu(III) . Эта операция при потенциале около $+0,80$ в занимала от 5 до 30 мин. в зависимости от количества высших валентных форм в исходном образце.

Получение Pu(IV). Четырехвалентный плутоний получают окислением Pu(III) . Безуспешность попыток количественного

проведения реакции $\text{Pu(V)} \rightarrow \text{Pu(IV)}$ объясняется тем, что одновременно с этой реакцией непременно должно происходить восстановление Pu(IV) до Pu(III) . Окисление Pu(III) в 1 М HClO_4 протекает плавно и быстро при потенциале около +1,35 в. Получающийся Pu(IV) содержит менее 1% других валентных форм, поскольку для окисления до пятивалентного состояния требуется значительно большее перенапряжение. Небель и Небель [547] рекомендуют окислять большую часть Pu(III) при +1,1 в, а остаток — при +1,16 в. Это, по их мнению, полностью предотвращает окисление Pu(IV) .

Почти аналогичны условия окисления Pu(III) до Pu(IV) в растворах азотной и соляной кислот (см. стр. 227).

Данные А. П. Виноградова и Ю. И. Грызина (1951—1954 гг.) показывают, что электролиз в системе $\text{Pu(IV)}-\text{Pu(III)}$ может быть осуществлен на ртутном электроде в тартратных и цитратных растворах. К такому же выводу пришли Скотт и Пикема [641], проводившие кулонометрические исследования в цитратных растворах. Реакции $\text{Pu(IV)} \rightarrow \text{Pu(III)}$ и $\text{Pu(III)} \rightarrow \text{Pu(IV)}$ проводились при потенциалах -0,05 в и +0,19 в соответственно.

Получение Pu(V) . Реакция $\text{Pu(V)} \rightleftharpoons \text{Pu(IV)}$ не может быть проведена до конца. Окисление Pu(IV) на платиновом аноде дает Pu(VI) . Поэтому получение Pu(V) возможно только путем восстановления Pu(VI) . Как указывает Кохен [342], потенциал катода не должен быть слишком отрицателен, чтобы исключить дальнейшее восстановление. В растворе 1 М HClO_4 , содержащем 0,025 М Pu(VI) , восстановление плутония до пятивалентного состояния происходило на $97 \pm 3\%$ при потенциале +0,9 в. Однако при такой кислотности Pu(V) весьма неустойчив вследствие диспропорционирования. Поэтому для спектрофотометрических исследований был приготовлен раствор Pu(V) в 0,2 М HClO_4 .

Конечным продуктом электролитического окисления ионов плутония на платиновом аноде является Pu(VI) . Эта реакция (см. рис. 19) требует большого перенапряжения и протекает очень медленно. При потенциале +1,95 в в 1 М HClO_4 и концентрации $\text{Pu(IV)} = 0,025$ М плутоний окислялся за 3 часа [342]. Аналогичные результаты получены О. Л. Кабановой в 1954 г. при окислении плутония в растворах с концентрацией его $\sim 0,07$ М. В опытах по окислению Pu(IV) в 0,5 М HClO_4 [499] был применен большой (площадью ~ 20 см²) вращающийся анод. Надо отметить, что чистый раствор плутония (VI) не может быть приготовлен без выделения кислорода.

Окисление в растворах HNO_3 следует проводить при контролируемой кислотности [512]. Считают, что оптимальная концентрация HNO_3 составляет $\sim 0,5$ М. Снижение концентрации ионов H^+ создает опасность полимеризации Pu(IV) . Хили и Гарднер [454] проводили окисление плутония (2—20 мг/мл) в

ячейке на 5—10 мл за несколько часов в 0,4—1,0 М HNO_3 . Увеличение содержания HNO_3 отрицательно влияет на скорость процесса.

Методы электролитического получения растворов плутония в каком-либо одном валентном состоянии находят все более широкое применение как в препаративной химии, так и в электрометрическом анализе.

Реакции под действием собственного α - и внешнего γ -излучений

Действие α - и γ -излучений на валентные состояния плутония изучалось рядом авторов [14, 17, 90, 177, 181, 183, 209, 485, 606].

Высокая удельная α -активность препаратов Pu^{239} ($\sim 136\,000$ α -расп/мин \cdot мг) вызывает радиолитическое разложение воды с образованием окислителей — свободных радикалов HO и HO_2 , а также H_2O_2 и восстановителей (атомарный водород и H_2O_2).

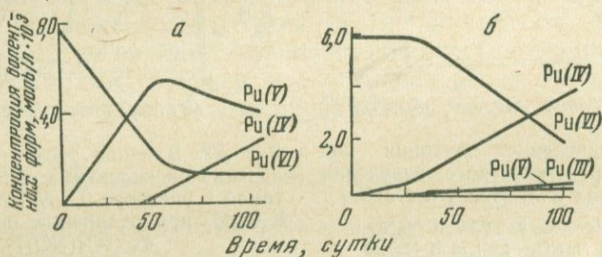


Рис. 20. Восстановление Pu(VI) под действием собственного α -излучения в зависимости от времени

а — при pH 2 и концентрации NO_3^- — 0,05 М; б — 0,4 М HNO_3 .

Было найдено [14, 177], что Pu(VI) в азотнокислых растворах с pH 2,5—3, содержащих $2-7 \cdot 10^{-3}$ М плутония, через несколько дней после приготовления частично превращается в Pu(V) , причем скорость восстановления увеличивается с ростом концентрации плутония при постоянной концентрации ионов водорода. В растворах 0,3—8 М HNO_3 Pu(VI) устойчив по крайней мере в течение одного-двух месяцев (рис. 20). Появление Pu(V) сопровождается его диспропорционированием, в результате которого образуется Pu(IV) , быстро восстанавливающийся перекисью водорода до Pu(III) . Образование Pu(III) влечет за собой реакции (22) и (27) (см. стр. 55), ведущие к накоплению Pu(IV) [14, 177]. Через 10 месяцев в растворе, первоначально содержавшем 0,0045 моль/л Pu(VI) и 0,3 М HNO_3 , было найдено 83,3% Pu(IV) .

Показано [14], что средняя валентность плутония тем ниже, чем выше концентрация нитрат-ионов. Предполагают, что это связано с образованием нитрит-ионов вследствие α -радиации.

При выдерживании растворов плутония (IV) в 1,5 М HClO_4 (диспропорционирование при такой концентрации H^+ подавлено) в течение 3 месяцев практически весь плутоний переходит в Pu(III) . Стабильность Pu(IV) повышается в присутствии комплексообразующих неорганических анионов. Таким образом, восстановление плутония продуктами радиолиза может быть очень глубоким и зависит от валентности исходного плутония и времени хранения. Под действием α -излучения может происходить частичное окисление Pu(III) до Pu(IV) в солянокислых растворах [203, стр. 359].



Рис. 21. Окисление плутония под действием рентгеновского излучения в растворах 3 М HNO_3 и NaNO_3
 1 — без NaNO_3 ; 2 — 0,35 М NaNO_3 ;
 3 — 0,88 М NaNO_3 ; 4 — 1,76 М NaNO_3 .
 Концентрация Pu(IV) — $3,4 \cdot 10^{-4}$ М

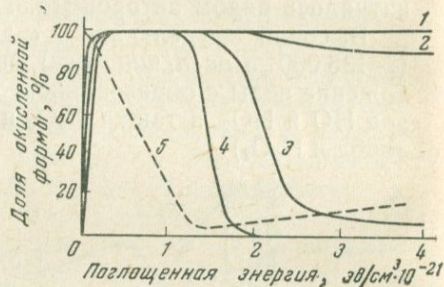


Рис. 22. Влияние рентгеновского излучения на валентные состояния плутония в растворе 0,3 М HNO_3 и 0,1 М $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при различных концентрациях $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$
 1 — 0,3 М; 2 — 0,45 М; 3 — 0,6 М; 4 — 0,88 М; 5 — кривая распада $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Изменения валентных состояний наблюдались также под действием интенсивных потоков γ -лучей (до $4 \cdot 10^{21}$ эВ/см^3) в азотнокислых и хлорнокислых растворах [181, 182]. Попов [181] показал, что в 0,3—2,3 М HClO_4 плутоний может восстанавливаться или окисляться в зависимости от соотношения валентных форм в первоначальном растворе, содержащем $3,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л плутония. Облучение приводит к стационарному состоянию, которому соответствует около 47% окисленных форм — Pu(V) и Pu(VI) . В присутствии U(VI) относительное содержание окисленных форм тем меньше, чем больше концентрация перхлората уранила.

В азотнокислых растворах процессы осложняются тем, что наряду с продуктами радиолиза воды в растворах образуются азотистая кислота и окислы азота [182]. В смесях $\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3$ (рис. 21) наблюдается лишь окисление, замедляющееся с увеличением концентрации NO_3^- . Авторы работы [182] объясняют это замедление комплексобразованием Pu(IV) с нитрат-ионами.

Процессы под действием рентгеновского излучения в растворе $\text{HNO}_3 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ носят более сложный характер

(рис. 22). После восстановления всего бихромата, удерживающего плутоний в окисленной форме, происходит восстановление плутония тем более быстрое, чем выше концентрация $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Авторы работ [181, 182] объясняют восстанавливающее действие уранил-нитрата появлением ионов UO_2^+ вследствие радиационных превращений UO_2^{2+} . Не ясно, однако, взаимодействует ли с PuO_2^{2+} ион UO_2^+ или продукт его диспропорционирования U^{4+} .

Устойчивость плутония под влиянием γ -излучения в присутствии органических растворителей, в частности диэтилового эфира, обсуждается в работе [17].

Имеющиеся данные по воздействию α - и γ -излучений на состояние ионов в водных растворах не поддаются сравнению, так как нет сведений о выходе продуктов радиолитического распада в обоих случаях. Изменение валентности под действием собственного α -излучения быстро происходит лишь в слабокислых средах. В умереннокислых растворах (около 1 M H^+) эти изменения протекают медленнее и имеют значение лишь при длительном хранении растворов плутония. Большие дозы γ -лучей ($5 \cdot 10^{16} \text{ эв/см}^3 \cdot \text{сек}$) вызывают довольно быстрые реакции окисления или восстановления в зависимости от характера среды, и с этим нельзя не считаться при работе с высоко γ -активными препаратами.

Устойчивость валентных форм в растворах

Выше были рассмотрены реакции гидролиза, комплексообразования, диспропорционирования, а также окисления и восстановления ионов плутония под действием реагентов и ионизирующих излучений. Можно кратко обобщить этот материал с точки зрения устойчивости валентных форм плутония, находящегося в растворах в макроколичествах.

Стабильность *плутония (III)* в растворах неорганических кислот зависит от их природы и концентрации, а также от температуры.

Устойчивость его в солянокислых средах в отсутствие восстановителей, видимо, не так высока, как это следует из данных Конника и Мак-Вея [350], которые не обнаружили окисления Pu(III) в течение двух суток в растворах $0,5 \text{ M HCl}$, насыщенных кислородом. Согласно Колдуэллу и сотр. [333], количество Pu(III) постепенно уменьшается от 100 до 99,7% при увеличении времени хранения раствора от 5 до 60 мин.

В азотнокислых растворах стабильность Pu(III) ниже, чем в растворах HCl , вследствие его окисления нитрат-ионами. При концентрации $\text{HNO}_3 > 5 \text{ M}$ происходит довольно быстрое окисление Pu(III) даже при комнатной температуре. Присутствие даже небольших количеств нитрит-ионов и окислов азота ускоряет этот процесс. В сернокислых растворах плутоний (III) постепенно окисляется кислородом воздуха.

Нагревание растворов плутония (III) уменьшает его устойчивость. Это особенно заметно в растворах азотной и серной кислот. В оксалатных и карбонатных растворах плутоний (III) неустойчив, и окисление его наблюдается уже через несколько часов.

Растворы трехвалентного плутония следует хранить в избытке восстановителей (гидроксиламин, сернистая кислота, ронгалит и др.) и в атмосфере инертного газа.

Устойчивость растворов *плутония (IV)* зависит от комплексообразующей способности аниона. В 0,5 М H_2SO_4 Pu(IV) не изменяет валентности в течение длительного времени. Четырехвалентный плутоний также очень устойчив в довольно концентрированных азотнокислых растворах (5—10 М HNO_3). С уменьшением концентрации водородных ионов все большую роль начинают играть реакции диспропорционирования, и количества других валентных форм плутония при постоянной кислотности увеличиваются в ряду $\text{HNO}_3\text{—HCl—HClO}_4$. Из значений констант реакций диспропорционирования Pu(IV) (см. стр. 55) было вычислено, что в 1 М HClO_4 около 30% Pu(IV) переходит в формы Pu(III) и Pu(VI), а в 1 М HNO_3 диспропорционирование претерпевает только около 3% Pu(IV). Скорость достижения равновесия прямо пропорциональна $[\text{Pu(IV)}]^2$ и обратно пропорциональна $[\text{H}^+]^3$. Азотистая кислота и ее соли стабилизируют четырехвалентный плутоний в водных растворах.

В растворах некоторых органических кислот (лимонная, винная), образующих с плутонием прочные комплексы в довольно узких пределах рН, α -радиация Pu^{239} вызывает увеличение рН и через несколько суток приводит к изменению ионного и валентного состояния плутония.

Растворы Pu(V), обычно содержащие несколько процентов Pu(VI), могут храниться в течение по крайней мере месяца при рН ~3—3,5. В этой области рН они устойчивы по отношению к ионам NO_3^- и Cl^- (вплоть до 10 и 8 М соответственно) при обычной температуре в течение нескольких дней. С увеличением концентрации плутония более $4 \cdot 10^{-4}$ М и температуры устойчивость Pu(V) значительно понижается [177, 425]. Стабильность Pu(V) падает как при увеличении кислотности выше 0,01 М, так и при подщелачивании растворов до рН > 6.

Плутоний (VI) не меняет своей валентности в течение нескольких месяцев в растворах с содержанием более 1 М HNO_3 и, видимо, других неорганических кислот. Чем ниже кислотность, тем быстрее появляется Pu(V) как продукт восстановления Pu(VI) в результате радиолиза воды [177]. Кислые растворы плутония (VI) могут сохраняться очень длительное время в избытке сильных окислителей.

Ниже рассмотрены методы получения и свойства некоторых соединений плутония, использующихся в аналитической химии. Труднорастворимые соединения получают осаждением. Для выделения растворимых солей в твердом виде применяют методы выпаривания или кристаллизации.

Нитраты плутония

$\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Гидрат нитрата плутония (IV) выкристаллизовывается при медленном испарении азотнокислых растворов [387]. Химический и спектрографический анализы этих кристаллов показали, что состав их отвечает формуле $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Нитрат плутония (IV) с меньшим числом молекул воды можно получить более быстрым упариванием азотнокислых растворов на водяной бане [716]. Кристаллы нитрата размером более 1 мм представляют собой блестящие черные призмы; мелкие кристаллы имеют зеленый цвет. В сухом виде $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ может храниться без существенных изменений в течение нескольких месяцев, что позволяет рекомендовать его в качестве аналитического стандарта. $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ легко растворяется в воде, образуя раствор коричневого цвета.

Термическое разложение нитрата плутония представлено на рис. 23 [387]. До 40° С кристаллы устойчивы, затем происходит очень незначительное уменьшение веса образца и при 60° С начинается плавление его в кристаллизационной воде и заметное разложение нитрата. Этот процесс протекает особенно быстро выше 100° С. Более пологий участок на термогравиметрической кривой в интервале температур 150—220° С отвечает образованию малоустойчивого нитрата плутонила, который затем разлагается до двуокиси.

$\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Гидрат нитрата плутонила выкристаллизовывается при испарении азотнокислых растворов плутония (VI) над фосфорным ангидридом [127]. Гексагидрат нитрата плутонила кристаллизуется в виде прямоугольных пластинок розового или коричневого цвета в зависимости от величины кристаллов. Нитрат плутонила гигроскопичен. При хранении во

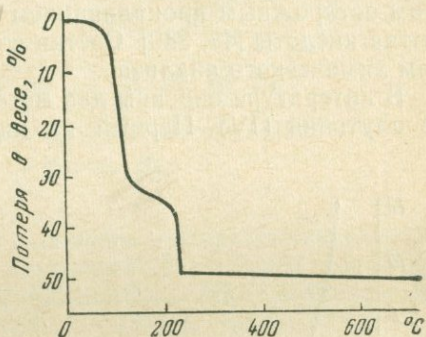


Рис. 23. Термогравиметрическая кривая $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

влажном воздухе происходит медленное восстановление Pu(VI) до Pu(IV) и даже до Pu(III). Нитрат плутонила хорошо растворим в воде, азотной кислоте и спирте, не растворим в хлороформе. Этиловый эфир, нитрометан и другие органические растворители экстрагируют плутонилнитрат из водных растворов, насыщенных нитратом аммония.

Кроме нитрата плутония и нитрата плутонила, получен ряд двойных нитратов с общей формулой $Me_2[Pu(NO_3)_6]$, где $Me = Cs^+, Rb^+, K^+, Tl^+, C_9H_7NH^+, C_5H_5NH^+, NH_4^+$ [278].

Сульфаты плутония

Pu(SO₄)₂. Сульфат плутония (IV) получают при выпаривании сернокислых растворов четырехвалентного плутония с последующим осторожным прокаливанием около 300° С для удаления избытка кислоты [48, 389]. Состав соединения был определен методом химического анализа.

В литературе описаны два метода получения водного сульфата плутония (IV). Первый из них основан на кристаллизации

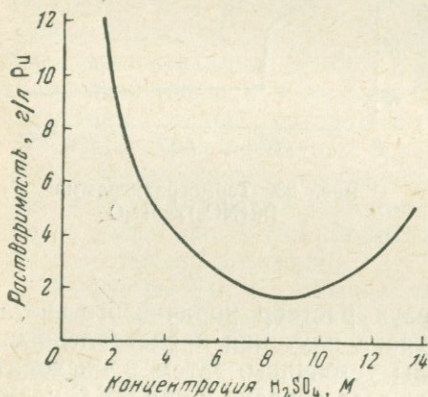


Рис. 24. Растворимость $Pu(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ в сернокислых растворах

соли из разбавленных сернокислых растворов [48]. Второй метод [272] заключается в высаливании $Pu(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ из сернокислых растворов метанолом. Цвет соединения может меняться от светло-розового до красно-коричневого. Влияние концентрации серной кислоты на растворимость сульфата плутония показано на рис. 24. Сульфаты плутония хорошо растворимы в разбавленных минеральных кислотах. Безводный сульфат устойчив на воздухе и может быть использован в качестве весовой формы и аналитического стандарта [389].

Термогравиметрическое изучение сульфатов плутония (IV) [207, 716] показывает, что улетучивание воды из четырехводного сульфата заканчивается при 270—280° С. В интервале 280—450° С небольшой наклон плато указывает на незначительное разложение сульфата. Разложение безводного сульфата до двуокиси начинается при температуре ~500° С и заканчивается при ~700° С (см. рис. 25).

Двойные сульфаты плутония (III). Двойные сульфаты осаждаются из кислых растворов добавлением избытка сульфата щелочного металла и метилового или этилового спирта [274, 275]. В зависимости от избытка сульфата щелочного металла выпадающие двойные сульфаты имеют формулу $\text{MePu}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Me}_5\text{Pu}(\text{SO}_4)_4$ (где Me — ион щелочного металла).

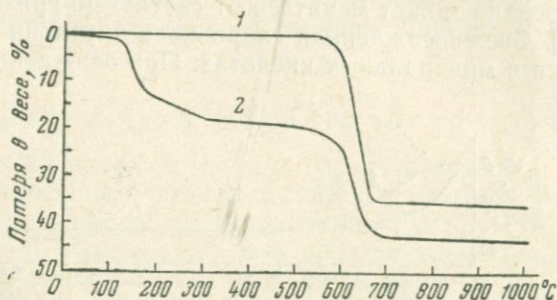


Рис. 25. Термогравиметрическая кривая сульфата плутония (IV)
1 — $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2$; 2 — $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Андерсоном [274—276] были выделены и исследованы следующие двойные сульфаты плутония (III): $\text{KPu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_5\text{Pu}(\text{SO}_4)_4$, $\text{NaPu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{TlPu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbPu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsPu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Растворимость $\text{K}_5\text{Pu}(\text{SO}_4)_4$ и $\text{NaPu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при пятикратном избытке сульфата щелочного металла и содержании спирта ~50% составляет 10 мг/мл. Эти соединения используют для отделения плутония от сопутствующих элементов.

Двойные сульфаты плутония (IV). Соединения типа $\text{Me}_4\text{Pu}(\text{SO}_4)_4 \cdot (1+2)\text{H}_2\text{O}$ выделены Андерсоном [270]. $\text{K}_4\text{Pu}(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получали добавлением к раствору сульфата плутония (IV) в 0,5 M H_2SO_4 двойного объема 10%-ного раствора K_2SO_4 и 20% по объему метилового спирта. После добавления спирта образовывался вначале розовый осадок $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, который после получасового хранения превращался в зеленый $\text{K}_4\text{Pu}(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Концентрация плутония в растворе над осадком равна 20 мг/л. Тем же автором были получены хорошо растворимый $(\text{NH}_4)_4\text{Pu}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и труднорастворимый $\text{Rb}_4\text{Pu}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Гидроокиси плутония

При добавлении к растворам солей плутония (III) и (IV) избытка щелочей или аммиака образуются малорастворимые осадки гидроокисей. Пятивалентный плутоний не осаждается в виде

гидроокиси. В щелочных растворах Pu(VI) образует темно-коричневый осадок плутоната.

$\text{Pu(OH)}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Осаждение гидроокиси трехвалентного плутония следует проводить в атмосфере инертного газа, поскольку на воздухе гидроокись плутония (III) легко окисляется до полимерной труднорастворимой гидроокиси плутония (IV). Цвет образующегося осадка может меняться от светло- до грязно-голубого [3, стр. 328]. Свежеосажденная гидроокись плутония (III) легко растворяется в минеральных кислотах. При осаждении Pu(OH)_3

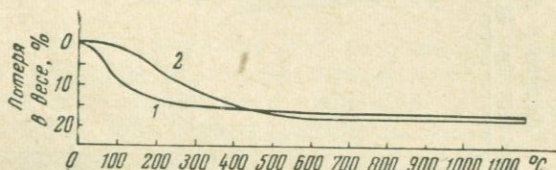


Рис. 26. Термогравиметрическая кривая гидроокиси плутония (IV)

1 — гидроокись, осажденная раствором аммиака; 2 — гидроокись, осажденная пиридином

раствором аммиака (5 M) остаточная концентрация плутония в растворе составляет около 90 мг/мл. Произведение растворимости Pu(OH)_3 , по данным Латимера [146, стр. 316], равно $2,7 \cdot 10^{-20}$.

$\text{Pu(OH)}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Действие водных растворов аммиака и щелочей на кислые растворы четырехвалентного плутония вызывает осаждение Pu(OH)_4 . В 0,001 M растворе Pu(IV) осадок появляется уже при концентрации ионов H^+ , равной 0,1 M [48]. Гидроокись плутония (IV) представляет собой темно-зеленый или оливково-зеленый аморфный осадок. Осадок устойчив на воздухе. Имеются данные об образовании основных солей при осаждении гидроокиси плутония (IV) из сульфатных или нитратных растворов [509]. Гидроокись легко растворяется в сильных кислотах. Высушенная при 100°C гидроокись быстро растворяется в 1 N растворах минеральных кислот, лучше — в азотной, несколько медленнее — в соляной и серной. Растворимость гидроокиси плутония (IV) при 25°C в 1 M растворе Na_2SO_4 с pH 6,2 равна 5,9 мг/мл, в 1 M Na_2CO_3 — 1572 мг/л. Растворимость в насыщенном растворе KCl с ионной силой 3,5 незначительна — $6,92 \cdot 10^{-6}$ моль/л [57]. Произведение растворимости [146, стр. 316] $\text{PR} = [\text{Pu}^{4+}][\text{OH}^-]^4$ составляет $7 \cdot 10^{-56}$.

Исследование термической устойчивости гидроокиси плутония (IV), полученной различными способами, представлено на рис. 26 (И. С. Скляренко и Т. М. Чубукова, 1958 г.). Разложение гидроокиси, осажденной раствором аммиака, происходит

интенсивней, и вес двуокиси достигает постоянства при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$. Процесс разложения гидроокиси, осажденной пиридином, заканчивается при 700°C . Воздушно-сухой осадок гидроокиси удерживает около двух молекул воды.

При длительном хранении или нагревании слабокислых растворов (0,1 М), содержащих $>0,001\text{ M Pu(IV)}$, образуются полимерные частицы гидроокиси с высоким молекулярным весом [3, стр. 331]. Цвет заполимеризованной гидроокиси — изумрудно-зеленый.

Пероксид четырехвалентного плутония

При прибавлении большого избытка перекиси водорода к кислым растворам плутония в любом валентном состоянии происходит осаждение пероксида плутония (IV). Выпадению осадка предшествует образование двух растворимых пероксидных комплексов плутония [352].

В зависимости от исходной кислотности раствора плутония получают пероксид плутония в двух различных кристаллических структурах (псевдокубической и гексагональной). При осаждении из растворов кислот ($<2\text{ M}$) осадки, как правило, имеют псевдокубическую структуру. В азотнокислых растворах осадки с псевдокубической структурой образуются только при концентрации кислоты менее 1 М. В более кислых растворах обычно образуется пероксид с гексагональной решеткой [444, 519]. В слабокислых растворах (например, в 0,4 М HClO_4) образуются аморфные осадки пероксида. В большинстве случаев предпочитают получать пероксид с гексагональной структурой, так как он осаждается в большем интервале кислотности и более полно. Гексагональная решетка пероксида имеет слоистое строение. Весовой фактор, полученный экспериментально для пероксида с кубической структурой, равен 0,640 (теоретический — 0,637), для гексагональной — 0,467 [519]. Плотность сухого спрессованного осадка пероксида кубической структуры составляет 0,7 г/мл, плотность осадка с гексагональной структурой — 0,17 г/мл [519].

Осадок пероксида захватывает из раствора анионы (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-). Пероксид плутония, осажденный в присутствии сульфат-иона, имеет оливково-зеленый, в отсутствие — светло-зеленый цвет [504].

Хорошо фильтрующийся осадок получается при осаждении из сульфатных сред (Ф. П. Кондрашова, 1953 г.). Растворимость пероксида в воде составляет десятые доли миллиграмма плутония на литр раствора, а в слабокислых растворах 5—10 мг/л плутония. Пероксид плутония легко растворяется в кислых растворах в присутствии окислителей или восстановителей, разрушающих перекись водорода. Прокаливание пероксида приводит к образованию двуокиси плутония.

По данным Р. Ю. Дебердевой (1960 г.), пероксид плутония (IV) осаждается количественно из карбонатных сред.

Иодаты плутония

Иодаты четырех- и трехвалентного плутония широко применяются в аналитической практике для количественного осаждения плутония, а также для отделения от ряда элементов, мешающих его определению.

$\text{Pu}(\text{JO}_3)_3$. При добавлении иодата калия к солянокислым или сернокислым растворам трехвалентного плутония выделяется светло-коричневый осадок иодата плутония (III). [3, стр. 324; 277]. В растворе 0,17 М H_2SO_4 и 0,017 М KJO_3 растворимость соединения равна 1,5 мг/л плутония.

$\text{Pu}(\text{JO}_3)_4$. При добавлении иодноватой кислоты или ее солей к азотнокислым растворам четырехвалентного плутония образуется объемистый аморфный осадок $\text{Pu}(\text{JO}_3)_4$ розового цвета [48, 367]. Количественное осаждение тетраиодата плутония наблюдается даже из сильнокислых сред (6 М HNO_3). Влияние концентрации азотной кислоты и иодида калия на растворимость $\text{Pu}(\text{JO}_3)_4$ представлено на рис. 27. При обработке осадка $\text{Pu}(\text{JO}_3)_4$ аммиаком получается гидроксид плутония (IV).

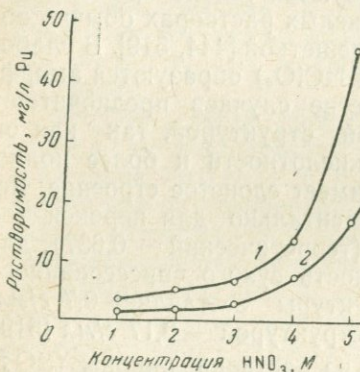


Рис. 27. Растворимость $\text{Pu}(\text{JO}_3)_4$ в азотнокислых растворах, содержащих KJO_3

1 — 0,1 М KJO_3 ; 2 — 0,15 М KJO_3

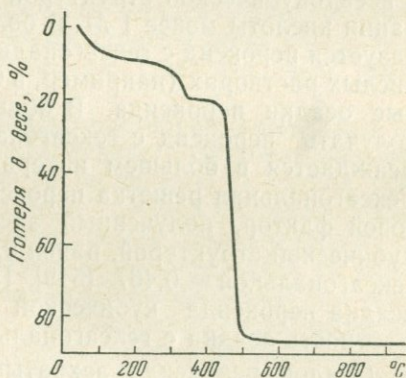


Рис. 28. Термогравимметрия иодата плутония (IV)

Тетраиодат плутония легко растворяется в 6%-ном растворе сернистой кислоты, плутоний при этом восстанавливается до трехвалентного состояния.

$\text{Pu}(\text{JO}_3)_4$ — негигроскопичен и устойчив при нагревании на воздухе до 70—80°С. По данным Скляренко и Чубуковой [206], термическое разложение иодата плутония (IV) проходит через

три стадии (рис. 28). Первый спад на кривой вес — температура вызван удалением адсорбированной воды, так как осадок не промывали спиртом. Плато в интервале 150—250°С соответствует безводному иодату. При 250—350°С происходит частичное разложение иодата и удаление кислорода. Этот процесс заканчивается образованием смешанного соединения $\text{Pu}(\text{JO})_2(\text{JO}_3)_2$, которое устойчиво в области 350—450°С и разлагается до PuO_2 при температуре выше 500°С. Показано, что безводный иодат плутония (IV) при тщательном удалении избытка осадителя может быть использован в качестве весовой формы. Установлено, что при прокаливании иодата плутония до двуокиси при 900°С небольшой избыток осадителя в осадке не влияет на весовое определение плутония, так как разложение иодата калия заканчивается при 850°С.

$\text{PuO}_2(\text{JO}_3)_2 \cdot 6\text{KJO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. При действии иодата калия на раствор шестивалентного плутония образуется белый осадок указанного состава [277]. Растворимость осадка в слабокислых растворах ($\sim 0,1 \text{ M}$) составляет $\sim 0,5 \text{ г/л}$ плутония. Это соединение не представляет интереса для химика-аналитика вследствие его высокой растворимости по сравнению с иодатами плутония (III) и (IV).

Фториды плутония

$\text{PuF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При действии фтористоводородной кислоты на водные растворы трехвалентного плутония выпадает соль $\text{PuF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3, стр. 312]. Даусон, Эллиот, Харст и Грасуэлл [376] описал метод выделения $\text{PuF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ из раствора, в котором предварительно $\text{Pu}(\text{IV})$ был восстановлен до $\text{Pu}(\text{III})$ гидроксиламин. Свежеосажденный трифторид плутония представляет собой аморфный осадок бледно-пурпурного цвета, который при хранении в течение нескольких часов при комнатной температуре переходит в кристаллическую форму.

Безводный трифторид плутония был получен нагреванием $\text{PuF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 200—300°С в токе газообразного фтористого водорода. Нагревание трифторида плутония на воздухе до 300°С приводит к разложению его до двуокиси.

Трифторид плутония быстро гидролизуется в водных растворах при 70°. PuF_3 растворяется в растворах, содержащих ионы $\text{Ce}(\text{IV})$, $\text{Zr}(\text{IV})$ или другие катионы, образующие устойчивые комплексы с ионами фтора.

При обработке трифторида растворами щелочей он переходит в гидроокись плутония. Растворимость трифторида в растворе, насыщенном SO_2 и содержащем 0,5 M HF и 1 M HCl , составляет 37 мг/л плутония [3, стр. 312].

$\text{PuF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. При добавлении фтористоводородной кислоты к кислым растворам четырехвалентного плутония выпадает кристаллический осадок розового цвета [48]. Данные по раство-

римости водного тетрафторида плутония приведены в работе [3, стр. 314]. Растворимость тетрафторида (в расчете на плутоний) составляет: в воде — 0,1 г/л плутония; в растворе 0,8 M HCl + 2 M HNO₃ — 0,62 г/л; в растворе 2 M HF + 2 M HNO₃ она равна 0,57 г/л.

Дегидратация водного тетрафторида происходит при 350°С в токе безводного фтористого водорода. Более подробно свойства и получение безводного PuF₄ описаны на стр. 111.

PuO₂F₂ · xH₂O. Фторид плутонила хорошо растворим даже в 19 M HF (растворимость его составляет ~ 40 г/л плутония). Из раствора фторид плутонила выделяют добавлением метилового спирта [277].

Двойные фториды четырехвалентного плутония

Эти соединения получают добавлением раствора нитрата плутония (IV) к раствору фтористоводородной кислоты, содержащему избыток фторида щелочного металла [271].

NaPuF₅. При добавлении избытка NaF к азотнокислому раствору нитрата плутония получают NaPuF₅. Выпадающий вначале плотный зеленый осадок при хранении превращается в розовый. Аналогичное явление наблюдается при использовании в качестве исходных солянокислых и сернокислых растворов плутония (IV). Установлено [5], что зеленый осадок отвечает соединению NaPuF₅ и имеет псевдокубическую структуру [736]. Розовый осадок отвечает формуле Na₂PuF₆ и имеет гексагональную решетку. Высушенные при комнатной температуре препараты содержат от одной до трех молекул воды. Дейчман и Танаев [81] определили растворимость NaPuF₅, равную 3 · 10⁻⁵% Pu. Отмечая малую растворимость NaPuF₅ в присутствии NaF, авторы [81] рекомендуют использовать его для аналитических целей.

Двойные соединения Pu⁴⁺ с K⁺, NH₄⁺ и Rb⁺ получены аналогичным методом [5, 27]. Цезий образует соединение состава CsPu₂F₉ · 3H₂O. Растворимости двойных фторидов плутония приведены в табл. 9.

Таблица 9
Растворимость двойных фторидов плутония в растворах фторидов щелочных металлов [170, 271]

Катион	Концентрация фторида, N	Концентрация HF, N	Растворимость двойного фторида, мг/л Pu	Катион	Концентрация фторида, N	Концентрация HF, N	Растворимость двойного фторида, мг/л Pu
Li ⁺	0,5	3	120	Rb ⁺	0,5	3	30
NH ₄ ⁺	0,5	3	70	Cs ⁺	0,5	3	45
Na ⁺	0,5	3	9	Cu ²⁺	0,4	0,2	500
K ⁺	0,5	3	5	Co ²⁺	0,4	0,2	400

Фосфаты плутония

Фосфаты плутония относятся к труднорастворимым соединениям.

$\text{PuPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Фосфат плутония (III) был выделен Б. П. Жагиным (1959 г.) при добавлении фосфорной кислоты или ее солей к кислым растворам плутония (III). Аморфный осадок серо-зеленого цвета легко отделяется от маточного раствора. Состав его отвечает формуле $\text{PuPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Растворимость этого соединения даже в сильноокислых растворах очень низка: в 1 М HCl она не превышает 4 мг/л плутония.

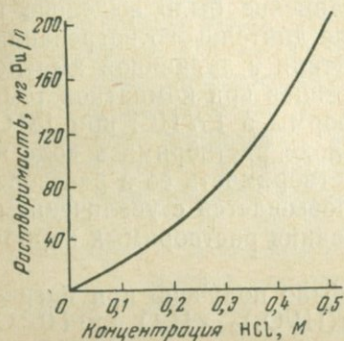


Рис. 29. Растворимость фосфата плутония(III) в солянокислых растворах

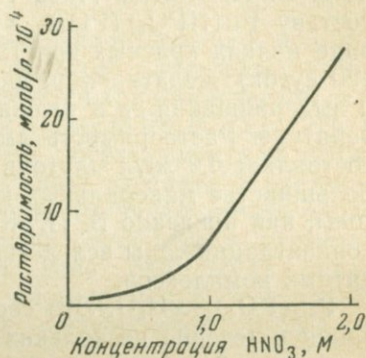


Рис. 30. Растворимость фосфата плутония(IV) в азотнокислых растворах

Смит описал метод получения $\text{PuPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [3, стр. 342]. В запаянную ампулу помещали 0,008 М раствор плутония (IV) в 0,5 М H_2SO_4 и 0,8 М H_3PO_4 , насыщенный SO_2 , и выдерживали в течение 2,5 час. при 75°C . При восстановлении плутония до Pu(III) осаждались кристаллы $\text{PuPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ светло-пурпурного цвета.

Данные по влиянию кислотности на растворимость $\text{PuPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ приведены на рис. 29. Различие в свойствах соединений, полученных указанными выше авторами, обусловлено различным содержанием воды.

$\text{Pu}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. При добавлении фосфорной кислоты к кислым растворам плутония (IV) образуется белый аморфный осадок указанного состава [495].

Деноткина, Москвин и Шевченко [83] определили растворимость $\text{Pu}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в растворах азотной кислоты (рис. 30). Найдено, что растворимость увеличивается с ростом концентрации водородных ионов, причем в азотной кислоте она выше за счет комплексообразования плутония с ионами NO_3^- . Те же авторы вычислили произведение растворимости двухзамещенного

фосфата плутония (IV), равное $2 \cdot 10^{-28}$ [83]. При концентрации водородных ионов менее 0,3 М двухзамещенный фосфат гидролизуется с образованием аквагидроксифосфата $[\text{Pu}(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{OH}]^+$, где $n = 1, 2, \dots, i$.

Аморфный осадок превращается в кристаллический компактный осадок коричневого цвета при нагревании в течение нескольких дней при 100°С в запаянной трубке и в присутствии избытка азотной и фосфорной кислот [3, стр. 343].

$\text{Pu}_2(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. При действии на осадок PuPO_4 мягких окислителей ($\text{KBrO}_3, \text{Cl}_2$) в присутствии фосфорной кислоты Б. П. Жагин (1959 г.) получил соединение, отвечающее составу $\text{Pu}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Соединение было выделено в виде мелких красных кристаллов после длительного нагревания (20 суток) желатинообразного соединения в запаянной ампуле и выдерживания ее в течение двух месяцев при комнатной температуре. Растворимость аморфной формы в 1 М НСl при 18°С составляет 6,9 мг/л плутония. Соль плохо растворима в воде и большинстве минеральных кислот. Растворимость ее в растворе соды, как показано Б. П. Жагиным, повышается с увеличением концентрации соды вследствие образования растворимых карбонатных комплексов.

$\text{Pu}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Это соединение было получено при нагревании в течение нескольких суток $\text{Pu}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ при 110°С в запаянной ампуле с раствором, содержащим 1,8 М HNO_3 и 0,4 М H_3PO_4 [495].

Шестивалентный плутоний не осаждается из кислых растворов фосфорной кислоты [3, стр. 344].

Ферро- и феррицианиды плутония

Андерсон [273] идентифицировал пять соединений плутония с ферро- и феррицианидом калия. Аналитическое значение имеют лишь малорастворимые соединения трехвалентного плутония.

$\text{KPu}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. При действии ферроцианида калия на раствор трехвалентного плутония в 0,8 М НСl, содержащий 7 мг/мл плутония, образуется осадок указанного состава. Осадок имеет светло-голубую окраску. Растворимость соединения в указанных условиях 9 мг/л плутония. Осадок с трудом растворяется в концентрированной серной кислоте [273].

$\text{Pu}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Соединение такого состава осаждается из раствора трехвалентного плутония в 0,5 М НСl при действии на него феррицианида калия. Выпадающий осадок черного цвета. Остаточная концентрация плутония в растворах после осаждения составляет несколько миллиграммов в литре. Осадок с трудом растворяется в 9 М H_2SO_4 .

Ферро- и феррицианиды плутония (IV) и (VI) хорошо растворимы в воде.

Молибдат плутония (IV)

При добавлении избытка молибдата аммония к раствору нитрата плутония(IV) с рН 2—4 образуется осадок $\text{Pu}(\text{MoO}_4)_2$. Растворимость его в этих условиях в расчете на плутоний составляет ~ 16 мг/л [3, стр. 354].

Оксалаты плутония

При действии щавелевой кислоты на кислые растворы плутония (III), (IV) и (VI) образуются соответствующие труднорастворимые оксалаты плутония.

$\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. При добавлении кристаллической щавелевой кислоты или ее солей к слабокислым растворам (0,3—0,8 М) трехвалентного плутония образуется кристаллический осадок ярко-зеленого цвета, отвечающий формуле $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Осадитель прибавляют в количестве, достаточном для осаждения плутония и создания концентрации оксалата в растворе 0,2 М. Для полноты осаждения осадок оставляют стоять около 30 мин. [587; 3, стр. 347]. Соединение устойчиво в инертной атмосфере. Растворимость его в воде при 20°C равна $4,32 \cdot 10^{-6}$ моль/л, произведение растворимости составляет $1,62 \cdot 10^{-25}$ [54, 56]. С увеличением концентрации $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и

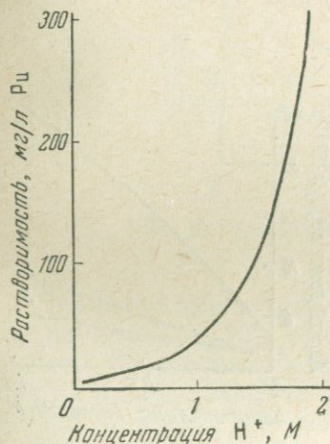


Рис. 31. Влияние концентрации водородных ионов на растворимость $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

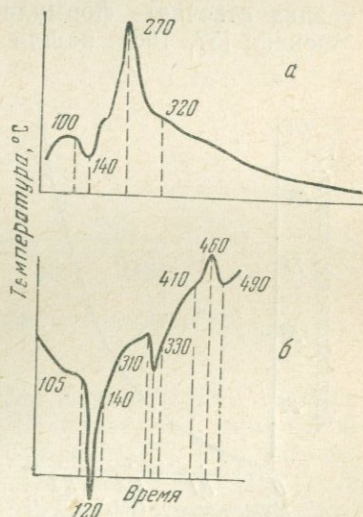


Рис. 32. Дифференциальные кривые нагрева оксалата Pu (III) на воздухе (а) и в инертной атмосфере (б)

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ растворимость соединения растет вследствие образования растворимых оксалатных комплексов плутония (III). Изменение кислотности раствора существенно влияет на растворимость оксалата плутония (III) [3, стр. 347]. На рис. 31 представлена зависимость растворимости $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ от концентрации водородных ионов.

Термическое разложение оксалата плутония (III) исследовали на пирометре Курнакова [108]. Полученные результаты приведены на рис. 32. Кривая термического разложения оксалата плутония (III) на воздухе (рис. 32,а) имеет максимум и минимум, соответствующие эндотермическому эффекту при 140°C и экзотермическому при 270°C . Обезвоживание в инертной среде также протекает при 140°C , однако безводный оксалат разлагается при температуре 330°C с образованием смешанного оксалат-карбоната. При 460°C это соединение разлагается и одновременно происходит окисление Pu (III) до Pu (IV) с образованием двуокиси. При 140°C существует безводный оксалат трехвалентного плутония, а при 270°C происходит быстрое разрушение его до PuO_2 . Безводный оксалат $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ получают нагреванием в вакууме при 225°C водного оксалата [3, стр. 347].

$\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При действии щавелевой кислоты на кислые растворы четырехвалентного плутония образуется кристаллический осадок желто-зеленого цвета [3, стр. 348]. Состав осадка отвечает формуле $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [615]. Гельман и Москвин [57, 166] нашли растворимость его в воде, равную

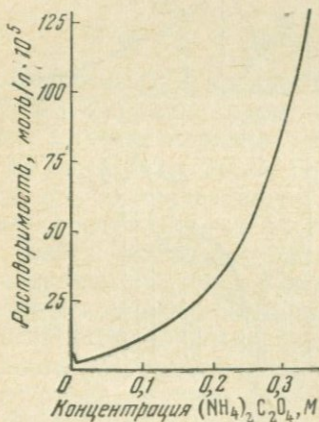


Рис. 33. Влияние концентрации оксалата аммония на растворимость $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 1 М HNO_3

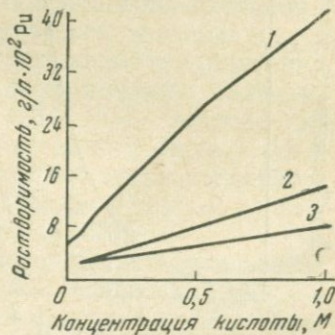


Рис. 34. Влияние концентрации кислот на растворимость $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1 — H_2SO_4 ; 2 — HNO_3 ; 3 — HClO_4 .

$10,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Концентрация оксалата аммония в растворе влияет на растворимость $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 33). Растворимость его при увеличении концентрации оксалата аммония от 0,001 до 0,005 М уменьшается, принимает минимальное значение $3,55 \cdot 10^{-5}$ моль/л плутония (IV) и затем возрастает вследствие комплексообразования $\text{Pu}(\text{IV})$ с оксалат-ионами.

Москвин и Гельман [166] исследовали влияние кислотности на растворимость оксалата плутония (IV) в некоторых минеральных кислотах. Полученные результаты приведены на рис. 34. Растворимость $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в растворах HNO_3 и HClO_4 сначала уменьшается, а затем, при увеличении концентрации кислоты свыше 0,1 N, снова начинает возрастать. Уменьшение растворимости обусловлено кислотными свойствами оксалата. Произведение растворимости оксалата найдено по растворимости его в растворах HNO_3 , содержащих $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, и составляет $4 \cdot 10^{-22}$ [166]. Эта величина совпадает со значением, полученным определением растворимости $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в хлорной кислоте [166]. Под действием собственного α -излучения происходит разложение оксалата плутония с образованием оксикарбоната плутония, CO и CO_2 [209, 240].

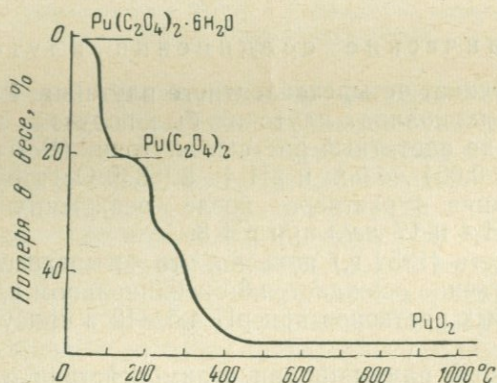


Рис. 35. Термогравиграмма оксалата плутония (IV)

Термическому разложению оксалата плутония (IV) посвящены работы [108, 207, 571]. На рис. 35 приведена термогравиграмма, полученная Скляренко и Чубуковой [207]. При нагревании на воздухе оксалат плутония в интервале температур от 30 до 110°C теряет 6 молекул воды. Небольшой горизонтальный участок кривой при температуре 120 — 150°C соответствует безводному оксалату плутония (IV). Дальнейшее уменьшение веса связано с разложением $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, в процессе которого образуется неустойчивое промежуточное соединение неизвестного

состава. Конечный продукт термического разложения — двуокись плутония.

Несколько другой механизм разложения оксалата плутония (IV) предложен в работе [108]. Эти расхождения, очевидно, связаны с различными условиями проведения эксперимента и методами исследования.

$\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Это соединение было получено в 1950 г. Гельман и Драбкиной [50]. После окисления Pu(IV) до Pu(VI) при нагревании до 90°C при помощи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или MnO_2 в 1,5—2 М растворе HNO_3 добавлением кристаллической щавелевой кислоты осаждали оксалат плутонила. Выделенный осадок представляет собой кристаллы розового цвета. При хранении в сухом виде осадок оксалата плутонила постепенно меняет свой цвет до зеленого, что связано с восстановлением Pu(VI) под действием собственного α -излучения. $\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ плохо растворяется в воде и разбавленных минеральных кислотах, хорошо растворим в карбонате аммония и оксалате аммония с образованием комплексных соединений. Произведение растворимости $\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ найдено равным $6,0 \cdot 10^{-10}$ [91].

При нагревании до 180°C осадок оксалата плутонила разлагается со взрывом и образованием PuO_2 .

Органические соединения плутония

8-Оксихинолинат четырехвалентного плутония, $\text{Pu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4$.

Впервые 8-оксихинолинат плутония был получен действием 8-оксихинолина на ацетатный раствор плутония (IV) с концентрацией плутония 0,004 моль/л и рН 4—8 [588]. Остаточная концентрация плутония в растворе после осаждения составляла 77 мг/л при рН 4 и 17 мг/л при рН 8.

И. В. Моисеев (1954 г.) показал, что четырехвалентный плутоний количественно осаждается 8-оксихинолином из аммиачных и бикарбонатных растворов при рН 4,5—12 в присутствии тартрат-ионов.

Трехвалентный плутоний при взаимодействии с 8-оксихинолином окисляется, и в осадок выпадает 8-оксихинолинат четырехвалентного плутония, отвечающий составу $\text{Pu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4$.

При осаждении 8-оксихинолината плутония из сульфатных растворов в отсутствие тартрат-ионов образующееся соединение не имеет постоянного состава.

$\text{Pu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4$ выпадает в виде кристаллического осадка темно-красного или пурпурно-коричневого цвета [588, 589]. Произведение растворимости равно $5,6 \cdot 10^{-39}$. Термогравиметрическое исследование показало (рис. 36), что 8-оксихинолинат плутония (IV) устойчив до 250°C и может быть использован в качестве весовой формы. Разложение этого соединения протекает в интервале температур 300 — 500°C с образованием двуокиси плу-

тония. При недостаточно тщательном отмывании осадка от избытка осадителя термогравиметрическая кривая 1 на рис. 36 имеет дополнительный спад около 200°С. Это уменьшение веса отвечает возгонке избытка 8-оксихинолина. Небольшое плато при 250°С соответствует $\text{Pu}(\text{C}_6\text{H}_6\text{NO})_4$.

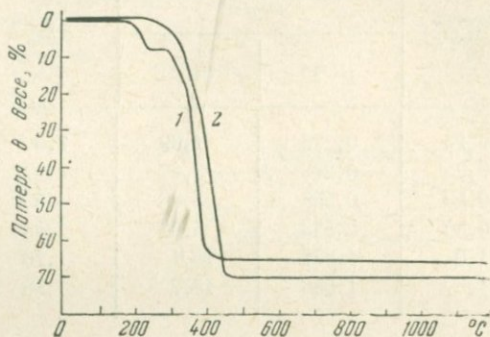


Рис. 36. Термогравиметрическая кривая 8-оксихинолината плутония (IV)

1—8-оксихинолинат $\text{Pu}(\text{IV})$ с примесью 8-оксихинолина; 2—чистый 8-оксихинолинат $\text{Pu}(\text{IV})$

При действии 8-оксихинолина на растворы шестивалентного плутония при pH 4-8 образуется оранжево-красный осадок. Состав выпадающего соединения приблизительно отвечает формуле $\text{PuO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [3, стр. 352]. 8-Оксихинолинат плутония хорошо экстрагируется амилацетатом [48].

Купферонат четырехвалентного плутония, $\text{Pu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_4$.

При взаимодействии сернокислых растворов четырехвалентного плутония с раствором купферона образуется аморфный оранжево-желтый осадок, отвечающий формуле $\text{Pu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_4$ [161].

При добавлении к раствору трехвалентного плутония раствора купферона сразу выпадает осадок, в котором на один атом плутония приходится четыре органических радикала $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2^-$. Механизм окисления пока не выяснен, но авторы [161] установили, что купферон на окисление не расходуется. В кислых растворах купферон восстанавливает $\text{Pu}(\text{VI})$ до $\text{Pu}(\text{IV})$, который осаждается избытком реагента. Таким образом, при осаждении плутония в различных валентных состояниях купфероном он будет находиться в осадке в четырехвалентном состоянии.

Произведение растворимости купфероната плутония (IV) равно $1,2 \cdot 10^{-31}$. В табл. 10 приведены данные по растворимости купфероната плутония (IV).

Среднее значение константы равновесия реакции осаждения $\text{Pu}(\text{IV})$ купфероном равно $6,6 \cdot 10^{-13}$.

Растворимость купфероната плутония (IV)
в зависимости от концентрации ионов H^+
и реагента (HR) ($21 \pm 1^\circ C$) [161]

Концентрация H_2SO_4 , M	Равновесные концентрации, моль/л		Растворимость PuR_4 , 10^6 моль/л
	$[H^+]$	$[HR] \cdot 10^3$	
0,25	0,278	1,89	7,9
0,25	0,278	3,47	2,07
0,50	0,538	3,48	4,93
0,50	0,538	5,07	2,53
1,0	1,055	10,1	1,76
1,5	1,586	15,2	1,38

Термическое разложение купфероната плутония, как показали И. С. Складенко, Т. М. Чубукова (1959 г.), начинается при температуре $\sim 40^\circ C$ (рис. 37). Купферонат плутония не может быть использован в качестве весовой формы. Выше $600^\circ C$ плутоний находится в виде PuO_2 .

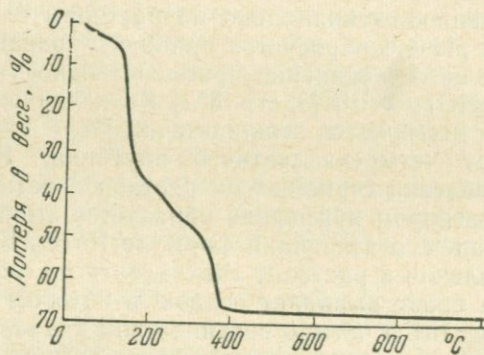


Рис. 37. Термогравиметрическая кривая купфероната плутония (IV)

Бензолсульфинат четырехвалентного плутония, $Pu(C_6H_5SO_2)_4$.

При действии бензолсульфиновой кислоты и ее солей на слабокислые растворы плутония (IV) выпадает аморфный осадок оранжевого цвета [48]. Состав осадка отвечает формуле $Pu(C_6H_5SO_2)_4$. Трехвалентный плутоний не осаждается этим реагентом (М. С. Милукова, 1953 г.). Шестивалентный плутоний восстанавливается им до $Pu(IV)$, который затем выпадает в осадок в виде бензолсульфината.

Бензолсульфинат плутония (IV) растворяется в концентрированных азотной и соляной кислотах. Щелочи разлагают его, образуя гидроксид плутония. Спектр светопоглощения $\text{Pu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_4$ в растворе концентрированной азотной кислоты отвечает спектру поглощения гексанитратного комплекса.

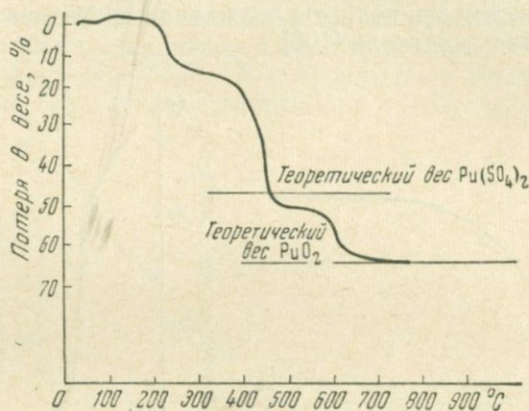


Рис. 38. Термогравиграмма бензолсульфината плутония (IV)

Растворимость бензолсульфината плутония (IV) в условиях количественного осаждения (0,15 М HNO_3 и около 2,5% избытка осадителя) равна $1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л (М. С. Милюкова, 1959 г.). Бензолсульфинат плутония (IV) экстрагируется из кислых растворов некоторыми органическими растворителями: бензолом, изовалериановой и изомасяной кислотами.

На рис. 38 представлена термогравиграмма бензолсульфината плутония (IV) (М. С. Милюкова, 1958 г.). При незначительном нагревании выше комнатной температуры начинается уменьшение веса осадка. Некоторое повышение веса при дальнейшем подъеме температуры может быть объяснено частичным окислением сульфиновой группы в сульфогруппу. Вид нисходящей ветви пиролизной кривой указывает на образование малоустойчивых промежуточных продуктов. Вес осадка на горизонтальной площадке в интервале температур 450—560°С приблизительно соответствует весу сульфата плутония.

Салицилаты плутония. В литературе описаны салицилаты трех- и четырехвалентного плутония [48, 100, 588]. обстоятельные исследования этих соединений проведены Звягинцевым и Судариковым [100].

Салицилат трехвалентного плутония, $\text{Pu}(\text{Sal})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$. Образование голубого осадка салицилата плутония (III) начинается

при рН 0—1 в зависимости от концентрации плутония в исходном растворе. Количественное осаждение Pu(III) (на 99,8%) достигается при значительном избытке салициловой кислоты и при рН 3,5. Осадок хорошо отстаивается и декантируется. Растворимость соединения в воде составляет 0,12 г Pu/кг, в спирте — 0,50 г Pu/кг и в ацетоне — 3,50 г Pu/кг раствора. На рис. 39 представлена зависимость полноты осаждения трехвалентного плутония от избытка осадителя [100].

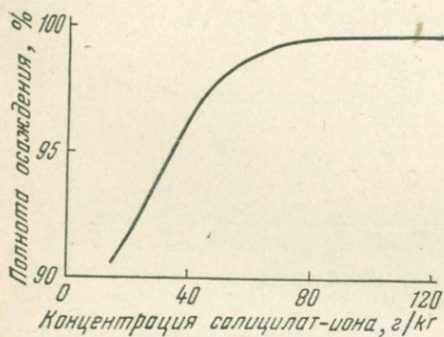


Рис. 39. Осаждение салицилата плутония (III) в зависимости от концентрации осадителя

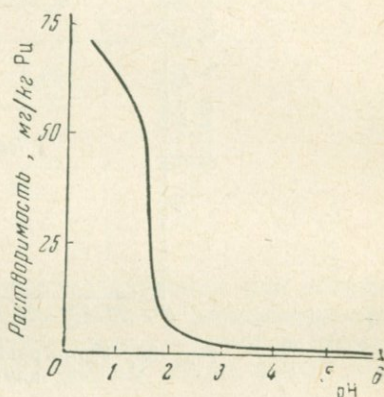


Рис. 40. Растворимость оксисалицилата Pu (VI) в зависимости от pH раствора

Оксисалицилат четырехвалентного плутония, $PuO(Sal)_2$. При добавлении салициловой кислоты к раствору плутония (IV) в $\sim 1,0 N HNO_3$ раствор окрашивается в темно-бурый цвет. Снижение кислотности до рН 0—1 приводит к выделению хлопьевидного осадка оксисалицилата плутония (IV). Количественное выделение Pu (IV) из растворов в виде оксисалицилата происходит при рН 4—5 и минимальном избытке осадителя. Растворимость оксисалицилата плутония (IV) в воде при 25°С равна 0,3 мг Pu/кг. Влияние величины рН на растворимость $PuO(Sal)_2$ представлено на рис. 40.

Растворы комплексных салицилатов плутония (III) и (IV) неустойчивы к нагреванию, причем степень гидролиза плутония определяется как температурой, так и конечной концентрацией салицилата аммония или натрия. Продуктом гидролиза является аморфный осадок серо-желтого, а иногда коричневого цвета. В кристаллическом состоянии это соединение не получено. Состав выделенного осадка независимо от исходного валентного состояния отвечает формуле $PuO_2 \cdot PuO \cdot Sal \cdot xH_2O$.

Минимальная растворимость данного соединения в оптимальных условиях (25°С, концентрация салицилат-иона 5 г/кг, рН 7,4) равна 0,02 мг Рu/кг раствора.

Фитинат четырехвалентного плутония, $\text{Pu}_3(\text{C}_6\text{P}_6\text{O}_{27}\text{H}_{12})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

При действии фитиновой кислоты на кислые растворы плутония (IV) образуется светло-сиреневый аморфный осадок [194]. Скляренко [205] показал, что состав образующегося осадка зависит от избытка осадителя и приблизительно отвечает формуле $\text{Pu}_3(\text{C}_6\text{P}_6\text{O}_{27}\text{H}_{12})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Осадок фитината быстро осаждается из кислых сред, легко уплотняется и хорошо фильтруется.

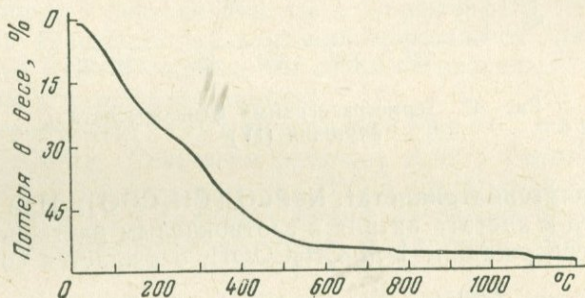


Рис. 41. Термогравиграмма фитината плутония (IV)

Растворимость фитината плутония (IV) в воде при $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ равна $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Очень незначительно растворяется фитинат плутония (IV) в минеральных кислотах. Осадок хорошо растворим в растворе цитрата аммония или натрия.

На рис. 41 приведена термогравиграмма фитината плутония (IV). Постепенное уменьшение веса на протяжении всей приводит к уменьшению веса, связанному с постепенным удалением. Плато на кривой термического разложения в интервале температур 700—900°С примерно соответствует соединению с формулой $2\text{PuO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$. Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению веса, связанному с постепенным удалением P_2O_5 из осадка.

Фениларсонат четырехвалентного плутония, $\text{Pu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3)_2$.

При действии фениларсоновой кислоты на кислые растворы плутония (IV) образуется кристаллический осадок указанного состава [588]. Растворимость данного соединения в воде равна 1,1 мг/л плутония. Произведение растворимости составляет $4,7 \cdot 10^{-6}$. На термогравиметрической кривой (рис. 42), полученной В. А. Михайловым (1958 г.), имеется три плато. Первое (до 150°С) отвечает фениларсонату плутония (IV) и зависит от условий осаждения. Площадка при 600—900°С ближе всего соответствует соединению $3\text{PuO}_2 \cdot \text{PuAs}_2\text{O}_7$. Оба указанных соедине-

ния не могут быть использованы для весового определения плутония. Прокаливание фениларсоната плутония (IV) проводят при 1100°C , при этой температуре образуется двуокись плутония.

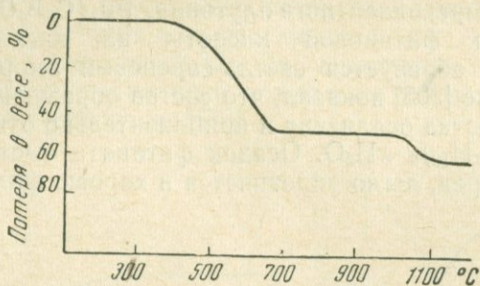


Рис. 42. Термогравиметрическая кривая фениларсоната плутония (IV)

Натрийплутонилтриацетат, $\text{NaPuO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$. При добавлении нитрата и ацетата натрия к азотнокислым растворам плутония (IV), содержащим $1\text{ M CH}_3\text{COOH}$, осаждается соединение

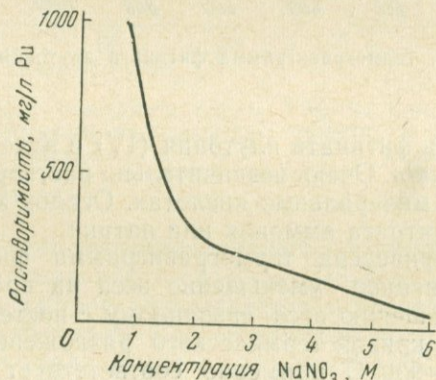


Рис. 43. Влияние концентрации NaNO_3 на растворимость $\text{NaPuO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ в растворе $0,6\text{ M CH}_3\text{COOH}$ и $0,2\text{ M CH}_3\text{COONa}$

указанного состава [3, стр. 351]. Выпадающие кристаллы имеют светло-розовую окраску [738]. На растворимость натрийплутонилтриацетата оказывает большое влияние концентрация нитрата натрия (рис. 43). Изменение концентрации ацетат-ионов от $0,12$ до $1,0\text{ M}$ практически не влияет на полноту осаждения натрийплутонилацетата. Растворимость $\text{NaPuO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ в воде при 5°C равна $6,1 \cdot 10^{-3}\text{ мг/л}$ плутония, а при 95°C — $18,7 \cdot 10^{-3}\text{ мг/л}$ плутония.

Ацетилацетонат четырехвалентного плутония, $Pu(C_5H_7O_2)_4$. Описанный в литературе [381] метод получения ацетилацетоната плутония (IV) состоит в следующем. К слабокислому сульфатному раствору плутония добавляют щелочной раствор ацетилацетона в расчете 25 мг реагента на 1 мг плутония. При этом выпадает красно-коричневый кристаллический осадок, который отделяют центрифугированием и сушат над пятиокисью фосфора. Высушенный продукт очищают возгонкой при $170^\circ C$ и давлении 1 мм рт. ст. Соприкосновение с атмосферой не приводит к заметному разложению соединения. Т. пл. $170^\circ C$. $Pu(C_5H_7O_2)_4$ легко растворим в бензине, бензоле и хлороформе.

Возгонка ацетилацетона плутония применяется для осаждения плутония тонким однородным слоем на различных подкладках, а также в методах разделения.

Метанитробензоат четырехвалентного плутония, $Pu(C_6H_4NO_2COO)_4$. Действием раствора *m*-нитробензойной кислоты на 0,004 М раствор плутония (IV) в ацетатно-уксусной среде при рН от 3 до 5 получают белый аморфный осадок [588]. Остаточная концентрация плутония в растворе (рН 5) равна 4 мг/л.

Как было показано М. С. Милюковой (1956 г.), при действии 20%-ным спиртовым раствором *m*-нитробензойной кислоты на растворы $Pu(III)$, $Pu(IV)$ и $Pu(VI)$ в 0,1 N HNO_3 осаждается только $Pu(IV)$ в виде аморфного осадка, имеющего окраску от светло-кремовой до желто-зеленой. Добавление ацетона, анилина или этанола улучшает полноту выделения плутония. Однако растворимость метанитробензоата плутония (IV) в 0,1 N HNO_3 даже в присутствии этанола значительно выше, чем при осаждении из ацетатно-уксусной среды при рН 3—5, и составляет 20 мг/л плутония.

Пирогаллат четырехвалентного плутония. При действии пирогаллола на ацетатный раствор плутония с концентрацией 0,004 М плутония и рН 3—5 образуется красно-коричневый кристаллический осадок [588].

СОЕДИНЕНИЯ, ПОЛУЧАЕМЫЕ СУХИМ ПУТЕМ

Окислы плутония

В литературе [554, 726, 732] описаны следующие соединения плутония с кислородом: PuO_2 , Pu_2O_3 и PuO .

Попытка получения высших окислов плутония [487] окислением PuO_2 двуокисью азота не увенчалась успехом. Термодинамические расчеты Брюэра [309] показывают, что нельзя получить устойчивые окислы плутония выше PuO_2 .

Двуокись плутония, PuO_2 . Двуокись плутония широко применяется в аналитической химии как наиболее устойчивая весовая форма, а также в технологии в качестве исходного материала при получении галогенидов и других соединений.

Двуокись плутония получают прокаливанием на воздухе любых соединений, за исключением фосфатов плутония. Драмонд и Уэлч [388] установили, что состав двуокиси плутония в зависимости от исходного соединения может изменяться от $PuO_{2,00}$ до $PuO_{2,09}$ за счет дополнительного поглощения кислорода. Прокаливание PuO_2 на воздухе при $1200^\circ C$ приводит к образованию окиси состава $PuO_{2,002}$. Более поздние исследования [189] подтвердили эти результаты.

При прокаливании пероксида плутония (IV) и оксалатов плутония (III) и (IV) получают наиболее реакционноспособную двуокись с почти стехиометрическим составом [60, 237]. Необходимым условием для получения чистой PuO_2 является образование этих соединений в кристаллической форме [519].

Двуокись плутония представляет собой мелкокристаллический порошок от зеленовато-серого до темно-коричневого цвета. Окраска соединения зависит от исходного соединения и от температуры прокаливании. Двуокись плутония не гигроскопична (М. С. Милюкова, 1953 г.). Вычисленная по рентгенографическим данным плотность двуокиси плутония равна $11,44 \text{ г/см}^3$ [554]. PuO_2 имеет кубическую гранцентрированную решетку (структуру типа флюорита, изоморфную с UO_2 и ThO_2) [732]. Размер элементарной ячейки: $a = 5,936 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [732].

Теплота образования PuO_2 , вычисленная различными авторами из теплоты сгорания металлического плутония, равна $252,4 \pm 1,1 \text{ ккал/моль}$ [184, 237]. Найденные значения температуры плавления колеблются около 2240° [237]. Рентгенограммы после плавления были двухфазными вследствие инкогруэнтного (с потерей кислорода) испарения PuO_2 вблизи точки плавления. Наблюдаемая температура плавления соответствует двухфазной системе: PuO_2 —кубическая Pu_2O_3 . Поэтому температуру плавления стехиометрической PuO_2 необходимо определять при равновесном давлении кислорода [237]. Такие данные в литературе не опубликованы.

До температуры $1200^\circ C$ двуокись плутония устойчива. Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению летучести PuO_2 . Исследования летучести PuO_2 при высоких температурах проведены Филпсом с сотр. [597]. Замеченное уменьшение летучести PuO_2 объясняется ими отщеплением кислорода при повышенных температурах и переходом двуокиси в менее летучий окисел Pu_2O_3 . Состав летучей фракции неизвестен.

Химические свойства. Изменение реакционной способности PuO_2 в зависимости от температуры ее прокаливании было отмечено в работе [451]. Это изменение обусловлено перестройкой

кристаллической решетки двуокиси. Двуокись плутония, полученная при температурах ниже 800°C , имеет сильно искаженную решетку. Совершенствование решетки заканчивается при $1000\text{—}1200^{\circ}\text{C}$. Прокаленная при этой температуре двуокись более всего отвечает стехиометрическому составу, однако реакционная способность ее резко снижена.

Двуокись плутония практически нерастворима в воде и разбавленных минеральных кислотах. Однако двуокись, прокаленная при низких температурах (до 275°C), растворяется в соляной кислоте. Двуокись плутония, прокаленная при температуре не выше 600°C , растворяется в горячей концентрированной серной или азотной кислоте [451]. Для перевода в раствор сильно прокаленной двуокиси плутония применяют $85\text{—}100\%$ -ный раствор H_3PO_4 (при 200°C) или раствор 10 M HNO_3 , содержащий $0,05\text{ M HF}$ (6 M HCl) [237]. Длительная обработка концентрированной H_2SO_4 [60] или HBr [726; И. С. Складенко, 1953 г.] также приводит к растворению PuO_2 . Процесс этот может быть ускорен, если двуокись обрабатывать смесью H_2SO_4 и HBr (1:10). Сначала осадок смачивают серной кислотой, затем осторожно приливают бромистоводородную кислоту и упаривают досуха. Эта операция проводится дважды. Для превращения 100 мг PuO_2 в сульфат необходимо около 2 час. (Н. Е. Кочеткова, 1955 г.).

А. М. Рубинштейн, Л. М. Зайцев и Л. К. Шубочкин (1953 г.) предложили метод, заключающийся в обработке двуокиси плутония смесью концентрированной соляной кислоты и иодистого калия. Растворение протекает достаточно быстро: 100 мг PuO_2 растворяется за 1,5 часа. Иодистый калий берут по отношению к двуокиси в десятикратном количестве. Концентрированную соляную кислоту прибавляют до получения $8\text{—}10\%$ -ного раствора по К.А. Авторы метода полагают, что при этом плутоний восстанавливается до трехвалентного состояния. Для удаления иода добавляют HNO_3 и H_2SO_4 и нагревают.

В ранних работах [388, 451] растворения сильнопрокаленной PuO_2 достигали сплавлением ее с пиросульфатом калия или бисульфатом натрия. Двуокись плутония может быть переведена в PuF_3 нагреванием в токе смеси водорода и фтористого водорода при $400\text{—}600^{\circ}\text{C}$ и в PuF_4 нагреванием при той же температуре в токе смеси кислорода и фтористого водорода или только в токе HF [3, стр. 327]. При $250\text{—}280^{\circ}\text{C}$ PuO_2 реагирует с $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ с образованием PuF_4 [154]. Взаимодействие PuO_2 с CCl_4 (800°C) приводит к получению PuCl_3 [32, 260]. В графитовом тигле при $1225\text{—}1300^{\circ}\text{C}$ двуокись плутония реагирует с H_2S , образуя при этом $\text{Pu}_2\text{O}_2\text{S}$. Повышение температуры до $1340\text{—}1400^{\circ}\text{C}$ приводит к получению Pu_2S_3 [262]. Под действием избытка графита двуокись плутония при $1200\text{—}1500^{\circ}\text{C}$ переходит в карбид [3, стр. 327].

Оксид плутония, PuO. В ряде работ сообщалось о дебаеграммах, приписываемых PuO [3, 554, 726, 732]. Однако, по всей вероятности, этот окисел существует только в виде поверхностной пленки на металлическом плутонии. В работе [726] указано, что PuO получается вместе с другими продуктами реакции при восстановлении PuOCl парами бария. В более поздней работе [237] были воспроизведены эти результаты, но авторы не смогли выделить из смеси вещество, дающее рентгенограммы PuO. Описаны свойства PuO. Оксид плутония напоминает по цвету кокс [726]. Вычисленная по рентгенографическим данным плотность составляет $13,89 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$ [554]. Предсказанная теплота образования равна 130—140 ккал/моль [309]. PuO легко растворяется в соляной кислоте с концентрацией более 1 М.

Полуторная окись плутония, Pu₂O₃. Полуторная окись существует в двух кристаллических формах. Окисел в гексагональной форме получают восстановлением PuO₂ металлическим плутонием в виде стружки или мелких опилок (плутоний берут с 20%-ным избытком) в закрытом танталовом тигле при 1500° С. Приготовленная таким образом гексагональная Pu₂O₃ содержит избыточную фазу — металлический плутоний, который удаляют испарением в вакууме при 1800—1900° С. Pu₂O₃ получают также из гидроксида плутония.

Гексагональная форма Pu₂O₃ несколько пирофорна и иногда при царапании и измельчении воспламеняется, хотя неповрежденный окисел устойчив на воздухе при обычной температуре несколько дней.

Окисел в кубической форме был приготовлен нагреванием PuO₂ в вакууме при 1650—1800° С [726]. Поскольку Pu₂O₃ с кубической структурой не получается при термической обработке и закалке гексагональной формы Pu₂O₃, то он не является полиморфной модификацией гексагональной Pu₂O₃. Кубическая структура Pu₂O₃ появляется только при немного большем содержании кислорода, чем PuO_{1,5}. Состав кубической Pu₂O₃ точно неизвестен. Предполагается, что эта фаза лежит между PuO_{1,5} и PuO_{1,6}.

Галогениды и оксигалогениды плутония

Галогениды и оксигалогениды плутония используются на различных стадиях технологического процесса получения плутония. Имеются также указания на применение галогенидов для разделения актинидных элементов. Описан метод [314] отделения летучего гексафторида урана от гексафторида плутония. Запатентован «сухой» метод отделения нептуния от плутония, основанный на относительно высокой летучести NpCl₄ по сравнению с PuCl₃ [415].

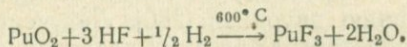
У галогенидов особенно четко видно уменьшение устойчивости высших валентных состояний в ряду уран — нептуний — плутоний. Кроме фтора, другие галогены образуют с плутонием только тригалогениды. Соединения галогенидов плутония с кислородом — оксигалогениды характерны только для трехвалентного состояния. В табл. 11 приведены некоторые физические свойства галогенидов и оксигалогенидов плутония.

Таблица 11

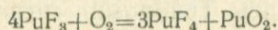
Галогениды и оксигалогениды плутония [231, стр. 82; 728, 737]

Соединение	Цвет	Кристаллическая структура	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С	ΔН, ккал/моль
PuF ₆	Красный или красновато-коричневый	Орторомбическая . . .	—	50,75	—
PuF ₄	Светло-коричневый	Моноклиническая . . .	7,0	1037	—424
PuF ₃	Фиолетовый	Гексагональная . . .	9,32	1425	—375
PuCl ₃	Изумрудно-зеленый	То же	5,70	760	—230
PuBr ₃	Зеленый	Орторомбическая . . .	6,69	681	—198,8
PuJ ₃	Светло-зеленый	То же	6,92	770	—155
PuOF	Металлический	Тетрагональная . . .	9,76	>1635	—
PuOCl	Сине-зеленый	То же	8,81	—	—223,6
PuOBr	Темно-зеленый	» »	9,07	—	—210
PuOJ	Зеленый	» »	8,46	—	—190

Трифторид плутония, PuF₃. Трифторид плутония обычно получают взаимодействием двуокиси плутония с фтористым водородом в присутствии водорода по реакции [376]:



В качестве исходных продуктов могут быть использованы различные соединения плутония: нитраты плутония (IV) и (VI), оксалаты плутония (III) и (IV) и др. Водный фторид, описанный в предыдущем разделе, может быть переведен в безводный нагреванием при 250—300° С [376]. На рис. 44 представлены кривые термического разложения водного (1) и безводного (2, 3) PuF₃. Конечным продуктом прокаливания является двуокись плутония. Безводный трифторид образуется в небольшом интервале температур ~250—300°. Сравнение кривых 2 и 3 позволяет сделать заключение о гигроскопичности PuF₃. Трифторид плутония окисляется при нагревании до 600° С свободным от влаги кислородом:



В вакууме эта реакция протекает в обратном направлении [376, 416].

Трихлорид плутония, $PuCl_3$. Это соединение получают при действии на двуокись плутония сильных хлорирующих агентов, таких, как CCl_4 , HCl , SCl_2 или $POCl_3$, при температуре выше $700^\circ C$. Пятихлористый фосфор реагирует с PuO_2 при $280^\circ C$ [3, стр. 318; 260]. Можно хлорировать также оксалат и карбонат плутония (III). Однако в этом случае получается продукт, загрязненный углеродом [260]. Возгонкой $PuCl_3$ при $800^\circ C$ получают чистый кристаллический продукт.

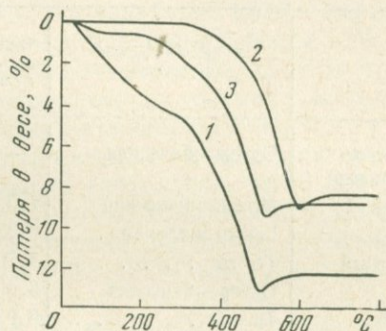


Рис. 44. Термогравиметрические кривые фторидов плутония (III)

1 — PuF_3 , осажженный из водного раствора; 2 — безводный PuF_3 , приготовленный гидрофторированием PuO_2 ; 3 — безводный PuF_3 после 12 дней хранения на воздухе

Трихлорид количественно превращается в оксихлорид $PuOCl$ при $650^\circ C$ при обработке смесью хлористого водорода, водяного пара и водорода. Нагревание $PuCl_3$ на воздухе до $900^\circ C$ приводит к образованию двуокиси [260]. Летучесть $PuCl_3$ используется при масс-спектрографических separations.

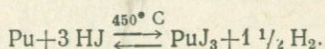
Трибромид плутония, $PuBr_3$. Методы получения трибромида плутония основаны на взаимодействии различных бромлирующих агентов с двуокисью плутония. Как и в случае трихлорида плутония, реакции получения $PuBr_3$ из двуокиси протекают быстрее при использовании умеренно прокаленного окисла [372]. Реакция с бромистым водородом проходит и в отсутствие водорода.

Известны методы получения трибромида из металлургического плутония и брома при $300\text{--}325^\circ C$ и давлении брома 200 мм рт. ст., а также по реакции $PuCl_3$ с сухим HBr [372].

При $750\text{--}800^\circ C$ трибромид заметно летуч и может быть очищен возгонкой в вакууме. В кислороде при $100^\circ C$ или на воздухе при несколько более высокой температуре трибромид плутония превращается в двуокись. Трибромид гигроскопичен и во влаж-

ном воздухе превращается в $\text{PuBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Чистый PuBr_3 легко растворим в воде [372].

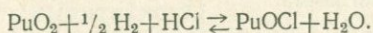
Триодид плутония, PuJ_3 . Это соединение образуется под действием безводного газообразного иодистого водорода на металлический плутоний при 450°C по реакции [441]:



Оксигалогениды трехвалентного плутония. Устойчивость оксигалогенидов плутония повышается при переходе от фтора к иоду.

Оксифторид PuOF был идентифицирован в качестве одной из фаз, получающихся при восстановлении тетрафторида плутония атомарным водородом [3, стр. 317].

Оксихлорид PuOCl получали обработкой двуокиси плутония при 650°C смесью газообразных хлористого водорода и водорода по реакции [261]:

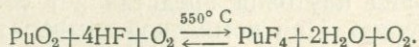


Оксихлорид реагирует с газообразным хлористым водородом с образованием трихлорида плутония. Оксихлорид плутония нерастворим в воде, но растворяется в разбавленных кислотах [261].

Оксибромид PuOBr образуется при действии на двуокись плутония смеси водорода и бромистого водорода, насыщенного парами воды.

Оксиодид PuOJ получают обработкой металлического плутония парами иода. При реакции иодистого водорода с двуокисью плутония при 750°C вместо триодида образуется PuOJ . Оксиодид также получается при длительном воздействии при 750°C смеси газообразных водорода и иодистого водорода на высушенную при 70°C гидроокись плутония [441].

Тетрафторид плутония, PuF_4 . Это единственный устойчивый галогенид четырехвалентного плутония. Тетрафторид плутония используется для получения металлического плутония. Для приготовления PuF_4 применяют метод фторирования двуокиси плутония смесью фтористого водорода и кислорода при $350\text{--}600^\circ\text{C}$ [3, 376, 417, 418]:



Кислород препятствует восстановлению PuF_4 до PuF_3 .

Малы и др. [154] предложили метод фторирования двуокиси плутония при помощи $\text{NH}_4 \cdot \text{HF}$ при нагревании. При нагревании PuO_2 с $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ до 300°C образуются три соединения. Первая площадка на термогравиграмме (рис. 45) соответствует

темно-зеленому соединению состава $\text{NH}_4\text{PuF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При дальнейшем повышении температуры это соединение теряет кристаллизационную воду и в интервале температур $160\text{--}200^\circ\text{C}$ переходит в соединение NH_4PuF_5 светло-зеленого цвета, которое затем распадается до PuF_4 . Тетрафторид плутония устойчив в интервале температур $250\text{--}270^\circ\text{C}$, выше 280°C на воздухе он переходит в двуокись плутония [376].

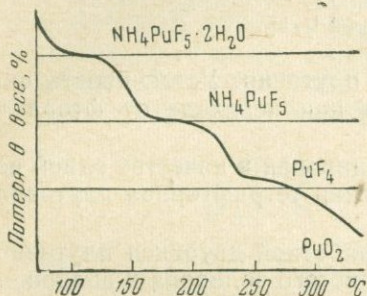


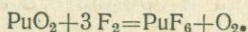
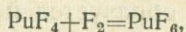
Рис. 45. Термогравиграмма $\text{NH}_4\text{PuF}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

По отношению к кислороду тетрафторид плутония устойчив до 600°C .

Тетрафторид плохо растворим в воде, но довольно легко растворяется в водных растворах, содержащих Ce^{4+} , Fe^{3+} , Al^{3+} и другие катионы, образующие с ионами фтора устойчивые комплексы. Прокаленный тетрафторид растворяется значительно хуже [34].

Гексафторид плутония, PuF_6 .

Для получения гексафторида плутония чаще всего используют взаимодействие фтора с фторидами плутония (III) и (IV) или двуокисью плутония [163, 221, 405, 535, 681, 721]:



Высокие скорости реакций достигаются выше 700°C . Аппаратура и условия для получения гексафторида плутония подробно описаны в работах [47, 163, 221, 405, 535, 681, 721].

Сходство в летучести и методах получения гексафторидов урана и плутония определяет подобие этих химических соединений.

Получение гексафторида плутония сопровождается образованием незначительных количеств фтористого водорода. Только после тщательной вакуумной очистки от HF можно работать с препаратом PuF_6 в стеклянном оборудовании [721]. Хранят PuF_6 в специальных кварцевых аппаратах. При температуре 180°C твердый гексафторид плутония представляет собой белое кристаллическое вещество. При комнатной температуре кристаллы приобретают светло-коричневую окраску, а при повышении температуры они темнеют и становятся красно-коричневыми [405, 535]. Рядом авторов [405, 535, 722] выведено уравнение зависимости давления пара PuF_6 от температуры. При давлении 511 мм рт. ст. температура плавления гексафторида плутония равна $50,75^\circ\text{C}$. При нормальном давлении температура кипения равна $62,3^\circ\text{C}$. Следовательно, при атмосферном давлении PuF_6 может

находиться в жидкой фазе. Жидкий PuF_6 находится в неассоциированном состоянии.

Гексафторид плутония — термодинамически неустойчив и диссоциирует на фтор и низшие фториды плутония. Степень разложения, однако, составляет только 0,1% в день для парообразного состояния гексафторида плутония. Скорость радиационного разложения твердого PuF_6 составляет около 1,5% в день.

Гексафторид плутония бурно реагирует с водой с образованием фторида плутонила PuO_2F_2 , изоструктурного с UO_2F_2 . При пропускании газообразного гексафторида через серную кислоту образуется розовый кристаллический осадок сульфата плутония. Механизм этой реакции неясен.

PuF_6 является более сильным фторирующим агентом, чем BfF_3 . Летучесть PuF_6 определяет его высокую токсичность. Работа с ним требует специальных мер предосторожности. На различии в летучести фторидов урана, нептуния и некоторых продуктов деления основаны методы их разделения [314, 415].

Другие соединения плутония

Гидриды и дейтериды плутония. Металлический плутоний реагирует с водородом с образованием двух гидридов PuH_2 и PuH_3 . Компактный металл взаимодействует с водородом при 150—200°С, а тонкоизмельченный — в интервале 25—50°С [33, 319, 537]. Малфорд и Стерди получили и подробно исследовали дигидрид плутония [568]. Гидрид плутония идентифицирован на основе излучения кривых давления для системы металл — водород [203]. Детальные исследования этой системы до сих пор не проводились. В избытке водорода образуется серое металлоподобное вещество состава $\text{PuH}_{2,7}$. В более поздней работе Малфорд и Стерди [569] подтвердили, что между соединениями состава PuH_2 и PuH_3 существует единая гомогенная твердая фаза. В области от PuH_2 до $\text{PuH}_{2,7}$ остается флюоритная структура PuH_2 ; начиная с состава $\text{PuH}_{2,75}$, появляется гексагональная фаза. Получаемая обычно на практике твердая фаза обоих гидридов имеет такую же химическую активность, как и металлический плутоний. Этот твердый раствор медленно окисляется на воздухе при температурах ниже 100°С и постепенно реагирует с водой и кислотами; он может быть превращен в PuN нагреванием в азоте при 230°С или в карбид плутония нагреванием при 800°С в атмосфере CO_2 . Поэтому гидрид плутония часто используют как исходное вещество для приготовления других соединений плутония. Упругость паров смеси гидридов низка при температуре вплоть до 500°С, а сами соединения остаются стабильными в атмосфере водорода при давлении в 1 атм и 1000°С [33]. Получены аналогичные соединения плутония с дейтерием [537, 568].

Нитрид плутония. Методы получения и свойства нитрида плутония были подробно описаны Брауном, Окенденом и Уэлчем [320]. PuN получают действием паров безводного аммиака или азота на металлический плутоний при $1000^\circ C$, а также взаимодействием трихлорида плутония и аммиака при $800\text{--}900^\circ C$. Наиболее надежным методом является действие аммиака или азота на гидрид плутония при $600^\circ C$ и давлении 250 мм рт. ст. Чистый PuN — черное хрупкое вещество, имеющее гранецентрированную кубическую решетку. Теплота образования составляет 95 ккал/моль, плотность — 14 г/см^3 . Нитрид плутония легко гидролизуется во влажном теплом воздухе. Эта реакция ускоряется при повышенных температурах. Нитрид плутония легко растворяется на холоду в 3 М HCl и 3 М H_2SO_4 с образованием соответствующих растворов трехвалентного плутония.

Сульфиды плутония. Сульфиды плутония могут быть получены только сухим путем. В зависимости от условий получения (температура, скорость, время) образуются различные соединения плутония. Соединение PuS было получено при восстановлении трифторида плутония парами бария в тигле из сульфида бария [262]. Соединение золотисто-бронзового цвета с кубической гранецентрированной структурой. Плотность — $10,60\text{ г/см}^3$ [735].

Смесь Pu_2S_3 и Pu_3S_4 может быть получена либо нагреванием сухой гидроокиси в графитовом тигле в атмосфере безводного сероводорода при $1340^\circ C$, либо нагреванием трихлорида в кварцевом тигле в токе сероводорода при $840\text{--}916^\circ C$ [262]. Продукт имеет черный или пурпурно-черный цвет. Кристаллическая структура — кубическая объемноцентрированная.

Оксисульфид плутония Pu_2O_2S был получен пропусканием сероводорода над сухой гидроокисью в графитовом тигле при температуре $1225\text{--}1300^\circ C$. Соединение имеет металлический блеск и обладает гексагональной кристаллической структурой. Плотность Pu_2O_2S равна $9,95\text{ г/см}^3$ [262].

Карбиды плутония. Методом рентгеноструктурного анализа Захариазен идентифицировал два карбида: монокарбид PuC и полторный карбид Pu_2C_3 [733—735]. Монокарбид был получен в инертной атмосфере при взаимодействии порошкообразного графита с PuO_2 ($1800^\circ C$) или с $PuH_{2,7}$ ($800^\circ C$), или с металлическим плутонием ($1000^\circ C$). Pu_2C_3 образуется нагреванием смеси графита и двуокиси плутония при $1850^\circ C$. Плотность PuC — $13,99\text{ г/см}^3$, Pu_2C_3 — $12,70\text{ г/см}^3$. Монокарбид плутония легко гидролизуется разбавленными кислотами. Гидролиз Pu_2C_3 протекает значительно труднее [368]. В литературе нет других сведений о химических свойствах этих соединений.

ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛУТОНИЯ И ПРИЕМЫ РАБОТЫ

Обычно приходится работать с α -активными изотопами плутония, главным образом с Pu^{239} .

Альфа-частицы обладают относительно малой проникающей способностью; для Pu^{239} пробег α -частиц в воздухе составляет 3,7 см, а в мягкой биологической ткани — около 43 мк [155]. В совокупности с высокой полной ионизацией ($1,47 \cdot 10^7$ пар ионов на одну α -частицу) небольшая величина пробега обуславливает значительную величину плотности ионизации.

Процессы ионизации сопровождаются разнообразными химическими превращениями в биологическом веществе, вредно сказывающимися на жизнедеятельности организма. Чем выше плотность ионизации, тем больше так называемый биологический эффект.

Внешнее воздействие излучения создает опасность только во время контакта с радиоактивным препаратом. Поскольку пробег α -частиц в твердом веществе мал, резиновые перчатки, надетые на руки работающего, служат достаточной защитой.

Особенно опасно попадание радиоактивных веществ внутрь организма. В этом случае человек испытывает действие ионизирующего излучения до тех пор, пока эти вещества не будут выведены из организма в результате физиологического обмена или же не распадутся.

В связи с тем, что α -излучение плутония производит большие необратимые изменения в скелете, печени, селезенке и почках [255], все изотопы плутония относят к группе элементов с особо высокой радиотоксичностью [200]. Эти изменения трудно диагностировать; они не проявляются настолько быстро, чтобы можно было принять меры к искусственному выведению плутония с помощью растворов комплексообразующих реагентов. Максимально допустимое количество плутония-239 в теле человека не должно превышать нескольких десятых микрограмма [548, 644]*. Поэтому требуется особое внимание и аккуратность при проведении любых операций с плутонием. Необходим тщательный контроль возможных загрязнений на рабочих поверхностях столов, на полу и стенах лабораторных помещений и, особенно, в воздухе. Предельно-допустимое содержание Pu^{239} в воздухе составляет $1 \cdot 10^{-13}$ кюри/л (~ 20 расп/мин \cdot м³) [200, 548]. Поэтому химико-аналитические работы необходимо проводить в специальных боксах, конструкция которых меняется в зависимости от характера обрабатываемого образца и рода операции. Боксы следует устанавливать в просторных светлых помещениях, полы которых

* Регулярный медицинский контроль построен на определении плутония в моче [644] (см. стр. 134).

покрыты хорошо моющимся пластиком, а стены и потолки выкрашены масляной краской.

Даже в условиях работы в боксах различные химические операции с растворами и твердыми препаратами плутония должны производиться с предосторожностями, обеспечивающими минимальное загрязнение пространства внутри бокса.

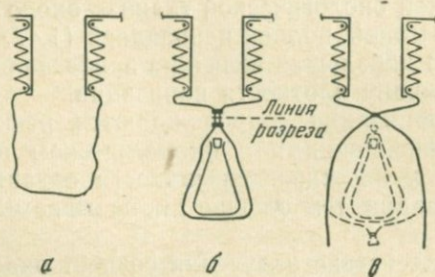


Рис. 46. Схема перенесения препаратов

В настоящее время описаны несколько типов боксов для работы с препаратами плутония [75, 77, 360, 548]. Для анализов, выполняемых в определенной последовательности в течение длительного времени, боксы монтируют в линию. Передача анализируемого образца производится через отверстия в боковых стенках боксов, которые закрываются заслонками под действием сжатого воздуха [548].

В исследовательских лабораториях, а также для несерийных анализов устройство постоянных линий не всегда является рациональным. Перенесение препаратов из одного бокса в другой может осуществляться при помощи стандартных переносных кассет и шлюзов, вмонтированных в боксы [75, 77].

Весьма прост способ перенесения при помощи мешков (принцип действия схематически показан на рис. 46). В дне бокса делают штуцер. На него гармошкой собирают рукав из тонкого пластика, например полиэтилена. Нижний конец рукава заварен или завязан (положение а). Через штуцер в мешок из бокса вносят какой-либо предмет и в двух местах перевязывают мешок (положение б). Затем мешок отрезают от рукава и переносят к другому боксу. Устройство готово к дальнейшей работе после опускания сложенного гармошкой рукава в положение а. Таким же образом помещают мешок с предметом в бокс (положение в), если по каким-либо обстоятельствам нельзя произвести эту операцию через переднюю стенку бокса.

Габариты боксов могут быть различными и колеблются в пределах: ширина составляет 800—1400 мм, глубина — около 600 мм, высота — 600—900 мм. Переднюю стенку боксов с отверстиями и фланцами для перчаток обычно изготавливают наклон-

ной из стекла или плексигласа. Также прозрачной делают верхнюю стенку, на которой помещают осветитель. Для днищ, боковых и задних стенок применяют, как правило, некорродирующие материалы (нержавеющая сталь, винилпласт). В дне бокса имеется воронка для стока нерегенерируемых жидкостей в спецканализацию. В случае, если обрабатываемые препараты являются слабо β - и γ -активными, на передней стенке устанавливают свинцовые стекла.

На боковых стенках монтируют вводы для газа, воды, сжатого воздуха, вакуума и электрические клеммы. Для уменьшения коррозии за счет паров кислот и улучшения освещенности внутреннюю поверхность бокса (за исключением прозрачных плоскостей) покрывают устойчивой белой краской.

Все боксы снабжены вытяжной вентиляционной системой. Присоединение боксов к этой системе осуществляется посредством труб, удобным материалом для которых является винилпласт. Перед выбросом в атмосферу воздух проходит через фильтр, один из вариантов которого подробно описан в работах [75, 77]. Фильтрующим элементом является полоса кислотоупорной ткани ФПП-1 или ФПП-15, сложенная гармошкой. Для проверки чистоты воздуха, прошедшего через фильтр, на воздуховоде за фильтром устанавливают фланец с обычно заглушенным отверстием. При контроле заглушку снимают, а к фланцу присоединяют другой фланец с сорбирующим фильтром. В течение определенного времени просасывают воздух из воздуховода и проводят анализ фильтра на радиоактивность.

Для продления срока службы ткани рекомендуется вспрыскивать воду из форсунки в подводящий к фильтру канал с целью конденсации паров кислот [548]. Ввод воды должен проводиться таким образом, чтобы исключить попадание брызг на ткань. Конденсат должен периодически удаляться через специальное отверстие в канале.

Конструкции боксов можно разделить на три группы в зависимости от характера проводимой операции:

1. Перчаточные герметические боксы для работ с твердыми препаратами плутония (металл, сплавы, соли). К таким работам относятся операции дробления образцов, их высушивания, прокаливаний и взвешивания. В таких же боксах должны выполняться и спектральные анализы. Большинство этих операций не требует совершенной герметичности. Боксы, описанные в работах [75, 77], имеют съемную и незакрепленную жестко переднюю стенку. В этой системе не применяется уплотнение небольших зазоров. Круглосуточная работа вытяжной вентиляции обеспе-

* Здесь не освещаются системы защиты, применяемые для работы с препаратами, высокоактивными по β - и γ -излучению. Они описаны в ряде работ [155, 257, 516].

чивает постоянное разряжение внутри бокса ($\sim 20-30$ мм вод. ст.), вследствие чего чистый воздух из лаборатории интенсивно просачивается через тонкие щели внутрь бокса, исключая попадание радиоактивной пыли из бокса в лабораторное помещение.

Часто возникает необходимость измельчить пластинку металлического плутония и расфасовать кусочки в отдельные герметические емкости для хранения. Раскалывание может быть произведено в ступке, схема которой представлена на рис. 47. Отколотый кусок металла пинцетом осторожно помещают в толстостенную пробирку, которую затем запаивают либо под вакуумом, либо в атмосфере инертного газа (аргона). Хранение плутония в запаянных ампулах предохраняет металл от значительного окисления под действием воздуха.

Для приготовления растворов плутония с точным титром обычно пользуются металлическим плутонием, который, как правило, бывает покрыт тонким слоем окиси. Для очистки пластинки от окиси применяют или опиливание (соскабливание) верхнего слоя или электрополирование поверхности в растворе поташа [717]. Такая «мокрая» обработка предотвращает распыление высокотоксичных крупинок окиси.

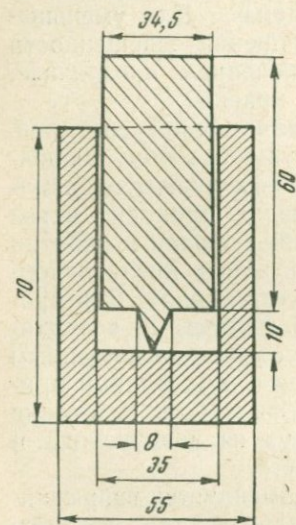


Рис. 47. Стальная ступка для раскалывания металлического плутония

Прокаливание соединений плутония производят в печи, которую помещают в бокс-шкаф, снабженный шлюзом со стандартной касетой, служащей для переноски тиглей в весовой бокс. Для взвешивания применяют весы АДВ-200. Рукоятки управления весами удлиняют и выносят на наружную поверхность бокса через войлочные уплотнения, прижатые к наружной плоскости передней стенки металлическими фланцами [75, 77].

2. Боксы с частично открытым передним фронтом (оставляемое отверстие обеспечивает свободное перемещение рук по горизонтам и ограниченное — по вертикали). К этому классу также относятся боксы, у которых удалены перчатки, закрывающие перчаточные отверстия. В них выполняются операции растворения твердых соединений, упаривания, отбора проб, а также осаждения, экстрагирования, хроматографирования и др. Работы такого рода не требуют герметизации внутреннего пространства бокса вследствие относительно небольшой опасности образова-

ния радиоактивных аэрозолей. Необходимым условием является просасывание воздуха через открытую переднюю плоскость бокса с линейной скоростью 1,5 м/сек [200]. По американским данным, для таких работ достаточно скорость 0,5 м/сек [548].

Растворение плутония и его соединений в кислотах во избежание разбрызгивания при нагревании лучше всего проводить в колбах с удлиненным горлом достаточно большого объема. На случай аварии колбу устанавливают на металлическом поддоне, а при растворении металла — в стакан с водой для охлаждения. Емкость, в которой производят нагревание или упаривание растворов, рекомендуется помещать под специальный колпак с отсосом из боросиликатного стекла [717], чтобы

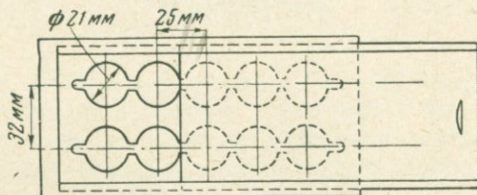


Рис. 48. Пенал для мишеней

предотвратить конденсацию паров кислот на внутренних стенках бокса. Наиболее рационально упаривать кислые растворы в стеклянных перегонных аппаратах с водяным охлаждением. Конденсат выливают в специальную канализацию.

3. Исследования показали [548], что с малыми образцами разбавленного раствором плутония (общее количество плутония — 1—2 мкг) можно работать в боксах-шкафах со значительно открытым передним фронтом. Здесь могут проводиться отбор проб растворов порядка нескольких сотых миллилитра в колбы и на подложки для α -счета, их выпаривание и прокаливание, а также другие химические операции с микроколичествами элемента. Согласно санитарным нормам [200], работы могут выполняться в обычном порядке (как с нерадиоактивными изотопами), если концентрация плутония в растворе не превышает 0,03 мкг/мл, а общее его количество не более 1,5 мкг.

При хранении растворов плутония в плотно закрытых сосудах следует учитывать образование газов — продуктов радиолиза воды. Для предупреждения разрыва сосудов их периодически открывают; иногда они снабжаются предохранительными клапанами.

Отбор проб раствора для различных операций, в том числе на мишени для радиометрического анализа, следует производить с помощью пипеток, соединенных со шприцами резиновыми или другими эластичными шлангами. На одном штативе могут быть укреплены несколько пипеток разного объема. Наиболее удобно

расположить шприцы в горизонтальном фиксированном положении под основанием штатива или на отдельной панели.

Выпаривание и сжигание веществ на мишени обычно производят в том же боксе, где проводят нанесение растворов. Мишени для α -счета переносят в пеналах (рис. 48) для предотвращения потерь нанесенного вещества.

Несмотря на принимаемые меры борьбы с загрязненностью боксов и лабораторных помещений, иногда необходимо проводить их дезактивацию. В качестве дезактивирующих растворов применяют минеральные кислоты, соду, соли лимонной и щавелевой кислот, комплексоны [200] и другие вещества [255].

Глава III

КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛУТОНИЯ

Некоторые свойства плутония (α -радиоактивность, склонность к комплексообразованию и др.) могут быть использованы для быстрого качественного определения плутония. Наиболее подходящими для обнаружения плутония являются методы радиометрического и химического анализа.

Качественное определение плутония в сложных по химическому составу объектах проводится довольно редко.

Для обнаружения плутония наибольшее значение приобрел радиометрический метод, основанный на измерении общего α -излучения плутония и его энергии. Этот метод не требует проведения сложных химических операций и больших затрат времени и характеризуется довольно высокой чувствительностью. Радиометрический метод позволяет обнаружить 0,0001 мкг Pu²³⁹. При наличии в анализируемом образце других α -излучателей идентификация плутония может быть выполнена измерением энергии α -частиц при помощи α -анализаторов*.

В ряде химических и физико-химических методов качественного определения плутония используется различие в свойствах валентных форм плутония. Ион трехвалентного плутония в довольно концентрированных водных растворах можно обнаружить по ярко-голубой окраске, резко отличающейся от желто-коричневой окраски водных растворов, содержащих ионы четырехвалентного плутония.

Спектры светопоглощения растворов солей плутония в различных степенях окисления имеют специфические и узкие полосы поглощения, что позволяет проводить идентификацию валентных форм и обнаружение одной из них в присутствии других. Наиболее характерные максимумы светопоглощения Pu(III) лежат в области 600 и 900 мкм, Pu(IV) — 480 и 660 мкм, Pu(V) — 569 мкм и Pu(VI) — 830—835 мкм [348].

Для открытия плутония могут быть использованы реакции с

* Радиометрический метод определения плутония описан в гл. IV.

интенсивно окрашенными реагентами типа арсеназо и торона (табл. 12).

Таблица 12

Цветные реакции Pu (IV) с органическими реагентами

Реагент	Окраска		Чувствительность реакции, мкг/мл	Авторы
	реагента	комплекса Pu (IV)		
Торон I	Оранжево-желтая	Малиновая	0,2	В. И. Кузнецов, В. А. Михайлов, Н. Ф. Лапшина (1956 г.)
Торон II	Оранжевая	Красная	0,6	В. И. Кузнецов, В. А. Михайлов (1959 г.)
Хлорфосторон	»	»	~0,5	П. Н. Палей, Н. Е. Кочеткова, А. А. Немодрук (1961 г.)
Аминоторон	Розовая	Фиолетовая	0,5	Е. С. Пальшин (1955 г.)
Арсеназо I	»	Синяя	0,1	А. Е. Клыгин, В. К. Павлова (1955); [109]
Арсеназо II	»	Фиолетовая	~0,2	В. К. Павлова (1955 г.)
Арсеназо III	»	Голубовато-зеленая	0,01	В. И. Кузнецов, С. Б. Саввин и др. (1960 г.)
Хлорфосфеназо I	Красная	Синяя	~0,5	П. Н. Палей, Н. Е. Кочеткова, А. А. Немодрук (1961 г.)
Хлорфосфеназо III	Красно-фиолетовая	Фиолетовая	<0,01	П. Н. Палей, Н. Е. Кочеткова, А. А. Немодрук (1961 г.)
Ализарин S	Лимонно-желтая	Красно-фиолетовая	2,0	[547]
Родамин 3Б	Розовая	Синяя	0,5	В. И. Кузнецов, Е. С. Пальшин (1957 г.)

Плутоний в различных окислительных состояниях образует большое число труднорастворимых соединений и экстрагируемых комплексов как с неорганическими, так и с органическими реагентами. Так, например, трехвалентный плутоний осаждается избытком аммиака или щелочи в виде гидроокиси голубого цвета, а четырехвалентный плутоний осаждается в виде гидроокиси бурого цвета из нитратных, хлоридных, сульфатных и перхлоратных растворов. Кроме того, плутоний образует целый ряд труднорастворимых соединений — иодаты, фториды, фосфаты, оксалаты и многие другие, в том числе и соединения с органическими реагентами.

Однако эти реакции, так же как цветные реакции, недостаточно специфичны, так как многие элементы, в первую очередь уран, нептуний, торий и цирконий, ведут себя аналогично плутонию.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛУТОНИЯ

РАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Радиометрический метод определения плутония получил большое распространение. Это обусловлено тем, что главный изотоп плутония, Pu^{239} , имеет очень высокую α -радиоактивность, которая значительно превосходит активность других элементов, получающихся обычно в ядерном реакторе. Метод позволяет определять очень малые количества плутония (порядка 0,1 мкг и менее). Высокая чувствительность, сравнительно простая аппаратура и несложная техника работы позволяют широко использовать радиометрический метод в технологическом контроле производства плутония и в научных исследованиях.

Удельная активность Pu^{239} составляет 136 200 *расп/мин.мкг* *. Энергетический спектр его α -частиц представлен двумя основными группами с энергией 5,147 и 5,134 Мэв, а также группой с энергией от 5,10 до 4,66 Мэв [3, гл 7; 657]. Характеристика излучений других изотопов плутония приведена в табл. 1 (стр. 8).

Альфа-излучение характеризуется длиной пробега α -частиц и их энергией. Большая доля энергии при поглощении расходуется на ионизацию вещества. Удельная плотность ионизации воздуха α -частицами меняется в пределах от 2200 до 7000 пар ионов на 1 мм для интервала энергий 7,9—0,95 Мэв. Удельная плотность ионизации воздуха β -частицами составляет всего 5—20 пар ионов на 1 мм пробега в интервале энергий 1,5 Мэв — 60 Кэв. Удельная ионизация γ -лучами почти на два порядка меньше. Таким образом, существует возможность определения α -активности препарата на фоне преобладающей β - и γ -активности сопутствующих элементов, что особенно важно при анализе реакторных

* Наиболее точная величина удельной активности Pu^{239} определена советскими авторами [87] и равна $136\,200 \pm 200$ *расп/мин.мкг*. Это значение согласуется с данными других авторов [411, 467, 656, 727].

материалов. Допустимые уровни β -активности в анализируемых пробах определяются природой излучения и используемой счетной аппаратурой. Так, например, при работе с электронно-импульсными камерами можно проводить измерение α -излучения в присутствии β -активности с большой энергией частиц (например, Au^{198}), превышающей $2,5 \cdot 10^{10}$ *расп/мин*. Допустимый уровень более мягкого β -излучения (например, Np^{239}) составляет $\sim 5 \cdot 10^8$ *расп/мин*. Предельные количества β -активности при измерении на пропорциональных счетчиках для жестких β -частиц равны приблизительно $2 \cdot 10^9$ *расп/мин* [3, гл. 16].

На результаты радиометрических измерений препаратов плутония-239 большое влияние оказывают другие α -излучатели. Определению Pu^{239} мешает главным образом изотоп Pu^{240} , который в составе своего излучения имеет α -частицы с энергией $\sim 5,15$ Мэв, близкие по энергии к α -частицам Pu^{239} .

При облучении урана в ядерном реакторе помимо Pu^{239} образуется ряд других изотопов плутония: Pu^{238} , Pu^{240} , Pu^{241} и Pu^{242} , которые не отделяются при химической переработке облученного материала. Содержание этих изотопов в облученном материале непостоянно и зависит от изотопного состава урана, от времени и интенсивности облучения, от выдержки после облучения. Количество изотопа Pu^{240} в Pu^{239} может колебаться от 1 до 7% по весу [339, 411, 663], содержание других изотопов не превышает обычно десятых долей процента.

Знание изотопического состава и удельной активности изотопов плутония позволяет вводить поправки в величину α -активности измеряемых препаратов. Процентное содержание Pu^{240} определяют по эмпирической формуле (Я. П. Докучаев, 1955 г.):

$$y = 136\,200 \pm 4\,211 x, \quad (1)$$

где y — число α -распадов в 1 мин. для 1 мг смеси изотопов плутония; x — содержание изотопа Pu^{240} , %; 136 200 — удельная активность изотопа Pu^{239} , *расп/мин · мг*.

Количество изотопа Pu^{241} в плутонии пропорционально содержанию изотопа Pu^{240} . В результате β -распада Pu^{241} (период полураспада 13 лет) образуется интенсивный α -излучатель Am^{241} . Поэтому активность препаратов плутония с течением времени возрастает, что особенно нежелательно для стандартных препаратов. Для того чтобы вводимая поправка через год после приготовления стандартов не превышала 0,2%, необходимо использовать для работы плутоний, содержащий не более 2 вес. % изотопа Pu^{240} . В последнее время все шире стали использоваться α -анализаторы, позволяющие проводить определение одних α -излучателей в присутствии других.

Другой стороной, характеризующей процесс поглощения α -излучения веществом, является длина пробега α -частиц. Для

каждой энергии α -частиц длина пробега имеет небольшой разброс по величине [16]. Пробег α -частиц различных излучателей в воздухе колеблется от 2,6 до 8,6 см при нормальных условиях. Для Pu^{239} длина пробега α -частиц в воздухе составляет примерно 3,7 см, в воде она равна всего 35 мк [46].

Для приблизительной оценки (с точностью $\pm 15\%$) величины пробега α -частиц в других веществах используют формулу

$$R = 3 \cdot 10^{-4} \frac{R_0}{\rho} \sqrt{A}, \quad (2)$$

где R_0 — величина пробега α -частиц в воздухе; ρ — плотность поглощающего вещества; A — атомный вес поглощающего элемента.

Малая проникающая способность α -излучения по сравнению с другими видами излучений предъявляет ряд специфических требований к методам радиометрии и, в частности, к методам приготовления измеряемых образцов для α -счета. Обычный способ приготовления препаратов состоит в нанесении тонкого слоя α -излучателя на подкладку («мишень»). Чтобы избежать поглощения α -частиц самим препаратом, толщина слоя должна составлять малую долю от длины пробега α -частиц. Заметного самопоглощения еще не вызывают 50 мкг Pu^{239} в виде солей или двуокиси на площади около 1 см².

На определение плутония большое влияние оказывают посторонние соли, присутствующие в анализируемом образце. П. Н. Палей и М. С. Милюкова (1951 г.) исследовали влияние ряда элементов на определение плутония радиометрическим методом. Исходные растворы содержали соли лития, натрия, лантана и урана в концентрациях от 1 до 8 г/л в пересчете на элемент при постоянной концентрации плутония, равной 0,7 мг/л. На подкладку площадью ~ 2 см² наносили 0,25 мл раствора, после чего препарат выпаривали, прокальвали и измеряли его α -активность. Результаты этих опытов (рис. 49) показывают, что легкие элементы при равных весовых количествах дают более заниженные результаты, чем тяжелые. Допустимое количество солей на подкладке составляет примерно величину не более 0,1 мг на площади 1 см².

Большое поглощение α -частиц в препарате может происходить, кроме того, за счет неравномерного распределения вещества по поверхности подкладки. Особенно высокие требования

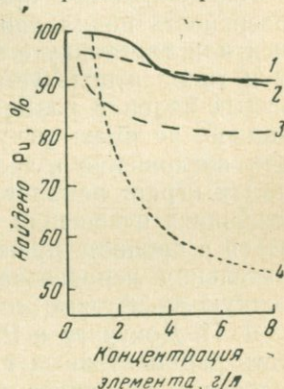


Рис. 49. Влияние элементов на определение плутония радиометрическим методом
1 — U(VI); 2 — La; 3 — Na; 4 — Li

к препаратам, в этом отношении, предъявляются при измерении спектров α -частиц при помощи спектрометров.

Большинство радиометрических измерений проводят после нанесения порции раствора плутония на металлическую подкладку, выпаривания его и прокаливания тонкого слоя твердого вещества. Меньшее распространение получили методы измерения активности непосредственно с поверхности жидкости или из относительно толстого слоя твердого вещества, содержащего плутоний. Ниже будут описаны методы приготовления анализируемых растворов для радиометрии, методы количественного нанесения раствора, приемы стандартизации α -измерений и способы измерения α -активности.

Подготовка и приготовление α -препаратов

Анализируемый препарат наносят в виде тонкого слоя на поверхность подкладки. Подкладка представляет собой обычно диск или тарелочку с бортиками. В зависимости от рода работы и типов используемых датчиков применяют подкладки различных видов и размеров. Подкладка должна быть плоской и гладкой, не иметь углублений и складок, которые могут вызывать поглощение α -частиц самим препаратом. Материал подкладки играет немаловажную роль. Он должен быть химически устойчив в отношении тех сред, с которыми он будет соприкасаться в процессе приготовления α -препаратов. Кроме того, при длительном использовании препаратов следует учитывать возможную диффузию вещества в объем подкладки.

Я. П. Докучаев и Р. В. Лебедева (1952 г.) изучали стабильность радиоактивных препаратов плутония во времени с целью выяснения влияния диффузии на точность α -счета. Наблюдения проводились в течение полутора лет над препаратами, содержащими двуокись плутония на подкладках из платины, нержавеющей стали ЭЯ-ИТ, никеля, меди, латуни, цинка и других металлов. Было показано, что диффузии плутония в платину при 20 и 200°С не происходит. Препараты, изготовленные на подкладках из нержавеющей стали, оказались стабильными при 20°С, но при 200°С активность их за год уменьшилась на 5,1%. Заметная диффузия плутония наблюдается в алюминий, никель и олово не только при 200°С, но и при 20°С. Таким образом платина и нержавеющая сталь являются лучшими материалами для подкладок. В некоторых случаях можно использовать также кварц [64].

Подкладки из платины мало используются для работы вследствие трудности очистки ее от α -активности для повторного использования. Двуокись плутония удаляют с подкладки одним из описанных способов (см. стр. 107), затем подкладку многократно обрабатывают концентрированной HNO_3 .

В аналитической практике чаще всего используются подкладки из нержавеющей стали. Подкладки перед нанесением на них раствора плутония промывают органическим растворителем, например бензолом, для удаления жировых и масляных пятен, которые мешают равномерному распределению активного вещества. Затем подкладки кипятят в 1,5 N HNO₃, тщательно промывают водой и высушивают. Для предотвращения растекания активного раствора до самых краев подкладки, бортики последней смазывают лаком (смесью 0,4 г полистирола, 0,1 г парафина и 5 г бензола).

При приготовлении препаратов существенно определение их оптимальной α -активности. С точки зрения точности счета и превышения его над фоном выгоднее пользоваться препаратами большой активности, порядка 1—10 мкг плутония/см². Верхний предел количества плутония в препарате определяется самопоглощением его α -излучения. Максимальное количество плутония и солей на подкладке не должно быть более 50 мкг/см². Уровень активности препарата ограничивается также используемой аппаратурой (типом камеры, усилителя и пересчетных устройств). Например, при работе на установке типа ДА с камерой МК-ЗМ оптимальное количество плутония в препарате составляет 0,05—0,1 мкг/см² плутония. В некоторых случаях верхний уровень активности препаратов ограничен размером проб. Нижний предел активности определяется уровнем фона, допустимым временем измерения препарата и требованиями точности.

В радиометрическом методе анализа различают эталонные и рабочие препараты. Эталонные препараты делятся в свою очередь на первичные и вторичные. Первичные эталонные препараты служат только для проверки вторичных эталонных препаратов, точного контроля эффективности счета аппаратуры и проверки геометрии камер. Такие эталонные препараты готовят на подкладках только из платины и используют обычно в течение одного года.

Для повседневной работы пользуются вторичными эталонными препаратами, приготовленными обычно на подкладках из нержавеющей стали. Вторичные эталоны сохраняются без заметных изменений в течение 3—4 месяцев.

Приготовление α -активных препаратов плутония может осуществляться несколькими способами: выпариванием анализируемого раствора, электролитическим осаждением, возгонкой или осаждением плутония на носителе.

Метод выпаривания растворов. Нанесение плутония на подкладку выпариванием его растворов является наиболее распространенным способом приготовления препаратов плутония вследствие его простоты и доступности. Точность нанесения определяется способом отмеривания раствора плутония, которое может производиться объемным или весовым путем, в зависи-

мости от требований к приготовлению препаратов. Отбор пробы осуществляют с помощью градуированной пипетки, соединенной с поршневой системой (шприцем) [472], или весовой бюретки. Взвешивание раствора непосредственно на подкладке следует проводить в закрытом бюксе. Количество раствора на подкладке может составлять около $0,1\text{--}0,2\text{ мл/см}^2$. Точность отбора проб объемным методом равна $0,2\text{--}0,5\%$, весовым — $0,02\%$.

Раствор, нанесенный на подкладку, упаривают досуха с помощью инфракрасной лампы на 500 вт . Расстояние между препаратом и лампой регулируют таким образом, чтобы не допустить кипения и разбрызгивания раствора, сопровождающихся потерей вещества. Обычно это расстояние составляет около $25\text{--}30\text{ см}$. После высушивания препараты прокалывают на электрической плитке до полного сгорания лака на краях подкладки. При этом также удаляются летучие соли, содержащиеся в растворах. Высушивание и прокалывание препаратов должно производиться в условиях с соответствующей защитой от загрязнения воздуха помещений. Хранение и перенос препаратов осуществляются в закрытых пеналах.

Для приготовления *эталонных препаратов* методом выпаривания используют стандартный раствор плутония с точно определенным титром. Ниже приводится схема приготовления первичных эталонов плутония методом выпаривания.

1. Из одной навески чистого металлического плутония готовят весовым методом два раствора плутония в $1,5\text{ M HNO}_3$ с концентрацией $300\text{--}400\text{ мг/л}$ плутония.

2. Один из приготовленных растворов используют для определения изотопного состава плутония масс-спектрометрическим методом. Содержание изотопа Pu^{240} выражают в весовых процентах от суммы изотопов $\text{Pu}^{239} + \text{Pu}^{240}$.

3. Из второго раствора с помощью весовой бюретки отвешивают несколько порций (по $0,1\text{ г}$) на подкладки из платины, выпаривают и прокалывают. Далее полученные препараты измеряют параллельно на двух установках 3 раза по 30 мин . По результатам измерений вычисляют число *имп/мин* · *мкг* плутония данного изотопного состава. Затем проводят сравнение полученной величины со значением, вычисленным по формуле (1).

4. Из второго раствора отбирают и отвешивают две навески, переносят их во взвешенную мерную колбу и доводят до метки $1,5\text{ M HNO}_3$. Колбу с раствором вновь взвешивают. Разбавление проводят таким образом, чтобы $0,1\text{--}0,2\text{ г}$ раствора подлежащего нанесению на подкладку, содержали $0,1\text{--}0,15\text{ мкг}$ плутония. Приготовленные растворы являются исходными для получения первичных эталонных препаратов. На подкладку из платины наносят по весу $0,1\text{--}0,2\text{ г}$ раствора, упаривают и прокалывают до полного сгорания лакового кольца.

Для приготовления вторичных эталонных препаратов можно воспользоваться приведенной выше схемой без анализа изотопного состава плутония.

Для получения однородных пленок на подкладки к выпариваемым растворам добавляют специальные вещества. Хаффорд и Скотт [472] описали метод приготовления препаратов плутония с применением тетраэтиленгликоля. Последний в количестве 50 мкг/см^2 прибавляли к порции раствора непосредственно на подкладке и препарат высушивали. Испарение в этом случае

происходит не из капли, а из пленки. Тетраэтиленгликоль при нагревании полимеризуется и затем выгорает. Плутоний распределяется по поверхности подкладки очень равномерно, но пленки получаются непрочными. Сиккеланд и Галанд [670] использовали в качестве добавки молочную кислоту. Препараты готовили на алюминиевых дисках толщиной 0,1 мм. Перед нанесением раствора на подкладку из него удаляли ионы хлора

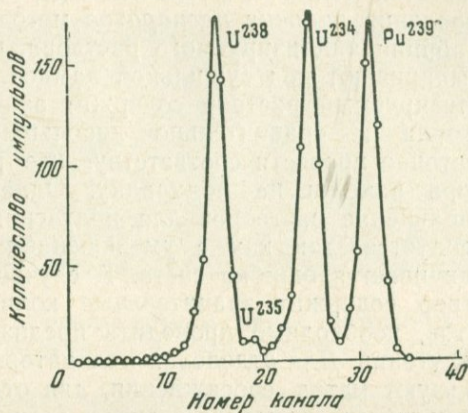


Рис. 50. α -Спектр образца урана, содержащего плутоний

выпариванием с азотной кислотой, а избыток азотной кислоты удаляли формальдегидом. Порцию раствора переносили на алюминиевую подкладку микропипеткой и примешивали к ней некоторое количество молочной кислоты. Чтобы избежать самопоглощения, количество вещества на подкладке должно быть менее 50 мкг/см^2 . Описанным способом авторы получали препараты для измерения плутония на α -анализаторах. Измерения проводили при помощи типовой ионизационной камеры с хорошей геометрией (около 50%), соединенной с 63-канальным амплитудным анализатором. С точностью до нескольких процентов можно измерять плутоний в уране в концентрациях до 1 мкг плутония на 1 г урана. На рис. 50 представлен α -спектр источника, содержащего 6 мкг плутония на 1 г урана.

Подобные методы приготовления α -препаратов описаны и другими авторами [476, 635].

Для получения препаратов с большой механической прочностью используют коллодий [704]. Около 20 мг стандартного раствора, содержащего 10 мкг/мл плутония, наносят с помощью весовой бюретки на середину подкладки и осторожно выпаривают под лампой. Затем добавляют немного раствора ацетона, содержащего 10 мкг/мл коллодия, для покрытия активного

пятна и сушат при комнатной температуре. Поглощение α -частиц в пленке коллодия очень мало.

Приготовление эталонных препаратов методом выпаривания проводят также и из спиртовых растворов [476]. Спиртовой раствор плутония наносят небольшими порциями на подкладку. Спирт выпаривают после добавления каждой порции раствора. Пленки получаются тонкими и однородными; в случае необходимости плотность их может быть доведена до 1 мг/см^2 .

Для приготовления *рабочих препаратов* методом выпаривания отбирают порции анализируемого раствора, наносят их на подкладку и выпаривают под сушильной лампой. В тех случаях, когда анализируемый раствор содержит значительные количества плутония и сравнительно небольшие количества примесей, достаточно провести соответствующее разбавление и порцию раствора нанести на подкладку. Однако проводить чрезмерное разбавление растворов для получения тонких пленок не рекомендуется, так как с уменьшением α -активности препарата увеличивается ошибка счета. В случае, если анализируемый раствор содержит значительные количества посторонних элементов, необходимо проводить предварительное отделение их от плутония. Для отделения индикаторных количеств плутония используют метод соосаждения, для отделения микро- и макроколичеств плутония — метод осаждения. Например, предварительным осаждением гидроокиси плутония аммиаком отделяют его от больших количеств солей натрия, калия, лития, меди и других элементов, образующих в этих условиях растворимые соединения.

В некоторых случаях количественное отделение плутония от посторонних солей проводят методами экстракции и хроматографии [684, 692, 693]. После выпаривания органического раствора плутония получают пленки, содержащие меньшие количества примесей. При выпаривании органического раствора каплю рекомендуется ограничивать во избежание растекания ее до краев подкладки. Для этого смазывают лаком не только бортики подкладки, но и часть диска по краям.

Метод электролитического осаждения плутония из растворов.

При электролизе растворов плутония вследствие понижения кислотности вблизи катода плутоний осаждается на катоде в виде гидроокиси переменного состава.

Электролитическое выделение плутония осуществляют в электролитических ячейках различной формы с катодом из платины, нержавеющей стали или никеля [204, 258, 549]. Для устранения самопоглощения α -частиц в пленке препаратов количество вещества на катоде, включая примеси, должно составлять величину порядка 50 мкг/см^2 .

Конструкция электролизера, скорость перемешивания и соотношение между поверхностью катода и объемом раствора опре-

деляют время электролиза, которое колеблется в различных методах от 15 мин. до нескольких часов. Главными факторами, определяющими ход электроосаждения и полноту выделения плутония, являются кислотность растворов и плотность тока на катоде [198, 204, 562]. Очевидно, чем выше плотность тока, тем больше понижение кислотности вблизи катода, вызывающее осаждение гидроокиси плутония.



Рис. 51. Авторадиограммы пленок, полученных выпариванием раствора (а) и электролитическим осаждением (б)

Для проведения электролиза были использованы азотнокислые и солянокислые [235, 552], бикарбонатные [472], ацетатные [358], щелочные [549], муравьинокислые [498], а также спиртовые и спиртово-ацетоновые [258, 659] среды. Для выделения плутония из кислых растворов необходимо применять большие плотности тока.

Не все описанные электролитические методы выделения плутония являются количественными. Тем не менее методы, в которых не достигается полного выделения плутония, могут быть все же использованы для определения соотношения α -излучателей разной энергии при условии контроля полноты осаждения плутония.

Электролитический метод имеет ряд достоинств. В первую очередь к ним относится однородность получаемых пленок. На рис. 51 приведены авторадиограммы пленок, полученных обычным выпариванием раствора плутония и методом электролитического осаждения, из щелочных растворов (О. Л. Кабанова и М. А. Данющенкова, 1954 г.). Кроме того, в процессе электролиза имеется возможность отделения плутония от многих мешающих элементов. К числу последних относятся слабогидролизующиеся элементы, например К, Na, Са и элементы, не выделяющиеся на катоде в виде металла при потенциалах выделения водорода, например Cr, Mn и La. Ряд элементов при этом можно удерживать в растворе при помощи комплексообразующих реагентов [198]. Прочность получаемых пленок в большинстве случаев невысока. Принцип приготовления эталонных

и рабочих препаратов плутония один и тот же. Нужно только отметить, что эталонные препараты готовят обычно из химически и радиохимически чистых титрованных растворов плутония.

Миллер и Браун [549] предложили метод количественного электролитического осаждения Pu (VI) из растворов $\geq 1,6 N$ КОН. Схема электролизера приведена на рис. 52. Электролиз проводили в течение 2 час. при плотности тока 40 ма/см^2 . Растворы перемешивали мешалкой со скоростью 200 об/мин. Выход плутония при условии количественного перевода его в шестивалентное состояние составлял 100%. Этим методом были получены однородные пленки плотностью $0,4 \text{ мкг плутония/см}^2$.

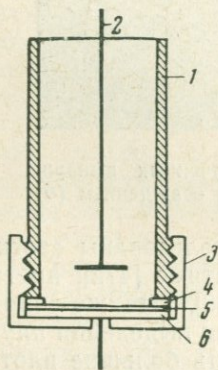


Рис. 52. Схема электролизера

1 — стеклянная ячейка; 2 — вращающийся анод; 3 — навинчивающийся колпачок; 4 — прокладка из неопрена; 5 — платиновый диск диаметром 22 мм; 6 — катод (медный диск)

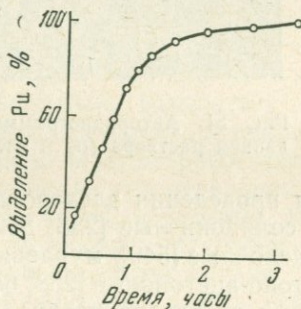


Рис. 53. Влияние продолжительности электролиза на полноту выделения плутония

Состав электролита: 5% воды, 50% этанола и 45% ацетона (рН 1,5—2)

Основная трудность данного метода заключается в количественном переводе плутония перед электролизом в форму Pu(VI). Четырехвалентный плутоний окисляли озоном в течение нескольких часов на 98%.

Этот метод был видоизменен О. Л. Кабановой и М. А. Дашенковой (1954 г.). Окисление плутония до шестивалентного состояния проводили выпариванием растворов плутония (IV) с хлорной кислотой или электролитическим методом. Электролиз вели из $1,7—1,9 N$ КОН при плотности тока 25 ма/см^2 . Увеличение плотности тока приводит к получению неоднородных осадков и снижению выхода плутония. Продолжительность электролиза составляла 3,5—4 часа при скорости перемешивания раствора мешалкой 100 об/мин. В качестве катода использовали

диски из платины и нержавеющей стали. Были получены препараты с плотностью слоя 0,01; 0,03; 0,1 и 0,4 мкг плутония/см^2 на платине и с плотностью слоя 0,1 мкг плутония/см^2 на нержавеющей стали. Полнота выделения плутония на платиновых дисках составляла 96%, на дисках из нержавеющей стали — около 89%. Описанным методом получены однородные прочные пленки (рис. 51).

В работе Яковлева и сотр. [79, 258] предложен метод электролитического осаждения плутония, америция и кюрия из нейтральных и слабокислых спиртово-ацетоновых растворов хлоридов Pu (III), Am (III) и Cm (III). В качестве катодов использовали пластины из платины, никеля или алюминия. Из нейтральных растворов плутоний осаждается при плотности тока 0,2 ма/см^2 в течение 10—15 мин. Перемешивание осуществляли вращающимся платиновым анодом. Электролитом служила смесь 50% этилового спирта, 45% ацетона и 5% воды. При длительном электролизе возможно выпадение гидроокиси четырехвалентного плутония, если концентрация плутония в растворе превышает 0,03 мг/мл . Толщина пленок, вполне удовлетворительных по качеству, может достигать 0,5 мг/см^2 . Выход плутония составляет 94%.

При осаждении Pu (III) из слабокислых спиртово-ацетоновых растворов указанного выше состава необходимо строго соблюдать условия электролиза: pH 1,5—2, плотность тока 5—10 ма/см^2 . Плутоний выделяется практически количественно (толщина слоя до 0,25 мг/см^2). На рис. 53 показана зависимость полноты выделения плутония от продолжительности электролиза.

Очень прочные тонкие слои плутония были получены Хлебниковым и Дергуновым [235]. В качестве катода использовали платину, никель, алюминий, а анодом служила платина, никель и графит. Электролиз проводили из слабощелочных оксалатных растворов. В электролизер помещали 1,5—2 мл раствора оксалата аммония и при интенсивном перемешивании добавляли 0,2 мл соляно- или азотнокислого раствора плутония (IV). Концентрированным раствором аммиака доводили pH до 8—9. Плотность тока составляла 100—150 ма/см^2 . В течение 5—6 час. на катоде выделялось 95—98% плутония, а за 12—14 час. — 99—99,5%. По окончании электролиза препараты промывали водой, не содержащей CO_2 , подщелаченной аммиаком, и высушивали сначала на воздухе при комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу при 80° С. Полученные в этих условиях пленки обладали хорошей прочностью. Авторы проверяли прочность слоев препаратов с плотностью 0,2 мг/см^2 , протирая их активную поверхность сухим ватным тампоном. Потеря в весе вещества при этом составляла лишь 5—10%.

Самарцева [198] предложила количественный электролитический метод выделения плутония из азотнокислых растворов.

Электролитическая ячейка представляет собой платиновую чашку, выполняющую функции анода. Катодом служит удлиненный платиновый лепесток с рабочей поверхностью 1 см^2 . В такой ячейке исключается адсорбция плутония, благодаря чему можно работать при любых значениях pH раствора. Необходимая плотность тока для осаждения плутония из азотнокислых растворов с pH 3 составляет 100 ма/см^2 . Электролиз проводили в течение 2 час. в 20 мл раствора. Выход плутония составлял 100%.

При выделении плутония из растворов 0,1 М HNO_3 необходимо повысить плотность тока до $750\text{—}1000 \text{ ма/см}^2$. Количественного осаждения достигается за 2—3 часа из объема раствора 30—40 мл.

Данный метод позволяет также выделять плутоний из растворов, содержащих ионы Fe^{3+} , Al^{3+} , La^{3+} , Ba^{2+} , Sr^{3+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ и Na^+ . Мешающее влияние железа устраняют добавлением щавелевой кислоты. Концентрация HNO_3 в электролите составляет 0,125 М и концентрация $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — 0,002 М (pH 1,3).

В платиновую чашку помещают 0,1—0,5 мл исходного раствора и упаривают досуха на водяной бане. Остаток обрабатывают 2—3 раза небольшим количеством конц. HNO_3 . К сухому остатку добавляют 0,1 мл 1 М раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 10 мл 0,5 М раствора HNO_3 и нагревают на водяной бане в течение 10—15 мин. для растворения остатка. Затем в чашку приливают 30 мл воды и проводят электролиз при плотности катодного тока 1000 ма/см^2 . Продолжительность электролиза равна 1,5—2 часа. Средний выход плутония при его осаждении в присутствии указанных ионов равен $99 \pm 0,7\%$.

Метод электролитического выделения позволяет концентрировать осаждаемый плутоний на очень небольшой поверхности катода из сравнительно большого объема анализируемой жидкости и, таким образом, повысить чувствительность определения. Это особенно ценно при анализе малоактивных материалов, например, продуктов биологической деятельности человека.

Швендиман и Хили [644] приводят метод определения плутония при содержании $(1 \div 2) \cdot 10^{-10} \text{ мг}$ плутония в анализируемой пробе, основанный на электролитическом осаждении плутония. Метод предназначен для массового обследования работающих с плутонием. Суть метода заключается в следующем.

Образец мочи выпаривают досуха, прокалывают и остаток растворяют в HNO_3 . Плутоний соосаждают затем на фториде лантана. После растворения осадка фторидов и окисления плутония до Pu(IV) последний экстрагируют теноилтрифторацетоном. Далее плутоний реэкстрагируют раствором HCl и водную фазу затем упаривают до малого объема. Электролитическое выделение плутония, почти количественное, проводят в 1—2 N растворе KOH в присутствии NaClO . Гипохлорит натрия окисляет Pu(IV) до Pu(VI) , который затем восстанавливается на катоде до четырехвалентного состояния и осаждается на нем в виде гидроокиси. Продолжительность электролиза составляет 5 час. при токе 200 ма.

Ячейки для электролиза представляют собой патроны из органического стекла, ко дну которых прижимаются катодные диски из нержавеющей стали диаметром 12,5 мм. Выделение плуто-

ния производят на поверхность диаметром 7 мм. Источник электролизного тока рассчитан на одновременное питание 20 ячеек, которые закрепляются непосредственно на передней панели прибора.

После электролитического приготовления α -препаратов производят их экспонирование в течение недели на ядерные эмульсии Kodak NTA с толщиной слоя 25 мк, нанесенные на предметные микроскопические стекла размером 25×75 мм. На одно стекло экспонируют восемь препаратов. После проявления пластинок производят подсчет треков под микроскопом и оценивают активность проб.

Одновременно с анализируемыми образцами производят обработку «пустых» и стандартных проб для учета фона реактивов и полноты выделения плутония. Стандартное отклонение для $4 \cdot 10^{-6}$ мкг плутония в пробе составляло 12%, большая доля которого относится к вариациям треков.

Подобный метод определения плутония в моче был более подробно описан Дальтоном [371], работа которого в части, касающейся электролитического выделения плутония, основана на предыдущей.

Солянокислый раствор, полученный после выделения и очистки плутония из образца мочи методами соосаждения, экстракции и ионного обмена, выпаривают до 1—2 мл и нейтрализуют по фенолфталеину. Затем к раствору добавляют 4 капли конц. HCl для предупреждения соосаждения плутония с гидроксидом железа, которое может присутствовать в следовых количествах, и слегка нагревают. К полученному раствору добавляют 1 мл раствора NaClO (10—14 вес.% активного хлора) и быстро (для предотвращения разложения гипохлорита) 5 мл 2 М КОН. Далее раствор упаривают до половинного объема, количественно переносят в электролитическую ячейку и разбавляют водой до 10 мл.

Ячейка для электролиза (емкостью ~12 мл) состоит из трубки (из perspex), суживающейся к основанию. Диаметр отверстия у основания равен 7 мм. Отверстие закрывает диск-катод, который прижимается к основанию металлическим колпачком, навинчивающимся на трубку. Между основанием и диском помещается уплотнение — кольцо из полиэтилена. Между катодом и колпачком вкладывается более толстый поддерживающий металлический диск. Ячейка имеет крышку с отверстием для выхода газов и предупреждения разбрызгивания растворов. Диски катодов из штампованной нержавеющей стали имеют толщину 0,125 мм и диаметр 12,5 мм. Перед использованием диски электрополируют 20 сек. при анодном токе 3—5 а в растворе, содержащем 200 г лимонной кислоты, 200 г воды и 57,5 мл концентрированной H₂SO₄. Полированные диски промывают затем смесью этилового спирта и воды (1:1). Электролиз проводят при плотности тока 400 ма. На рис. 54 показана зависимость выделения плутония от времени электролиза. Полное выделение плутония достигается за 7—8 час. Для серийных анализов

оказалось более удобным проводить электролиз в течение 5,5 час. несмотря на то, что выход плутония не превышал 92%.

По окончании электролиза ячейки отсоединяют от силового комплекта, не выключая тока. Диски с плутонием промывают дистиллированной водой, сушат и нагревают до красного каления на газовой горелке для перевода гидроокиси плутония в двуокись, которая сильнее прилипает к диску.

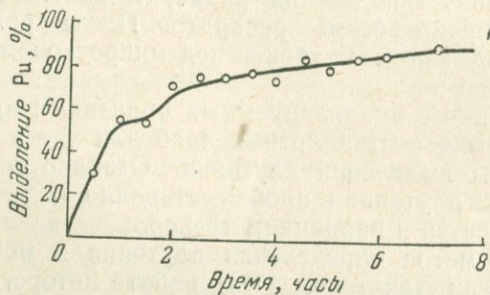


Рис. 54. Электролитическое выделение плутония из раствора КОН и NaClO

Полученные таким образом препараты плутония измеряют автордиографически при помощи ядерных эмульсий. Данный метод позволяет определять 10^{-6} мкг плутония.

Для серийных анализов используют силовой комплект питания электролизеров, который обеспечивает напряжение 10—15 в по двадцати каналам, имеющим индивидуальную установку тока и снабженным амперметрами. К каждому каналу подключается электролитическая ячейка. Аноды, расположенные на передней панели над зажимами для ячеек, состоят из неподвижных платиновых спиралей. Выделение электролитического газа обеспечивает перемешивание растворов.

Вайс-и Шипман [723] также использовали электролитический метод выделения плутония [644] для радиохимического определения плутония в моче.

Метод возгонки. Очень однородные и тонкие пленки препаратов плутония получают путем возгонки его летучих соединений. Возгонка плутония производится при высоком вакууме и обычно при высоких температурах на различные материалы: платину, нержавеющую сталь, алюминий, кварц, пластмассу и пр.

Фиппе с сотр. [597, 598] использовали метод возгонки для изучения упругости паров соединений плутония (эффузионный метод). Наиболее удобными оказались галоидные соединения плутония. Можно применять и окись плутония, но в этом случае нужна более высокая температура. Соединение плутония испа-

рялось в высокочастотной печи и осаждалось на подкладке, охлаждаемой жидким азотом.

Даусон [375] описал способ возгонки нитрата плутония $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ с танталовой нити, нагретой до 2000°C в вакууме при давлении 10^{-5} мм рт. ст. Время нагревания для возгонки плутония равно 5 сек.

Подобным способом получали α -препараты плутония Гольдин и Третьяков [64].

Хлориды плутония наносили на танталовую ленту, нагреваемую переменным током. В 3—5 см от ленты устанавливался стеклянный диск, на который осаждалось возгоняемое вещество. Возгонку плутония можно проводить в несколько приемов на различные стекла, что дает возможность (при необходимости) отделить плутоний от некоторых примесей.

Возгонка плутония для получения α -источников может производиться в виде легколетучего ацетилацетоната плутония [366, 472]. Ацетилацетонат плутония легко возгоняется при температуре $\sim 150^\circ\text{C}$ и давлении 10^{-5} мм рт. ст. и осаждается на охлаждаемую металлическую пластину. После возгонки соединение бромированием переводят в нелетучую форму и медленно прокаливают до двуокиси. Недостаток метода заключается в том, что для приготовления ацетилацетоната необходимо не менее 50 мкг плутония, при этом выход соединения составляет 50%. С меньшими количествами плутония выход ацетилацетоната оказался еще меньше.

Методы возгонки применяются в основном для приготовления гладких однородных препаратов, но не для количественных анализов.

Осаждение плутония на носителе. Метод приготовления препаратов осаждением на носителе применяют при измерении малых количеств плутония, которые не могут быть отделены от мешающих примесей и сконцентрированы методами экстракции и хроматографии. В качестве соосадителей удобнее использовать соединения, дающие кристаллические осадки. Приготовление препаратов не отличается от метода выпаривания растворов, так как осадок переносится на подкладку в виде взвеси микропипеткой, равномерно распределяется, высушивается и прокаливается. При соосаждении приходится считаться с тем, что выделение плутония на носителе редко бывает более 99% [3, гл. 16].

Хюнтер и Чинлай [475] описали метод определения индикаторных количеств Pu^{239} , используя соосаждение плутония на фториде лантана для приготовления α -препаратов. Плутоний в растворе должен быть в трех- или четырехвалентной форме.

Порцию анализируемого раствора (содержащую плутоний в количестве ~ 5000 имп/мин) помещают в центрифужную пробирку на 10 мл и добавляют к нему по каплям 3 М раствор NH_4OH до появления осадка ($\text{pH} > 5$). При небольшом содержании или в отсутствие урана pH раствора устанавливают по индикатору бромфеноловому голубому. Затем к раствору добавляют 1 М HNO_3 до растворения осадка и еще 0,2 мл избытка, 0,25 мл 1%-ного раствора солянокислого гидроксилamina и 0,5 мл раствора $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (3,1 г $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 1 л раствора 1 М HNO_3). Раствор оставляют стоять 5 мин. и прибавляют 1 мл раствора буферной смеси (400 г $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ растворяют в 600 мл воды, добавляют конц. HCl до pH 3,3 и разбавляют до объема 1 л)

К полученному раствору добавляют 0,25 мл 10%-ного раствора фторида аммония, оставляют стоять 15 мин., затем центрифугируют и декантируют. К осадку прибавляют 0,2 мл 1 М HNO_3 , 0,25 мл раствора NH_4F и 3 мл воды. Смесь взмучивают и центрифугируют. Удаляют маточный раствор декантацией и повторяют операцию осаждения 1 или 2 раза, если порция анализируемого раствора содержит более 25 мг урана. К осадку добавляют немного воды и переносят его на диск из нержавеющей стали. Смесь выпаривают досуха и остаток прокаливают. Активность полученных препаратов определяют на сцинтилляционных или пропорциональных счетчиках.

Для получения равномерного покрытия осаждение проводят в цилиндре с диском [472]. Получаемые методом осаждения на носителе слои непрочны и слабо прилегают к подкладке. Качество слоев улучшают, покрывая препарат тонким слоем коллодия (25—50 мкг/см^2), для чего используют 5%-ный раствор его в метиловом спирте [3, гл. 16].

Метод соосаждения на носителе позволяет концентрировать малые количества плутония, прост в исполнении, но по точности уступает другим методам приготовления α -препаратов.

Сравнение методов подготовки проб. Выбор способа приготовления α -препаратов плутония зависит от поставленной задачи, концентрации плутония, солевого состава растворов и наличия посторонних α - и β -излучателей. Приготовление α -препаратов путем отбора аликвотной части раствора весовым или объемным способом и выпаривания его получил самое широкое распространение в аналитической практике. Этот метод обеспечивает точное количественное нанесение активного раствора. Однако получаемые пленки неоднородны вследствие неравномерного испарения раствора и особенно кристаллизации в конце выпаривания. Качество слоев улучшают добавлением тетраэтиленгликоля. Метод выпаривания дает хорошие результаты только в тех случаях, когда анализируемые растворы содержат небольшие количества посторонних солей.

Пробы, приготовленные методом электролитического осаждения получаются тонкими и очень однородными. Наиболее часто этот метод используется для приготовления эталонных препаратов из чистых растворов плутония, не содержащих посторонних солей. Метод довольно длительный и требует специальной аппаратуры.

Методы возгонки позволяют получить тонкие гладкие и однородные слои. Однако метод возгонки является полуколичественным. Пленки получаются непрочные и хранить их необходимо в вакууме. Метод возгонки требует сложной аппаратуры, вакуумной линии и высоких температур. Препараты, приготовленные этим способом, используются для α -спектрометрии.

Метод приготовления препаратов соосаждением плутония на носителе не является точным.

Метод измерения препаратов плутония заключается в подсчете числа α -частиц, испускаемых препаратом в единицу времени в заданном телесном угле, определяемом геометрическим расположением препарата и регистрирующего датчика. Для получения более точных результатов для каждого анализируемого раствора рекомендуется готовить несколько параллельных препаратов. Форма и размер подкладки зависит от типа счетных камер, но они должны быть одинаковыми в случае эталонных и рабочих препаратов.

Измерения начинают с определения фона, т. е. числа импульсов, возникающих в камере в отсутствие пробы. Далее измеряют эталонный и рабочие препараты. Каждый препарат промеряют несколько раз по 4—8 мин. в зависимости от измеряемой активности и требуемой точности. В измерения вносят поправку на фон и находят среднее значение для каждого образца. Концентрацию плутония в препарате определяют двумя способами: а) сравнением интенсивности излучения анализируемого и эталонного препаратов; б) расчетным путем, используя величины эффективности счета камеры и удельной активности плутония. Количество плутония на подкладке рассчитывают по формуле:

$$P_{\text{и}} (\text{мкг}) = \frac{N}{P \cdot N_0}, \quad (3)$$

где N — счет, *имп/мин*; N_0 — удельная активность плутония с учетом изотопного состава, *расп/мин·мкг*; P — эффективность счета.

В последнее время получил распространение метод измерения α -активности непосредственно на поверхности жидких препаратов плутония.

Особенность измерения α -активности жидких препаратов заключается в том, что толщина слоя имеет величину, большую длины пробега α -частиц в этом веществе. Количество раствора в слое должно составлять более 5 мг/см^2 . В таких препаратах главное значение имеет поверхностная концентрация плутония, а не общее количество плутония в образце. На результаты α -счета с поверхности жидких препаратов большое влияние оказывает плотность раствора. Колебания плотности раствора в пределах 0—0,4% не влияют на точность определений, колебания плотности выше этой величины недопустимы (Е. В. Чванкин, О. И. Терновская, 1956 г.).

Метод определения концентрации плутония на поверхности жидких препаратов используют для водных (Е. В. Чванкин, О. И. Терновская и др., 1956 г.), а также для неводных растворов (И. С. Осипов и Ю. С. Самойлова, 1957 г.; Н. А. Землянухи-

на, О. П. Яркин и др., 1958 г.) с концентрацией плутония от 0,01 до 250 мг/л.

Активность измеряют с помощью сцинтилляционного счетчика. Поверхность жидкого препарата в кювете фиксируется на строго определенном расстоянии от рабочей поверхности счетчика (экрана), но не менее 5 мм. Для защиты люминофора от воздействия пара кислот применяют специальные пленки из кварца, золота (И. И. Павлов, 1960 г.) или нитролака, которые натягивают прямо на экран.

Концентрацию плутония в анализируемых растворах определяют по формуле:

$$C = k \cdot N, \quad (4)$$

где C — концентрация плутония в анализируемой пробе, мг/л; N — счет с вычетом фона, имп/мин; k — коэффициент счета.

Увеличение коэффициента счета повышает чувствительность установки и позволяет определить меньшие количества плутония в растворе. Коэффициент счета зависит от плотности и солевого состава раствора. Коэффициент счета определяют измерением эталонных растворов плутония с плотностью, равной плотности анализируемых растворов по формуле:

$$k = \frac{C_0}{N_0} \text{ мг} \cdot \text{мин} / \text{л} \cdot \text{имп}, \quad (5)$$

где C_0 — концентрация плутония в эталонном растворе, мг/л; N_0 — счет эталонного раствора с вычетом фона, имп/мин.

Ошибка определения плутония в растворах с концентрацией более 1 мг/л не превышает 10%, с концентрацией от 1 мг/л и ниже — около 20%. Поскольку данный метод определения плутония не требует специальной подготовки препаратов для измерения, время анализа сокращается до 15—20 мин.

Ошибка радиометрического метода определяется рядом факторов: а) точностью приготовления и разбавления измеряемых растворов, а также нанесения аликвотной части на подкладку; б) поглощением α -частиц, обусловленным неравномерным распределением и толщиной твердого вещества на подкладке; в) статистической погрешностью α -счета.

Статистические ошибки счета. При использовании счетчика с известной эффективностью счета (см. ниже) измеренное число распадов в единицу времени никогда не равно средней скорости, определяемой основным законом распада, но колеблется около нее с некоторой статистической погрешностью. Это происходит от того, что каждый акт распада является независимым случайным событием. Измеренная интенсивность счета приближается к среднему значению только при очень большом количестве импульсов. Для оценки точности измерения ограниченного числа

импульсов применяются статистические методы теории вероятности.

Если за время t в среднем подсчитывается N частиц, то вероятность того, что за то же время будет измерено x частиц, равна

$$W_x = \frac{N^x}{x!} e^{-N}. \quad (6)$$

Это выражение известно под названием закона распределения Пуассона. На рис. 55 показано относительное распределение

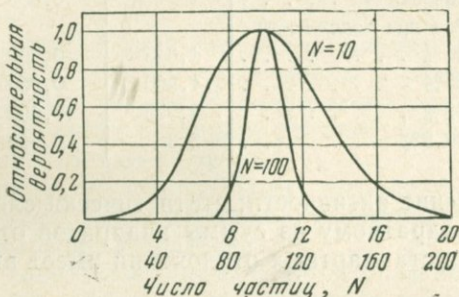


Рис. 55 Закон распределения Пуассона

частиц при N , равном 10 и 100. Среднеквадратичное или стандартное отклонение σ от среднего числа импульсов N может быть найдено из выражения:

$$\sigma = \sqrt{N}. \quad (7)$$

Относительное отклонение при этом равно

$$\frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Это выражение показывает, что точность измерений может быть повышена увеличением числа сосчитанных импульсов, если, конечно, другие ошибки не будут превышать получаемой из формулы точности.

Вероятность того, что результат измерения будет отличаться от истинного на величину, меньшую стандартного отклонения, составляет примерно 68,3%. Соотношение между стандартным отклонением и отклонениями на других уровнях надежности приведено в табл. 13.

При измерении активности препаратов из сосчитанного количества импульсов обычно вычитается среднее число импульсов фона за то же время. Наличие фона вносит дополнительную

Соотношение между средними величинами отклонений

Ошибка	Отношение, ошибка/ σ	Вероятность появления меньшей ошибки
Вероятная, ζ	0,6745	0,500
Среднеарифметическая, η	0,7979	0,575
Стандартная (среднеквадратичная), σ	1	0,683
Ошибка при надежности		
90%	1,645	0,900
95%	1,960	0,950
99%	2,575	0,990
99,9%	3,30	0,999

ошибку в измерение активности; статистически сложная ошибка равна корню квадратному из суммы квадратов отдельных ошибок, которая для стандартных отклонений имеет вид

$$\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}. \quad (8)$$

Этот же закон имеет силу для других видов средних отклонений (ζ , η и пр.). При вычислении сложной ошибки количество импульсов для препарата и фона и их отклонения необходимо относить к одному и тому же промежутку времени, лучше всего единице времени, так как время измерения препарата и фона может быть различным. Например, за 10 мин. измерения фона было подсчитано 100 импульсов со стандартным отклонением 10 импульсов, или 10 ± 1 *имп/мин*. Измерение препарата дало величину, равную 600 импульсов со стандартным отклонением 24,5 импульса за 20 мин., или $30 \pm 1,23$ *имп/мин*. Таким образом, собственная активность препарата составляет 20 *имп/мин* со стандартным отклонением, равным $\sqrt{1^2 + 1,23^2} = 1,58$ *имп/мин*, или 7,9%. В соответствии с табл. 13 ошибка при надежности 90%, равная 1,645 σ , составит 2,6 *имп/мин* или 13%.

Стандартное отклонение может быть выражено через скорость счета и время измерения при помощи формулы.

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{N_y + F_y}{t_N} + \frac{F_y}{t_F}}, \quad (9)$$

где σ_y — стандартное отклонение, *имп/мин*; N_y — скорость счета самого препарата, *имп/мин*; F_y — величина фона, *имп/мин*; t_N и t_F — время измерения препарата и фона, *мин*.

Расчет предыдущего примера по этой формуле приводит к тому же результату более коротким путем.

Другие вопросы техники измерения препаратов, в том числе аппаратурные ошибки, кратко рассматриваются в следующем разделе.

А п п а р а т у р а

Наиболее полно аппаратура для α -измерений освещена в работе Джеффи [3, гл. 16], которая до сих пор не потеряла своего значения. Ниже будет изложена лишь краткая характеристика основных типов приборов, применяемых в технологии и аналитической химии.

При определении общей α -радиоактивности плутония необходимо отделение других α -излучателей, а также необходим учет изотопного состава плутония. Использование анализаторов α -частиц позволяет во многих случаях производить определение одних α -излучателей на фоне других.

Электронные и регистрирующие устройства, применяемые совместно с детекторами α -излучения, являются предметом изложения в специальной литературе.

Типичными характеристиками α -детекторов являются: 1) эффективность счета, определяемая в первую очередь геометрией камеры; 2) уровень фона, от которого зависят минимальные определяемые количества α -излучателя; 3) максимальная измеряемая активность; 4) допустимый уровень β - и γ -излучения; 5) чувствительность к распределению пробы по поверхности и ее толщине; 6) удобство эксплуатации, помехоустойчивость, в том числе устойчивость к вибрациям и шумам (микрофонный эффект). Надежность и точность определяют все комплексом характеристик прибора. При анализе излучения по энергиям α -частиц детектор, кроме того, необходимо характеризовать зависимостью величины импульсов от энергии α -частиц и разбросом высоты импульсов при заданной энергии частиц.

Минимально определяемая активность зависит от величины фона прибора, который возникает в основном за счет радиоактивных примесей в материалах счетчиков и камер. Можно считать, что минимально определяемая активность составляет приблизительно половину фона. Так как величина фона мало зависит от геометрии счетчика, малые активности невыгодно измерять на приборах с низкой эффективностью счета. С течением времени фон счетчиков обычно увеличивается вследствие загрязнения его внутренних поверхностей даже при самой тщательной работе, что вызывает необходимость периодической чистки и промывки этих поверхностей.

Величина максимальной измеряемой активности и допустимый уровень β - и γ -излучения зависят главным образом от ширины импульсов или от величины разрешающего времени

счетчика, которое определяется как время, в течение которого два следующих друг за другом импульса сливаются в один. Вероятность такого просчета увеличивается при больших скоростях счета. Аналогично этому при большой интенсивности β -излучения некоторое число β -частиц, следующих друг за другом в течение разрешающего времени, могут быть сосчитаны как одна α -частица. Лучшими с этой точки зрения являются камеры, имеющие меньшее разрешающее время.

Импульсные ионизационные камеры и счетчики. Приборы этого типа основаны на использовании электрического заряда, возникшего при ионизации газа α -частицами. Ионы газа собираются электрическим полем камеры на электродах и вызывают импульсы тока во внешнем электрическом контуре камеры. При некотором значении электрического поля (или напряжения на электродах) могут быть собраны все ионы, образовавшиеся в объеме камеры. В этом случае возникает так называемый ток насыщения, а величина импульсов мало зависит от напряжения питания камеры (плато по напряжению) и пропорциональна ионизации, вызываемой регистрируемыми частицами. Для наполнения таких камер используют как воздух, так и специальные газовые смеси.

При более высоких напряжениях ионы, ускоряемые электрическим полем, вызывают вторичную ионизацию газа, благодаря чему величина собираемого заряда увеличивается. Это равносильно использованию дополнительного усиления. Такие приборы называют пропорциональными счетчиками. Усиление выбирают обычно в интервале от 10^2 до 10^4 раз.

При усилениях $\sim 10^5$ раз возникает режим, при котором любая пара ионов в объеме счетчика вызывает предельно большой импульс, величина которого не зависит от характера ионизирующей частицы. На этом принципе работают счетчики Гейгера — Мюллера, которые для α -измерений используются редко вследствие их низкой селективности к излучениям других типов.

Плоско-параллельные воздушные α -камеры. Эти камеры относятся к наиболее простым типам газовых ионизационных приборов, так как не требуют применения специальных газовых смесей и откачки. Образец помещают на нижний электрод. Геометрический коэффициент составляет $\sim 50\%$. Для снижения фона, а также разрешающего времени размеры камер выбирают меньше длины пробега α -частиц. Среднее значение фона может составлять $0,5\text{—}2$ *имп/мин*. Разрешающее время ограничивает активность проб величиной около $10\,000$ *расп/мин*. При скорости счета 1000 *имп/мин* просчеты из-за разрешения могут составлять почти 1% . Допустимый уровень β -активности пробы составляет $\sim 1 \cdot 10^6$ *расп/мин*. Как и все приборы с геометрическим коэффициентом 50% , воздушные α -камеры мало чувствительны к равномерности распределения вещества по поверхности источника,

но чувствительны к толщине пробы и материалу подкладки (из-за обратного рассеяния). Эти камеры весьма подвержены разнообразным помехам, в том числе вибрациям, шумам и низкочастотным электрическим наводкам, так как имеют малое отношение сигнала к шуму. Тем не менее при очень тщательной работе может быть получена воспроизводимость в пределах 0,1%. В настоящее время эти камеры вытеснены более совершенными приборами.

Газонаполненные электронно-импульсные α -камеры. Газонаполненные камеры конструктивно подобны воздушным камерам и имеют геометрический коэффициент, равный 50%. Для заполнения камер применяют азот, гелий, аргон, смеси аргона с углекислым газом и водородом, которые обладают малым сродством к электронам. Образование импульсов связано с собиранием электронов, а не тяжелых ионов. Благодаря этому уменьшается приблизительно в 100 раз разрешающее время. Применение специальной газовой атмосферы дает возможность увеличить расстояние между электродами (при том же напряжении) и их размеры. Это позволяет более полно использовать пробеги α -частиц, увеличить величину импульсов, а следовательно, и отношение сигнала к шуму. Конструкция некоторых камер допускает измерение проб на подкладках диаметром до 60 мм. После загрузки камеру герметизируют, если необходимо, откачивают воздух и заполняют рабочим газом.

Фон электронно-импульсных камер несколько выше воздушных и составляет в среднем 1—3 *имп/мин*. За счет уменьшения разрешающего времени максимальная α -активность проб равна $\sim 1 \cdot 10^6$ *расп/мин*. Допустимая мягкая β -активность в пробе (Np^{239}) составляет $5 \cdot 10^8$ *расп/мин*, а жесткая — $2,5 \cdot 10^{10}$ *расп/мин*. Просчеты при 1000 *имп/мин* могут быть меньше 0,01%. Камеры (вместе с усилителями, работающими на повышенных частотах) практически устойчивы к механическим вибрациям и шумам. Влияют высокочастотные электрические возмущения (например, от искры). Воспроизводимость эффективности счета может составлять 0,01% в течение длительного времени.

Пропорциональные счетчики. Как мы уже сказали, в пропорциональных счетчиках использовано внутреннее газовое усиление за счет вторичной ионизации газа собираемыми электронами. Типичная конструкция состоит из металлического цилиндра и нити вдоль оси цилиндра. Нить является положительным электродом, а малый диаметр ее обеспечивает высокую напряженность электрического поля вблизи нити, которая необходима, чтобы вызвать вторичную ионизацию.

Основные характеристики пропорциональных счетчиков подобны характеристикам электронно-импульсных камер. Наиболее стабильные результаты получают при заполнении счетчиков метаном или его смесями. Геометрический коэффициент равен

~50%. Среднее значение фона равно 1—2 *имп/мин*. Диапазон измеряемых α -активностей составляет 2—800 000 *расп/мин*. Прорисунки на уровне 1000 *имп/мин* меньше 0,01%. Допустимая β -активность проб больше 10^8 — 10^9 *расп/мин*.

Преимуществом счетчиков является большая величина импульсов и большое отношение сигнала к помехе. Поэтому для них требуются более простые электронные усилители, и они более устойчивы к электрическим возмущениям.

Недостатком пропорциональных счетчиков является большая зависимость эффективности счета от напряжения питания, внутреннего и внешнего усиления. На интенсивность счета влияют состав, чистота и давление газа. Кроме того, эффективность счета очень чувствительна к положению источника в счетчике. При обычной работе воспроизводимость составляет 0,5—1%, но при тщательной работе может сохраняться лучше 0,1% в течение длительного времени.

Описанные типы камер и счетчиков могут быть использованы при измерениях с малым геометрическим коэффициентом. Для этого исследуемые пробы выносятся из объема счетчика и помещаются в специальную приставку на определенном расстоянии от камеры. α -Частицы попадают в камеру через окошко, чаще всего закрытое тонкой слюдой или пластмассовой пленкой. Снижение эффективности счета позволяет измерять большие активности, а также облегчает проведение абсолютных измерений. При этом предъявляются меньшие требования к равномерному распределению вещества в пробе, самопоглощение имеет место в толще пробы лишь по вертикали, отсутствуют α -частицы, претерпевшие обратное рассеяние, и оказывается более постоянным внутреннее усиление (у пропорциональных счетчиков) для различных α -частиц.

Ионизационные камеры и реже пропорциональные счетчики применяются также для счета α -частиц по энергиям. Для этого размеры камер увеличивают, чтобы весь пробег α -частиц лежал внутри камеры. Полное поглощение α -частиц в объеме камеры вызывает пропорциональную энергии ионизацию, и конструкция камеры должна обеспечивать наименьший разброс амплитуд импульсов при каждом значении энергии α -частиц. После усиления импульсы разделяются по амплитуде и подсчитываются с помощью многоканальных электронных анализаторов импульсов. Для определения энергий α -частиц достаточно откалибровать прибор, пользуясь излучателями α -частиц известных энергий. По сравнению с пропорциональными счетчиками большую точность и разрешение по энергиям имеют ионизационные камеры. Разрешающая способность в ионизационных камерах может достигать ~0,5% (полуширина пика), а точность измерения абсолютного значения энергии для средних энергий (около 0,01 *Мэв*) составляет 0,2%.

Сцинтилляционные счетчики. Сцинтилляционные счетчики являются в настоящее время самыми распространенными приборами для измерения α -активности. Их характеристики занимают промежуточное положение между воздушными плоско-параллельными ионизационными камерами и электронно-импульсными камерами, а также пропорциональными счетчиками.

Сцинтилляционный детектор состоит из сцинтиллятора, в котором возбуждение, вызванное заряженной частицей, превращается в кванты света, и фотоумножителя, преобразующего их в электрические импульсы большой величины. Чаще всего сцинтиллятор для α -счета представляет собой экран, покрытый сернистым цинком, активированным серебром. Толщина слоя $ZnS(Ag)$ выбирается несколько больше длины пробега α -частиц, около 10 мг/см^2 . При этом получают максимальный световой выход для α -частиц и наилучшую дискриминацию β -частиц.

Наибольший геометрический коэффициент для сцинтилляционных счетчиков составляет 30—40%. Фон сцинтилляторов из сернистого цинка очень мал, вследствие небольшой поверхности и небольшой природной удельной активности. Обычное значение фона не превышает нескольких импульсов в час. Время высвечивания $ZnS(Ag)$ порядка 10^{-5} сек. обеспечивает измерение наибольшей α -активности около $100\,000 \text{ расп/мин}$ при допустимой β -активности 10^8 — 10^9 расп/мин . Просчеты для 1000 имп/мин составляют меньше 0,1%. Сцинтилляционные счетчики при больших и средних геометрических коэффициентах очень чувствительны к размеру и положению пробы.

Счетчики необходимо предохранять от воздействия света. Для этого употребляют светонепроницаемые кассеты для смены проб или покрывают сцинтиллятор непрозрачной тонкой пленкой, например, алюминиевой фольгой толщиной $0,2 \text{ мг/см}^2$.

Сцинтилляционные счетчики требуют небольших усилителей, так как значительное усиление происходит в фотоумножителях. Плато по усилению и напряжению фотоумножителя имеет наклон, который объясняется существованием заметного числа малых импульсов, даваемые сцинтиллятором. Эти импульсы возникают вследствие поликристалличности ZnS и недостаточной прозрачности его к собственному излучению. Наклон плато делает необходимым хорошую стабилизацию напряжения питания и коэффициента усиления.

Различные помехи, шумы фотоумножителя дают импульсы малой величины, которые легко отделяются в электронном устройстве.

Сернистый цинк обладает большим разбросом импульсов α -частиц по амплитуде и, следовательно, имеет плохое разрешение по энергиям. Лучшие результаты для спектрометрии могут быть получены с тонкими слоями монокристаллических сцинтилляторов $NaJ(Tl)$ и $CsJ(Tl)$. В последнем случае достигнуто раз-

решение по энергии α -частиц около 4% при хорошей линейности энергетического выхода. Некоторые сведения по сцинтилляционной спектрометрии можно почерпнуть в работе [44].

Метод ядерных эмульсий. Некоторые примеры применения ядерных эмульсий были описаны выше при изложении методов приготовления препаратов. Из этих примеров следует, что ядерные эмульсии могут иметь существенные преимущества перед другими методами определения очень низких α -активностей.

Метод ядерных эмульсий заключается в экспонировании проб на фотопластинки с ядерной эмульсией в течение определенного времени, проявления пластинок и подсчете числа треков с помощью микроскопа. Экспозицию производят или контактным методом, накладывая на эмульсию диски с α -препаратом, или пропитывая эмульсию раствором α -активного вещества. В первом случае, более распространенном, геометрия счета близка к 50%, во втором — к 100%.

Пробег α -частиц в эмульсии составляет от 16 до 40 мк, а для α -частиц Pu^{239} с энергией 5,15 Мэв — примерно 22 мк. Таким образом, при контактном способе экспонирования достаточна толщина эмульсии 25 мк. Пластины имеют очень низкую чувствительность к свету и слабо ионизирующим частицам (электронам). Поэтому измерения α -частиц можно производить на фоне большого β - и γ -излучения, если только оно не вызывает значительного общего помутнения эмульсии.

Ядерные эмульсии имеют очень низкий собственный фон, принадлежащий в основном радиоактивным загрязнениям стекла и желатины. Величина фона может быть менее 10 распадов в сутки с 1 см² поверхности.

Фоновые треки в эмульсии уничтожают предварительным выдерживанием эмульсии при комнатной температуре над насыщенным паром 0,3%-ной перекиси водорода или просто воды. Высушивание в течение 3—4 час. восстанавливает затем первоначальную чувствительность эмульсии.

Предел обнаружения плутония составляет около 0,5 мк/мкг при времени экспозиции одна неделя и надежности 99%.

Для подсчета треков необходим высококачественный микроскоп с большим увеличением. Точность метода в лучшем случае составляет 3%. Селективность метода эмульсий может быть увеличена измерением пробегов α -частиц, но энергетическое разрешение невелико и составляет 3—4%.

Введение поправки на просчет импульсов

Поправка на просчет может быть введена эмпирическим путем по кривой зависимости показаний прибора (n) от величины интенсивности излучения (N). Если разрешающее время обозна-

чить τ , то связь между n и N выражается уравнением:

$$n = Ne^{-N\tau}, \quad (10)$$

или приближенно при малом отличии n от N

$$N = n + n^2\tau. \quad (11)$$

По правилу нахождения максимума функции можно получить

$$n_{\text{макс}} = \frac{1}{e\tau} \text{ и } N = \frac{1}{\tau}. \quad (12)$$

Для нахождения τ источник большой интенсивности постепенно приближают к прибору до получения максимальной скорости счета $n_{\text{макс}}$, из которой уже и находят τ по уравнению (12).

Значение разрешающего времени позволяет вычислить величину просчетов по уравнению (10) или (11). Приближенное уравнение (11), в частности, показывает, что величина просчета, отнесенная к счету прибора, пропорциональна счету:

$$\frac{N-n}{n} = n\tau.$$

Таким образом, если, например, при счете 1000 *имп/мин* величина просчета составляет 0,1%, то при уровне счета 5000 *имп/мин* просчет будет $\sim 0,5\%$.

Применяют и другие методы определения разрешающего времени, например, метод двух источников, измеряемых отдельно и совместно.

Конкретные описания аппаратуры обычно прилагаются к самим приборам и нам нет необходимости останавливаться на них. Описания некоторых типов приборов имеются в литературе. Например, до сих пор широко распространенная установка для α -счета типа ДА описана в книге Баранова [16, гл. 5]. Описание некоторых современных типов приборов, в том числе и приборов для α -счета типа ПС-5М и АСУ, имеется в брошюре [95].

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Водные и органические растворы соединений плутония во всех валентных состояниях обладают специфической окраской.

Все известные фотометрические методы определения плутония можно разделить на три группы.

1. Методы, основанные на цветных реакциях ионов плутония с неорганическими анионами и простейшими бесцветными и слабоокрашенными органическими реагентами. Ионы плутония в растворах имеют ряд полос поглощения, причем некоторые из них специфичны только для определенного валентного

состояния. Светопоглощение растворов плутония не изменяется в течение длительного времени при условии, конечно, сохранения данного валентного состояния.

Чувствительность методов первой группы невысока и их аналитическое применение ограничивается определением миллиграммовых количеств элемента.

2. Методы, основанные на образовании внутрикомплексных соединений плутония с интенсивно окрашенными реагентами. Резкое различие в окраске реагента и образующегося комплексного соединения объясняется перераспределением зарядов внутри молекулы реагента под действием катиона — комплексообразователя. Указанные методы являются наиболее чувствительными из всех химических методов определения плутония и позволяют определять доли миллиграмма плутония в литре раствора. Такие реагенты, как арсеназо III обладают довольно высокой избирательностью вследствие образования устойчивых комплексов, особенно с Pu (IV), в сильноокислых средах. Как правило, комплексы плутония с азокрасителями типа арсеназо и торона имеют один максимум светопоглощения в области 550—600 м.к.

3. Методы, основанные на цветных твердофазных реакциях плутония с некоторыми органическими красителями. Образующиеся суспензии соединений отличаются по окраске от растворов самих красителей. Механизм этих реакций заключается в осаждении катиона тяжелого гидрофобного органического реагента анионным комплексом плутония. Эти реакции обладают очень высокой чувствительностью и относительно хорошей избирательностью, так как реагент осаждает лишь элементы, которые в тех же условиях дают анионные комплексы. Существенным недостатком этих методов является малая воспроизводимость.

Измерение светопоглощения растворов плутония обычно проводят при помощи фотоэлектрических приборов.

Связь между светопоглощением раствора, концентрацией вещества и толщиной поглощающего слоя выражается равенством:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} \varepsilon \cdot C \cdot l, \quad (1)$$

где D — оптическая плотность при длине волны λ ; I_0 — интенсивность излучения, входящего в кювету; I — интенсивность излучения, прошедшего через раствор; C — концентрация поглощающего вещества, моль/л; l — толщина поглощающего слоя, см; ε — молярный коэффициент погашения, соответствующий оптической плотности раствора с содержанием 1 моль/л этого вещества при толщине слоя 1 см.

Методы, основанные на светопоглощении в водных растворах неорганических кислот

Наличие резких полос в спектрах светопоглощения растворов плутония свойственно для всех степеней окисления. Причем каждому валентному состоянию плутония присущи характерные максимумы и минимумы светопоглощения (см. рис. 7). На этих свойствах основаны спектрофотометрические методы идентификации плутония, а также методы определения концентрации одной валентной формы на фоне других.

Комплексообразующие анионы в зависимости от их природы и концентрации оказывают различное действие на характер спектра светопоглощения растворов плутония [3, гл. 9]. В литературе имеется особенно много данных по влиянию концентраций неорганических кислот: хлорной, соляной, азотной и серной на спектры светопоглощения растворов трех-, четырех- и шестивалентного плутония [3, 460—462, 493; П. Н. Палей и М. С. Милюкова, 1953 г.; В. М. Тараканов, 1951 г.].

В табл. 14 приведены аналитически важные полосы светопоглощения ионов плутония.

Таблица 14

Полосы светопоглощения ионов плутония [203, 348]

Степень окисления	Основные полосы светопоглощения, м.мк	Молярный коэффициент погашения			
		Pu (III)	Pu (IV)	Pu (V)	Pu (VI)
Pu (III) (0,1 M HClO ₄)	900	19,30*	4,00	5,16	0,52
	665	14,65	30,09	0,43	0,55
	603	35,40	0,96	0,60	1,20
	600	35,30	0,91	0,50	1,35
	560	36,10	11,64	3,62	2,50
Pu (IV) (0,5 M HCl)	815	14,63	19,61	1,55	2,30
	730	1,35	14,60	1,03	0,50
	700	0,75	10,88	0,44	0,25
	655	3,10	34,40	1,15	0,90
	470**	3,46	49,60	1,82	11,25
Pu (V) (0,5 M HCl)	775**	12,40	11,90	9,87	2,90
	569**	34,30	5,60	17,10	1,75
Pu (VI) (0,1 M HClO ₄)	983	3,15	1,76	1,18	8,90
	953	1,20	0,40	1,76	19,90
	833**	5,25	15,50	4,00	~300,0

* Полосы поглощения, обычно используемые при определении плутония, выделены жирным шрифтом.

** Полосы поглощения очень узкие.

Молярные коэффициенты погашения растворов трехвалентного плутония имеют максимальные значения при длинах волн 560 и 600 *мкм*. Достоинство полосы светопоглощения при 600 *мкм* заключается в том, что молярные коэффициенты погашения растворов четырех- и шестивалентного плутония имеют минимальные значения при этой длине волны. Это дает возможность довольно точно определять трехвалентный плутоний в присутствии других валентных форм элемента. Полоса поглощения при 560 *мкм*, по сравнению с полосой поглощения при 600 *мкм*, в меньшей степени зависит от колебаний концентрации кислоты в растворе [460] и от температуры [348]. Поэтому выбор полосы светопоглощения для определения плутония в трехвалентном состоянии зависит от поставленной задачи.

Наиболее важная полоса светопоглощения растворов четырехвалентного плутония лежит при 410 *мкм*, а растворов шестивалентного плутония — при 833 *мкм*. Обе полосы очень узкие, что затрудняет точное измерение оптической плотности. Однако высокий молярный коэффициент погашения полосы при 833 *мкм* повышает ее практическое значение. При этой длине волны возможно определение долей миллиграмма плутония в миллилитре раствора.

Определение плутония (III) по собственному светопоглощению

Спектры светопоглощения растворов трехвалентного плутония мало зависят от природы и концентрации кислоты в растворе. Так, например, для перхлоратных растворов плутония не наблюдается изменений спектра светопоглощения при увеличении концентрации хлорной кислоты от 1 до 5 *М*. Дальнейшее увеличение концентрации хлорной кислоты мало сказывается на спектре. Несущественны изменения спектра Pu (III) в растворах <4,4 *М* HCl и <16 *М* H₂SO₄. Заметнее влияние концентрации кислоты в растворах 1—5 *М* HNO₃. Однако в азотнокислых растворах Pu(III) мало устойчив, особенно при кислотности >5 *М*.

Отмеченные эффекты незначительны, но для точных спектрофотометрических измерений необходимо поддерживать концентрацию кислоты в более узких пределах.

В спектре светопоглощения Pu(III) наибольший практический интерес представляют полосы поглощения в области 560—1100 *мкм*.

Светопоглощение растворов подчиняется закону Бера при содержании Pu(III) от 0 до 11 *г/л* при 600 *мкм* и от 0 до 15 *г/л* при 560 *мкм* (В. М. Тараканов, 1951 г.).

П. Н. Палей и М. С. Милюкова (1953 г.) предложили спектрофотометрический метод определения 0,5—10 *мг/мл* Pu(III) в

чистых растворах, а также в присутствии других элементов. Для определения Pu(III) в чистых растворах используют полосы светопоглощения при 560 и 600 мкм.

Через анализируемый соляно- или азотнокислый раствор, содержащий 0,5—10 мг/мл плутония, пропускают сернистый газ в течение 5—10 мин. Раствор выдерживают 15—20 мин. для полного восстановления плутония до трехвалентного состояния. Концентрацию кислоты в растворе поддерживают равной 0,5—1,5 М. 2,5—3 мл восстановленного раствора помещают в кювету с толщиной слоя 10 мм и измеряют оптическую плотность при 560 и 600 мкм. Концентрацию плутония рассчитывают по формуле (1). Относительная ошибка определения составляет $\pm 0,5\%$.

Определение Pu(III) в присутствии U(VI), Cr(III), Fe(III), La, Pb(II) и Mn(II) проводят в области спектра, в которой отсутствует светопоглощение указанных примесей. Оптическую плотность измеряют при 915, 1020 и 1110 мкм. Для образцов, содержащих 0,5—10 мг/мл плутония, ошибка не превышает ± 1 отн. %.

Аналогичный метод предложен Аллисоном [цит. по 547], который для анализа чистых растворов плутония (III) использовал полосу при 600 мкм.

Наиболее точен метод дифференциальной спектрофотометрии, разработанный Филипсом [593]. Метод заключается в измерении оптической плотности анализируемого раствора при 565 мкм относительно раствора сравнения (стандартного раствора), содержащего плутоний в несколько меньшей концентрации. Для того чтобы разница концентраций была небольшой, предварительно определяют содержание плутония в анализируемом образце прямым спектрофотометрическим методом. Автор исследовал влияние ряда факторов на точность определения плутония. Оптимальные концентрации плутония лежат в области 8—13,0 мг/мл. Колебания температуры в пределах $\pm 1^\circ\text{C}$ изменяют величину абсолютной оптической плотности на 0,1% (при абсолютной оптической плотности 1,5).

Увеличение концентрации соляной кислоты от 1,0 до 2,0 М и азотной кислоты от 0,0002 до 3,2 М практически не влияет на величину оптической плотности. Тщательная юстировка прибора, термостатирование измеряемого раствора и контроль концентрации кислоты позволяют определять плутоний с погрешностью, не превышающей $\pm 0,05\%$.

На точности метода не сказывается присутствие однократных количеств алюминия, приблизительно 4-кратных количеств Th и 8-кратных количеств U(VI), Ce(III) и Ca. Fe(III) сильно мешает определению. Это влияние устраняют восстановлением его до двухвалентного состояния при помощи SnCl₂ (5 мл 5%-ного раствора SnCl₂ на 25 мл раствора).

На основании работы [593] Баркером предложены аналитические методы определения плутония в продуктах технологиче-

ской очистки плутония [703] и в металле [702]. Последний из них излагается ниже.

Приготовление растворов для анализа. Точно отвешивают 300—320 мг металлического плутония (для кюветы с толщиной слоя 40 мм) или 240—260 мг (для кюветы с толщиной слоя 50 мм). Металл переносят в калиброванную колбу на 100 мл и растворяют в 10 мл смеси, содержащей 11 М HCl и 0,025 М NH₄F (так называемая «растворяющая смесь»). Затем колбу нагревают на водяной бане при 70—80°С в течение 2—3 мин. После охлаждения к раствору прибавляют 5 мл 0,125 М раствора Al(NO₃)₃ для связывания фторидов. К раствору добавляют 5 капель 16,3 М HNO₃ для окисления Pu(III) до Pu(IV), которое заканчивается за несколько минут. После перехода окраски раствора из голубой в коричневую добавляют ~60 мл 0,1 М HCl и 10 мл 50%-ного раствора NH₂OH·HCl.

Раствор оставляют на ночь для обеспечения полного восстановления плутония до трехвалентного состояния. Затем доливают колбу до метки 0,1 М раствором HCl и содержимое перемешивают.

Приготовление стандартных растворов. Для анализируемых образцов весом 300—320 мг готовят стандартные растворы с концентрациями плутония: C₁=3,0 мг/мл; C₂=3,2 мг/мл и C₃=3,4 мг/мл. Для навесок 240—260 мг готовят стандартные растворы с концентрацией плутония, равной 2,4; 2,6 и 2,8 мг/мл соответственно.

В качестве исходного раствора для приготовления стандартов используют раствор плутония в 1 М HNO₃ с концентрацией ~50 мг/мл. Титр раствора устанавливают весовым методом. Отбирают порции раствора 4,8; 5,2; 5,6; 6,0; 6,4 и 6,8 мл, переносят их во взвешенные калиброванные колбы на 100 мл и вновь взвешивают. В каждую колбу последовательно добавляют 10 мл раствора 11 М HCl, содержащего 0,025 М NH₄F («растворяющая смесь»), 5 мл 0,125 М раствора Al(NO₃)₃, ~60 мл 0,1 М HCl и 10 мл 50%-ного раствора солянокислого гидроксилamina. Растворы оставляют на ночь для полного восстановления плутония до Pu(III). Затем доводят раствор до метки 0,1 М раствором HCl.

Расчет концентрации плутония *C* в стандартах проводят по формуле:

$$C \text{ (мг/мл)} = \frac{W \cdot a}{v} \cdot 1000, \quad (2)$$

где *W* — навеска раствора, г; *a* — концентрация плутония, г/г раствора; *v* — объем калиброванной колбы, мл.

Определение концентрации плутония. Анализируемый раствор помещают в кювету и измеряют его оптическую плотность при длине волны 565 мкм относительно стандарта C₁, содержащего плутоний с близкой и несколько меньшей концентрацией. Затем определяют оптическую плотность двух более концентрированных стандартных растворов C₂ и C₃ против того же стандарта C₁. В произведенные измерения вносят поправку, получающуюся за счет различия в характеристиках кювет. Для этого наполняют обе кюветы раствором C₁ и определяют разницу оптических плотностей.

По исправленным данным строят зависимости оптической плотности стандартов C₂ и C₃ (относительно стандарта C₁) от концентрации плутония. По калибровочным кривым определяют точное содержание плутония в анализируемом образце. Расчет концентрации плутония в металле производят по формуле

$$\% \text{ Pu} = 100 \cdot \frac{C \cdot v \cdot F}{W}, \quad (3)$$

где *C* — концентрация плутония в образце, найденная по калибровочному графику, мг/мл; *v* — объем раствора образца, мл; *W* — навеска анализируемого образца, мг; *F* — отношение атомного веса плутония в образце к атомному весу плутония в стандарте.

Точность определения плутония в металле составляет $\pm 0,19\%$.

Методика для анализа растворов технологической очистки плутония несколько отличается от описанной выше.

Отбирают 15 мл исследуемого раствора в колбу на 25 мл, добавляют 2,5 мл 50%-ного раствора солянокислого гидроксил-амина и полученный раствор оставляют стоять на ночь. Затем

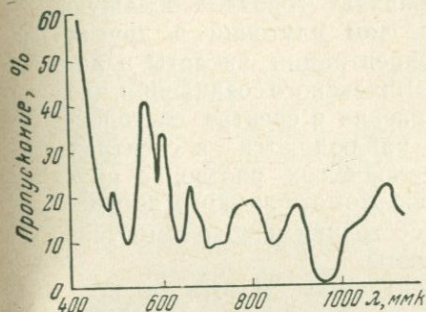


Рис. 56. Спектр светопоглощения Pu(III) в 20%-ном растворе $K_2C_2O_4$
Концентрация Pu(III) — 1,07 мг/мл

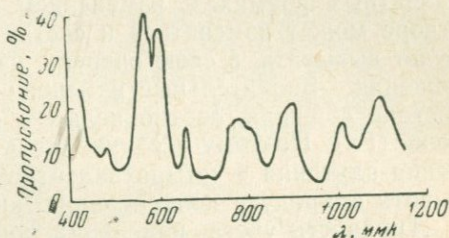


Рис. 57. Спектр светопоглощения Pu(III) в 20%-ном растворе $(NH_4)_2CO_3$
Концентрация Pu(III) — 1 мг/мл

к раствору прибавляют 2,5 мл 11 М HCl и доводят объем до метки 0,1 М раствором HCl. Дальнейший ход анализа такой же, как и для анализа металла.

Не исключена возможность спектрофотометрического определения миллиграммовых количеств трехвалентного плутония в оксалатных, карбонатных и других комплексоующих средах.

Растворение оксалата плутония (III) $Pu(C_2O_4)_3 \cdot 9 H_2O$ в 20%-ном растворе $K_2C_2O_4$ приводит к образованию комплексного оксалата плутония (III), устойчивого в присутствии избытка восстановителя — гидразингидрата или формальдегидсульфоксилата натрия (ронгалита) [58, 60]. Спектр светопоглощения такого раствора имеет максимумы поглощения при 563, 605, 665, 780, 910 и 1015 мкм (рис. 56).

Спектр светопоглощения раствора, полученного обработкой гидроокиси трехвалентного плутония 45%-ным раствором K_2CO_3 или же обработкой оксалата плутония (III) 20%-ным раствором $(NH_4)_2CO_3$, имеет характерные максимумы поглощения при 565, 600, 835 и 920 мкм (рис. 57) [3, гл. 9].

Молярные коэффициенты погашения для этих максимумов близки по величине молярным коэффициентам погашения азотнокислых растворов плутония (III) при соответствующих

длинах волн. Однако трудность приготовления и стабилизации указанных растворов плутония ограничивает их применение в спектрофотометрических методах.

Определение плутония (IV) по собственному светопоглощению

Четырехвалентный плутоний проявляет гораздо большую склонность к комплексообразованию, чем плутоний в других валентных формах. С изменением концентрации кислоты в растворе может изменяться и состав комплексного соединения, что будет вызывать, в свою очередь, изменения в спектре светопоглощения. Значительные изменения наблюдаются в спектрах светопоглощения азотнокислых и сернокислых растворов плутония (IV). Поэтому в случае спектрофотометрического определения плутония в четырехвалентном состоянии необходимо учитывать природу и концентрацию кислоты.

Трудность учета изменений концентрации кислоты в процессе работы является одной из причин, ограничивающих использование светопоглощения растворов плутония (IV) для его определения. Другая причина заключается в трудности получения и стабилизации растворов плутония (IV). Гораздо легче приготовить устойчивые растворы трех- и шестивалентного плутония. Этим и объясняется более широкое развитие спектрофотометрических методов определения, основанных на использовании полос поглощения трех- и шестивалентного плутония.

Спектрофотометрический метод применительно к растворам плутония (IV) в основном служит для идентификации этой ва-

Таблица 15

Полосы светопоглощения Pu (IV) в различных средах

Среда	Длина волны, мμ						Литература
1,0 М HClO ₄	426(~27)	447	470(~53)	508	557	656(~33)	730 815 [3, 460]
2 М HNO ₃	420(~25)	447	476(79,4)	501	544	660(~30)	703 795 [3, 461]
1,1 М CH ₃ COOH, 0,06 М CH ₃ COONa, 1,1 М NaNO ₃	458(~50)	512	554	660	692(~30)	760	795 830 [3]
0,75 М K ₂ C ₂ O ₄	442	494	550	657	680	712	810 865 [3]
45%-ный раствор K ₂ CO ₃	426	472	487	640	764	794	[167]

Примечание. Основные полосы светопоглощения выделены жирным шрифтом. В скобках указаны коэффициенты молярного погашения.

лентности, определения Pu(IV) на фоне других валентных форм и изучения процессов комплексообразования.

В табл. 15 приведены полосы светопоглощения четырехвалентного плутония в различных средах.

Определение плутония (VI) по собственному светопоглощению

Основные полосы светопоглощения азотнокислых растворов плутония(VI) лежат в области длин волн 830—835, 958 и 990 мкм. Главный максимум светопоглощения Pu(VI) при 830 мкм начинает исчезать в растворах с концентрацией азотной кислоты выше 4—5 М [125, 126]. Одновременно появляется новая полоса поглощения в области 812 мкм [125, 126], а по данным других авторов [3, гл. 9], в области 819 мкм, интенсивность которой увеличивается с повышением концентрации азотной кислоты. Последнее связано с образованием анионного комплекса $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_3^-$.

Как видно из рис. 58, определение Pu(VI) фотометрированием его азотнокислых растворов при 830 мкм может быть осуществлено, если концентрация азотной кислоты не превышает 1,5—2,0 М (В. М. Тараканов и др., 1953 г.).

На величину оптической плотности при 830 мкм оказывает влияние температура, колебания которой на один градус вызывают изменение величины оптической плотности на 2—3% [348].

Существенный недостаток полосы поглощения при 830 мкм — невыполнение для нее закона Бера. Одна из причин этого состоит в том, что разрешающая сила кварцевого спектрофотометра недостаточна для определения светопоглощения в максимуме этой полосы [560; В. М. Тараканов, 1951 г.]. Несомненное достоинство этой полосы — относительно высокий молярный коэффициент погашения (~300), что позволяет определять до 0,02 мг/мл плутония. Кроме того, в этой области спектра менее всего сказываются помехи за счет светопоглощения других элементов. Метод определения плутония, основанный на измерении светопоглощения шестивалентного плутония, предложен В. М. Таракановым, М. В. Грошевой и З. И. Жегуловой (1953 г.).

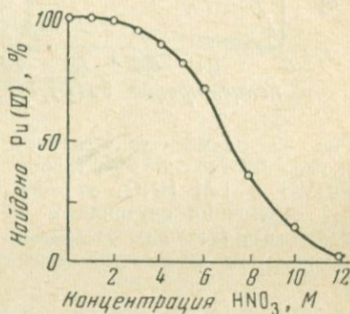


Рис. 58. Влияние концентрации HNO_3 на спектрофотометрическое определение Pu(VI) при 800 мкм

В сухой взвешенный пикнометр на 10 мл отбирают анализируемый раствор из расчета, чтобы после доведения его до объема 10 мл концентрация плутония составляла 0,02—0,8 мг/мл. Затем вновь взвешивают пикнометр. Далее в него вводят 0,5 мл насыщенного раствора $K_2Cr_2O_7$ в 1 М HNO_3 и заполняют шарик пикнометра 1 М раствором HNO_3 . Пикнометр с раствором помещают на водяную баню и выдерживают при $95 \pm 5^\circ C$ в течение 10—15 мин. После окисления плутония до шестивалентного состояния раствор охлаждают до $20^\circ C$, доводят до метки 1 М раствором HNO_3 и перемешивают при помощи тока воздуха, который пропускают через капилляр, впаянный в пробку пикнометра. Отбирают 2—3 мл раствора в кювету с толщиной слоя 10 мм и измеряют оптическую плотность. Концентрацию плутония определяют по градуировочному графику (рис. 59).

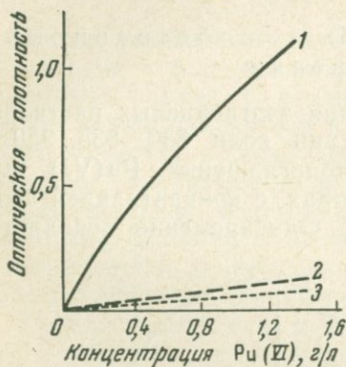


Рис. 59. Зависимость оптической плотности растворов $Pu(VI)$ в 1 М HNO_3 от концентрации плутония

Длины волн: 1—835 мкм; 2—958 мкм; 3—990 мкм

Относительная ошибка определения 0,02—0,8 мг/мл плутония составляет $\pm 0,5\%$.

Фотометрированию 0,02—0,8 мг/мл $Pu(VI)$ не мешает приблизительно 50-кратный избыток $U(VI)$ и нитрата натрия, 20—30-кратный избыток $Fe(III)$, $Cr(III)$ и Pb . Относительная ошибка определения $Pu(VI)$ при этом составляет $\pm 1\%$.

По данным Аллисона [цит. по 547], шестивалентный плутоний в концентрациях 0,5 мг/мл и выше можно определять по полосе поглощения 835 мкм в кюветах с толщиной слоя 10 мм.

Определение плутония, находящегося одновременно в различных валентных состояниях

В. М. Тараканов (1951 г.) разработал метод определения совместно присутствующих в растворах $Pu(III)$ и $Pu(IV)$, а также $Pu(IV)$ и $Pu(VI)$.

Измерения оптических плотностей производят при длинах волн, соответствующих максимумам светопоглощения $Pu(III)$ (565*, 605, 800 и 915 мкм), $Pu(IV)$ (476*, 660, 805 и 1085 мкм) и $Pu(VI)$ (835, 958 и 990 мкм).

Предварительный этап анализа заключается в построении графиков зависимостей оптической плотности от концентрации

* Полосы при 565 и 476 мкм используют только для анализа чистых растворов плутония, так как в этих областях относительно велико светопоглощение $U(IV)$ и $U(VI)$, $Fe(III)$, $Cr(III)$ и $Cr(VI)$ и других элементов.

плутония, находящегося строго в трех-, четырех- и шестивалентной формах. Эти калибровочные графики строят для длин волн, характерных как для данного валентного состояния, так и для состояния, которое может одновременно присутствовать в растворе. Для анализа, например, смеси Pu(III) и Pu(IV), не содержащей посторонних ионов, строят калибровочные графики при 565 и 476 мкм (рис. 60). Нахождение неизвестных концентраций Pu(III) и Pu(IV) производят следующим образом.

Измеряют оптические плотности D раствора, содержащего Pu(III) и Pu(IV), при 476 и 565 мкм (на рис. 60 они равны 1,1 и 0,3 соответственно). Поскольку величина D при 476 мкм велика, то ее приписывают светопоглощению только Pu(IV) и по калибровочному графику k_1 оценивают концентрацию Pu(IV), которая равна 3,8 г/л. Такому количеству Pu(IV), согласно графику k_3 , отвечает оптическая плотность около 0,09 при 565 мкм. Это значение следует вычесть из величины $D=0,3$, найденной вначале, так как определение Pu(III) по графику k_2 (при 565 мкм) не будет точным, если не ввести поправку на светопоглощение Pu(IV) при этой длине волны. По величине $D=0,21$ находят концентрацию Pu(III). Она равна 1,7 г/л. Далее пользуясь графиком k_4 , определяют оптическую плотность при 476 мкм, обусловленную этим количеством Pu(III) (она равна около 0,03) и вычитают это значение из величины 1,1, найденной вначале. При помощи графика k_1 по величине $D=1,07$ более точно находят концентрацию Pu(IV) и далее повторяют описанную выше методику в том же порядке. Таким образом, последовательно внося поправки в измеренные вначале величины D , получают истинные величины содержания Pu(III) и Pu(IV).

Если же величина оптической плотности при 476 мкм незначительна, то светопоглощение при 565 мкм приписывают только Pu(III) и анализируют смесь описанным выше методом.

Определение содержания отдельных валентных форм плутония можно провести расчетным методом, решая систему

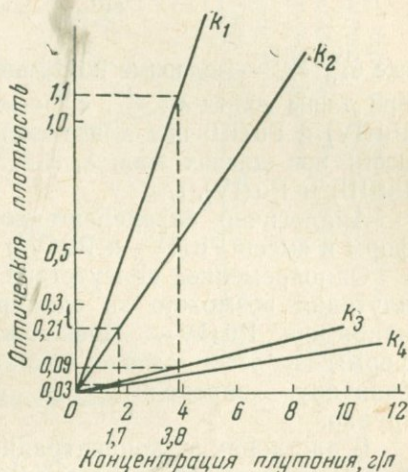


Рис. 60. Калибровочные кривые для определения Pu(III) и Pu(IV) методом дифференциальной спектрофотометрии

k_1 — Pu(IV) при 476 мкм; k_2 — Pu(III) при 565 мкм; k_3 — Pu(IV) при 565 мкм; k_4 — Pu(III) при 476 мкм

уравнений:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\lambda_1}^{\text{III}} \cdot C_1 + \varepsilon_{\lambda_1}^{\text{IV}} \cdot C_2 &= D_{\lambda_1}, \\ \varepsilon_{\lambda_2}^{\text{III}} \cdot C_1 + \varepsilon_{\lambda_2}^{\text{IV}} \cdot C_2 &= D_{\lambda_2},\end{aligned}\quad (4)$$

где $\varepsilon_{\lambda_1}^{\text{IV}}$, $\varepsilon_{\lambda_1}^{\text{III}}$ — молярные коэффициенты погашения Pu(IV) и Pu(III) при длине волны λ_1 ; $\varepsilon_{\lambda_2}^{\text{IV}}$, $\varepsilon_{\lambda_2}^{\text{III}}$ — молярные коэффициенты погашения Pu(IV) и Pu(III) при длине волны λ_2 ; D_{λ_1} , D_{λ_2} — оптические плотности при длинах волн λ_1 и λ_2 ; C_1 и C_2 — искомые концентрации Pu(III) и Pu(IV), г/л.

Аналогично определяют содержание отдельных валентных форм в смеси Pu(IV) и Pu(VI).

Одновременное присутствие в растворе трех валентных форм плутония возможно за счет реакций диспропорционирования, например Pu(IV). Поскольку содержание шестивалентной формы в этом случае составляет относительно небольшую величину, определить ее описанным методом довольно трудно.

В растворах с концентрацией плутония от 1 до 10 г/л погрешность метода для смесей Pu(III) и Pu(IV) составляет около ± 5 отн. %. Точность определения Pu(IV) в смесях Pu(IV) и Pu(VI) равна 2—3 отн. %, а Pu(VI) — 3—5 отн. %.

Другой способ определения соотношения четырех- и шестивалентной форм плутония предложен В. М. Таракановым, А. В. Грошевой и З. И. Жегуловой (1953 г.).

Порцию исследуемого раствора, содержащую 2—8 мг плутония, отбирают в пикнометр на 10 мл, доводят до метки 1 М раствором HNO_3 и перемешивают. Раствор помещают в кювету с толщиной слоя от 5 до 30 мм и по поглощению при 835 мкм определяют содержание Pu(VI) в растворе. После этого раствор из кюветы возвращают обратно в пикнометр, добавляют несколько кристалликов бихромата калия и нагревают содержимое на водяной бане при $95 \pm 5^\circ \text{C}$ в течение 10—20 мин. После охлаждения раствора до 20°C вновь определяют концентрацию всего плутония в виде Pu(VI). Из полученных данных рассчитывают процентное содержание Pu(VI) в пробе. Ошибка определения не превышает ± 2 отн. %.

Методы, основанные на реакциях с бесцветными и слабоокрашенными органическими реагентами в органических растворах

Для выделения плутония из облученных материалов и сложных по составу технологических растворов часто применяют экстракцию органическими растворителями, в том числе трибутилфосфатом, геноилтрифторацетоном, метилизобутилкетон и др. Поэтому представляет значительный интерес спектрофотометрическое определение плутония непосредственно в органических растворах.

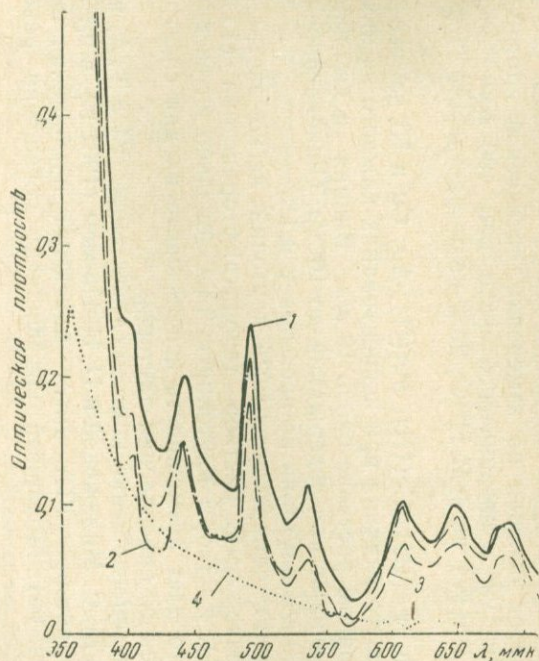


Рис. 61. Спектры светопоглощения $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ в органических растворителях

1 — метилэтилкетон; 2 — ацетон; 3 — диэтилкетон;
4 — ацетилацетон. Концентрация плутония составляет
0,9 мг/мл для 1—3 и 0,015 мг/мл для 4

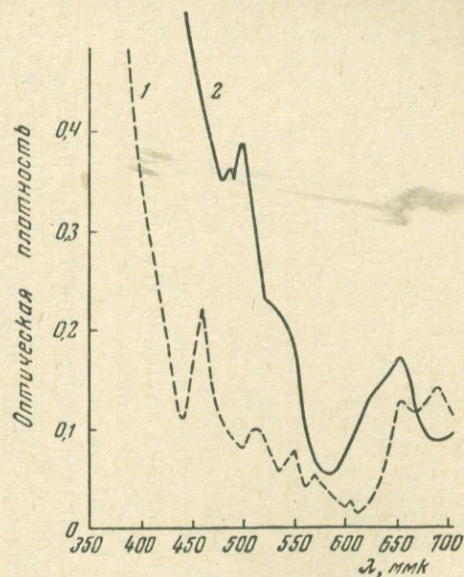


Рис. 62. Спектры светопоглощения $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ в органических растворителях

1 — формамид; 2 — диоксан. Концентрация
плутония составляет 0,9 мг/мл

На рис. 61—65 приведены некоторые спектры поглощения четырехвалентного плутония в органических растворах (М. С. Милюкова, 1961 г.).

Спектр светопоглощения комплекса плутония(IV) с трибутилфосфатом $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}$ имеет характерные максимумы поглощения при 430, 490 и 660 мкм (рис. 63). Величина оптической плотности при этих длинах волн практически не зависит от концентрации азотной кислоты в органической фазе вплоть до 0,4 М. Светопоглощение остается неизменным в течение 28 час. Концентрация трибутилфосфата в растворе в значительной мере влияет на оптическую плотность. Максимальные значения молярные коэффициенты погашения имеют в 5—15%-ных растворах трибутилфосфата в синтине (рис. 64).

Растворы комплекса плутония (IV) с трибутилфосфатом подчиняются закону Бера в пределах исследованных концентраций $\text{Pu}(\text{IV})$ 0,05—1,5 мг/мл.

В случаях, когда концентрация ТБФ в растворе точно известна или находится в пределах 5—15%, содержание $\text{Pu}(\text{IV})$ находят по светопоглощению при 490 мкм ($\epsilon_{490}=93$). В других случаях удобнее пользоваться полосой светопоглощения при 430 мкм, так как молярный коэффициент погашения незначительно изменяется с увеличением концентрации ТБФ от 15 до 100%.

М. С. Милюкова и П. Н. Палей (1961 г.) предложили спектрофотометрический метод определения плутония в сложных растворах с предварительным экстракционным отделением его от примесей. Метод основан на измерении оптической плотности комплекса $\text{Pu}(\text{IV})$ в органической фазе при 490 мкм после экстракции $\text{Pu}(\text{IV})$ из 4 М HNO_3 20%-ным раствором ТБФ в синтине.

U(VI), Th, Fe(III), Cr(III), Mn(II), Ag, Cu и Ni не оказывают мешающего влияния при концентрациях каждого из них в исходном водном растворе около 10 г/л. Винная и лимонная кислоты не мешают при содержании до 10 г/л. Ошибка определения 0,3—1,0 г/л плутония не превышает $\pm 1\%$.

Как известно, четырехвалентный плутоний легко экстрагируется в бензольный раствор теноилтрифторацетона (ТТА) (см. стр. 331). Растворы плутония в ТТА довольно интенсивно окрашены, что дает возможность использовать их для спектрофотометрического определения плутония.

Спектр светопоглощения комплекса плутония(IV) с ТТА, исследованный М. С. Милюковой и П. Н. Палеем (1961 г.), в 0,1 М бензольном растворе ТТА имеет максимум поглощения при 410 мкм (рис. 65). Молярный коэффициент погашения равен 10 000.

Увеличение концентрации ТТА в бензольном растворе от 0,05 М и выше вызывает сдвиг максимума светопоглощения в

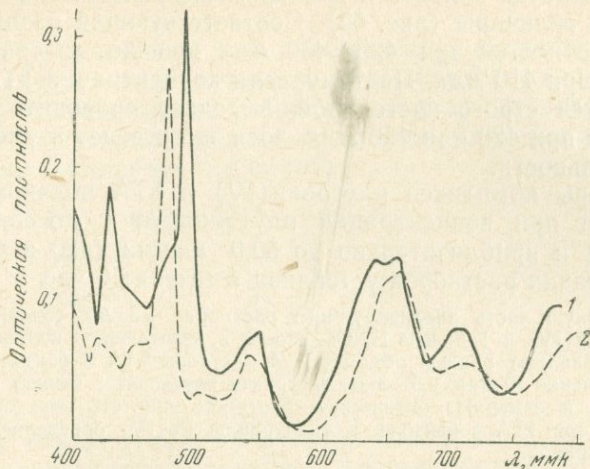


Рис. 63. Спектры светопоглощения Pu(IV) в 20%-ном растворе ТБФ в синтине

1 — раствор Pu(IV) в ТБФ, содержащем 0,5 M HNO₃; 2 — раствор Pu(IV) в 0,5 M HNO₃. Концентрация плутония 0,94 мг/мл

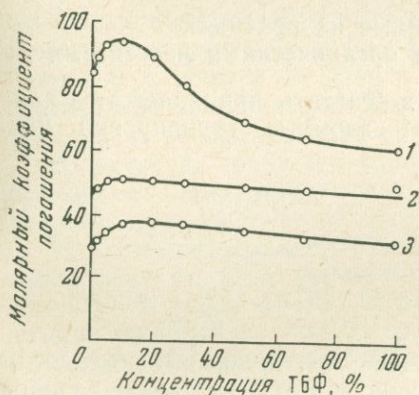


Рис. 64. Влияние концентрации ТБФ на молярные коэффициенты поглощения растворов Pu(IV) в синтине

Длины волн: 1 — 490 мкм; 2 — 430 мкм; 3 — 660 мкм

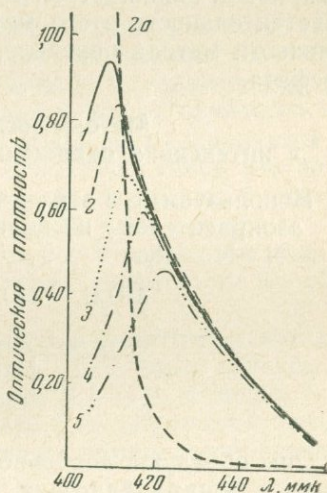


Рис. 65. Спектры светопоглощения растворов комплекса Pu(IV) с ТТА в бензоле

Концентрация Pu(IV) — 0,024 мг/мл;
Концентрация ТТА: 1 — 0,05 M; 2 — 0,1 M; 3 — 0,2 M; 4 — 0,5 M; 5 — 1,0 M.
Кривая 2a — 0,1 M раствор ТТА без Pu(IV)

длинноволновую область и одновременное значительное уменьшение его величины (рис. 65). Соответствующая разница оптических плотностей при 420—430 мкм меньше по сравнению с разницей при 410 мкм. Поэтому, если концентрация ТТА не поддерживается строго постоянной, выгоднее проводить фотометрирование при 420 или 430 мкм, хотя это и ведет к уменьшению чувствительности.

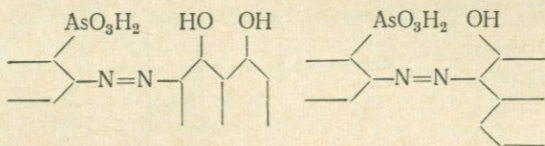
Растворы комплекса плутония(IV) с ТТА подчиняются закону Бера при концентрации плутония от 0 до 35,0 мкг/мл (410 мкм) и приблизительно до 50,0 мкг/мл (420 и 430 мкм). Окраска таких растворов устойчива в течение 6 час.

Аликвотную часть анализируемого раствора ~5 мл, содержащего 5—30 мкг/мл Pu(IV) и 1 моль/л HNO₃, вносят в делительную воронку объемом 20 мл. Прибавляют равный объем 0,1 М раствора ТТА в бензоле и экстрагируют в течение 10 мин. 2,5—3 мл экстракта переносят в кювету с толщиной слоя 10 мм и измеряют оптическую плотность при 410 мкм относительно 0,1 М раствора ТТА в бензоле. Концентрацию Pu(IV) определяют по калибровочной кривой.

Экстракционно-фотометрическому определению 5,0—30 мг/мл плутония не мешают U(VI) в концентрациях до 2,5 г/л, Th, Cr(III), Al, Ni, Ag, Mn и Cu в количествах до 5 г/л. Fe(III) и Zr экстрагируются вместе с плутонием в значительных количествах, причем железо завывает величину оптической плотности, а цирконий занижает ее. Точность определения не ниже ±0,5%. Чувствительность этого метода на два порядка выше чувствительности метода определения плутония в растворах трибутилфосфата.

Методы, основанные на реакциях с интенсивно окрашенными органическими реагентами

Используемые в этих методах реагенты принадлежат к классу азокрасителей и включают атомные группировки вида R₁—N=N—R₂:

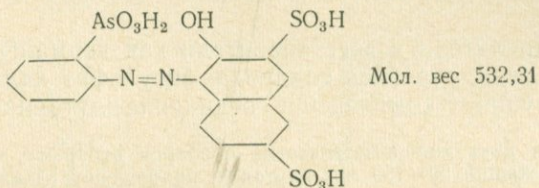


Они образуют довольно прочные внутрикомплексные соединения с ионами плутония, особенно с Pu(IV), давая одновременно контрастные и высокочувствительные цветные реакции. Эти реагенты, однако, не являются специфичными только для плутония, так как и другие элементы образуют с ними окрашенные комплексные соединения.

Наибольшее распространение получили реагенты торон и его аналоги, арсеназо I, арсеназо III и др.

Определение плутония(IV) с тороном I

Реагент торон I, или бензол-2-арсоновая кислота-⟨1-азо-1⟩-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота, предложенный Кузнецовым [129], представляет собой ярко-красный кристаллический порошок, растворимый в воде, разбавленных кислотах и щелочах и мало растворимый в спирте:



Растворы торона окрашены в оранжевый цвет. Адамович и Диденко [1] определили некоторые физико-химические константы и коэффициенты молярного погашения торона.

Торон в кислой среде образует с четырехвалентным плутонием комплексное соединение, окрашенное в малиновый цвет.

Н. Ф. Лапшина, В. А. Михайлов и др. (1956 г.) спектрофотометрическим методом определили состав комплекса плутония с тороном I. Авторы установили, что $Pu(VI)$ и торон I реагируют в отношении 1:1. Константа реакции в растворах 0,1—0,8 M HNO_3 равна $(7,1 \pm 3,0) \cdot 10^3$. Окраска соединения достигает максимального значения при pH 1,5—2,0. С увеличением концентрации кислоты окраска комплекса менее устойчива во времени. Так, например, в 0,1—0,3 M HNO_3 она сохраняется неизменной в течение 2—3 час., а в 0,5—1,0 M HNO_3 это время значительно сокращается. Вероятно, в более кислых растворах происходит разложение реагента под действием нитрита.

В растворах соляной и хлорной кислот торон I дает цветную реакцию с $Pu(IV)$ в большем интервале кислотности по сравнению с азотнокислой средой.

Из сказанного выше очевидна закономерность влияния анионов среды на образование комплекса плутония с тороном I в ряду $HNO_3 > HCl > HClO_4$. В растворах 0,1—1,0 M H_2SO_4 окрашенное соединение $Pu(IV)$ с тороном I не образуется, вероятно, вследствие сильного конкурирующего комплексообразования с сульфат-ионами.

Н. Ф. Лапшина, В. А. Михайлов и др. (1956 г.) предложили два варианта фотометрического метода определения $Pu(IV)$ с применением торона I.

Колориметрический вариант. Сущность метода заключается в колориметрическом титровании реагента стандартным раствором плутония(IV) до совпадения окраски с окраской

анализируемого раствора, содержащего такое же количество реагента.

Определение плутония можно выполнять в присутствии посторонних элементов. При весовых соотношениях: $\text{Pu} : \text{U(VI)} = 1 : 10$; $\text{Pu} : \text{Fe(III)} = 1 : 2$; $\text{Pu} : \text{Cr(III)} = 1 : 25$; $\text{Pu} : \text{Pb} = 1 : 40$; $\text{Pu} : \text{Mn} = 1 : 50$, указанные элементы не мешают определению плутония.

Торий, уран(IV), лантан и никель также не мешают определению.

Такие окислители и восстановители как перманганат калия, бихромат калия, перекись водорода, бисульфит калия и нитрит натрия разрушают комплексное соединение плутония с тороном I.

В одну из двух колориметрических пробирок отбирают анализируемый раствор, содержащий 50—150 мкг плутония, прибавляют 10 мл 0,2 М HNO_3 , 0,3 мл раствора торона I (содержащего 2 г реагента в 1 л воды) и смесь перемешивают. В другую колориметрическую пробирку отбирают 10 мл 0,2 М раствора HNO_3 , 0,3 мл торона I и титруют стандартным раствором плутония с концентрацией 100 мкг/мл до совпадения окраски стандарта с окраской анализируемого раствора.

Содержание плутония C (мкг/л) определяют по формуле:

$$C_{\text{Pu}} = \frac{v_2 \cdot T \cdot 100}{v_1}, \quad (5)$$

где v_1 — объем пробы, взятый на анализ, мл; v_2 — объем стандартного раствора, пошедший на титрование, мл; T — титр стандартного раствора, мкг/мл.

Чувствительность реакции 0,2 мкг/мл. Точность определения плутония ± 3 —5%.

В присутствии больших количеств урана, его предварительно отделяют, соосаждавая плутоний с гидроокисью никеля в щелочной среде (см. стр. 279). Уран соосаждается в тех же условиях приблизительно на 5% при содержании его в пробе до 60 мг.

Определение плутония по реакции с тороном I можно проводить также по методу стандартной шкалы. Готовят ряд растворов (стандартную шкалу), содержащих постоянную общую концентрацию реактива и переменные количества плутония, и сравнивают окраски с исследуемым раствором, содержащим равное стандартному количество реагента. Вследствие неустойчивости окраски комплекса во времени стандартная шкала должна обновляться через каждые 2—3 часа.

С этой точки зрения удобнее стандартная шкала, для приготовления которой используют торий, образующий аналогичный, но более устойчивый комплекс с тороном I. Интенсивность окраски 0,8 мкг тория соответствует 1 мкг плутония, 2,4 мкг тория — 3 мкг плутония и т. д. Имитационная шкала остается

устойчивой в течение месяца. Методом стандартной шкалы можно определить 1—6 мкг плутония в 5 мл раствора.

Спектрофотометрический вариант. Соединение Pu(IV) с торона I характеризуется спектром светопоглощения с максимумом при 510 мкм (В. И. Кузнецов и В. А. Михайлов, 1955 г.). Если в качестве раствора сравнения использовать раствор торона I той же концентрации, что и в измеряемом растворе, кривая

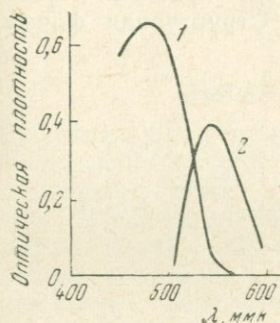


Рис. 66. Спектры светопоглощения азотнокислых растворов торона I и его комплекса с Pu(IV)

1 — $8 \cdot 10^{-5}$ M раствор торона I в 0,2 M HNO₃ (раствор сравнения — вода); 2 — $8 \cdot 10^{-5}$ M раствор торона I, содержащий $5,4 \cdot 10^{-5}$ M Pu(IV) (раствор сравнения — $8 \cdot 10^{-5}$ M торон I в 0,2 M HNO₃)

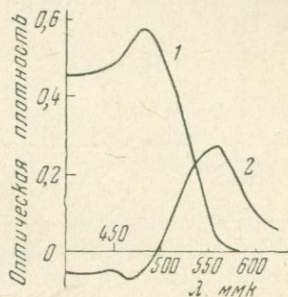


Рис. 67. Оптическая плотность солянокислых растворов торона II и его комплекса с Pu(IV)

1 — $3,8 \cdot 10^{-5}$ M раствор торона II в 2 M HCl (раствор сравнения — вода); 2 — $3,8 \cdot 10^{-5}$ M раствор торона II в 2 M HCl, содержащий $4,1 \cdot 10^{-5}$ M Pu(IV) (раствор сравнения — $3,8 \cdot 10^{-5}$ M торон II в 2 M HCl)

светопоглощения (рис. 66) имеет максимум поглощения в области 540—550 мкм. Молярный коэффициент погашения при 545 мкм равен 9000 ± 1000 , а по данным других авторов [цит. по 547] — 11 000.

Равновесие в растворе устанавливается через 5 мин. и окраска остается постоянной в течение 1 часа.

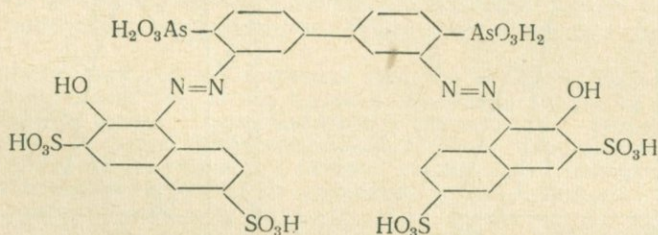
Определение Pu(IV) при помощи торона I основано на измерении оптической плотности раствора плутония, содержащего 0,2 M HNO₃ и $1,2 \cdot 10^{-4}$ M торона I, при 545 мкм. Раствором сравнения служит раствор, аналогичный анализируемому, но не содержащий плутония.

Метод позволяет определять плутоний порядка десятых долей миллиграмма в литре.

Определение плутония(IV) с тороном II

Более избирательную реакцию с четырехвалентным плутонием по сравнению с тороном I дает реагент торон II, синтезированный Кузнецовым и Саввиным. Торон II реагирует с четырехвалентными катионами в более кислых средах, чем торон I, что и обуславливает повышение избирательности цветной реакции.

Торон II (удвоенный аналог торона I) — красный порошок, довольно хорошо растворимый в воде. Структурная формула торона II:



При взаимодействии торона II с четырехвалентным плутонием в кислых растворах наблюдается переход оранжевой окраски в красно-малиновую. Pu(IV) и торон II реагируют в отношении 1:1 (В. И. Кузнецов и В. А. Михайлов, 1959 г.).

Спектр поглощения комплекса приведен на рис. 67 и характеризуется максимумом поглощения при 555 мкм. Молярный коэффициент погашения соединения Pu(VI) с тороном II составляет $\sim 10\,000$. Растворы в 2 М HCl подчиняются закону Бера в интервале концентраций плутония 1—10 мг/л. Окраска раствора комплекса устойчива в течение 1 мин. Чувствительность реакции — 0,6 мкг/мл.

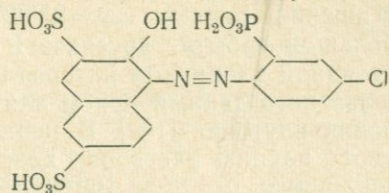
К порции анализируемого раствора, содержащего 50—100 мкг плутония, добавляют 1 каплю раствора ронгалита (500 г/л) для восстановления всего плутония в трехвалентное состояние. Через 1 мин. добавляют 2—3 капли концентрированной HNO₃ и раствор нагревают 2—3 мин. на водяной бане для разложения ронгалита и окисления Pu(III) до Pu(IV). Раствор разбавляют до 10 мл 2 М раствором HCl, приливают 0,2 мл раствора торона II (2 г/л) и выдерживают 2 мин. Затем измеряют оптическую плотность в кювете с толщиной слоя 20 мм при 555 мкм относительно раствора реагента в 2 М HCl с концентрацией 2 г/л. Концентрацию плутония определяют по калибровочной кривой.

Определению плутония с реагентом торон II не мешают 120-кратные количества U(VI), 7-кратные — Cr(III), 20-кратные — La, 2500-кратные — Pb(II) и 2-кратные количества Fe(III).

Оксалат-, сульфат- и нитрат-ионы не мешают фотометрированию при весовых соотношениях к плутонию, равных 1:25, 1:25 и 1:5000 соответственно.

Определение плутония(IV) с хлорфостороном

Реагент хлорфосторон является аналогом торона и содержит вместо арсоногруппы фосфоновую группу и в бензольном ядре в пара-положении один атом хлора:



Нейтральные растворы реагента имеют оранжевую окраску, которая не изменяется при подкислении. Повышение концентрации кислоты (HNO_3 , HCl , HClO_4 , H_2SO_4) до 6 М вызывает появление розового оттенка.

П. Н. Палей, Н. Е. Кочеткова и А. А. Немодрук (1961 г.) наблюдали появление красного окрашивания раствора при взаимодействии хлорфосторона с четырехвалентным плутонием. Оптимальные значения рН для развития окраски комплекса лежат в пределах 1,5—4,0.

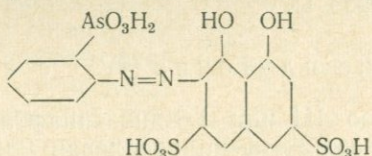
Спектр светопоглощения раствора комплекса плутония(IV) с хлорфостороном имеет максимум поглощения при 515 мкм; соответствующий молярный коэффициент погашения равен 17 300.

Вследствие значительного наложения кривых светопоглощения реагента и комплекса определение проводят не при 515 мкм, а при 550 мкм, где светопоглощение реагента незначительно.

Реакция Pu(IV) с хлорфостороном имеет большую чувствительность, чем реакции с тороном I и II, однако она еще недостаточно изучена.

Определение плутония(IV) с арсеназо I

Более чувствительную цветную реакцию с Pu(IV), по сравнению с реагентами типа торона, дает реагент арсеназо I (бензол-2-арсоновая кислота- $\langle 1\text{-азо-2}\rangle$ -1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота), предложенный Кузнецовым [129]:



Водные растворы арсеназо I окрашены в розовый цвет.

Как показали Клыгин и Павлова в 1955 г. [109], арсеназо I при взаимодействии с четырехвалентным плутонием при

pH 0,8—1,6 образует окрашенный в синий цвет комплекс состава 1:1. Равновесие устанавливается через 5—10 мин. после смешения растворов и окраска остается неизменной в течение 30—40 мин. Комплексное соединение плутония с арсеназо I характеризуется максимумом поглощения при 590—600 мкм. Молярные коэффициенты погашения равны: $\epsilon_{590}=22\ 000$ и $\epsilon_{600}=21\ 700$. При достаточно большом избытке арсеназо I оптическая плотность остается постоянной в широком интервале pH (от 2 до 6), что позволяет использовать данный прием для спектрофотометрического определения плутония [109]. В мерную колбу емкостью 50 мл отбирают порцию раствора хлорида или нитрата плутония (IV), содержащую от 1 до 100 мкг плутония. Затем прибавляют 5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ M раствора арсеназо I, создают pH в интервале от 2 до 5 при помощи аммиака, разбавляют раствор водой до метки и спустя 5—40 мин. измеряют оптическую плотность при 590 мкм в кювете с толщиной слоя 50 мм. Чувствительность метода — 0,02 мкг/мл плутония.

Определение плутония (IV) с арсеназо II

Реагент арсеназо II или бифенил-4,4'-диарсоновая кислота-3,3'-бис-[-азо-2>1,8 - диоксинафталин-3,6 - дисульфокислота] предложен Кузнецовым и Саввиным [130].

Арсеназо II образует с четырехвалентным плутонием комплексное соединение с соотношением плутония к арсеназо II, равным 2:1, окрашенное в фиолетовый цвет (В. К. Павлова, 1958 г.). Максимальное развитие окраски комплекса плутония с арсеназо II наблюдается при pH 2—4. В области pH 1,72 равновесие устанавливается мгновенно и окраска комплекса остается устойчивой в течение 1—2 час.; при pH 1,02 равновесие достигается только через 15—20 мин. и окраска не изменяется 30—40 мин.

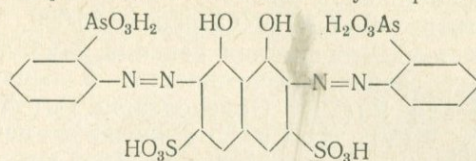
Спектр светопоглощения комплекса плутония (IV) с арсеназо II имеет характерный максимум поглощения в области 605—610 мкм с молярным коэффициентом погашения, равным 11 800.

Сравнение молярных коэффициентов погашения комплексов плутония с арсеназо I и II показывает, что чувствительность определения плутония с арсеназо I почти в два раза выше, чем с арсеназо II.

Определение плутония (IV) с арсеназо III

Реагент арсеназо III или 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота-2,7-бис-[-азо-2>-фениларсоновая кислота], предложенный Саввиным в 1959 г. [197], представляет собой кристаллический темно-красный порошок. Раствор реагента в слабокислой среде окрашен в розовый цвет, в концентрированной сер-

ной кислоте — в зеленый, а в щелочах — в синий. Кривая светопоглощения реагента имеет максимум при 540 мкк.



При добавлении арсеназо III к кислому раствору четырехвалентного плутония образуется комплексное соединение, окрашенное в голубовато-зеленый цвет (В. И. Кузнецов, С. Б. Саввин, В. А. Михайлов, Н. Ф. Лапшина и др., 1960 г.).

Максимальное развитие окраски раствора комплекса с арсеназо III достигается при 3-кратном молярном избытке реагента. Состав соединения, образующегося в этих условиях, отвечает молярному соотношению плутония к арсеназо III, равному 1:1. Спектр светопоглощения такого раствора имеет два максимума поглощения при 620 и 665—670 мкк (рис. 68).

В связи с тем, что светопоглощение реагента велико при 620 мкк, для фотометрирования используют полосу поглощения при 665—670 мкк ($\epsilon_{665} = 67\ 000$).

Оптическая плотность комплексного соединения плутония с арсеназо III в значительной мере зависит от кислотности раствора и природы кислоты. По данным П. Н. Палая, Н. Е. Кочетковой и А. А. Немодрука (1961 г.), в азотнокислых растворах максимум оптической плотности наблюдается при больших концентрациях кислоты: с повышением концентрации HNO_3 от 1 до 4 М оптическая плотность резко возра-

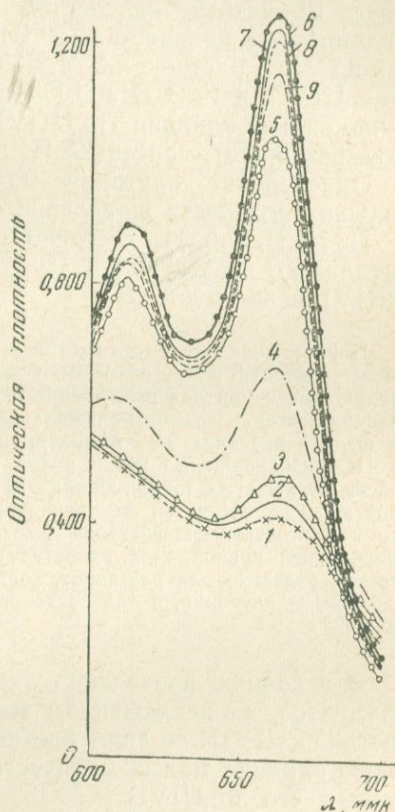


Рис. 68. Спектры светопоглощения азотнокислых растворов комплекса Pu (IV) с арсеназо III

Концентрация Pu(IV) — $0,92 \cdot 10^{-5}$ М; концентрация арсеназо III — $2 \cdot 10^{-4}$ М; концентрация HNO_3 : 1 — 0,1 М; 2 — 0,5 М; 3 — 1,0 М; 4 — 2,0 М; 5 — 3,0 М; 6 — 4,0—7,0 М; 7 — 8,0 М; 8 — 9,0 М; 9 — 10,0 М

стает, от 4 до 5 М — увеличивается незначительно, а в 5—7 М HNO_3 остается постоянной (рис. 68). Молярный коэффициент поглощения в растворах 4—7 М HNO_3 равен 136 000.

Вследствие того, что цветная реакция наиболее интенсивна в сильноокислых средах, обеспечивается большая избирательность определения Pu(VI) . Определению Pu(VI) не мешают Mo(VI) , U(IV) , W(VI) , Al , Cu , Ni и другие элементы (П. Н. Палей, Н. Е. Кочеткова и А. А. Немодрук, 1962 г.).

По данным В. И. Кузнецова, С. Б. Саввина, В. А. Михайлова, Н. Ф. Лапшиной и др. (1960), определению плутония не мешают 10-кратные количества U(IV) , 20-кратные — Fe(III) и 1000-кратные количества Cr(III) при концентрации HNO_3 , равной 2,7 М. В растворах 5 М HNO_3 допустимы 5-кратные количества U(VI) и Fe(III) и 1000-кратные количества Cr(III) . Особенно сильно влияние Th , U(IV) , Zr , которые, аналогично плутонию, реагируют с арсеназо III в сильноокислой среде.

Определение плутония можно проводить в присутствии больших количеств щавелевой кислоты.

П. Н. Палей, Н. Е. Кочеткова и А. А. Немодрук (1962 г.) предлагают следующий ход фотометрического определения Pu(IV) с арсеназо III.

Порцию анализируемого раствора, содержащую 0,1—30 $\mu\text{кг}$ плутония (IV), вводят в мерную колбу объемом 10 мл, прибавляют 10—12 М HNO_3 (обработанную мочевиной для разрушения окислов азота и азотистой кислоты, окисляющих реагент) в таком количестве, чтобы концентрация ее в конечном объеме была в пределах 5—7 М. Затем вводят 1,2 мл 0,001 М раствора арсеназо III, разбавляют до метки водой и измеряют оптическую плотность при 665 мкм в кювете с толщиной слоя 10 мм. В кювету сравнения помещают раствор арсеназо III в той же концентрации и с тем же содержанием кислоты, что и в исследуемом растворе. Концентрацию плутония определяют по калибровочной кривой. Для удобства работы калибровочную кривую следует строить отдельно для растворов, содержащих в конечном объеме от 0,01 до 0,25 $\mu\text{кг/мл}$ плутония, и для растворов, содержащих от 0,1 до 3 $\mu\text{кг/мл}$ плутония.

В условиях проведения определения плутония большинство элементов, за исключением тория, циркония, гафния, U(IV) и частично U(VI) , не дают цветной реакции с арсеназо III. Мешающее влияние малых количеств U(IV) легко устраняется окислением его до U(VI) .

М. К. Чмутова (1960 г.) разработала фотометрический метод определения плутония, который заключается в реэкстракции плутония из трибутилфосфата водным раствором арсеназо III и последующем измерении оптической плотности.

Анализируемый раствор (4—6 М по HNO_3) встряхивают с равным объемом 23%-ного раствора трибутилфосфата в синтине. После разделения фаз в делительную воронку отбирают 10 мл органического раствора, содержащего 8—10 $\mu\text{кг}$ плутония, добавляют 25 мл 0,05%-ного раствора арсеназо III в

3 М HNO_3 и встряхивают в течение 2 мин. Водный раствор помещают в кювету с толщиной слоя 20 мм и измеряют оптическую плотность на ФЭК-М со светофильтром № 4. Кювету сравнения заполняют раствором арсеназо III в 3 М HNO_3 , предварительно приведенным в контакт с раствором трибутилфосфата в синтине. Содержание плутония находят по калибровочной кривой.

Определению плутония не мешают 60-кратные количества U(VI) и Fe(III), 23-кратные количества Cr(III) и 1000-кратные количества никеля в водном растворе, поступающем на экстракцию.

Арсеназо III и его аналоги хорошо растворяются не только в воде, но и в ряде органических растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью, например формамиде, диметилформамиде и диэтилформамиде (В. М. Михайлов, 1961 г.).

В. М. Михайлов (1961 г.) установил, что комплексообразованию четырехвалентного плутония с арсеназо III происходит также в указанных выше органических растворителях. Цветная реакция хорошо развивается также в смеси их с экстрагентами, которые служат для извлечения плутония.

В табл. 16 приведены некоторые данные о смешиваемости ряда экстрагентов с диметилформамидом (ДМФА), формамидом (ФА) и диэтилформамидом (ДЭФА), что позволяет сделать вы-

Таблица 16

Смешиваемость органических растворителей с формамидом, диметилформамидом и диэтилформамидом
(В. М. Михайлов, 1961 г.)

Органический растворитель	Формамид	Диметилформамид	Диэтилформамид
Вода	+	+	+
Гексон	×	+	+
Трибутилфосфат	—	+	+
Хлорекс	—	+	+
Хлороформ	—	+	+
Синтин	—	—	+
Бензол	—	+	+
Толуол	—	+	+
o-, m- и p-Ксилолы	—	+	+
Этиловый эфир	—	+	+
Этиловый спирт	+	+	+
Метиловый спирт	+	+	+
Ацетон	+	+	+

Примечание. Знак (+) обозначает, что растворители смешиваются в любых соотношениях; знак (—) — растворители не смешиваются; знак (×) — растворители частично смешиваются.

бор пары растворителей при фотометрировании плутония с арсеназо III и его аналогами в неводной среде.

Спектр светопоглощения комплекса плутония с арсеназо III в таких смесях, как ТБФ и ДМФА, мало чем отличается от спектра светопоглощения в водных растворах и лишь в незначительной степени сдвинут в коротковолновую область.

Присутствие в органических растворителях азотной кислоты в концентрациях выше 0,6—0,8 М сильно затрудняет проведение фотометрических определений. Концентрацию HNO_3 следует поддерживать равной 0,3 М, так как при этом условии не происходит изменения окраски комплекса плутония с арсеназо III.

На основе полученных данных, В. М. Михайлов предложил фотометрический метод определения Pu(IV) с арсеназо III в трибутилфосфатных растворах. Он заключается в измерении оптической плотности 20%-ного раствора ТБФ в четыреххлористом углероде, содержащего плутоний, к которому добавляют раствор арсеназо III в диметилформамиде.

Измерения проводились на фотоколориметре ФЭК-М с красным светофильтром в кюветках с толщиной слоя 30 мм относительно пустой кюветы.

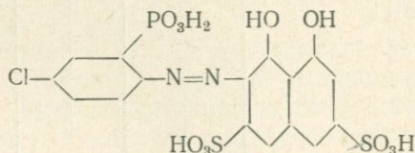
Определение плутония (IV) с реагентами группы хлорфосфоново

Реагенты группы хлорфосфоново, синтезированные Немодруком, Новиковым, Лукиным и Калининой [172, 173], содержат вместо арсоногруппы фосфовую группу, а также атомы хлора в бензольном кольце в пара-положении.

Замена арсоногруппы на фосфовую сдвигает оптимальную область pH цветных реакций в сторону более низких значений, что является показателем относительно большей прочности комплексов по сравнению с реагентами типа арсеназо.

П. Н. Палей, Н. Е. Кочеткова и А. А. Немодрук (1961 г.) исследовали реакции взаимодействия четырехвалентного плутония с реагентами группы хлорфосфоново.

Хлорфосфоново I или 2-(4-хлор-2-фосфонобензолазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота



образует с четырехвалентным плутонием комплексное соединение, причем реакция сопровождается переходом красной окраски реагента в синюю окраску комплекса.

Спектр светопоглощения комплексного соединения плутония с хлорфосфоназо I имеет максимум поглощения при 580 мкм (рис. 69). Те же авторы установили, что изменение pH в пределах 1,5—4,0 не влияет на высоту максимума и форму кривой

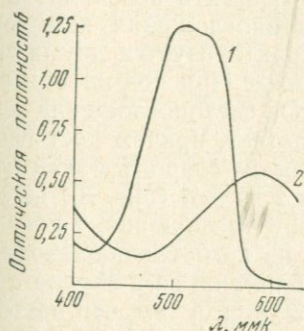


Рис. 69. Спектры светопоглощения растворов хлорфосфоназо I и его комплекса с Pu (IV)

1 — $4 \cdot 10^{-5}$ M раствор хлорфосфоназо I;
2 — $4 \cdot 10^{-5}$ M раствор хлорфосфоназо I, содержащий $6 \cdot 10^{-5}$ M Pu(IV), pH 3

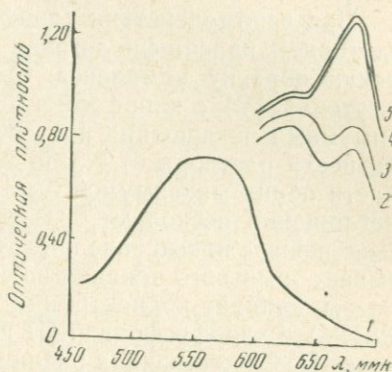


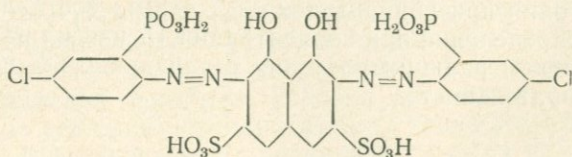
Рис. 70. Оптическая плотность азотнокислых растворов хлорфосфоназо III и его комплекса с Pu(IV)

1 — $1 \cdot 10^{-5}$ M раствор хлорфосфоназо III;
2, 3, 4, 5 — $1 \cdot 10^{-5}$ M растворы хлорфосфоназо III, содержащие $2 \cdot 10^{-5}$ M Pu(IV) и 0,5, 1,0, 2,0 и 3,0 M HNO₃ соответственно

светопоглощения. Сравнение цветных реакций Pu(IV) с хлорфосфоназо I и арсеназо I показывает, что в первом случае область pH, оптимальная для проведения определения, несколько больше (примерно на единицу pH) за счет ее расширения в сторону меньших значений pH. Это указывает на большую избирательность реакции. Оптическая плотность остается постоянной более 2 час.

Молярный коэффициент погашения комплекса плутония (IV) с хлорфосфоназо I несколько выше, чем комплекса плутония (IV) с арсеназо I, и составляет 24 360, т. е. реакция с хлорфосфоназо I более чувствительна.

Хлорфосфоназо III по строению сходно с арсеназо III с той разницей, что вместо двух арсоногрупп в молекуле хлорфосфоназо имеются две фосфоновые группы и два атома хлора в пара-положении:



Водные растворы хлорфосфоназо III окрашены в красно-фиолетовый цвет. При повышении pH раствора реагента выше 3,0 красно-фиолетовая окраска переходит в фиолетовую, а в сильноокислых растворах наблюдается переход окраски в ярко-зеленую.

При взаимодействии хлорфосфоназо III с четырехвалентным плутонием красно-фиолетовая окраска реагента переходит в зеленую окраску комплекса. Кривая светопоглощения комплекса плутония(IV) с хлорфосфоназо III характеризуется двумя максимумами поглощения при 630 и 680 мкм. При повышении кислотности раствора от 0,5 до 2,0 М HNO₃ светопоглощение в области обоих максимумов быстро возрастает, причем рост светопоглощения несколько больше в области второго максимума. Дальнейшее повышение кислотности от 2 до 5 М (рис. 70) не оказывает заметного влияния на спектр светопоглощения. Таким образом, влияние концентрации кислоты на комплексообразование Pu(IV) с хлорфосфоназо III подобно влиянию ее в случае арсеназо III. Существенная разница заключается в том, что постоянство оптических плотностей в случае арсеназо III достигается при кислотности 3 М и выше, а для хлорфосфоназо III — уже при кислотности 2 М.

Для количественного определения плутония при помощи хлорфосфоназо III авторы предлагают использовать полосу поглощения при 680 мкм, так как поглощение самого реагента в этой области незначительно. Молярный коэффициент погашения комплекса в 2—4 М растворах HNO₃ при 680 мкм равен 125 000, т. е. реакция плутония с хлорфосфоназо III является одной из чувствительных цветных реакций. Кроме того, эта реакция высоко избирательна. В 3—5 М азотнокислых растворах хлорфосфоназо III реагирует только с четырехвалентными катионами: Ce⁴⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Hf⁴⁺, Th⁴⁺, U⁴⁺.

Определение плутония (IV) с ализарином S

Реагент ализарин S (1,2-диоксиантрахинон-3-сульфокислота, натриевая соль) образует комплексное соединение с четырехвалентным плутонием [цит. по 547]. Спектр светопоглощения комплекса имеет характерный максимум при 530 мкм, который может быть использован для определения плутония. Молярный коэффициент погашения комплекса таков ($\epsilon_{530}=9800$), что дает возможность определять до 2 мкг/мл плутония. Ошибка определения плутония при концентрации 2,5 мкг/мл составляет 1,84%, а ошибка определения при концентрации 15 мкг/мл равна 0,46%.

Недостатком реакции плутония с ализарином S является ее малая избирательность.

Методы, основанные на цветных твердофазных реакциях

Кузнецов с сотрудниками впервые предложил использовать твердофазные цветные реакции с органическими реагентами для колориметрического определения плутония.

При взаимодействии реагента *родамина 3Б* с $Pu(IV)$ наблюдается образование суспензии малорастворимой соли (В. И. Кузнецов и Е. С. Пальшин, 1957 г.). Выпадение осадка сопровождается переходом от розовой окраски реагента в синюю или фиолетовую. Интенсивность окраски остается постоянной при концентрации азотной кислоты в растворе от 1,5 до 3,0%, а затем резко уменьшается при увеличении концентрации HNO_3 .

Найдено, что реакция с *родамином 3Б* проходит наиболее полно в растворе, содержащем 2% HNO_3 , 30% NH_4NO_3 , 0,5% мочевины, 0,03% желатины и 0,090% *родамина 3Б*.

Е. С. Пальшин предложил проводить колориметрическое определение плутония с *родамином 3Б* по методу сравнения с имитационной шкалой, состоящей из *родамина 3Б*, метилоранжа и метилвиолета.

В связи с тем, что растворы сравнения неустойчивы и имеют красноватый оттенок, удобнее проводить определение плутония по методу стандартной шкалы, предложенному В. А. Михайловым и Н. Ф. Лапшиной (1958 г.).

Стандартную шкалу готовят заново для каждого анализа. К смеси, содержащей 2% азотной кислоты, 30% нитрата аммония и 0,03% желатины, добавляют переменные количества плутония: 0, 1, 3, 5, 7 и 10 $\mu\text{кг}$. Шкала остается устойчивой в течение 30—40 мин.

Определению 1—10 $\mu\text{кг}$ плутония не мешают <0,5 мг урана (VI), <1,0 мг железа (III) и хрома (III), <4,0 мг никеля, <5,0 мг алюминия и лантана. Значительные помехи оказывают фосфаты, сульфаты и органические комплексообразующие реагенты.

Спектр поглощения соединения плутония (IV) с *родамином 3Б* имеет максимум поглощения при 605 $\text{м}\mu$ и минимум при 560 $\text{м}\mu$. Однако растворы комплекса не подчиняются закону Бера. Спектрофотометрическое определение $Pu(IV)$ с *родамином 3Б* неудобно и тем, что воспроизводимость результатов измерений низкая. Отклонения отдельных результатов достигают ± 30 —50%.

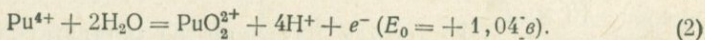
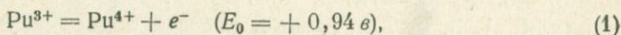
Аналогичную твердофазную цветную реакцию с $Pu(IV)$ дает реагент *бутилродамин*, предложенный Кузнецовым и Большаковой [137]. Образующаяся суспензия имеет сине-сиреневую окраску, максимальное развитие которой наступает через 1—2 мин. после добавления реактива. Условия проведения определения плутония по реакции с *бутилродамином* такие же, как и с *родамином 3Б*. Чувствительность реакции 0,5 $\mu\text{кг}/\text{мл}$ плутония.

Несмотря на сравнительную простоту объемного метода, занимающего важное место в аналитической химии вообще, в аналитической химии плутония он занимает пока более скромное место. Это связано, по-видимому, в первую очередь с существованием радиометрического метода, одного из наиболее избирательных и простых методов определения плутония. Ограничения радиометрического метода анализа, связанные с зависимостью результатов от изотопного состава плутония, толкают к развитию других методов определения плутония, в том числе и титриметрических методов.

Титриметрические методы определения плутония, как и в случае других элементов, более пригодны для анализа сравнительно чистых продуктов, содержащих плутоний. Применяются они главным образом для контроля продуктов конечных стадий переработки ядерного горючего, а также для стандартизации растворов плутония, используемых в лаборатории.

Окислительно-восстановительное титрование

Поскольку плутоний имеет три устойчивых состояния окисления, возможны два варианта титрования с использованием пар Pu(III)/Pu(IV) и Pu(IV)/Pu(VI). Этим парам в 1 N растворе кислоты соответствуют реакции

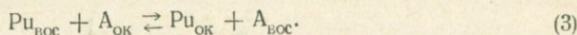


Как указывалось на стр. 59, реакция (1) легко обратима и поэтому наиболее пригодна для использования в титриметрических определениях плутония. Реакция (2) является медленной и может идти с приемлемой скоростью в некоторых случаях только при повышенной температуре; она протекает в несколько стадий и во многом зависит от природы окислителя или восстановителя. В то же время использование реакции (2) иногда позволяет производить определение плутония в присутствии наиболее часто встречающихся примесей — урана и железа.

Поскольку плутоний в реальных растворах существует, как правило, в виде нескольких валентных форм, титриметрические определения обычно включают в себя подготовку растворов, заключающуюся в приведении различных валентных форм плутония к одной.

Основным фактором, определяющим ход окислительно-восстановительного титрования, является соотношение формальных потенциалов пар ионов, принимающих участие в реакции. Реак-

ция титрования плутония имеет вид:



Так как при равновесии потенциалы E взаимодействующих пар ионов равны, т. е. равен нулю потенциал реакции, то справедливо уравнение:

$$E = E_0(\text{Pu}) + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Pu}_{\text{ок}}]}{[\text{Pu}_{\text{вос}}]} = E_0(\text{A}) + \frac{0,059}{m} \lg \frac{[\text{A}_{\text{ок}}]}{[\text{A}_{\text{вос}}]} \quad (4)$$

или

$$E_0(\text{A}) - E_0(\text{Pu}) = 0,059 \lg \frac{[\text{Pu}_{\text{ок}}]^{1/n} [\text{A}_{\text{вос}}]^{1/m}}{[\text{Pu}_{\text{вос}}]^{1/n} [\text{A}_{\text{ок}}]^{1/m}}, \quad (5)$$

где $E_0(\text{A})$ и $E_0(\text{Pu})$ — формальные потенциалы с участием пар ионов вещества А и плутония соответственно, а m и n — количество электронов, требующихся, соответственно, для окисления или восстановления ионов А и плутония.

В конечной точке титрования количество эквивалентов титранта точно равно количеству эквивалентов плутония:

$$\frac{[\text{Pu}_{\text{ок}}] + [\text{Pu}_{\text{вос}}]}{n} = \frac{[\text{A}_{\text{ок}}] + [\text{A}_{\text{вос}}]}{m} \quad (6)$$

Учитывая стехиометрию реакции (3), имеем:

$$\frac{[\text{Pu}_{\text{ок}}]}{n} = \frac{[\text{A}_{\text{вос}}]}{m}$$

Тогда в эквивалентной точке существует равенство отношений концентраций:

$$\frac{[\text{Pu}_{\text{ок}}]}{[\text{Pu}_{\text{вос}}]} = \frac{[\text{A}_{\text{вос}}]}{[\text{A}_{\text{ок}}]} = k \quad (7)$$

Несмотря на то, что равенство эквивалентов (6) может быть получено при любых формальных потенциалах двух пар ионов, участвующих в равновесии, для проведения титрований необходима достаточно высокая степень завершенности реакции. В противном случае изменение потенциала в конечной точке является незначительным и не дает возможности для точной оценки ее положения при потенциометрическом или каком-либо другом титровании. Чем больше отношение концентраций k отличается от единицы, тем больше, в соответствии с уравнением Нернста, изменение потенциала на единицу количества добавляемого вещества. По-видимому, достаточно резкое изменение потенциала происходит при отношении концентраций окисленной и восстановленной форм, равном, по крайней мере, 100.

Уравнение (5) для эквивалентной точки имеет вид:

$$E_0(A) - E_0(\text{Pu}) = 0,059 \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{m} \right) \lg k.$$

Из него следует, что формальные потенциалы двух пар в данной среде при $k=100$, например, для 1—1-электронных реакций, должны отстоять друг от друга приблизительно на 0,24 в. Большинство титрантов, удачно использованных для определения плутония, удовлетворяет этому условию, т. е. имеет потенциалы, отстоящие значительно больше от потенциала используемой пары плутония. Это способствует более точному определению эквивалентной точки.

Положение эквивалентной точки на оси потенциалов зависит от формальных потенциалов взаимодействующих веществ и может быть найдено из выражения:

$$E = \frac{m E_0(A) + n E_0(\text{Pu})}{m + n},$$

которое вытекает из уравнений (4) и (7).

Изложенные соображения по выбору титранта пригодны для реакций, идущих с достаточной для проведения титрований скоростью. В случае медленных реакций применяют титрования при повышенной температуре, а также обратные титрования.

Другим важным элементом титрования, от которого зависит точность измерения, является метод определения конечной точки. В методах титрования, которые рассматриваются ниже, использовались главным образом потенциометрические способы определения эквивалентной точки при нулевом токе, а также окислительно-восстановительные индикаторы. Небольшое применение нашли методы потенциометрического титрования при заданном токе с двумя поляризованными электродами и совсем не использовались методы потенциометрического титрования при заданном токе с одним поляризованным электродом и метод амперометрического титрования при постоянном напряжении с двумя поляризованными электродами [82]. Последние три метода имеют простое аппаратное оформление и могут иметь серьезные преимущества в определении конечной точки для малообратимых систем.

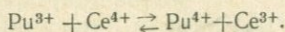
Определение плутония(III)

Титрование трехвалентного плутония до четырехвалентного — наиболее распространенный вид титрования плутония. В качестве окислителя чаще всего применяют сульфат церия(IV). Разработаны также методы с применением бихромата калия, перманганата калия и ванадата аммония. Кроме специального случая анализа металлического плутония, при раство-

рении которого в соляной, хлорной или серной кислотах непосредственно получают растворы трехвалентного плутония, анализируемые растворы должны быть обработаны восстановителями для перевода плутония в трехвалентное состояние. В первых работах в качестве восстановителя часто применяли SO_2 , избыток которого может быть удален только при продолжительном продувании через раствор инертного газа. Лучшими восстановителями являются металлы, в том числе цинк и его амальгамы, висмут, кадмий и серебро. В качестве восстановителя для микроопределений могут быть использованы растворы двухвалентного хрома, избыток которого легко окисляется кислородом воздуха. Применение растворов трехвалентного титана требует определения двух эквивалентных точек. Большинство определений проводят в сернокислой среде.

Титрование раствором сульфата церия (IV)

Реакция между Pu^{3+} и Ce^{4+} — быстрая и протекает по уравнению



Одной из первых работ, в которой была использована эта реакция, является работа Коха [501]. Метод основан на предварительном восстановлении плутония (в количестве около 2,5 мг) в цинковом редуторе в растворах 1 N H_2SO_4 и последующем титровании полученного раствора в объеме 10 мл 0,0045 M раствором сульфата церия (IV). В качестве индикатора используют 0,025 M раствор ферроина (комплекса $\text{Fe}(\text{II})$ с *o*-фенантролином). Стандартизацию растворов плутония проводили весовым и радиометрическим методами. Полученные данные совпадали между собой с точностью до 0,1%. Среднее отклонение в восьми опытах составило $\pm 0,25\%$.

В работе была проверена возможность дальнейшего окисления $\text{Pu}(\text{IV})$ сульфатом церия (IV). При тройном избытке церия в растворах 1 и 5 N H_2SO_4 через 2 часа стояния было найдено плутония всего на 8 и 7%, соответственно, больше истинного содержания. Таким образом, дальнейшее окисление плутония протекает достаточно медленно и не мешает определению конечной точки. Автор указывает на некоторую трудность наблюдения перехода индикатора в конечной точке и рекомендует проводить титрование при дневном освещении.

Спектрофотометрическое титрование. Трудности определения конечной точки были недавно преодолены при помощи метода спектрофотометрического титрования, приспособленного для анализа образцов металлического плутония (до 500 мг) [333]. При больших концентрациях $\text{Pu}(\text{IV})$ коричневый цвет раствора маскирует изменение цвета ферроина от красного до светло-голу-

бого. Однако это изменение цвета может быть отмечено на спектрофотометре при 510 мкм, где имеется максимум светопоглощения ферроина. На рис. 71 показана типичная кривая спектрофотометрического титрования Pu(IV) раствором церия(IV).

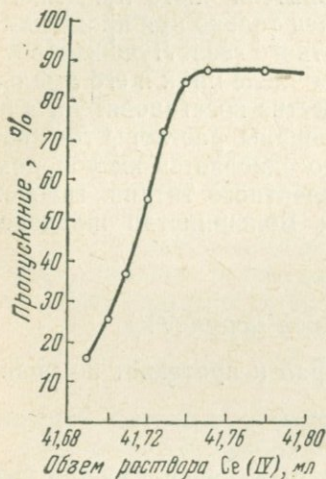


Рис. 71. Спектрофотометрическое титрование Pu(III) 0,05 N раствором Ce(IV)

Условия титрования: 500 мг Pu(III), 5 мл 6 M HCl, 100 мл 1 N H₂SO₄ и 0,250 мл 0,025 M раствора ферроина

Установку титра раствора сульфата церия(IV) проводили при помощи очень чистого металлического плутония с известным содержанием примесей, а также при помощи As₂O₃. Стандартное отклонение, полученное на большом количестве образцов, составило ±0,07%. Среднее отклонение результатов анализа от содержания плутония, рассчитанного из содержания примесей, составило около 0,03%.

Для измерений был использован модифицированный спектрофотометр, описанный Ростом [619]. Прибор состоял из источника света, интерференционного светофильтра на 510 мкм с полушириной линии 10 мкм, отделения для стакана с электролитом на 250 мл и сульфидно-кадмиевого фотоэлемента, связанного с амперметром на 100 мкА. Калибровка амперметра пропорциональна пропусканию.

Для титрования применяли заполняемую со дна бюретку с автоматическим нулем, емкостью 50 мл и с ценой деления 0,1 мл. За счет узкого конца бюретка имела скорость вытекания 50 мл за 2,5 мин. Для устранения поправок на объем титранта все титрования проводили в зоне с контролируемой температурой или с термостатируемой бюреткой.

Очищают металл от окиси путем опилования до блестящей поверхности. Если металл сохранялся под маслом, то перед опилованием его промывают в дихлорметане. Отрезают около 500 мг металла и взвешивают с точностью до 0,1 мг. Переносят металл в стакан на 250 мл и растворяют его в 5 мл 6 N HCl. Во время растворения стакан накрывают. После полного растворения добавляют раствор 6 N H₂SO₄ до объема 100 мл. Прибавляют 250 мкл 0,025 M раствора ферроина, переносят стакан в спектрофотометр и титруют 0,05 M раствором сульфата церия(IV) почти до конечной точки быстро, затем очень малыми порциями. Изменение пропускания в конечной точке составляет примерно 60% всей шкалы прибора. Конечная точка достигается, когда дальнейшее добавление сульфата церия перестает заметно менять показание прибора (см. рис. 71).

Для предотвращения окисления образцы титруют сразу после их растворения. Если в растворах в трехвалентном состоянии находится не весь плу-

тоний, перед титрованием его восстанавливают в цинковом или свинцовом редуторе.

В полученные данные вносят поправку на величину объема, пошедшего на титрование в холостом опыте. Поправка составляет всего 0,1 мл и соответствует объему раствора сульфата церия, идущего в основном на титрование ферроина.

Авторы также показали, что растворенные образцы содержат только трехвалентный плутоний. Для этого проверяли спектры светопоглощения растворов и проводили титрование без восстановления и с восстановлением в редуторе. Разницы обнаружены не было. Кроме того, было исследовано влияние времени между растворением и титрованием образца на точность анализа. Полученные результаты приведены ниже:

Время между растворением и титрованием, мин. . .	0	5	10	20	40	60
Определено Pu, % . . .	100,00	100,02	99,91	99,84	99,75	99,69

Таким образом, если проба не оттитрована через 5 мин. после растворения, необходимо восстановить плутоний в цинковом или свинцовом редуторе.

При анализе образцов металлического плутония сильно влияло железо, содержание которого составляло 0,02—0,08%. Так как железо титруется вместе с плутонием, то определение его следует проводить другим подходящим методом. В данной работе железо определяли фотометрически. Определению мешают хром, титан, молибден, вольфрам, уран и ванадий. Нитрат-ионы мешают определению за счет их восстановления в редуторе. При отделении плутония от примесей необходимо учитывать полное выделение.

Вотербери сообщает о предварительных исследованиях по прямому спектрофотометрическому титрованию Pu(III) раствором церия (IV) по собственному поглощению Ce(IV) [717]. Для анализа взвешенную порцию стандартного раствора сульфата плутония обрабатывали амальгамой цинка и затем быстро окисляли ~98% Pu(III) при помощи раствора церия (IV), приливаемого из весовой бюретки. Окончательное титрование проводили с использованием объемной бюретки емкостью 2 мл 0,01 M стандартным раствором церия (IV). Для предотвращения окисления Pu(III) через ячейку пропускали аргон. Светопоглощение измеряли при 380 мк на переданном спектрофотометре Бекмен ДУ после добавления каждых 0,05—0,10 мл титранта вблизи конечной точки. Хотя светопоглощение Ce(IV) максимально при 320 мк, измерения оптической плотности проводят при 380 мк, поскольку при 320 мк довольно велико поглощение Pu(IV). Эквивалентную точку определяли по перегибу кривой зависимости светопоглощение — объем титранта. Для образцов от 200 до 400 мг плутония была получена точность до 0,03 отн. %.

Авторы кратко описывают оборудование для титрования. В качестве ячейки применяли высокий стакан на 250 мл. Спектрофотометр оборудовали приспособлением для установки стакана с крышкой, через которую проходила трубка для подачи аргона и конец бюретки. Уплотнения в крышке и зачерненные поверхности предохраняли фотоэлемент от засвечивания. Перемешивание осуществляли магнитной мешалкой. Определению мешает Fe(III), сильно поглощающее в области ниже 400 мкм.

В этой же работе был проверен один из вариантов спектрофотометрического титрования Pu(III) раствором церия(IV) в присутствии железа. Плутоний и железо восстанавливали амальгамой цинка, добавляли *o*-фенантролин для связывания железа и, соответственно, для увеличения его окислительного потенциала до > 1 в, и титровали Pu(III) раствором церия(IV). В качестве индикатора использовали дифениламиносульфоновую кислоту.

Этот метод, однако, не является достаточно точным вследствие собственного поглощения ферроина, нелинейности поглощения индикатора в зависимости от количества добавленного титранта и неполного связывания Fe(II) *o*-фенантролином в кислых растворах, которое поэтому частично окисляется церием.

Потенциометрическое титрование. Значительно чаще при титровании трехвалентного плутония сульфатом церия(IV) применяется потенциометрическое определение эквивалентной точки. В сернокислой среде ввиду близости потенциалов вместе с плутонием титруется железо.

Андерсон и др., на работу которых ссылается Метц [547], применяли метод, включающий восстановление плутония до трехвалентного состояния амальгамой цинка и последующее потенциометрическое титрование стандартным раствором сульфата церия(IV). Для анализа образцов (8—10 мг плутония) было получено среднее отклонение, равное 0,15 отн.%. На содержание железа вводили поправку, определяемую другим методом.

Боуз [303] в микроопределении плутония этим методом получил точность $\sim 0,1\%$ для 8—10 мг плутония. Восстановление амальгамой цинка проводили в атмосфере углекислого газа.

При восстановлении плутония амальгамой цинка вместе с плутонием восстанавливается уран. Так как потенциал пары UO_2^{2+}/U^{4+} лежит ниже потенциала пары Pu^{4+}/Pu^{3+} в сернокислой среде примерно на 0,35 в, оказывается возможным провести раздельное титрование урана и плутония при совместном присутствии. Банс [329] проводил микроопределение плутония и урана

титрованием сульфатом церия(IV) после их восстановления жидкой амальгамой цинка. Эквивалентные точки определяли потенциометрическим методом с применением двух поляризованных электродов.

К 2 мл анализируемого азотнокислого раствора в фарфоровой чашке прибавляют концентрированную H_2SO_4 , упаривают под ИК-лампой до появления паров SO_3 , охлаждают, разбавляют водой до 1 мл и дважды повторяют упаривание. Затем пробу переносят в прибор для восстановления, заполненный азотом, добавляют раствор 4 N H_2SO_4 и пропускают азот в течение 30 мин. Добавляют три раза по 0,5 мл 4 N раствора H_2SO_4 , содержащего 33 мг $MnSO_4$, и титруют уран. Титрование урана заканчивают по достижении заданного потенциала (несколько большего 0,750 в). После разбавления раствора до 1 N H_2SO_4 титруют плутоний. При титровании одного урана в конце титрования вводят 1 мг железа (в виде квасцов). 1 мл 1 N раствора $Ce(SO_4)_2$ соответствует 119 мг урана или 239 мг плутония.

Воспроизводимость метода для чистых растворов плутония составляет $\pm 0,3\%$. При совместном присутствии урана и плутония воспроизводимость меньше.

В методе [288], предназначенном для производственного контроля конечных азотнокислых растворов плутония, применялось, после удаления HNO_3 , восстановление плутония до трехвалентного состояния в серебряном редукторе. $Pu(III)$ затем титровали стандартным раствором $Ce(SO_4)_2$.

При определении плутония применяют также некоторые восстановители, избыток которых затем может быть оттитрован отдельно от плутония. Метц [547] сообщает, как об одном из первых методов, о потенциометрическом титровании $Pu(III)$ до $Pu(IV)$ после восстановления анализируемых образцов избытком сульфата или хлорида титана (III). Титрование восстановленных растворов сульфатом церия(IV) дает две эквивалентные точки, соответствующие окислению избытка $Ti(III)$ и окислению $Pu(III)$ до $Pu(IV)$. При микроопределении 4—6 мг плутония стандартное отклонение составило величину $\sim 0,15\%$.

При работе по этому методу с применением автотитратора была получена точность $\sim 0,12\%$ [730]. Образцы плутония перед определением переводили в сульфат.

Хорошие результаты дает применение растворов двухвалентного хрома для восстановления плутония [423]. 1—10 мг плутония в сульфатном растворе восстанавливали до трехвалентного состояния избытком сульфата хрома(II) в 1 M растворе H_2SO_4 . Избыток восстановителя окисляли кислородом воздуха, что контролировалось достижением устойчивого потенциала цепи, состоящей из платинового и каломельного электродов. $Pu(III)$ титровали затем до $Pu(IV)$ стандартным раствором сульфата церия (IV), который приливали из шприцевой бюретки. При определении 2—10 мг плутония была получена точность $\pm 0,2\%$ при постоянной воспроизводимости.

Этот же метод был применен для анализа технологических растворов плутония [705]. По результатам анализа 250 проб, содержащих 20—50 мг плутония, была получена точность $+0,7\%$ и воспроизводимость со стандартным отклонением $0,41\%$.

Измеренное количество раствора, содержащего 20—50 мг плутония, помещают в стакан на 5 мл. Добавляют 20 капель 9 М H_2SO_4 и выпаривают до паров серной кислоты для удаления HNO_3 . Для образцов окиси, фторидов и оксалатов выпаривание повторяют несколько раз. Раствор охлаждают и добавляют около 2 мл 0,05 М H_2SO_4 .

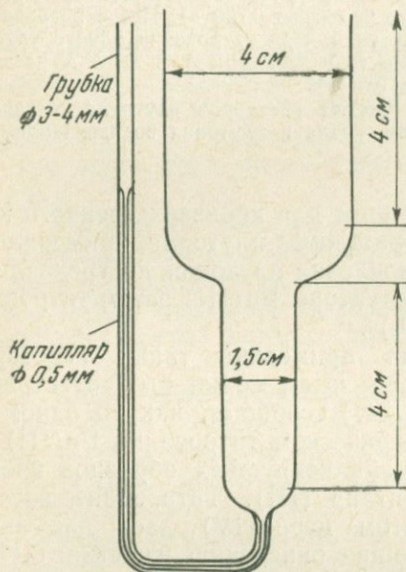


Рис. 72. Ячейка для титрования

В случае выпадения осадка сульфата плутония раствор нагревают. Переносят раствор в ячейку для титрования (рис. 72) при помощи пипетки с оттянутым концом, стакан промывают раствором 0,05 М H_2SO_4 . Опускают электроды в раствор, пропускают через раствор аргон и медленно добавляют свежеприготовленный 0,1 М раствор $CrCl_2$ в 0,1 М HCl (раствор $CrCl_2$ получают восстановлением $CrCl_3$ в колонке с амальгмированным цинком), пока потенциометр не покажет ноль. Затем через раствор пропускают воздух для окисления избытка $CrCl_2$, пока потенциал не поднимется до 330 мв, затем пропускают снова аргон (показание потенциометра должно увеличиться до 358 мв). Сначала титруют 0,02 N раствором $Ce(SO_4)_2$ до достижения потенциала 600 мв и далее продолжают титрование малыми порциями до потенциала 730 мв.

Точно так же выполняют титрование в отсутствие плутония в холостом опыте, исключив операцию выпаривания и добавляя 10 мл раствора $CrCl_2$ и 20 капель 9 М раствора H_2SO_4 . Пересчитывают расход сульфата церия на объем раствора $CrCl_2$, использованный при титровании плутония, и вводят поправку в результат титрования плутония.

Систематически проводят два параллельных определения плутония в 0,1 мл стандартного раствора с содержанием около 300 мг/мл плутония. Результаты стандартных определений используют для вычисления отклонений и воспроизводимости метода.

Поскольку железо титруется вместе с плутонием, вводят поправку на присутствие железа, которое определяют спектрофотометрически.

Хельбиг [458] применил растворы двухвалентного хрома в качестве восстановителя для определения микрограммовых количеств плутония. Техника работы при ультрамикрoанализе описа-

на в работах [455—457]. При определении 0,7—0,8 мкг плутония средняя ошибка в 20 опытах составила $\pm 4,4\%$, а при определении 0,10—0,12 мкг плутония в 12 опытах — $\pm 12\%$.

В качестве восстановителя использовали сульфат двухвалентного хрома, приготовленный в редукторе с амальгамой цинка. Раствор хрома(II) переводили в микропипетку. Восстановление и титрование проводили в микроконусе внутри влажной камеры на столике микроскопа.

Перхлоратный, сульфатный или хлоридный раствор плутония любого валентного состояния помещают в микроконус, в котором находится 80—300 нл $H_2SO_4^*$, и добавляют 90—180 нл 0,05 N раствора хрома(II) в 0,1 N H_2SO_4 . Затем в раствор вводят платиновый и каломельный электроды и измеряют потенциал. Перемешивание раствора достигается за счет вибрации электродов от электромагнитного реле. При избытке хрома потенциал сначала не меняется, затем быстро уве-

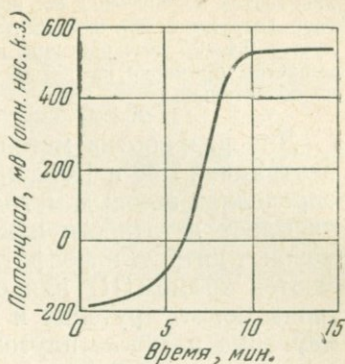


Рис. 73. Окисление кислородом воздуха избытка $Cr(II)$, представленное в виде изменения потенциала платинового электрода в зависимости от времени

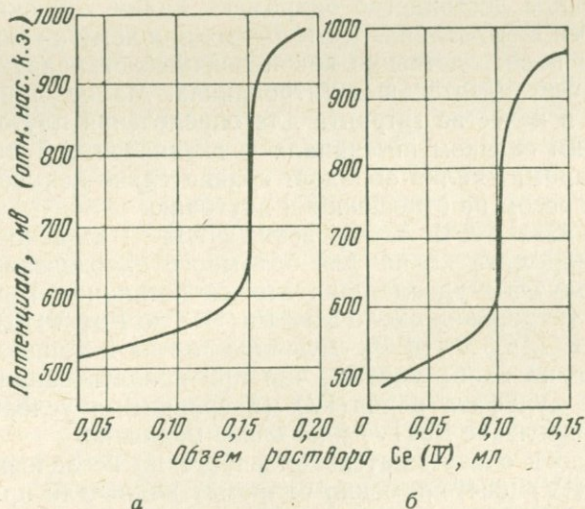


Рис. 74. Кривые потенциметрического титрования $Pu(III)$ раствором $Ce(IV)$

а — 800 нг $Pu(III)$; 0,025 N раствор $Ce(IV)$; б — 115 нг $Pu(III)$; 0,00625 N раствор $Ce(IV)$

* 1 нл = $1 \cdot 10^{-9}$ л; 1 нг = $1 \cdot 10^{-9}$ г.

лчивается на 500—600 мв, после чего остается постоянным (рис. 73). Раствор титруют 0,025—0,00625 *N* раствором церия (IV). На титрование расходуется 0,4—0,7 мкл раствора церия. В эквивалентной точке потенциал резко меняется, примерно на 300 мв (рис. 74). Использование инертной атмосферы не обязательно.

Для разработки метода были использованы растворы с концентрацией 2,98 и 0,443 мг/мл плутония. Концентрацию плутония определяли весовым методом. Большую часть ошибок автор приписывает неточности измерения малых объемов. Определению мешают нитрат- и фосфат-ионы и катионы, которые восстанавливаются хромом (II) или окисляются церием (IV), например катионы золота, рутения и урана. При титровании смеси 999 нг марганца и 786 нг плутония ошибка составила 3%, при титровании смеси 900 нг золота и 810 нг плутония — +13%, при титровании 450 нг рутения и 761 нг плутония — +40%.

Один из вариантов потенциометрического титрования Pu (III) раствором церия (IV) проверил Небель [573]. Плутоний предварительно восстанавливали до трехвалентного состояния электролитически [574]. При определении 1 мг плутония в 2,5 мл 0,5 *N* H₂SO₄ для 7 определений получена средняя ошибка ±0,3%.

Титрование раствором бихромата калия

Основное достоинство бихромата калия как окислителя заключается в его стабильности, благодаря чему он может использоваться непосредственно как первичный стандарт при окислительно-восстановительных титрованиях. Малое применение бихромата в качестве титранта для определения плутония связано с меньшим скачком потенциала в эквивалентной точке. Кроме того, бихромат калия обладает сравнительно невысоким эквивалентным весом по отношению к плутонию.

П. Н. Палей и В. А. Заринский (1951 г.) исследовали пригодность бихромата калия для объемного определения плутония. Были получены удовлетворительные потенциометрические кривые при титровании около 2 мг Pu (III) до Pu (IV) 0,01 *N* раствором K₂Cr₂O₇ в 3 *N* H₂SO₄. Величина скачка в эквивалентной точке примерно вдвое меньше, чем при использовании в качестве титранта сульфата церия (IV) (в сравнимых условиях). Дальнейшее окисление Pu (IV) идет очень медленно.

Рабидо в очень тщательной работе по исследованию гидролиза Pu (IV) [604] применил бихромат калия для приготовления растворов плутония с заданным отношением Pu (III) : Pu (IV). Очищенный от окиси металлический плутоний растворяли в 70%-ной HClO₄. После разбавления водой аликвотные части раствора плутония (III) смешивали с рассчитанными количествами стандартного раствора бихромата калия для получения заданного отношения Pu (III) : Pu (IV).

Наконец, значительная часть преимуществ бихромата калия как титранта для трехвалентного плутония была реализована в работе Пайтри и Беглио [592]. Метод предназначен для анализа металлического плутония высокой чистоты (99,96%).

Металлический плутоний растворяют в 4 N H_2SO_4 , восстанавливают до Pu(III) в редукторе, заполненном амальгамой цинка, и титруют до Pu(IV) стандартным раствором $K_2Cr_2O_7$. Для большей точности используют весовые бюретки, которыми добавляется около 99% титранта. Окончание титрования проводят очень разбавленным раствором $K_2Cr_2O_7$ из микробюретки. Эквивалентную точку определяют потенциометрически с двумя поляризованными золотыми электродами.

Среднее отклонение составляет 0,04% при определении 70—140 мг плутония. Содержание плутония в металле, полученное этим методом, составило 99,97% по сравнению с 99,96%, полученным из спектрографических данных путем вычитания содержания примесей. При определении плутония данным методом необходимо вводить поправку на железо, которое титруется вместе с плутонием.

Авторы исследовали восстановление плутония амальгамами цинка, влияние концентрации бихромата калия, влияние типа электродной системы и кислотности на определение конечной точки и скорость окисления восстановленных растворов кислородом воздуха.

Было показано, что восстановление можно проводить как жидкими, так и твердыми амальгамами цинка. Но для жидких амальгам требуется специальный прибор и длительное время восстановления. Для восстановления твердыми амальгамами использовали простой редуктор диаметром 2,5 см и длиной 7,5 см. Единственное неудобство редуктора — необходимость переноса растворов плутония. В работе была проверена также возможность восстановления при помощи вращающейся амальгамированной цинковой спирали [675]. Оказалось, что восстановление при этом не является полным даже за 6 час. при 100°С.

Для увеличения точности титрование проводили в две ступени. Первая ступень соответствовала окислению 99% плутония и проводилась раствором бихромата калия в 4 N H_2SO_4 с концентрацией 0,7 мг $K_2Cr_2O_7$ /г раствора из весовой бюретки емкостью 30 мл. Вторая ступень соответствовала титрованию до эквивалентной точки разбавленным раствором $K_2Cr_2O_7$ (0,25 мг/мл) в 4 N H_2SO_4 из микробюретки на 5 мл. Титрование в одну стадию до эквивалентной точки из весовой бюретки позволило получить лишь точность в 0,2%.

Исследование электродных систем показало, что платиновый и каломельный электроды не дают достаточно резкого скачка потенциала при титровании плутония разбавленными растворами бихромата. Значительное увеличение скачка потенциала было получено при применении платино-платиновой электродной

системы, которая поляризовалась малым постоянным током ~ 2 мка. Расстояние между электродами составляло ~ 1 см. Для измерения потенциала служил ламповый рН-метр. Перемешивание осуществляли магнитной мешалкой с регулируемой оборотами. Схема используемой установки приведена на рис. 75.

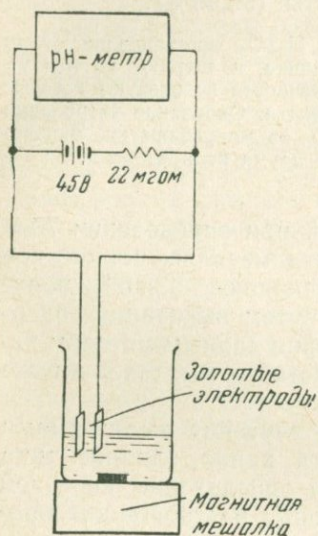


Рис. 75. Схема установки для потенциометрического титрования с двумя поляризованными электродами

Однако в дальнейшем было выяснено, что платиновые электроды часто «отравляются» и теряют чувствительность к изменению потенциала. Поэтому платиновые электроды были заменены электродами из полированного золота, которые оказались в этом отношении достаточно стабильными. На резкость определения конечной точки значительное влияние оказывает кислотность титруемых растворов. В $2 N H_2SO_4$ конечная точка недостаточно четкая (рис. 76, а). Хорошие результаты были получены в растворах $4 N H_2SO_4$ (рис. 76, б), которую и использовали в анализе.

Исследование скорости окисления под действием кислорода воздуха показало, что окисление незначительно при условии, что титрование

проводится сразу после восстановления. Раствор, простоявший на воздухе без перемешивания, за 2 часа окислился лишь на 0,3%, а подвергшийся перемешиванию за это же время — на 4%. Использование инертной атмосферы целесообразно лишь при стоянии растворов перед титрованием.

Авторы предполагают повысить точность этого метода за счет увеличения количеств определяемого элемента и чувствительности электродов.

Для приготовления раствора бихромата калия использовали препарат (первичный стандарт Национального бюро стандартов, США), который предварительно высушивали 2 часа при $110^\circ C$ и охлаждали в эксикаторе.

В чистую сухую весовую бюретку наливают 30—32 мл раствора $K_2Cr_2O_7$ с весовым титром без заполнения кончика. Закрывают кончик и кран и взвешивают с точностью до 1 мг. Микробюретка заполняется более разбавленным раствором $K_2Cr_2O_7$.

Плутоний представлял собой α -фазу металлического плутония, содержание примесей в котором составляло (в %): С — $2 \cdot 10^{-2}$.

Si — $1 \cdot 10^{-2}$; Fe — $2,5 \cdot 10^{-3}$; Mn и В — $2 \cdot 10^{-3}$; Mg < $1 \cdot 10^{-3}$; Pb — $5 \cdot 10^{-4}$; Sn и Ni — $2 \cdot 10^{-4}$; Cu — $1 \cdot 10^{-4}$; Cr < $1 \cdot 10^{-4}$; Cd, Ag, Na, Li, K, Zn, P, Mo, V, Tl, Ca, Al, La, As, Be — не обнаружены. Атомный вес плутония составлял $239,115 \pm 0,005$.

Взвешивают 100 мг блестящего металлического плутония с точностью $\pm 0,02$ мг и помещают в стакан на 150 мл. Если плутоний слегка окислен, окись удаляют легким соскабливанием. Если слой окиси велик, проводят электрополирование металла или его опиливание. Добавляют в стакан 10 мл 4 N H_2SO_4 и накрывают стеклом. Растворение заканчивается за 15–20 мин. Для

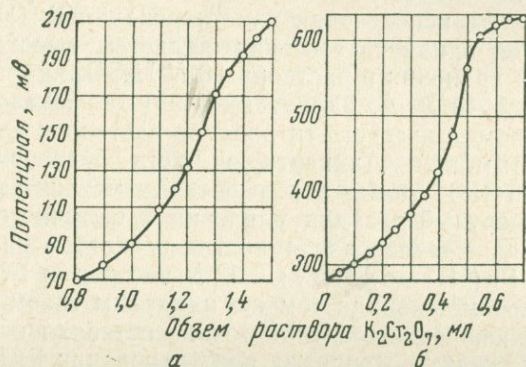


Рис. 76. Ход потенциометрического титрования Pu(III) бихроматом калия

а — в 2 N H_2SO_4 ; б — в 4 N H_2SO_4 .

предотвращения разбрызгивания металл должен быть покрыт достаточным слоем кислоты. По окончании растворения стенки стакана и часовое стекло ополаскивают минимальным количеством 4 N H_2SO_4 . Раствор пропускают через редуктор и собирают его в стакан емкостью 150 мл. Редуктор накрывают стеклом. Раствор из редуктора должен вытекать по стенке стакана. Скорость вытекания из редуктора не должна превышать 3 мл/мин. Когда уровень жидкости в редукторе опустится на расстояние до 5 мм над слоем цинка, ополаскивают стенки редуктора и часовое стекло 4 N H_2SO_4 . Стакан, в котором находился раствор плутония, дважды ополаскивают 4 N H_2SO_4 . Промывные воды добавляют в редуктор. Дважды промывают редуктор 15 мл 4 N H_2SO_4 и 1 раз 15 мл воды.

Опускают электроды в стакан, как показано на рис. 75. Быстро добавляют титрант из весовой бюретки до изменения синего цвета раствора в бледно-оранжевый. Включают мешалку. Быстро добавляют титрант порциями по 5 капель, пока потенциал не начнет возрастать. При увеличении изменений потенциала до 10 мВ от каждой порции титранта, порции снижают сначала до двух капель, затем до одной. После этого тут же продолжают титрование из микробюретки порциями по 0,05 мл. Записывают изменение потенциала для каждой порции титранта. Титрование заканчивают после двух добавок титранта за эквивалентной точкой, которая обычно имеет место при 450 мВ. Взвешивают весовую бюретку и проводят вычисления.

Титрование раствором ванадата аммония

Среди окислителей, которые пригодны для титрования трехвалентного плутония, ванадат аммония является самым мягким окислителем.

Формальный потенциал ионов ванадия $V(OH)_4^+$ и VO^{2+} в растворах 1 N H_2SO_4 составляет +1,00 в. С повышением концентрации серной кислоты этот потенциал резко возрастает, достигая 1,45 в в концентрированном растворе H_2SO_4 . В растворе 5—6 N H_2SO_4 скорость окисления ванадатом увеличивается, и он может быть использован для титрования $Pu(III)$. Отличительной чертой ванадата аммония является высокая устойчивость его при хранении в растворах 6 N H_2SO_4 .

П. Н. Палей и В. А. Заринский (1951 г.) показали возможность потенциометрического титрования растворов плутония(III) ванадатом аммония. Аликвотную часть раствора, содержащую 2 мг $Pu(III)$, помещали в потенциометрическую ячейку, продували инертный газ для удаления избыточного SO_2 после восстановления. Раствор разбавляли в несколько раз 5 N H_2SO_4 и титровали $Pu(III)$ до $Pu(IV)$ 0,02 N раствором NH_4VO_3 в 5 N H_2SO_4 при перемешивании тем же инертным газом. Скачок потенциала вблизи эквивалентной точки составлял около 200 мв, что близко к скачку потенциала при титровании $Pu(III)$ в сравнимых условиях 0,01 N раствором $K_2Cr_2O_7$ и вдвое меньше скачка при титровании $Pu(III)$ 0,01 N раствором $Ce(SO_4)_2$. Титрование плутония бихроматом калия и сульфатом церия проводили в 4 N H_2SO_4 . Для всех окислителей ошибки одиночных определений составляли величину около 1%.

Окислительно-восстановительное титрование $Pu(III)$ ванадатом аммония было применено П. Н. Палеем и Н. Е. Кочетковой (1955 г.) для определения содержания плутония в его двуокиси. В работе исследованы методы растворения двуокиси плутония, восстановление плутония до трехвалентного состояния на висмутовом редуторе, условия титрования, влияние примесей и возможность их отделения.

Было показано, что растворение двуокиси плутония можно проводить в смеси кислот H_2SO_4 и HBr (1 : 10). Растворение идет в 5—6 раз быстрее, чем растворение только в одной H_2SO_4 или HBr . Время, необходимое для растворения 100 мг PuO_2 , составляет около 2 час. Двуокись смачивают H_2SO_4 , затем осторожно добавляют HBr , нагревают под часовым стеклом и упаривают досуха. Образовавшийся голубой осадок снова обрабатывают небольшим количеством H_2SO_4 и упаривают. Розовый осадок сульфата плутония (IV) растворяют в разбавленной кислоте и переводят в мерную колбу на 50 мл.

Несколько более быстрое растворение двуокиси достигается по методу А. М. Рубинштейн, Л. М. Зайцева и Л. К. Шубочкина,

которые применяли для этой цели смесь HCl и KJ (см. стр. 107). Выделяющийся свободный иод мешает дальнейшему определению и удаляется выпариванием с серной кислотой. Центрифугированием и α -счетом остатка показано, что двуокись плутония растворяется более чем на 99,99%.

В работе применяли оба метода растворения. Восстановление плутония до трехвалентного состояния проводили в висмутовом редукторе. Оптимальные размеры редуктора: внутренний диаметр 10 мм, высота слоя висмута 11 см, диаметр зерен висмута 0,7—1,0 мм. Для восстановления раствор плутония в 3 N H_2SO_4 , содержащий до 10 мг плутония, пропускали через редуктор со скоростью меньше 2 мл/мин. Редуктор промывали 25 мл 5 N H_2SO_4 порциями по 5 мл. Восстановленный раствор и промывные воды собирали в стакан, в котором проводилось титрование.

Было показано, что применение редуктора меньшего размера и висмута с более крупными зернами приводит к неполному восстановлению плутония. Титрование проб проводили при помощи 0,01 N или 0,005 N растворов ванадата аммония в 4 N H_2SO_4 по индикатору фенилантраниловой кислоте (1—2 капли 0,03%-ного раствора в 0,3%-ном растворе Na_2CO_3) до бледно-розового окрашивания. Концентрацию растворов NH_4VO_3 устанавливали по растворам железа или плутония, полученным растворением навесок чистых металлов. При титровании проб стандартного раствора плутония, содержащих 4,5—7,5 мг плутония, среднее отклонение в десяти опытах составило $\pm 0,12\%$. Средняя ошибка определения плутония в чистой двуокиси также не превышала 0,12%.

Железо и уран мешают определению, но так как их содержание вместе с некоторыми другими возможными примесями в анализируемой двуокиси не превышало 0,06%, их отделение не проводилось. При больших количествах возможно отделение этих элементов, но необходим контроль потерь плутония методами α -счета. Определение летучих примесей в анализируемой двуокиси плутония проводили по убыли веса при прокаливании PuO_2 при 1000—1100°С в течение 3 час.

Дальнейшее окисление плутония выше четырехвалентного состояния не происходит вследствие низкого окислительно-восстановительного потенциала ванадата. Определению, по-видимому, не должны мешать также ионы Cr^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Ce^{3+} и др., не окисляющиеся ванадатом. Но проверка влияния указанных ионов не проводилась.

Титрование раствором перманганата калия

Перманганат калия при титровании плутония(III) имеет мало преимуществ перед другими окислителями, кроме собственной окраски, которая используется для определения эквивалентной точки. Ранее было выяснено, что титрование растворами KMnO_4 в кислой среде может выполняться в две стадии [451]. Первая проводится при комнатной температуре с окислением Pu(III) до Pu(IV) , вторая — при 60°C с дальнейшим окислением Pu(IV) до Pu(VI) . Это позволяет производить определенные плутония в присутствии железа и урана.

Определение плутония (IV)

Определение плутония(IV) может быть проведено как окислительным, так и восстановительным титрованиями. При окислительном титровании применялся главным образом метод перманганатометрии, при восстановительном титровании был использован иодометрический метод.

Титрование раствором перманганата калия

Харвей и другие в работе [451] установили, что при титровании сульфата плутония(IV) в $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ $0,005\text{ N}$ раствором KMnO_4 реакция идет очень медленно при комнатной температуре и быстро — при 60°C . Раствор плутония, содержащий около $0,8\text{ мг Pu(SO}_4)_2$, восстанавливали раствором сернистой кислоты при нагревании. Избыток SO_2 удаляли путем упаривания раствора до очень малого объема в токе очищенного углекислого газа. Полученный трехвалентный плутоний титровали до четырехвалентного раствором KMnO_4 . Конечную точку получали совершенно определенной и устойчивой. После нагревания этого же раствора до 60°C розовое окрашивание исчезает, и титрование может быть продолжено до окисления плутония в шестивалентное состояние. В этих первых опытах ошибки определения составляли, по-видимому, величину $\sim 2\div 3\%$.

В дальнейшем были предприняты попытки применить такое двухстадийное титрование плутония для его определения в присутствии железа и урана.

Условия титрования были более подробно изучены П. Н. Палеем и В. А. Заринским (1951 г.) для количеств плутония $\sim 2\text{ мг}$. Было подтверждено, что оптимальная температура проведения второй стадии составляет $60\text{—}70^\circ\text{C}$. Реакция окисления Pu(IV) до Pu(VI) перманганатом калия при температуре ниже 60°C идет медленно, и медленно устанавливаются потенциалы; при температуре выше 90°C наблюдается повышенный расход перманганата вследствие его разложения.

При исследовании влияния кислотности было установлено, что в растворах 3—4 N H_2SO_4 реакция замедляется, по-видимому, вследствие повышения потенциала пары $Pu(IV)/Pu(VI)$. Наилучшей областью концентраций серной кислоты является область от 0,25 до 1 N . Присутствие ионов Mn^{2+} ускоряет окисление $Pu(III)$ до $Pu(VI)$, но не влияет на скорость реакции $Pu(IV) \rightarrow Pu(VI)$, так как на этой стадии в растворе уже имеется достаточное количество восстановленного марганца.

Для титрования были применены 0,05 N и 0,01 N растворы перманганата калия. Лучшие результаты были получены с 0,05 N раствором $KMnO_4$. Средняя ошибка определений при этом составила около 1%.

Растворы трехвалентного плутония готовили заранее восстановлением растворов плутония (IV) сернистым газом. Перед титрованиями сернистый газ вытесняли током очищенного азота, при помощи которого также проводили перемешивание растворов во время титрования.

В работе было исследовано влияние примесей железа и хрома. Так как двухвалентное железо титруется вместе с $Pu(III)$, определение плутония проводилось по разности объемов до второй и первой эквивалентных точек. При соотношении $Fe : Pu = 0,3—4$ для 2 mg плутония в 0,8—2,2 N H_2SO_4 средняя ошибка титрований составила +2%. В присутствии хрома были получены завышенные результаты. При соотношении $Cr : Pu = 0,5$ ошибка составила +12%, при увеличении количеств хрома ошибки возрастают.

В. В. Фомин, С. П. Воробьев и др. (1951 г.) применили титрование перманганатом для определения плутония в присутствии урана и железа. Раствор плутония в серной кислоте, содержащий железо и уран, предварительно восстанавливали при нагревании сернистым газом, затем удаляли SO_2 пропусканием инертного газа и титровали сначала при комнатной температуре, а затем при 70°С. На первой стадии плутоний окисляется до четырехвалентного, железо до трехвалентного и уран до шестивалентного состояния. На второй стадии титруется лишь плутоний до шестивалентного состояния. При титровании 13—14 mg плутония 0,04 N раствором $KMnO_4$ в присутствии двукратного количества урана или половинного количества железа среднее отклонение составило -1,5%. При увеличении количеств урана и железа до соотношения $U : Pu = 3$ и $Fe : Pu = 1$ ошибки увеличиваются до -5%.

Авторы пытались проводить титрование плутония (IV), приготовленного упариванием с концентрированной H_2SO_4 до удаления паров SO_3 . Выпаренный раствор, содержащий 20 mg плутония, разбавляли 2 N H_2SO_4 и титровали 0,02 N раствором $KMnO_4$ при 70°С. Было установлено, что при таком титровании железо не мешает при весовом отношении к плутонию, равном

1 : 1. Присутствие урана приводит к невоспроизводимым результатам, по-видимому, вследствие того, что Pu(VI) , использовавшийся в качестве исходного, в присутствии урана полностью не восстанавливается до Pu(IV) при выпаривании с серной кислотой.

Иодометрическое титрование

Ионы иода восстанавливают четырехвалентный плутоний до трехвалентного. Харвей и др. [451] указывают, что титрование иода, выделяющегося в сульфатном растворе при окислении ионов J^- ионами Pu(IV) , не является удобным методом для стандартного определения плутония, так как реакция идет медленно. В хлоридных растворах реакция протекает быстрее, но титрование все-таки производить неудобно. Авторы оттитровывали иод, выделяемый навеской ~ 2 мг $\text{Pu(SO}_4)_2$, 0,01 N раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и получили занижение результатов $\sim 5\%$.

В. И. Кузнецов и В. А. Михайлов (1956 г.) показали возможность иодометрического определения Pu(IV) титрованием избытка тиосульфата натрия после добавления его к раствору, полученному растворением в 1 M H_2SO_4 промытого водой осадка селенита плутония $\text{Pu(SeO}_3)_2$. Реакция осаждения селенита не избирательна, вместе с плутонием осаждаются также железо, уран (VI) и хром.

Титрование раствором ртути (I)

И. В. Моисеев, Н. Н. Бородина и В. Т. Цветкова (1962 г.) предложили метод прямого титрования четырехвалентного плутония до трехвалентного растворами одновалентной ртути в роданидном растворе.

В 1 N H_2SO_4 потенциал пары $2\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ близок к потенциалу пары $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$, который равен примерно $+0,75$ в, но в роданидных растворах потенциал ртути значительно снижается за счет комплексообразования ионов Hg(II) и становится равным $+0,24$ в в 0,1 M KCNS и $+0,12$ в в 1 M KCNS [215]. Авторы показали, что Pu(IV) в растворах 0,25 ÷ 1 M по H_2SO_4 и 0,1 ÷ 1 M по KCNS легко восстанавливается $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$. В этих же условиях легко восстанавливается Fe(III) , хотя и позже Pu(IV) .

Конечная точка титрования определяется потенциометрически или визуально при помощи индикатора. В качестве индикатора были использованы ионы Fe^{2+} , которые в условиях титрования восстанавливают Pu(IV) до Pu(III) , а образующиеся ионы Fe^{3+} дают окрашенный комплекс с роданидом. В эквивалентной точке весь плутоний и железо оказываются в состоянии низшей валентности, и раствор обесцвечивается.

Метод был применен к анализу двуокиси плутония, содержащей до 1,5% примесей ($<0,05\%$ железа). При определении плутония в 50—80 мг PuO_2 было получено средне-квадратичное от-

клонение 0,25% в 45 определениях шести продуктов. Отклонение от данных пероксидно-купферонового весового метода составило меньше 0,25%. Определению плутония мешают Fe(III), Mo, Cu и не мешают Cr(III), Mn(II), V, U(VI), La, Al, Ni и др. Так как Fe(III) титруется вместе с Pu(IV), необходимо вводить поправку на железо, которую получают из отдельного определения.

Для работы используют реактивы с низким содержанием железа, или проводят их специальную очистку. Готовят 0,02 N стандартный раствор $K_2Cr_2O_7$. Для приготовления 0,02 N раствора $Hg_2(NO_3)_2$ в 0,02 M HNO_3 соль растворяют в половинном количестве воды и раствор кипятят 3 часа для удаления окислов азота, фильтруют и разбавляют вдвое. Титр раствора устанавливают по бихромату калия. Для этого в колбу на 300 мл вносят измеренный объем (10—20 мл) 0,02 N стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$, приливают 50 мл 1 N H_2SO_4 , 5—10 мл 0,04 N раствора $FeSO_4$, 10 мл 40%-ного раствора KCNS и титруют раствором $Hg_2(NO_3)_2$ до обесцвечивания. В конце титрования перед прибавлением каждой порции титранта выжидают по 1 мин. Холстой опыт обязателен.

Для анализа 50—80 мг PuO_2 помещают во взвешенную кварцевую колбочку на 25 мл и взвешивают с точностью, по крайней мере, до 0,1 мг. Прибавляют 2 г $NaHSO_4$, накрывают стеклянной воронкой и сплавляют на электрической плитке (до 500° C) до получения однородного прозрачного плава. После охлаждения плав растворяют в 15—20 мл 1 N H_2SO_4 и переносят в коническую колбу емкостью 300 мл, разбавляют 1 N H_2SO_4 до объема 80—100 мл. Удаляют кислород продуванием чистого CO_2 , приливают 8—10 мл 40%-ного раствора KCNS, 1 мл 0,01 N раствора $FeSO_4$ и титруют 0,02 N стандартным раствором $Hg_2(NO_3)_2$ до обесцвечивания, выжидая в конце между прибавлениями титранта по 1 мин. Ставится глухой опыт, для которого берут 2 г $NaHSO_4$, 100 мл 1 N H_2SO_4 и проводят титрование, как описано выше.

Определение плутония(VI)

Титриметрическое определение Pu(VI) заслуживает наибольшего внимания, так как позволяет проводить его определение в присутствии железа и урана.

П. Н. Палей и В. А. Заринский (1951 г.) предложили проводить потенциометрическое титрование Pu(VI) раствором двухвалентного железа. Окисление плутония проводили персульфатом аммония в присутствии ионов серебра при нагревании. Было показано, что избыток персульфата при дальнейшем нагревании с H_2SO_4 разрушается. В предварительных опытах к 0,5 мл раствора, содержащего 2 мг плутония, прибавляли 0,5 мл 12%-ного раствора $(NH_4)_2S_2O_8$, 0,1 мл 0,4%-ного раствора $AgNO_3$ и 0,5 мл 1 N H_2SO_4 и полученную смесь нагревали на водяной бане в течение 40 мин. Охлажденный раствор разбавляли в несколько раз 1 N раствором H_2SO_4 и титровали потенциометрически 0,035 N раствором соли Мора. Более подробное исследование этого метода сделано не было.

Хельбиг [457] описал амперометрическое определение микрограммовых количеств плутония прямым титрованием Pu(VI) двухвалентным железом в растворе 2 N H_2SO_4 .

На основе кривых ток — напряжение для ионов PuO_2^{2+} ($10^{-3} M$), Pu^{4+} ($10^{-3} M$) и Fe^{2+} в растворе $2 N \text{H}_2\text{SO}_4$ (рис. 77) был сделан вывод о перспективности амперометрического титрования ионов PuO_2^{2+} ионами Fe^{2+} при анодной поляризации платинового электрода $+1,0 \text{ в}$ (по отношению к насыщенному каломельному электроду), так как PuO_2^{2+} в сернокислых растворах быстро восстанавливается до Pu^{4+} . При титровании получаются кривые обратной L -формы (рис. 78), так как заметную поляризацию платинового электрода при потенциале $+1,0 \text{ в}$ вызывают лишь ионы Fe^{2+} . Для предварительного окисления плутония до шестивалентного была использована горячая хлорная кислота. Удаление избыточного окислителя при этом не является необходимым: для устранения окисляющего

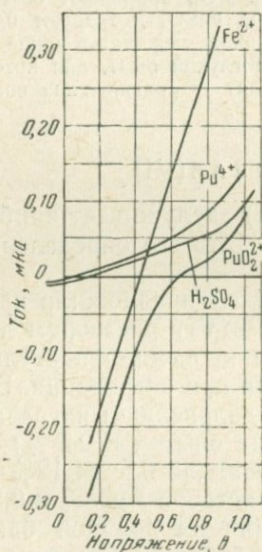


Рис. 77. Кривые ток — напряжение для Fe^{2+} , Pu^{4+} и PuO_2^{2+} в $2N \text{H}_2\text{SO}_4$

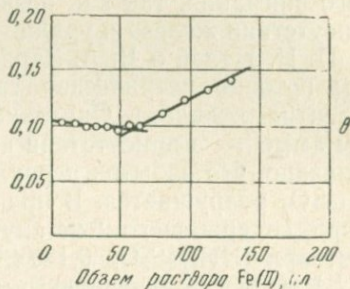
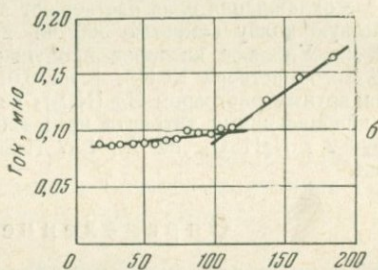
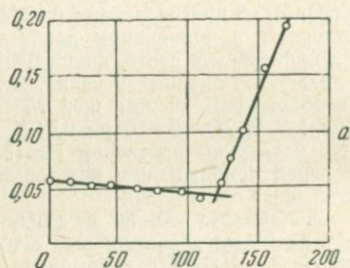


Рис. 78. Кривые амперометрического титрования PuO_2^{2+} в $2 N \text{H}_2\text{SO}_4$ раствором $\text{Fe}(\text{II})$
 а — 807 мкг Pu(IV) , $0,05 N$ раствор Fe(II) ; б — $122,7 \text{ мкг Pu(VI)}$, $0,01 N$ раствор Fe(II) ; в — $57,03 \text{ мкг Pu(VI)}$, $0,01 N$ раствор Fe(II)

действия HClO_4 достаточно простого разбавления ее водой.

Поскольку количество определяемого плутония составляло величину меньше 1 $\mu\text{г}$, для работы использовались ультрамикрометоды [455, 456]. Объемы растворов плутония определяли измерительными капиллярами, а для титрования служили микробюретки с точностью отсчета $\pm 0,8$ $\mu\text{л}$. Индикаторными электродами служили платиновый электрод из проволоки диаметром 150 $\mu\text{к}$ и насыщенный каломельный электрод, контакт которого с раствором осуществлялся при помощи солевого мостика в виде капилляра. Необходимая вибрация индикаторного электрода и одновременное перемешивание проводились с помощью электрического реле. Ток измеряли зеркальным гальванометром с чувствительностью $5 \cdot 10^{-9}$ а .

Операции выпаривания и титрования проводили в микроконусе с просветом ~ 2 мм , помещенном во влажную камеру, под микроскопом. Для выпаривания применяли платиновый микронагреватель. Пары хлорной кислоты отсасывали стеклянной трубкой, присоединенной к водоструйному насосу. Автор рекомендует следующий порядок работы.

Раствор плутония, не содержащий сульфат- и фосфат-ионов, сначала сильно нагревают для удаления легколетучих кислот. Затем добавляют ~ 1 $\mu\text{мл}$ конц. HClO_4 , которая содержит 10% HNO_3 , и выпаривают возможно быстрее до объема 100—150 $\mu\text{л}$. Было показано, что при малой скорости выпаривания микроколичества плутония окисляются только частично или не окисляются совсем. Операция выпаривания должна быть закончена в 20 сек. Кипения раствора необходимо избегать. Пробы выпаривают 2—3 раза и, наконец, после охлаждения смешивают с 0,7—1,0 $\mu\text{мл}$ 2 N H_2SO_4 . Полученный раствор PuO_2^{2+} титруют 0,05—0,01 N раствором соли Мора. Конец бюретки и электроды не должны касаться стенок микроконуса во избежание захвата жидкости.

Рабочее напряжение подают от аккумулятора через переменное сопротивление и контролируют ламповым вольтметром или потенциометром. Получающиеся значения тока исправляют по уравнению $i = i_{\text{изм}}(v+x)/v$, где x — прибавленный объем титранта и v — объем анализируемого раствора.

При титровании 700—800 нг плутония 0,05 N раствором Fe^{2+} среднее отклонение составило 3,5% в серии из 22 опытов. При титровании 100÷200 нг или 40÷60 нг плутония 0,01 N раствором Fe^{2+} средние отклонения составили величину 5,8 или 15,8% соответственно. Типичные кривые титрования показаны на рис. 78.

Концентрации стандартных растворов, составлявшие 2,98 или 0,433 мг/мл плутония, определяли весовым методом.

При определении плутония в количествах 700—800 нг титрованию не мешают равные количества Ca , Na , K , Ag , Al , Bi , Fe , Zr , Ce , Sn , Pt , двойное количество U , но мешают Mn и Ru . Мешают, естественно, все элементы, которые окисляются HClO_4 и затем восстанавливаются Fe^{2+} , в том числе нептуний, золото и

хром. Среди анионов мешают сульфат- и фосфат-ионы. Сульфат-ион препятствует полному окислению плутония хлорной кислотой вследствие комплексобразования с Pu^{4+} , фосфат-ионы образуют труднорастворимые, а также комплексные соединения плутония.

Автор полагает, что точность метода может быть существенно улучшена, в частности, использованием бюреток с большей чувствительностью.

И. В. Моисеев, Н. Н. Огнищева и Т. И. Гудкова (1951 г.) предложили для объемного определения плутония в присутствии железа и урана окислять плутоний до шестивалентного висмутатом натрия или двуокисью свинца. Окисление висмутатом натрия в азотнокислом растворе количественно происходит на холоду, а в сернокислом растворе только при нагревании. Двуокись свинца окисляет плутоний в сернокислом кипящем растворе. Полученный раствор плутония (VI) после фильтрования от избытка окислителя восстанавливали раствором двухвалентного железа, избыток которого титровали перманганатом или бихроматом калия.

И. В. Моисеев и Н. Н. Бородина (1955 г.) применили видоизмененный вариант этого метода для определения плутония в образцах, содержащих также хром и марганец. Плутоний предварительно отделяли от хрома и марганца осаждением его в виде купфероната. В отличие от первоначального варианта, титрование избытка двухвалентного железа после восстановления им $Pu(VI)$ проводили раствором сульфата церия (IV) с ферроином в качестве индикатора.

Среднеквадратичная ошибка для 12—25 мг плутония составляет 0,4%.

Анализируемый раствор плутония помещают в кварцевый стакан на 100 мл, прибавляют 10—15 мл 10%-ного раствора винной кислоты и нейтрализуют аммиаком. Разбавляют раствор водой до 50 мл, прибавляют 5 мл конц. H_2SO_4 и охлаждают до 10—15° С. Плутоний и железо осаждают 3%-ным раствором купферона, добавляют 5—10 мл воды, насыщенной SO_2 , и через 20—30 мин. отфильтровывают и промывают осадок 4%-ным раствором H_2SO_4 , содержащим 0,2% купферона. Осадок подсушивают, прокалывают при 600—800° С и затем сплавляют с $NaHSO_4$ при той же температуре. После растворения плава в 20—40 мл 1 N H_2SO_4 добавляют 200 мг висмутата натрия, стакан накрывают и кипятят 15—20 мин. Раствор охлаждают до 50° С и фильтруют, предварительно промыв фильтр 2 N H_2SO_4 , прокипяченной с висмутатом натрия. Стакан и осадок обмывают холодным раствором 2 N H_2SO_4 , доводя объем раствора примерно до 100 мл. К полученному раствору прибавляют из бюретки 0,02 N раствор соли Мора до изменения окраски от желтой до зеленовато-голубой. Добавляют каплю раствора ферроина и титруют 0,02 N раствором сульфата церия (IV). Окраска в эквивалентной точке переходит из оранжево-красной в бледную желто-зеленую.

Продолжительность анализа образцов плутония, содержащих хром и марганец, ~6 час., а без хрома и марганца — 2—3 часа.

Наиболее интересным методом среди методов окислительно-восстановительного титрования плутония по достигнутой точности и малому влиянию многих примесей является метод Вотер-бери и Метца [717], о котором несколько раньше упоминал Метц [547]. Метод основан на количественном окислении плутония до шестивалентного выпариванием с хлорной кислотой и восстановлении Pu(VI) до Pu(IV) малым избытком стандартного раствора двухвалентного железа, который затем оттитровывается при помощи автотитратора раствором церия(IV). Для образцов высокочистого металла получено среднее содержание плутония 99,98% со стандартным отклонением 0,02% в 11 определениях. Для анализа брали 3—5 г раствора плутония с концентрацией около 60 мг/г раствора. Найденное значение совпадало с содержанием плутония в металле, полученным путем определения примесей спектральным методом и высоковакуумной плавкой металла.

Для получения высокоточных результатов в работе используют весовой отбор больших проб, весовые бюретки, обратное титрование разбавленным раствором церия(IV). Этой же цели служит совмещение операций выпаривания проб для удаления нежелательных анионов и окисления плутония до шестивалентного. После взвешивания пробы раствора все операции выполняют в одном стакане без переноса образца. Для исключения субъективных оценок эквивалентной точки и ускорения процесса титрования применяют автотитратор [712], хотя, равным образом, применимо обычное потенциометрическое титрование.

Вес проб металлического плутония, используемых в данном методе, должен составлять, по крайней мере, 2 г. Взвешивание на полумикровесах обеспечивает точность определения веса порядка 10^{-5} г. Перед взвешиванием металл тщательно очищают от пленок окислов. Большие куски металла могут быть очищены механически опиливанием окисленных поверхностей. Если поверхность образцов слабо изменена, применяют электрополирование.

Электрополировальная аппаратура состояла из стеклянного кристаллизатора, содержащего небольшое количество 20%-ного раствора K_2CO_3 , танталового катода, танталового проволочного анода и сухой батареи на 22,5 в. Для очистки металла образец помещали в кристаллизатор и прижимали к нему анод до тех пор, пока не заблестит его поверхность. Затем образец перенесли на стеклянный фильтр и промывали водой, ацетоном и эфиром, отсасывая промывную жидкость. Очищенные образцы глубоко охлаждали для предотвращения окисления или растворяли сразу после электрополирования.

Для проверки роли очистки поверхности металла часть очищенного с поверхности плутония растворяли в соляной кислоте и анализировали этим же методом. Образец не был сильно

покрыт окисью, но поверхность имела измененный цвет. Среднее значение содержания плутония составило при этом 99,903% со стандартным отклонением 0,013% в пяти титрованиях, вместо 99,98% для очищенного образца.

Металлический плутоний и большинство его сплавов легко растворяются в избытке разбавленной соляной кислоты (1—3 М). Для предотвращения потерь за счет разбрызгивания растворенные проводили в колбе большого объема с длинным горлом (пригодна взвешенная мерная колба на 250 или 300 мл, удерживаемая под углом 45°). По окончании растворения раствор разбавляли 3 М раствором HCl до 100—200 мл и взвешивали. Порции этого раствора величиной, по меньшей мере, 2 г, содержащие свыше 200 мг плутония, взвешивали на полумикровесах. Если образец не полностью растворяется в HCl, или смеси кислот HCl, HNO₃ и HClO₄, авторы рекомендуют технику запечатанной колбы [432], используя раствор HCl и HClO₄. Анализируемые пробы могут представлять собой солянокислые, азотнокислые и хлорнокислые растворы плутония, но не сульфатные и фосфатные растворы.

Раствор, содержащий свыше 200 мг плутония, переносят в высокий стакан емкостью 250 мл и накрывают ребристым предохранительным стеклом. Выпаривают почти досуха в специальном боксе, используя легкий электрический подогрев снизу и верхний нагрев при помощи ИК-ламп. Охлаждают, смывая стенки стакана 6 М раствором HNO₃ и добавляют 5—10 мл 70%-ного раствора HClO₄. Раствор упаривают до появления сильных паров хлорной кислоты, усиливая нагрев, но не допуская кипения. Охлаждают и добавляют 5—10 мл 20—30%-ной HClO₄. Снова выпаривают раствор до конечного объема 2—3 мл. Выпаривание не проводят досуха, так как в противном случае результаты могут быть занижены. Если же это произошло, и остаток не растворим полностью в хлорной кислоте, добавляют несколько миллилитров 16 М раствора кислоты и 1 М HF и нагревают до полного растворения. Затем повторяют операцию выпаривания.

После выпаривания порции до объема 2—3 мл раствор быстро охлаждают, помещая стакан на холодную металлическую поверхность, а затем разбавляют 50 мл воды, не допуская разбрызгивания. Помещают стакан на магнитную мешалку автотитратора и опускают электроды, мешалку и конец бюретки в раствор. (Может быть использовано и обычное титрование с потенциометром, платиновым и каломельным электродами.) Начинают перемешивание, устанавливают ручку чувствительности измерительного блока титратора на максимальную чувствительность и добавляют 10 мл 50%-ного раствора H₂SO₄. Взвешивают весовую бюретку, содержащую стандартный 0,5—0,7 М раствор железа (II) в 0,5 М H₂SO₄; добавляют реагент в стакан до тех пор, пока измеритель не покажет большое изменение потенциала. Поскольку флуктуации измерительного прибора предупреждают о приближении к конечной точке, можно брать небольшой избыток двухвалентного железа (1 капля). Взвешивают бюретку снова. Уменьшают чувствительность прибора до положения, при котором получается полное отклонение на шкале при титровании Fe(II) раствором церия (IV), и проверяют нуль измерителя. Отсчитывают начальное показание бюретки титратора, заполненной 0,05 М раствором церия (IV) в 1 М H₂SO₄, емкость которой составляет 1 мл, и включают титратор. Когда эквивалентная точка достигнута, автотитратор выключается. Отсчитывают показание бюретки и вычисляют количество раствора железа (II), необходимое для восстановления взятого плутония.

При ручном титровании конечную точку находят по перегибу на кривой титрования, так как потенциал конечной точки может меняться от опыта к опыту. Примененный титратор дифференциально-потенциометрического типа выключается автоматически в точке перегиба кривой титрования, независимо от начального или конечного потенциала раствора.

0,05 *N* раствор церия (IV) готовят растворением 30 г $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 500 мл 2 *M* H_2SO_4 , разбавляют до 1 л водой, тщательно перемешивают и оставляют стоять на ночь. Титр раствора устанавливают по щелочному раствору арсената и раствору оксалата натрия.

0,5—0,7 *M* раствор железа (II) готовят растворением 200 г соли Мора ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в 500 мл 1 *M* H_2SO_4 и разбавляют до 1 л водой. Через раствор пропускают азот для удаления кислорода и затем раствор переносят в склянку с притертой пробкой. Титр раствора определяют по бихромату калия (квалификации «первичный стандарт»), по металлическому плутонию высокой чистоты или титрованному раствору сульфата церия ежедневно или непосредственно перед использованием. При использовании бихромата калия взвешивают, по крайней мере, 2 г высушенной при 240°С соли, растворяют и переносят порции раствора, содержащие ~200 мг $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, при помощи весовой бюретки в высокие стаканы на 250 мл. Титруют так же, как и растворы плутония. Однако титр раствора желательнее устанавливать по металлическому плутонию высокой чистоты. При его использовании необходим учет содержащихся в нем примесей, определяемых спектрографически. Содержание кислорода в плутонии определяют методом плавления в платиновом тигле. Плутоний, имевшийся в распоряжении авторов, был 99,98%-ной чистоты. Титр раствора сульфата церия, при использовании его для стандартизации раствора железа, должен быть известен с точностью до 0,01%. Порцию сульфата церия (IV), содержащую около 4 мг-экв $\text{Ce}(\text{IV})$, отбирают весовым путем и титруют раствором железа (II).

В работе было исследовано влияние свыше 25 различных ионов на титрование плутония. Установлено, что определению плутония мало мешают или совсем не мешают 1÷3-кратные количества K ; 0,2÷1-кратные — U ; 0,12÷1-кратные — Ag ; 0,1÷1-кратные — $\text{Ce}(\text{III})$, Co , Cu , $\text{Pb}(\text{II})$, Mo , Nb , Rh , Ru , Tl , Sn и Ti ; 0,08÷1-кратные — Zr ; 0,075÷1-кратные — Bi ; 0,05÷1-кратные — Sr , Mg и 0,036÷1-кратные количества Cd , Nd и Ni . Сильно мешают Cr , Mn , V , Au и Pt . Для устранения мешающего действия $\text{Ce}(\text{IV})$ последний перед выпариванием восстанавливали добавлением нескольких капель перекиси водорода. В отсутствие H_2SO_4 или H_3PO_4 хлорная кислота не окисляет трехвалентного церия [676]. Повторные выпаривания с HCl и HClO_4 для улетучивания хлористого хрома уменьшают, но не уничтожают влияния хрома. Сульфат-ион препятствует количественному окислению плутония хлорной кислотой, а фосфаты вызывают осаждение плутония. Железо не мешает определению (к порциям стандартного раствора плутония перед выпариванием добавляли железо до 40% от количества плутония без какого-либо вредного влияния). При наличии больших количеств солей в растворе (трехкратные количества калия) конечный объем раствора при выпаривании нельзя уменьшить до 2—3 мл, но это не влияет на количественные результаты.

В работе были исследованы некоторые возможности отделения плутония от посторонних элементов и было показано, что

точность определения плутония в этих случаях ограничивается эффективностью метода отделения.

Авторы также проверили возможность спектрофотометрического определения конечной точки в этом же методе по светопоглощению Ce(IV) в области длин волн ниже 400 мк. При этом большое светопоглощение Fe(III) вызывало большие погрешности. Применение комплексообразующих агентов (фторида или фосфата) для связывания Fe(III) не дало удовлетворительных результатов, так как они образуют осадки фторидов и фосфатов плутония. Контролируя кислотность и концентрацию фосфата, получали точность определения плутония 0,2%.

Комплексометрическое титрование

В комплексометрических методах определения плутония до настоящего времени была применена лишь этилендиаминотетрауксовая кислота (ЭДТА, комплексон II) или ее динатриевая соль (комплексон III, трилон Б). ЭДТА образует со многими металлами весьма прочные и хорошо растворимые комплексы, широкое и разнообразное использование которых подробно описано в монографии Пршибила [185]. Титрование плутония при помощи ЭДТА позволяет проводить его определение в присутствии ряда катионов и анионов в сернокислых, азотнокислых, солянокислых и ацетатных средах.

Форен и Смит [407, 408] изучали комплексообразование Pu(III) , Pu(IV) и Pu(VI) с ЭДТА. Для трехвалентного и четырехвалентного плутония с ЭДТА было установлено существование комплексов состава 1:1 и были определены константы устойчивости этих комплексов. Для шестивалентного плутония авторы также обнаружили существование прочного комплекса состава 1:1 и определили константу его устойчивости. При этом авторы отметили, что его спектр подобен спектру светопоглощения Pu(V) , а увеличение интенсивности этого спектра при увеличении рН раствора от 1 до 6,5 приписали комплексообразованию.

Данные Форена и Смита по шестивалентному плутонию, по-видимому, должны быть пересмотрены в свете данных Кабановой, Даношенковой и Палея [483] по исследованию комплексов Pu(V) и Pu(VI) с ЭДТА. Последние установили, что Pu(VI) в 0,5 N кислоте образует очень слабый или вообще не образует комплекс с ЭДТА, а при рН 3—5 шестивалентный плутоний быстро восстанавливается реагентом до пятивалентного (1 г-моль ЭДТА восстанавливает 6 г-моль Pu(VI)). Плутоний (V) образует с ЭДТА комплекс состава 1:1, спектр светопоглощения которого совпадает со спектром Pu(V) .

Клыгин, Смирнова и Никольская [110] изучили поведение этилендиаминотетрауксусной кислоты в водных растворах и уточ-

нили данные по константам диссоциации самой ЭДТА, а также определили и уточнили константы устойчивости комплексов ЭДТА с U(IV) и Pu(IV).

Определение плутония(III)

Милнер и Вудхэд использовали комплексообразование Pu(III) с ЭДТА для объемного определения миллиграммовых количеств плутония [550].

Метод заключается в обратном титровании избытка ЭДТА, не связанного в комплекс с Pu(III) состава 1:1, стандартным раствором нитрата тория при pH 2,5 с применением смешанного индикатора, состоящего из ализарина S и метиленового голубого. Ошибки, меньшие 1%, получены при определении около 10 мг плутония. Определению мешают элементы, образующие прочные комплексы с ЭДТА при pH 2,5, а именно железо, титан, торий и, вероятно, галлий и ванадий.

В предварительных экспериментах был установлен состав комплекса Pu(III) с ЭДТА при помощи кислотного титрования. Авторы пришли к выводу, что присутствие Pu(IV) не должно изменять стехиометрии реакции комплексообразования, а Pu(VI) должен нарушать ее.

Попытки применить прямое титрование Pu(III) с ЭДТА оказались неудачными. Индикаторы, применяемые при прямом титровании других элементов, при титровании Pu(III) не дали положительных результатов, поэтому был использован прием обратного титрования. Для обратного титрования пригодны растворы Fe(III) с применением салициловой кислоты в качестве индикатора. Более четкую эквивалентную точку дают растворы нитрата тория при использовании ализарина S в качестве индикатора при pH, меньших 3,5. Обычно титрование проводили при pH ~ 3,0, причем значение pH поддерживали постоянным на протяжении всего титрования. Некоторое затруднение вызывала синяя окраска ионов Pu³⁺. При добавлении метиленового голубого переход окраски в эквивалентной точке становится более контрастным, от зеленого к пурпурному, pH при этом должно быть несколько менее 2,5.

Авторы обратили внимание также на то, что конечная точка получается более или менее четкой в зависимости от возраста растворов плутония. Использование свежеприготовленных растворов исключает этот фактор.

Стандартный 0,01 M раствор нитрата тория готовят растворением соли в воде. Титр раствора устанавливают весовым методом, осаждая оксалат тория и прокаливая его до ThO₂. При помощи стандартного раствора тория устанавливают титр 0,01 M раствора комплексона III.

Металлический плутоний растворяют в конц. HCl так, чтобы конечная концентрация плутония в растворе составляла 1 мг/мл при содержании HCl ~2%. Порцию раствора (~10 мг плутония) переносят в стакан на 150 мл и разбавляют, если необходимо, водой до 40 мл. Добавляют из бюретки избыток стандартного 0,01 M раствора комплексона III, а затем около 4 капель 0,05%-ного раствора ализарина S и каплю 0,1%-ного раствора метиленового голубого. Раствор механически перемешивают и добавляют разбавленный раствор аммиака (1:10) до pH 2,5. Величину pH контролируют стеклянным электродом. После этого титруют пробу стандартным раствором нитрата тория до изменения окраски от зеленой до пурпурной, поддерживая величину pH постоянной ~2,5 при помощи раствора аммиака.

Точность ухудшается при определении количеств плутония больших или меньших 10 мг.

Определение плутония(IV)

В работах П. Н. Палея и Т. М. Чубуковой (1956, 1957 гг.) был разработан метод титриметрического определения Pu(IV) в азотно-, соляно- и серноокислых растворах, основанный на титровании избытка комплексона III стандартным раствором Fe(III) при pH 4—5 с применением пирокатехина в качестве индикатора или с

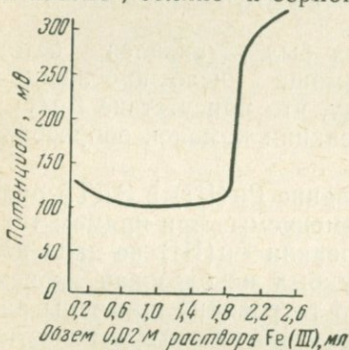


Рис. 79. Кривая потенциометрического титрования избытка комплексона III раствором Fe(III) при определении Pu(IV)

потенциометрическим определением конечной точки. Уран не мешает определению. При титровании с индикатором 10—40 мг плутония, а также 4—13 мг плутония в присутствии 1—10-кратных количеств урана по отношению к плутонию, получено среднее отклонение около $\pm 1\%$. При больших количествах урана определению мешает собственная окраска урана. При потенциометрическом титровании с применением платинового и каломельного электрода в тех же условиях для 7—15 мг плутония получено среднее отклонение $\pm 0,8\%$ и $\pm 1,8\%$ для растворов, содержащих 1—50-кратное по отношению к плутонию количество урана.

Титрование проводили в ацетатном буферном растворе с pH 4—5. Снижение pH ниже 3 вызывает медленное образование комплекса и медленное установление потенциала. В присутствии урана титрование проводят при нагревании раствора до 50—60° C для быстрого вытеснения урана из комплекса добавляемым железом. В противном случае точка эквивалентности устанавливается медленно и получаются завышенные результаты. Типичная кривая потенциометрического титрования приведена на рис. 79.

Готовят 0,02 *M* раствор комплексона III из перекристаллизованного реагента, титр которого определяют по стандартному раствору железа (III) с применением пирокатехина или сульфосалициловой кислоты в качестве индикатора. 0,02 *M* раствор железа (III) готовят растворением соответствующего количества хлорида или сульфата железа в 0,5 *N* растворе кислоты. Титр раствора железа устанавливают по бихромату калия после восстановления железа в цинковом редуторе.

Взвешенную порцию раствора плутония (IV) переносят в ячейку с рубашкой, через которую пропускают горячую воду. Разбавляют раствор до 10—15 *мл* 0,1 *N* раствором кислоты, добавляют избыток (не более 2 *мл*) стандартного раствора комплексона III и 2—3 *мл* 50%-ного раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ до рН 4—5 по индикаторной бумаге. При визуальном титровании добавляют несколько кристалликов пирокатехина и титруют стандартным раствором железа (III) до изменения цвета от слабо-желтого до темно-зеленого. При потенциометрическом титровании в ячейку опускают электроды и добавляют раствор железа вначале по 0,2 *мл*, в конце по капле, записывая значение объема и потенциала. Эквивалентную точку в этом случае определяют из кривой титрования по скачку потенциала.

Время одиночного титрования по индикатору составляет 8—10 мин.

Определению мешают железо и, по-видимому, ряд других катионов, образующих при рН 4—5 более прочные по сравнению с железом комплексы с комплексом III. Влияние других катионов, кроме урана, авторы не исследовали.

Авторы изучали также возможность применения других индикаторов. Роданид дает очень медленное изменение окраски при рН 1—2 от желтой через оранжевую к красной вследствие образования окрашенного комплекса с Pu(IV) в присутствии комплексона III. Сульфосалициловая кислота также является малоподходящим индикатором в области рН 1—5 вследствие медленного развития окраски в эквивалентной точке. Более быстрое изменение цвета раствора от оранжевого до малиново-розового происходит при нагревании пробы до 40—50°С и рН 1—2. Тем не менее средняя ошибка титрования составляет около 7% для 10 *мг* плутония.

В работе была сделана попытка применить прямое титрование Pu(IV) раствором комплексона III. Применение ализарина S при рН 3—4, а также эриохром черного Т и мурексида в щелочной области в качестве индикаторов не дало положительных результатов. Применение торона в качестве индикатора позволило проводить как прямое, так и обратное титрование Pu(IV) нитратом тория в 0,1—0,5 *M* растворах HNO_3 или H_2SO_4 .

Для определения использовали 0,05 *M* раствор комплексона III, который готовили растворением перекристаллизованной из спирта соли, и 0,05 *M* раствор $\text{Th(NO}_3)_4$, титр которого устанавливали по стандартному раствору комплексона III [438]. В качестве индикатора использовали 0,1%-ный раствор торона.

Аликвотную часть азотно- или сернокислового раствора плутония (IV) разбавляют до концентрации плутония 0,1—1,0 *мг/мл* и концентрации кислоты 0,5 *N*. К раствору прибавляют 5—10 капель раствора торона и медленно титруют стандартным раствором комплексона III до перехода окраски из малиновой в оранжевую.

При обратном титровании сначала добавляют избыток раствора комплексона III, затем 5—10 капель раствора торона, и титруют стандартным раствором тория до перехода цвета от оранжевого в малиново-красный.

Средняя ошибка при прямом титровании 7—20 мг Pu(IV) составила $\pm 2,9\%$, а при обратном титровании $\pm 2,5\%$. Эквивалентная точка является недостаточно четкой, и нагревание раствора до 50—80° С ее не улучшает.

В работе Палея и Чжан Вень-цина [179] описан метод комплексометрического определения четырехвалентного плутония с индикатором арсеназо I. Ионы Pu^{4+} образуют с арсеназо I в кислой среде соединения с яркой сине-фиолетовой окраской; прибавление избытка комплексона (III) вызывает переход окраски в розовую. Наиболее четкий переход окраски и минимальная ошибка при титровании получаются в растворах 0,1—0,2 N HNO_3 . Среднее отклонение при этом для 2,5—25 мг плутония составило $\pm 0,5\%$ и систематическое $-0,45\%$. Титрованию не мешают 140-кратные количества урана, 4-кратные количества хрома, 3-кратные количества лантана и свинца и 2-кратные количества никеля. Среднее отклонение при определении 1,4—5,3 мг плутония в присутствии указанных примесей составило $\pm 1,2\%$. Железо не мешает в количестве 3—4% от веса плутония. Определению не должны мешать элементы, дающие непрочные комплексы в кислой среде, в том числе Ca, Mg, Zn, Al, Cd, Mn, и должны мешать Th и Zr.

Метод чувствителен к изменению кислотности за указанные пределы. Уменьшение кислотности до 0,04—0,08 N HNO_3 приводит к заниженным результатам, а увеличение ее до 0,3—0,6 N HNO_3 — к завышенным результатам. При концентрации HNO_3 выше 1 N титрование становится невозможным вообще.

Готовят исходный раствор нитрата плутония (IV) выпариванием пробы плутония с серной кислотой почти досуха. Выпаривание повторяют дважды и остаток растворяют в 0,5 N HNO_3 . Раствор комплексона III с концентрацией около 0,005 M готовят растворением 1,86 г перекристаллизованной соли в 1 л воды. Титр его устанавливают по стандартному раствору хлорида калия [214]. Для титрования используют 0,4%-ный раствор арсеназо I.

Порцию раствора плутония (IV) разбавляют до концентрации 0,1—0,2 мг/мл плутония, одновременно доводя кислотность до 0,1—0,2 N HNO_3 , добавляют 10—20 капель раствора арсеназо I на 40—100 мл титруемого раствора, и титруют стандартным раствором комплексона III до изменения цвета от синего через фиолетовый к розовому. Оттитрованная проба через некоторое время приобретает вновь сине-фиолетовую окраску, на что не следует обращать внимания. Для лучшего установления конечной точки употребляют «свидетель» — водный раствор индикатора в той же концентрации и при той же кислотности.

Чжан Вень-цин [241] исследовал возможность применения в качестве индикатора кроме арсеназо I и ряда других соединений при титровании Pu(IV) комплексоном III в кислой среде. Среди соединений подобных арсеназо I, т. е. имеющих в своем составе азогруппу, по отношению к которой в орто-положении находятся

арсоновая и гидроксильная группы, наилучшие результаты дал торон I. Несмотря на недостаточно резкое изменение цвета в эквивалентной точке от розового к оранжевому, при определении 3—5 мг плутония в 0,1 N HNO₃ было получено среднее отклонение ±0,7%.

Менее резкое изменение цвета от розового к оранжевому в конечной точке получено с индикаторами тороном II в 0,1 N растворе кислоты и *o*-аминофениларсоновая кислота-азо-фенил-J-кислотой при pH 0,5—1,5.

Арсеназо II, арсеназо III и бензол-2-арсоновая кислота-4-нитро-⟨1-азо-7'⟩-1-амино-8'-оксинафталин-3',6' - дисульфокислота образуют в кислой среде, соответственно, сине-фиолетовый, ярко-зеленый и малиновый комплексы, которые более устойчивы, чем комплекс плутония с комплексомом III, и не пригодны в качестве индикаторов.

Среди индикаторов другого типа нашел применение ализарин S. Были найдены условия титрования плутония с применением этого индикатора. Необходимая кислотность титруемого раствора должна находиться в очень узких пределах, от 0,1 до 0,2 N HNO₃. Как уже отмечалось выше, при pH 3—4 комплекс Pu(IV) с ализарином S является слишком прочным, а при кислотности выше 0,5 N HNO₃ он не образуется. Переход цвета от малинового к оранжевому недостаточно отчетлив, а воспроизводимость не лучше 1,8% для 1,5—3 мг плутония в объеме около 20 мл.

В силу различных причин были получены отрицательные результаты при использовании следующих индикаторов (pH 0,5—1,5): пирокатехинового, фиолетового, 2,4-дисульфобензаурин-3,3-дикарбоновой кислоты; нитрозо-R-соли: эриохром черного T; 1,8-диокси-2-(2'-карбоксобензолазо) - нафталин-3,6-дисульфокислоты; кислотного хром темно-синего; 2,4-диоксибензол-⟨1-азо-1⟩-2-оксинафталин-4-сульфокислоты и дифениламин-2-сульфокислота-⟨4-азо-2⟩-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты. Последние два индикатора просто разрушались азотной кислотой.

Метод комплексометрического титрования Pu(IV) с арсеназо I был применен П. Н. Палеем и Н. Е. Кочетковой (1959 г.) для определения содержания плутония в его двуокиси. Растворение двуокиси проводили подобно описанному выше в методе окислительно-восстановительного титрования Pu(III) ванадатом аммония (стр. 192).

Результаты определения плутония в 12—40 мг чистой двуокиси дали среднее отклонение ±0,15%. В присутствии 10% урана, 10% лантана, 2,5% хрома и 2,5% железа ошибка для среднего значения из трех-четырёх определений составила около ±0,25%.

Готовят 0,005 M раствор комплексона III, очищенного перекристаллизацией из метилового спирта [299]. Навеску двуокиси 50—60 мг помещают в

кварцевый стакан, добавляют 500—600 мг KJ и 4—5 мл концентрированной HCl, закрывают часовым стеклом и нагревают при 100° С. После растворения добавляют H₂SO₄ для удаления иода и выпаривают дважды. Остаток растворяют в 2,5 мл 1,5 N HNO₃, переносят в мерную колбу на 25 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают аликвотную часть раствора, содержащую около 10 мг плутония, разбавляют до 25 мл 0,1 N раствором HNO₃, прибавляют 2—3 капли 0,5%-ного раствора арсената I и титруют до розового окрашивания.

Наконец, недавно Боуз, Фореман и Драмманд [302] применили комплексометрическое титрование для определения плутония в азотнокислых растворах облученного урана.

Плутоний в виде Pu(IV) экстрагируют «четвертичным амином», хлоридом *n*-диизобутилфеноксидэтоксиэтилбензилдиметиламмония (Nuamine 1622), растворенным в бензоле. Бензол удаляют выпариванием и, после растворения остатка в ацетоне, добавляют избыток этилендиаминотетрауксусной кислоты. Избыток ЭДТА титруют фотометрически стандартным раствором хлористого цинка с применением дитизона в качестве индикатора. При тщательно контролируемых условиях метод дает стандартное отклонение 0,4% при точности ±0,3% для 100 мкг плутония в пробе.

Объектами анализа в этой работе являлись растворы, содержащие уран в несколько тысяч раз больше, чем плутония, и продукты деления с β- и γ-активностью ~15 кюри на литр раствора. Метод был отработан на модельном растворе с концентрацией урана 300 мг/мл, плутония 50—150 мкг/мл, азотной кислоты 3 M, в который были добавлены продукты деления.

Перед экстракцией весь плутоний должен быть переведен в четырехвалентное состояние, так как амин экстрагирует только Pu(IV). Для этого к анализируемой пробе добавляют раствор железа (II), который быстро восстанавливает Pu(VI) до Pu(IV). В присутствии нитритов дальнейшее восстановление плутония до Pu(III) не происходит. Оптимальная кислотность для экстракции плутония составляет 1 M HNO₃ при концентрации урана 300 мг/мл, 2 M HNO₃ при концентрации урана 100 мг/мл и 4 M HNO₃, если концентрация урана меньше 10 мг/мл. Фактор очистки при экстракции от урана составляет 100, а от продуктов деления — около 1·10⁵. Экстракционное поведение используемого амина подробно изучено в работе [599].

Определению не мешают небольшие количества урана, которые попадают в титруемый раствор (~5—6 мг урана), и железо, используемое для восстановления Pu(VI). Хром и никель не мешают в концентрации до 0,5 мг/мл. Продукты деления в количествах, отвечающих содержанию плутония в анализируемых растворах (Sr — 5, Zr — 15, Mo — 12, Ru — 7, Cs — 15, La — 25, Ba — 5 и Ce — 10 мкг/мл), не влияют на результаты определения плутония. При увеличении концентрации осколков до 1 мг/мл в тех же растворах были получены завышенные ре-

зультаты (~ 4 мкг плутония в пробах по 2 мл). Определению мешает нептуний, который восстанавливается Fe(II) до Np(IV) и экстрагируется. Однако содержание его в растворах незначительно. Окислители, разрушающие дитизон, также мешают определению. Таким окислителем может быть Ce(IV), но он восстанавливается Fe(II) до Ce(III).

Образец, содержащий 100—200 мкг плутония, отбирают при помощи дистанционной пипетки и переносят в полиэтиленовой чашке на 3 мл в экстрактор. Добавляют разбавленную HNO_3 до кислотности 2 M и до концентрации урана 100—150 мг/мл. Перемешивают содержимое экстрактора и добавляют 0,3 мл 10%-ного раствора соли Мора в 0,004 M H_2SO_4 , 0,15 мл 1 M NaNO_2 и 2 мл 1%-ного раствора амина (азотнокислой соли) в дважды перегнанном бензоле при помощи полиэтиленовой чашки. Перемешивают фазы 90 сек., отделяют водную фазу и переносят ее другой полиэтиленовой чашкой объемом 3 мл во второй экстрактор. Обмывают чашку 2 мл раствора амина и сливают его в экстрактор. Перемешивают фазы, отделяют водную фазу и сливают ее в радиоактивные отходы. Переводят органическую фазу из второго экстрактора в первый. Обмывают второй экстрактор 2 мл 4 M HNO_3 и этим раствором проводят реэкстракцию в первом экстракторе в течение 90 сек. После отделения водной фазы органическую фазу переводят в полиэтиленовую чашку емкостью 5 мл. Экстрактор промывают 1 мл раствора амина в бензоле и промывной раствор выливают в полиэтиленовую чашку емкостью 3 мл.

1 мл основной органической фазы переносят пипеткой в сухую чистую ячейку для титрования, снабженную электронагревательной обмоткой, и начинают выпаривание при перемешивании слабой струей воздуха. По мере упаривания, малыми порциями добавляют остальной объем органической фазы. Промывным раствором обмывают чашку на 5 мл и переносят его в ячейку. Раствор упаривают до объема около 0,7 мл, выключают ток, а последние следы бензола удаляют продувкой воздухом. После остывания добавляют 50 мкл 4 M HNO_3 (для предупреждения полимеризации Pu(IV)). Добавляют 1 мл ацетона и затем точно измеренный объем (обычно 0,12 мл) раствора 0,01 M ЭДТА из микробюретки. Осторожно перемешивают, добавляют 1 мл ацетатного буферного раствора (pH 4,75) и ацетон до осветления раствора. Добавляют 0,15 мл 0,04%-ного (вес на объем) раствора дитизона в ацетоне и титруют избыток ЭДТА 0,004 M стандартным раствором хлористого цинка из второй микробюретки емкостью 0,5 мл. Конечную точку определяют фотометрически, используя светофильтр, пропускающий при 510 мкм. Конец бюретки погружают ниже поверхности раствора. Между добавками титранта раствор перемешивают слабым током воздуха. Вблизи конечной точки добавки уменьшают до 0,002 мл, каждый раз записывая показания гальванометра. Конечную точку устанавливают по точке перегиба кривой титрования. Установку титра раствора ЭДТА производят, подобно титрованию плутония, хлористым цинком.

Для определения расхода титранта в холостом опыте (обычно $\sim 2\%$ общего объема) отбирают порцию азотнокислого раствора урана, не содержащего плутония, и выполняют все операции, которые проводят с анализируемыми образцами.

В работе [302] подробно освещены техника работы и аппаратура, необходимая для выполнения описанного типа анализов.

Титрование по методу осаждения

Несколько работ посвящено титриметрическим методам, основанным на проведении осадительных титрований.

Я. П. Гохштейн и В. А. Заринский (1951 г.) разработали метод амперометрического титрования четырехвалентного плутония иодатом калия, который основан на осаждении малорастворимого осадка $Pu(ЮO_3)_4$ в водно-ацетоновом растворе, содержащем 0,6 N HNO_3 . Ход титрования контролируется амперометрически по волне восстановления иодат-ионов на платиновом вращающемся электроде. Эквивалентная точка располагается вблизи минимума кривой. При титровании 1,5—6 мг плутония среднее отклонение составило около $\pm 1,5\%$. Определению не мешают 4-кратные количества $Cr(III)$ и до 25% $Fe(III)$, в присутствии которых получено среднее отклонение $\pm 1,6\%$, а также уран. Мешают лантан и свинец.

В работе были исследованы зависимость состава осадка от состава раствора, растворимости иодата плутония, полярографическое поведение иодат-ионов и другие факторы. Было установлено, что растворимость плутония (IV) значительно понижается в водно-ацетоновых растворах. Отношение объемов ацетона и водного раствора в точке эквивалентности должно составлять величину, равную ~ 2 .

Авторы обнаружили, что при восстановлении иода-ионов на платиновом электроде в кислых водных растворах возникают две волны при потенциалах $+0,3$ в и $-0,02$ в по отношению к ртутно-сульфатному электроду в 1 N H_2SO_4 . При концентрации иодат-ионов в водном растворе $< 0,01$ N, а также в водно-ацетоновых растворах, вторая волна сильно сдвигается в отрицательную область потенциалов и может быть использована для контроля хода титрования при потенциале $-0,4 \div -0,6$ в.

Готовят исходный 0,2 N водный раствор KJO_3 , титр которого устанавливают иодометрически по тиосульфату натрия. Водно-ацетоновый раствор KJO_3 для титрования готовят перед каждой серией опытов добавлением к исходному раствору равного объема ацетона. Титр водно-ацетонового раствора проверяют иодометрическим титрованием при помощи тиосульфата натрия.

Электроды: платиновый, длиной 8 мм, диаметром 0,5 мм, вращаемый со скоростью 960 об/мин, и ртутно-сульфатный, Hg/Hg_2SO_4 , 1 N H_2SO_4 .

Измерения проводили обычным полярографом при напряжении на электродах $-0,4 \div -0,6$ в.

3 мл анализируемого раствора плутония (IV) в 1,5 N HNO_3 помещают в электролитическую ячейку емкостью 25 мл, добавляют 6—7 мл ацетона и опускают электроды. Устанавливают на полярографе напряжение $-0,4 \div -0,6$ в и подбирают необходимую чувствительность гальванометра по отклонению тока. Из бюретки на 10 мл проводят титрование водно-ацетоновым раствором 0,1 N KJO_3 порциями по 0,1 мл, отмечая значение тока. Во время титрования раствор перемешивают инертным газом.

При построении кривой титрования в координатах объем титранта — сила тока вносят поправку на изменение тока за

счет разбавления титрантом по формуле $i = i_{\text{изм}}(V+v)/V$, где V — первоначальный объем раствора, а v — объем титранта в каждой точке. Эквивалентную точку получают экстраполяцией ветвей кривой прямыми линиями до их пересечения. Кривые имеют обратную L -форму.

В дальнейшем этот метод был усовершенствован в работе Я. П. Гохштейна (1952 г.). Было установлено, что следы ионов хрома увеличивают чувствительность индикаторного электрода более чем в два раза. Причем для этого оказывается достаточным применение в качестве второго электрода каломельного полуэлемента. Увеличение чувствительности происходит, по-видимому, за счет понижения перенапряжения при восстановлении ионов Ю_3^- . Это явление сопровождается слиянием двух волн восстановления иодата в одну. Потенциал при титровании устанавливается равным $+0,10 \div +0,08$ в по отношению к насыщенному каломельному электроду.

В ходе исследования зависимости растворимости иодата плутония от состава раствора было выяснено, что присутствие катионов железа, хрома и урана увеличивает растворимость $\text{Pu}(\text{Ю}_3)_4$. Такое же действие оказывает увеличение кислотности раствора, которая не должна в эквивалентной точке превышать $0,5 \text{ N HNO}_3$.

Графическое определение конечной точки было усовершенствовано и проводилось по методу Ленгера и Стивенсона [517], по которому эквивалентная точка определяется как пересечение асимптот гиперболы. (На рис. 80 показан пример нахождения эквивалентной точки по методу пересечения «асимптот гиперболы». Первой асимптотой является ось абсцисс, второй — прямая $\Gamma\Gamma'$, которую находят откладыванием равных отрезков на произвольных параллельных прямых так, чтобы $B'\Gamma' = A'B'$ и $B\Gamma = AB$.) При этом, однако, надо иметь в виду, что применение $0,2 \text{ N}$ или более концентрированных растворов KЮ_3 может приводить к осаждению KЮ_3 при его избытке и искажать верхнюю часть восходящей ветви кривой титрования.

Для сохранения чувствительности платиновый электрод систематически обрабатывали горячей царской водкой в течение нескольких секунд.

Используя описанные улучшения при титровании проб, содержащих $\sim 20 \text{ мг}$ плутония в присутствии до 10 мг урана, 6 мг хрома и $0,6 \text{ мг}$ железа, было получено среднее отклонение около $\pm 0,75\%$. Пример кривой титрования приведен на рис. 80.

Аналогично проводят амперометрическое титрование $\text{Pu}(\text{IV})$ иодатом в водно-спиртовых средах (Я. П. Гохштейн, 1953 г.). При определении $10\text{--}20 \text{ мг}$ плутония с весовым содержанием урана до 300% , хрома до 100% , марганца до 30% , железа до

10% и лантана до 5% по отношению к плутонию получено среднее отклонение 0,9% при воспроизводимости $\pm 0,6\%$.

Отношение объемов этилового спирта и воды до титрования должно составлять 2,2—2,4 при кислотности не выше 0,4 N по HNO_3 . В эквивалентной точке то же отношение объемов должно быть не менее 1,6. Титрование проводят стандартным 0,1 N раствором KJO_3 в 50%-ном (по объему) этиловом спирте.

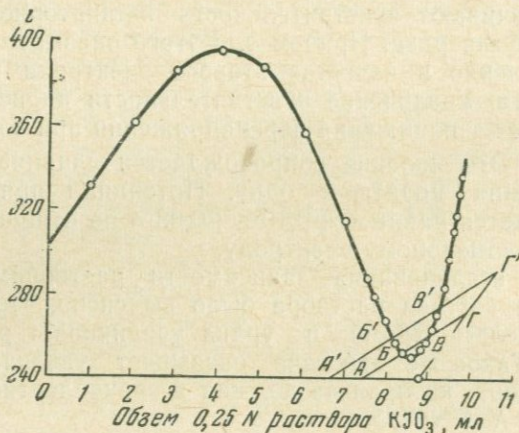


Рис. 80. Кривая амперометрического титрования Pu(IV) иодатом калия в присутствии ионов Fe(III) , Cr(III) и U(VI)

Внешняя приложенная ЭДС должна составлять +0,1 в относительно насыщенного каломельного электрода. Диффузионный ток при этом потенциале образуется за счет восстановления плутония, железа и других примесей, но главным образом за счет восстановления иодат-ионов, которые имеют гораздо больший коэффициент диффузии и принимают четыре электрона в процессе восстановления.

Влияние лантана, который образует малорастворимый иодат, ограничивается низкой скоростью его выпадения. Скорость выделения иодата лантана значительно уменьшается в присутствии лимонной кислоты (~ 100 мг на пробу) за счет комплексообразования лантана. Добавление лимонной кислоты полезно также для связывания железа и других примесей. Кислотность при этом до титрования не должна превышать 0,2 N.

Л. З. Докучаевой (1953 г.) было выполнено исследование амперометрического метода титрования четырехвалентного плутония иодатом с применением ртутного капельного электрода. Титрования проводились в 50%-ном (по объему) спиртовом растворе, содержащем 0,1 N HNO_3 , стандартным 0,5 N раствором HJO_3 в 50%-ном (по объему) этиловом спирте. Напряжение

менялось от $-0,6$ в в начале до $-1,2$ в в конце титрования. В качестве второго электрода был использован каломельный полуэлемент.

Для концентраций плутония от $3 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ М получено среднее отклонение около 1%. Нижний предел определения плутония составляет примерно $1 \cdot 10^{-4}$ М. В присутствии 5-кратных количеств урана и однократных количеств железа и хрома получена средняя ошибка 2,5%.

Свинец сильно мешает определению. Удовлетворительные результаты получены после отделения свинца 3-кратной экстракцией в виде диэтилдитиокарбаминатного комплекса в хлороформ из 2,5—3 N HNO₃. Влияние избытка диэтилдитиокарбамината натрия при титровании устраняли введением в раствор нескольких миллиграммов нитрата кабальта. Время одного анализа в присутствии свинца составляет 30 мин.

Кроме иодат-ионов, для титрования плутония по методу осаждения могут быть применены, по-видимому, и другие ионы, дающие малорастворимые осадки с плутонием. Например, может быть использован гексацианоферроат калия, взаимодействие которого с ионами плутония было изучено Андерсоном [273]. По указанию Небель [573] при титровании трех- и четырехвалентного плутония ионами $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ по окончании реакции осаждения возникает диффузионный ток при потенциале +1 в.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Электрохимические методы анализа материалов являются очень удобными методами для дистанционного и автоматического контроля, особенно необходимого в производстве плутония. В настоящее время для плутония усиленно развиваются методы кулонометрии и юлярографии, которые обладают высокой селективностью, точностью и чувствительностью.

Кулонометрическое определение плутония

Кулонометрия при заданном потенциале

Кулонометрический метод анализа при заданном потенциале основан на известных законах электролиза и характеризуется широким диапазоном определяемых количеств плутония, от нескольких десятков микрограммов до сотен миллиграммов, при высокой точности (менее 0,1%) и чувствительности (до нескольких микрограммов). Селективность метода основана на различии окислительно-восстановительных потенциалов элементов, которое можно регулировать добавлением подходящих комплексообразующих реагентов.

Главное требование при кулонометрических определениях заключается в использовании электродных систем, обеспечивающих

100%-ную эффективность прошедшего тока. Иными словами, на электроде не должны протекать побочные реакции. Тогда по закону Фарадея количество прореагировавшего вещества в граммах равно

$$W = \frac{M \cdot Q}{96484 n}, \quad (1)$$

где M — атомный или молекулярный вес окисленного или восстановленного анализируемого вещества; Q — измеряемое количество электричества и n — количество электронов, участвующих в реакции. Число 96484 является числом Фарадея и равно количеству кулонов, необходимому для окисления или восстановления 1 г-эка вещества. Таким образом, точность измерения зависит от точности измерения количества электричества. Кулонометрия с заданным потенциалом не требует определения конечной точки, так как процесс электролиза заканчивается равновесием, отвечающим заданному потенциалу рабочего электрода.

Потенциал рабочего электрода в отсутствие внешней ЭДС определяется соотношением концентраций обратимых пар ионов согласно уравнению Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ок}}}{C_{\text{вос}}} \quad (2)$$

или при температуре 25° С:

$$E = E_0 + \frac{0,05916}{n} \lg \frac{C_{\text{ок}}}{C_{\text{вос}}},$$

где E_0 — формальный потенциал системы, а $C_{\text{ок}}$ и $C_{\text{вос}}$ — концентрации окисленной и восстановленной форм ионов.

При приложении внешней ЭДС к рабочему электроду вблизи его поверхности очень быстро устанавливается новое соотношение концентраций ионов, принимающих участие в электрохимическом процессе, отвечающее заданному потенциалу. Электролизный ток при этом ограничивается скоростью диффузии ионов в приэлектродном слое и зависит от интенсивности перемешивания раствора. По мере выравнивания концентраций в объеме раствора и в приэлектродном слое ток прекращается и наступает равновесие с заданным значением потенциала. Количество электричества Q , измеренное соответствующим устройством, определяет количество вещества, подвергнутого электролизу, по формуле (1).

Потенциал рабочего электрода — основная величина, задаваемая в данном виде кулонометрии, и поэтому к его стабильности предъявляются определенные требования. На рис. 81

графически показана зависимость степени завершения реакции от потенциала электрода, вытекающая из уравнения Нернста. Из рисунка видно, что влияние приложенного потенциала на конечное состояние системы неодинаково при различных потенциалах и достигает максимальной величины при завершенности 50%, т. е. при формальном потенциале E_0 .

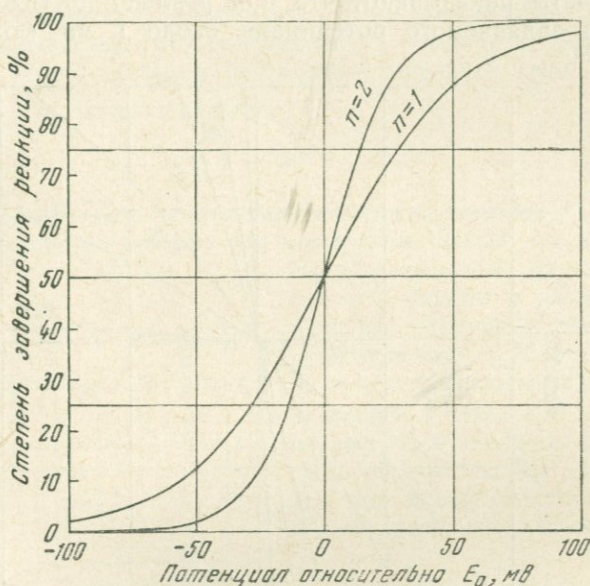


Рис. 81. Зависимость степени завершения электродной реакции от потенциала и количества электронов, участвующих в реакции

Дифференцируя уравнение (2), можно получить связь изменения концентрации с изменением потенциала:

$$\frac{dC_{\text{ок}}}{dE} = \frac{nF}{RT} C_{\text{ок}} (1 - C_{\text{ок}}) = \frac{nF}{RT} C_{\text{ок}} \cdot C_{\text{вос}}, \quad (3)$$

удобную для подсчета ошибок, где концентрации отдельных форм ионов выражены в долях от общей, т. е. принимая $C_{\text{ок}} + C_{\text{вос}} = 1$. При 25°C формула имеет вид:

$$\frac{dC_{\text{ок}}}{dE} = 38,92 n C_{\text{ок}} (1 - C_{\text{ок}}). \quad (3a)$$

На рис. 82 показаны значения ошибок при отклонении потенциала от заданного для одноэлектронных реакций. Кривые

рассчитаны для различной степени завершенности реакции по уравнению Нернста в конечных разностях величин:

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{вос}} (C_{\text{ок}} - \Delta C)}{C_{\text{ок}} (C_{\text{вос}} + \Delta C)} \quad (4)$$

Эти подсчеты показывают, что при реально достижимой стабильности задаваемого потенциала около 1 мв может быть

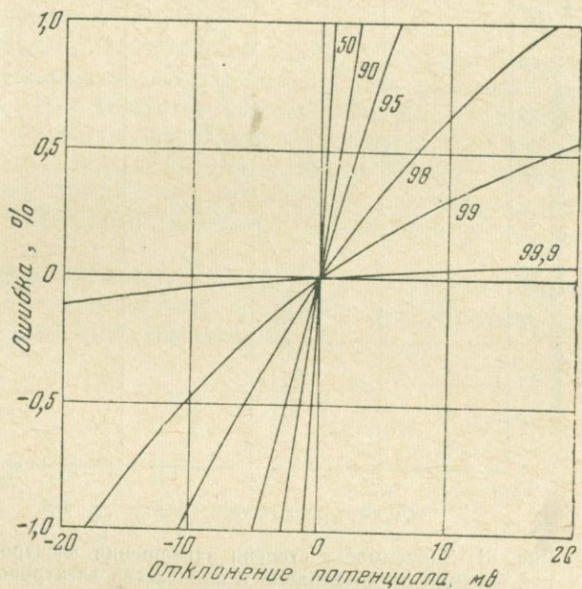


Рис. 82. Отклонение степени завершенности одноэлектронной электродной реакции при отклонении потенциала от заданного (при перемене знаков обеих координат кривые будут отвечать степени завершенности 50, 10, 5, 2, 1 и 0,1% соответственно)

получена точность электролиза (при $n=1$) 0,004% при завершенности в 99,9%, 0,04% при завершенности 99% и 0,35% при завершенности 90%. Этим значениям отвечают потенциалы, отстоящие от формального на 180, 120 и 60 мв соответственно. Поскольку обычно определение складывается из двух операций, окисления и восстановления, величины ошибок должны быть примерно удвоены.

Несмотря на то, что в основе этого метода лежит принцип доведения электролиза до конца, до равновесного состояния при данном потенциале, реакция может быть прекращена раньше, что выгодно с точки зрения сокращения времени анализа.

Учет непрореагировавшего вещества при этом может быть проведен на основе уравнения, выведенного Лингейном [522, 523] для кривой сила тока — время:

$$I = nFAD \frac{C_0}{\delta_0} \exp \left(-\frac{AD}{V\delta_0} t \right), \quad (5)$$

где A — поверхность электрода, D — коэффициент диффузии; C_0 — начальная концентрация вещества; δ_0 — толщина диффузионного слоя; V — объем раствора. Поскольку начальная сила тока $I_0 = nFAD \frac{C_0}{\delta_0}$, то можно написать:

$$I = I_0 e^{-t/T}, \quad (6)$$

где $T = V\delta_0/AD$ есть постоянная времени электролизера, определяемая как время, за которое ток электролиза падает в $e = 2,73$ раза.

Экспоненциальный характер спада тока обычно и наблюдается на практике. Например, на рис. 83, *а* приведена запись тока, полученная нами при восстановлении $Pu(IV)$ и окислении $Pu(III)$ и в $1 N HNO_3$, а на рис. 83, *б* показаны те же кривые в координатах $\lg I - t$. Линейный ход последней свидетельствует об экспоненциальном спаде тока.

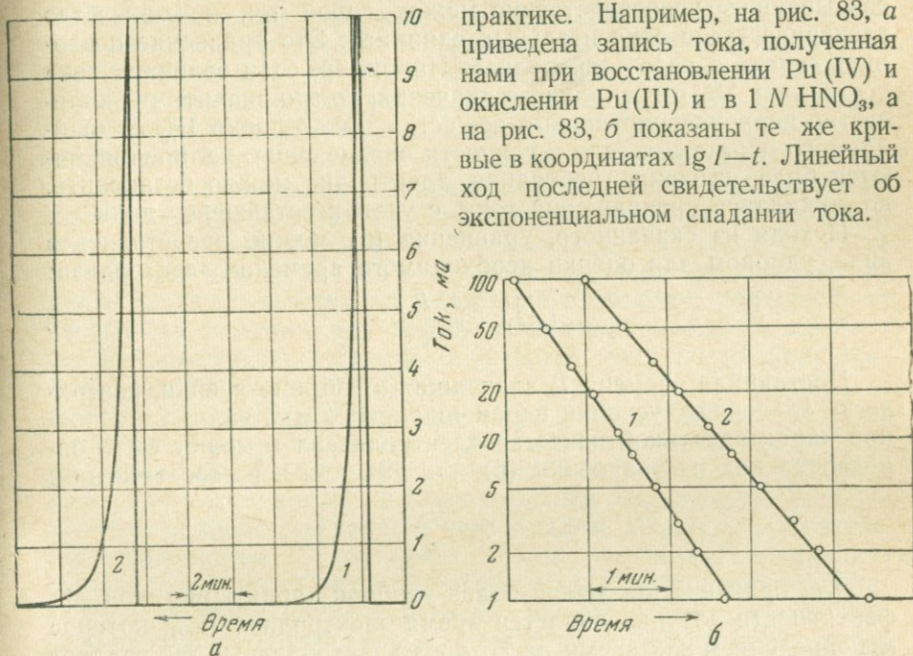


Рис. 83. Кривые тока в обычных (*а*) и полулогарифмических (*б*) координатах при кулонометрическом окислении $Pu(III)$ и восстановлении $Pu(IV)$ при заданном потенциале

Количество плутония — 0,005 моля. 1 — окисление при потенциале +830 мв; 2 — восстановление при потенциале +470 мв (потенциалы отнесены к нас. к. э.). Время электролиза $T_{эл}$ для кривой 1 равно 2,6 мин., для кривой 2—3,3 мин.

Количество электричества, расходуемое при электролизе, равно

$$Q = \int_0^t I(t) dt$$

или, принимая во внимание уравнение (6):

$$Q = \int_0^t I_0 e^{-t/T} dt = I_0 T (1 - e^{-t/T}) = Q_0 (1 - e^{-t/T}), \quad (7)$$

где Q_0 — полное количество электричества, необходимое для электролиза всего вещества (при $t \rightarrow \infty$). Избавляясь от времени в уравнениях (6) и (7), можно получить важное соотношение:

$$\frac{I}{I_0} = 1 - \frac{Q}{Q_0}, \quad (8)$$

связывающее непосредственно между собой ток и количество электричества в относительных единицах. Это уравнение позволяет судить о ходе электролиза. Например, если величина тока составляет 1% от начального значения, то это значит, что количество непрореагировавшего вещества также равно 1% от ожидаемого. При этом, если к точности определения не предъявляются более высокие требования, электролиз можно остановить, не дожидаясь прекращения тока, с учетом оставшейся доли.

Исходя из сказанного, уравнение (6) можно представить в виде, удобном для оценки необходимого времени электролиза:

$$t = 2,3 T \lg \frac{I_0}{I}. \quad (9)$$

Постоянная времени T , зависящая от объема ячейки, поверхности электрода, условий перемешивания и др., является основной характеристикой качества электролизера и может быть определена как из уравнения (6) или (9), так и из соотношения:

$$T = \frac{Q_0}{I_0}.$$

Для практических целей более удобной характеристикой эффективности датчика является время электролиза $T_{0,01}$, которое мы определяем как время, за которое электролизный ток спадает в 100 раз: $T_{0,01} = 4,6 T$. За время электролиза $T_{0,01}$ при экспоненциальном спадании тока электролиз проходит на 99%.

Изложенные выше соотношения для токов близко описывают закономерности электролиза при высоких степенях завершения реакций и поэтому не связаны с потенциалом рабочего электрода. При уменьшении степени равновесной завершенности ре-

акции токи и, соответственно, эффективность электролизера снижаются и становятся зависимыми от задаваемого потенциала.

Измерение малых количеств вещества вносит в метод некоторые специфические особенности, связанные главным образом со снижением эффективности тока. Здесь можно выделить два основных процесса. Во-первых, ток электролиза становится измеримым с остаточным током, присущим фоновому электролиту. Хотя окислительно-восстановительные потенциалы ионов фона отстоят обычно далеко от потенциалов анализируемых ионов, тем не менее вероятность их участия в электролизе всегда существует. Во-вторых, существенное значение приобретает ток заряжения двойного электрического слоя рабочего электрода, который протекает через цепь в начальный момент электролиза. Обе эти составляющие тока являются достаточно воспроизводимыми и могут быть учтены при измерении с фоновым электролитом в холостом опыте.

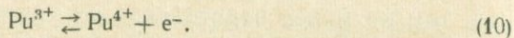
В кулонометрии при заданном потенциале используют ячейки с разделенным пористой перегородкой анодным и катодным пространствами. Одно из отделений ячейки является рабочим и заполняется анализируемым раствором, во второе отделение помещается индифферентный электролит. Для контроля потенциала рабочего электрода служит электрод сравнения, помещаемый в специальное отделение электролизера, имеющее электролитический контакт с рабочим отделением ячейки. Рабочим электродом могут быть как поверхность ртути, так и твердый платиновый электрод. Для сокращения времени анализа соотношение между поверхностью электрода и объемом должно быть достаточно большим при хорошем перемешивании. Электролизер можно считать удовлетворительным, если постоянная времени его не превышает 100 сек.

Надо отметить, что развитие этого метода в последние годы стало возможным благодаря успехам электроники. Кулонометры действуют на следующем принципе. Потенциал рабочего электрода, измеряемый вспомогательным электродом, сравнивается в приборе с заданным потенциалом. Разность этих величин усиливается и управляет током источника, питающего электролизер таким образом, чтобы поддержать потенциал рабочего электрода на заданном уровне. Ток электролиза интегрируется в специальном устройстве; сумма тока выдается интегратором в виде напряжения и может быть измерена и зарегистрирована. Полностью электронные приборы обладают быстрой реакцией на возможные изменения параметров процесса электролиза и ячейки и обеспечивают высокую точность измерения.

*Определение плутония в цитратных, азотнокислых
и солянокислых растворах*

Первой опубликованной работой по кулонометрическому определению плутония при контролируемом потенциале является доклад Скотта и Пикема [641], представленный на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии. Результаты работы подтверждены позже в сообщении [642].

Для определения плутония использована легкообратимая электродная реакция



Было найдено, что ацетаты, цитраты, оксалаты и тартраты изменяют формальный потенциал в достаточной степени для того, чтобы можно было проводить окисление плутония до четырехвалентного без анодного растворения ртути. Более подробно в работе были исследованы цитраты, которые ранее были использованы для кулонометрического определения урана [306].

Цитратный фоновый электролит готовили растворением 1 моля лимонной кислоты и 0,1 моля сульфата алюминия в воде, доводя рН до 4,5 при помощи раствора КОН и разбавляя до объема 1 л. Окислительно-восстановительный потенциал пары Pu(IV)/Pu(III) в этой среде равен $-0,19$ в относительно нас. к. э. Для работы с платиновой ячейкой пригодны растворы азотной, соляной, серной и хлорной кислот. Были исследованы растворы 1 N HNO₃ и 1 N HCl, в которых потенциалы E_0 равны примерно $+0,67$ и $+0,71$ в (относительно нас. к. э.). В растворы HNO₃ вводили до 0,01 M сульфаминовой кислоты для уничтожения мешающего влияния нитрит-ионов.

Восстановление обычно выполняли при потенциале на 0,120 в ниже формального в данной среде, а окисление — на 0,120 в выше E_0 .

Точность. Метод пригоден для определения концентраций растворов плутония в пределах 0,05—50 г/л. При концентрации 20 г/л плутония в цитратной среде стандартное отклонение составило $\pm 0,05$ % и точность $\pm 0,1$ %. Сравнимые результаты были получены при использовании платинового электрода. При концентрации 50 мг/л стандартное отклонение составило $\pm 0,3$ % при точности $\pm 0,5$ %. Определение плутония в растворах облученного урана возможно в цитратной среде после отделения плутония лантан-фторидным осаждением или в кислой среде без каких-либо отделений. В сообщении [642] авторы указывают, что для растворов облученного урана получено стандартное отклонение 0,5 % и точность лучше 1,4 % при определении 100—200 мкг плутония в пробе.

Помехи. Некоторые элементы могут мешать определению плутония в количествах, в которых они вступают в реакции окисления-восстановления при используемых потенциалах. Было исследовано влияние As, Cd, Cr, Co, Cu, Au, J, Fe, Pb, Mn, Hg,

Mo, Ni, Pd, Ru, Ag, Sn, U и Zn. Были собраны данные по значениям формальных потенциалов обратимых реакций, из которых могут быть рассчитаны величины отклонений. Табл. 17 показывает вычисленные значения для тех элементов, которые могут принимать участие при определении плутония. Проверка

Таблица 17

Допустимые количества мешающих элементов [641]

Элемент	Всвое отношение элемента к плутонию при влиянии в 1% ($E=E_0(\text{Pu}) \pm 0,120 \text{ в}$)		
	цитратный фон	1N HNO ₃ *	1 N HCl
Cu	0,006	>100	Не опр.
Au	>100	~0,02	»
Fe	0,014	0,17	1,0
Pb	4,6	>100	Не опр.
Hg	>1000	0,025	»
Mo**	—	>100	»
Pd	100	0,04	»
Ru***	—	>10	»
Ag	>100	1,7	»
Sn**	—	>100	»
U (VI)	~20****	>1000	>1000

* Раствор содержит сульфаминовую кислоту в концентрации 0,01 M.

** Олово и молибден имеют в цитратной среде необратимые реакции. Образцы плутония, содержащие олово и молибден, могут быть проанализированы в кислой среде.

*** Рутений в цитратной среде мешает, снижая перенапряжение водорода на ртути. Его допустимое количество не зависит от концентрации плутония и составляет для ячейки, описанной в данной работе, $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ г-моль.

**** Восстановление U (VI) необратимо.

влияния железа и ртути в 1 N HNO₃ показала, что оно согласуется с вычисленными значениями (табл. 17). Влияние золота в этой среде менее рассчитанного, вероятно, вследствие необратимости электродной реакции на платиновой поверхности.

Влияние железа существенно во всех исследованных средах. Но благодаря высокой обратимости электродной реакции железа, в результаты анализа можно ввести точную поправку, определяя содержание железа. Могут быть проанализированы растворы с отношением железа к плутонию больше 50:1, но ошибка определения плутония при этом, естественно, возрастает.

Среди необратимых веществ, которые титруются вместе с плутонием и не могут быть учтены, наиболее важны кислород

платиновой сетки и имеет в сечении вид звездочки. Пористые стеклянные фильтры насыщены гелем кремневой кислоты для уменьшения протекания раствора и для увеличения их электропроводности. Вспомогательными электродами в обеих ячейках (на рис. 84 не показаны) служат платиновые спирали, а обратимыми электродами — насыщенные каломельные полуэлементы. Отделения этих электродов в ячейке с ртутным электродом заполняются раствором $1 N H_2SO_4$, а в ячейке с платиновым электродом — $1 N HNO_3$. Фильтры состоят из слоя тонкой стеклянной ваты толщиной 125 мм в трубке диаметром 19 мм. Удаление растворов осуществляют при помощи вакуума. В работе использована деаэрация растворов гелием, так как его можно не очищать от кислорода.

Прибор. Кулонометр, использованный в работе, подобен прибору, спроектированному Буменом [305]. В работе дана его блок-схема и схема без усилителей. Главные элементы прибора — типовые решающие усилители с очень высоким усилением, которые используются в электронных моделирующих устройствах. В приборе применены три таких усилителя, два из которых работают в схеме потенциостата, а один является интегратором тока. Принцип работы кулонометра был кратко описан выше.

Прибор имеет плавную установку задаваемого потенциала от 0 до 1—2 в той или другой полярности, пять диапазонов рабочего тока (0,05; 0,5; 5; 50 и 500 ма) и шесть диапазонов количества электричества (0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,5 и 5 к). Кроме того, в приборе имеется переключатель рода работы (восстановление — окисление — исходное состояние). Выход на автопотенциометр на 50 мв и выход для точного одновольтового потенциометра служат для регистрации и измерения количества прошедшего через ячейку тока. В приборе Бумена [305] контроль потенциала осуществлялся с точностью до 3 мв на перемещаемом ртутном электроде. В данном приборе эта точность, по-видимому, имеет ту же величину.

Порядок работы. Помещают фоновый электролит и образец в соответствующую ячейку, раствор перемешивают и деаэрируют в течение 5 мин. Устанавливают потенциал, необходимый для восстановления плутония до Pu(III), и включают ток. Время полного восстановления может меняться от 5 до 30 мин. в зависимости от начального валентного состояния образца. Когда ток восстановления падает до уровня остаточного тока, электролиз прекращают, устанавливают новое значение потенциала, необходимое для окисления плутония до Pu(IV), и снова включают ток. Время окисления с описанными ячейками составляет ~10 мин. В конце окисления считывают показание кулонометра и исправляют его, если необходимо, на количество тока в холстом опыте. Остаточные токи особенно малы для платиновой ячейки (до 10 мка).

Таким образом, метод является очень простым в выполнении и дает очень точные результаты.

Подобная работа по кулонометрическому определению плутония при контролируемом потенциале была выполнена Шалтсом, некоторые сведения о которой можно почерпнуть в работах [491, 664].

Определение плутония производили в растворах 1 М HClO_4 . Формальный потенциал пары Pu(IV)/Pu(III) в этой среде в условиях титрования составляет +720 мв, а пары Fe(III)/Fe(II) — +470 мв по отношению к нас. к. э. [665], что достаточно для селективного определения плутония в присутствии умеренных количеств железа.

Кулонометр, примененный в этой работе, описан в работах [490, 491] и более прост, чем прибор Бумена [305]. Он содержит всего два решающих усилителя, транзисторный усилитель тока в схеме потенциостата, целиком питается от сети переменного тока и может работать при ручном или автоматическом управлении. Для работы были использованы области измерения количества тока до 4 к (~5 мг урана) при стандартном отклонении 0,1% и до 0,3 к (~0,6 мг плутония) при том же стандартном отклонении 0,1%. Токи ячейки могут составлять величину до 300 ма, но с малыми ячейками ток ограничивают до 25 ма при помощи сопротивления. При автоматическом режиме работы электролиз останавливают по достижении заданного остаточного тока.

Электролизная ячейка имеет платиновый сетчатый рабочий электрод, насыщенный каломельный, или какой-либо другой подходящий электрод сравнения и механическое перемешивание.

Порядок работы подобен описанному в предыдущей работе.

Помещают 8—10 мл раствора плутония в 1 М HClO_4 (в качестве среды) в ячейку, для удаления кислорода пропускают гелий при перемешивании мешалкой. Проводят автоматическое восстановление плутония до трехвалентного состояния при потенциале, по данным работы [491], +0,135 в относительно $\text{Hg}/(\text{Hg}_2\text{SO}_4)\text{Li}_2\text{SO}_4$ -электрода до остаточного тока 5 мка. Затем устанавливают ноль интегратора и окисляют при потенциале +0,435 в относительно того же электрода до автоматической остановки процесса. Измеряют показание интегратора и вычисляют количество плутония. Эти условия соответствуют потенциалам электролиза ± 150 мв относительно формального потенциала плутония, т. е. незавершенности реакции 0,3%, которая должна быть учтена при вычислениях.

Для количеств плутония около 1000 мкг получено относительное стандартное отклонение 0,1%, для 250 мкг — 0,3% и для 50 мкг — 1,5%. Основная доля этих отклонений обусловлена дрейфом интегратора тока.

Метод применен для анализа образцов, содержащих 40—60 мг/мл плутония в 4,5 М HNO_3 в присутствии урана и железа.

Порцию раствора, содержащего около 5 мг плутония, нагревали с 2 каплями конц. HNO_3 для удаления примесей — восстановителей. Добавляли 15 мл 1 М HClO_4 в качестве электролита и 5 капель насыщенного раствора сульфаминовой кислоты. Восстановление проводили при +0,560 в относительно нас. к. э. до уменьшения тока до остаточного значения. Полученный Pu(III) окисляли до Pu(IV) при +0,880 в. Количество тока, необходимое для окисления, соответствует содержанию плутония в образце.

Для предотвращения мешающего влияния ионов сульфата, его концентрация должна быть ниже 0,007 М.

Рабочие потенциалы проведения реакции отличаются от формального потенциала пары Pu(IV)/Pu(III) , равного 0,720 в относительно нас. к. э. на $\pm 0,160$ в. Это соответствует незавершенности реакции в каждом направлении 0,2%. Чтобы можно было пренебречь влиянием железа (с погрешностью до 0,1%), его содержание не должно при данных условиях превышать 3% от содержания плутония.

По сообщению Купера [360], метод используется в обычном порядке для анализа производственных образцов плутония, наряду с потенциометрическим титрованием сульфатом церия (IV).

В работе Хэндшаха [447] для определения плутония в высокоактивных растворах реакторного топлива было применено кулонометрическое титрование при заданном потенциале после количественного отделения микрограммовых количеств плутония от большого избытка урана, железа и продуктов деления при помощи анионного обмена. Средний выход плутония составлял 100,0% при стандартном отклонении 0,92%.

Определение плутония и железа при совместном присутствии

Нами подробно исследовано кулонометрическое поведение плутония, а также железа при контролируемом потенциале в азотнокислых средах для его определения в растворах облученного урана (П. Н. Палей, И. Г. Сентюрин и Н. И. Удальцова, 1962 г.). Наши данные подтверждают данные работы [641, 642]. Кроме вопросов, освещенных в работе [641], мы изучали кулонометрическое поведение фонового электролита, влияние на определение различных факторов (концентрация фона, температура и пр.).

Кулонометр. Измерения проводили на регистрирующем кулонометре ЦЛА универсального назначения. Прибор построен на основе двух решающих усилителей высокой стабильности, предназначенных специально для работы в схеме кулонометра. Один из них выполняет функции потенциостата, другой — интегратора тока.

Блок установки контролируемых потенциалов имеет две независимых цепи, предназначенных, соответственно, для процес-

сов восстановления и окисления. Потенциалы могут быть заданы от 0 до $\pm 2,4$ в с точностью выше 1 мв. Перемену потенциалов и одновременно полярности измеряемого и интегрируемого токов производят при помощи переключателя рода работы «окисление» — «восстановление».

Диапазоны тока и связанные с ним диапазоны количества электричества изменяются в приборе ступенями в два раза от 0,125 до 320 ма. Связь между диапазоном тока и диапазоном количества электричества устанавливается формулой:

$$Q = D \cdot \tau \cdot 10^{-2}, \quad (11)$$

где Q — количество электричества, k ; D — диапазон тока, ма; τ — постоянная времени интегратора, сек. Постоянная времени интегратора может иметь значения 2, 4, 8 и 16 сек. Таким образом, нижний диапазон количества электричества составляет $2,5 \cdot 10^{-3}$ к, а верхний — 51,2 к.

При развертке начального электролизного тока и конечного количества тока на полные шкалы прибора допустимо использование электролизеров со временем электролиза $T_{0,01}$ от 1,5 до 12 мин. При использовании менее эффективных электролизеров начальный ток составляет только часть шкалы тока.

Кулонометр имеет контрольно-измерительные приборы электролизного тока, количества электричества и выходного напряжения потенциостата. Регистрация количества электричества и тока ячейки во времени производится двумя автопотенциометрами с шириной бумажной ленты 272 мм. Это представляет большое удобство для наблюдения за ходом электролиза и для обработки результатов, особенно при работе с малыми количествами вещества. Для проведения точных измерений количества тока интегратор имеет специальный выход для подключения прецизионного одновольтового потенциометра.

Основная погрешность измерения и регистрации количества электричества кулонометром не превышает 1% без специальной калибровки. При использовании электрической калибровки интегратора и при подключении к нему потенциометра типа ППТВ погрешность измерения может быть ниже 0,1%. Проверка и установка нулей усилителей может быть проведена по имеющимся на передней панели контрольно-измерительным приборам при их переключении на максимальную чувствительность. Кулонометр имеет высокостабильные усилители, и периодическая проверка нулей требуется лишь при очень точных измерениях.

Кулонометр полностью питается от сети переменного тока и требует систематического ухода лишь за автопотенциометрами.

Порядок работы на приборе. Включают прибор за 15 мин. или раньше до начала измерений для прогрева. Загружают ячейку и, пока производится продувка ячейки инертным газом

для удаления кислорода, устанавливают диапазон тока, постоянную времени интегратора, потенциалы восстановления и окисления, род работы при первом электролизе. Включают самописцы. При окончании продувки ячейки устанавливают переключатель рода работы интегратора на «электролиз» и начинают электролиз включением тумблера потенциостата на «электролиз». Останавливают восстановление (если первым электролизом было восстановление) по достижении остаточного тока переключением тумблера потенциостата на «контроль». Если регистрация количества тока не производилась, поворачивают ручку интегратора на «измерение» и производят отсчет. Сбрасывают показание интегратора поворотом ручки на «контроль». Переключают ручку рода работы на «окисление» и проводят окисление, соблюдая тот же порядок включений, что и при восстановлении.

Таким образом, порядок работы на кулонометре данного типа очень прост и требует минимума операторского внимания. Регистрация позволяет проводить обработку результатов анализа после выполнения серии измерений.

Ячейка. Ячейка, использованная в данной работе, представляет собой электролизер с разделенным анодным и катодным пространствами с платиновым сетчатым рабочим электродом. Схема электролитической ячейки показана на рис. 85 и подобна описанной в работе [641]. Рабочий объем электролизера 20 мл. Отношение площади сетки платинового электрода к объему составляет $5 \text{ см}^2/\text{мл}$. Платиновая сетка свернута гармошкой и повернута ребрами в стороны диафрагм. Вспомогательный электрод состоит из восьми витков платиновой проволоки диаметром 1 мм. Электродом сравнения является насыщенный каломельный электрод. Отделения разделены между собой стеклянными пори-

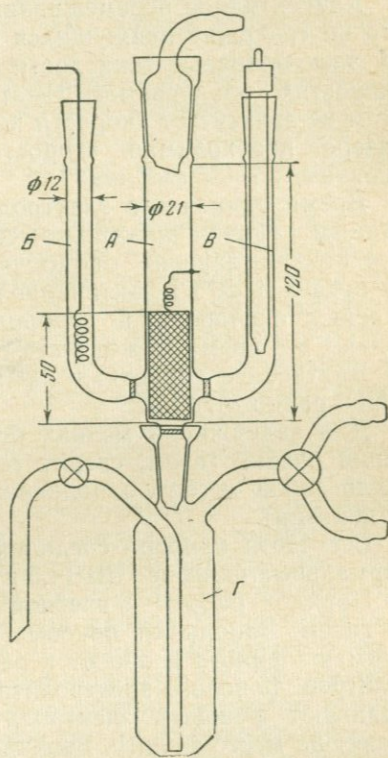


Рис. 85. Схема кулонометрической ячейки с платиновым рабочим электродом

Отделения: А — рабочее; Б — вспомогательное; В — электрода сравнения; Г — сосуд для отработанного раствора

стыми фильтрами № 3 с диаметром действующей поверхности 10 мм. Размеры диафрагм достаточны для пропуска тока до 300 ма. Диафрагмы впаяны почти вплотную к центральному сосуду для устранения непромываемого объема анализируемого раствора. В дно рабочего отделения впаян стеклянный фильтр № 2, служащий для удаления отработанного раствора и для деаэрации и перемешивания раствора инертным газом.

Конвективное перемешивание газом имеет то преимущество, что не содержит движущихся механических частей. Кроме того, электролизные токи достигают насыщения при небольших скоростях продуваемого газа; параметры электролизера при этом не зависят от скорости перемешивания. В данном электролизере необходимая скорость перемешивающего газа имеет величину 25—35 см³/мин.

Время одиночного электролиза $T_{0,01}$ в ячейке с неактивированным рабочим электродом составляет ~ 5 мин. и в очень малой степени зависит от количества анализируемого вещества (в пределах 20%). Активацией электрода при потенциалах выделения кислорода и водорода, устанавливаемых последовательно, это время может быть уменьшено почти вдвое.

Внутреннее сопротивление ячейки при работе в среде 1 N HNO₃ равно ~ 70 ом.

Для задержания мелких брызг, образующихся при продувании ячейки газом, сверху ее вставляют фильтр, представляющий собой трубку, заполненную стеклянной ватой (на рис. 85 не показан).

Все части прибора соединяются между собой при помощи нормальных шлифов НШ-14,5 и НШ-24.

Порядок работы с ячейкой очень прост. Включают продувку газом. Заполняют боковые отделения ячейки электролитом. Снимают фильтр и вносят в рабочее отделение несколько миллилитров фонового электролита и затем анализируемую пробу. Доливают фоновым электролитом до рабочего объема 20 мл и ставят на место фильтр. Выжидают 5 мин., пока не будет удален кислород из раствора. Производят измерения. По окончании измерений ячейку отключают при помощи трехходового крана от инертного газа и подключают к вакууму. Промывают ячейку и снова включают инертный газ. Удаление отработанного раствора из нижнего сосуда производится выдавливанием его тем же инертным газом при открытом двухходовом кране. Все эти операции могут быть выполнены дистанционно.

Растворы. Для проверки метода определения плутония в присутствии урана и железа был приготовлен чистый раствор плутония (IV) в 2 N HNO₃, концентрация которого была определена кулонометрически и составляла 1,070 мг/мл с точностью $\pm 0,17\%$. Это значение совпало с данными радиометрического определения. Растворы железа готовили из железной

проволоки и для получения необходимых концентраций разбавляли 2 N HNO₃. Растворы урана готовили из перекристаллизованного уранилнитрата в 2 N HNO₃. Анализируемые растворы содержали до 25 мол. % железа, по отношению к плутонию, и до 2000-кратных количеств урана.

В качестве фонового электролита была использована 1—2 N HNO₃, содержащая сульфаминовую кислоту в концентрации 1 г/л. Вспомогательные отделения ячейки заполняли 1 N HNO₃ (ч.д.а) до уровня несколько выше, чем уровень в центральной части.

Деаэрация и перемешивание раствора в ячейке производились аргоном из баллона с содержанием кислорода <0,005%. Аргон дополнительно очищали от кислорода пропусканием его через насыщенный раствор пирогаллола в 10%-ном растворе КОН.

Потенциалы. Были исследованы зависимости потенциалов как от состава фонового электролита, так и от температуры.

Измерение потенциалов производили кулонометрически, устанавливая последовательно контролируемый потенциал через 30 мВ и каждый раз выжидая окончания электролиза. Получаемые кривые количества электричества в зависимости от потенциала соответствуют форме, диктуемой уравнением Нернста, с точностью, даваемой кулонометром. Потенциал средней точки кривой отвечает, соответственно, формальному потенциалу системы.

Определение температурных коэффициентов потенциалов производили потенциометрически в специальной термостатированной ячейке с платиновым и каломельным электродами. Для этого порцию раствора плутония подвергали электролизу при формальном потенциале системы при данной температуре или просто проводили электролиз до половины количества тока и затем переводили этот раствор в потенциометрическую ячейку в атмосфере аргона. Меняя температуру ячейки, измеряли изменение формального потенциала в зависимости от температуры.

Каломельный полуэлемент соединяли с ячейкой мостиком и поддерживали при постоянной температуре. Потенциал пары Pu(IV)/Pu(III) в 1—2 N HNO₃ составлял 663 мВ относительно нас. к.э. при 20°С с температурным коэффициентом 1,7 мВ/град (среднее значение) в интервале 20—80°С.

В качестве рабочих потенциалов были использованы различные значения этих потенциалов. Потенциал восстановления плутония обычно выбирали на 120 мВ ниже формального, а потенциал окисления на 180 мВ выше формального потенциала. Для определения железа при восстановлении потенциал устанавливали на 120 мВ ниже $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$, а при окислении использовали выбранный потенциал восстановления плутония.

Поведение плутония (VI). Поскольку в исследуемых раство-

рах плутоний может находиться в виде смеси валентных форм, в том числе и шестивалентного плутония, необходимо было проверить его поведение в условиях определения. Растворы плутония (VI) готовили или кипячением исходного раствора в разбавленной азотной кислоте, или выпариванием с концентрированной хлорной кислотой и последующим разбавлением остатка в азотной кислоте.

Было обнаружено, что Pu(VI) при выбранных потенциалах восстановления Pu(IV) до Pu(III) быстро восстанавливается. Причем электродный процесс восстановления является одноэлектронным и, по-видимому, соответствует обратимой реакции $\text{Pu(VI)} + e^- \rightarrow \text{Pu(V)}$. Дальнейшее необратимое восстановление Pu(V) до Pu(III) , вероятно, протекает с участием ионов, присутствующих в азотнокислом фоновом электролите. Контроль процессов восстановления производили спектрофотометрическим методом на всех стадиях электролиза. Таким образом, присутствие Pu(VI) в анализируемых растворах не вносит каких-либо осложнений.

Остаточные токи. Остаточные токи в области рабочих потенциалов определения плутония ($+500 \div +800$ мВ) составляют 20—30 мкА. Исследование их в широкой области потенциалов показало, что они являются нисходящими ветвями токов катодного восстановления ионов водорода при низких потенциалах и анодного выделения кислорода при больших потенциалах. По ряду причин остаточные токи имеют минимальную величину при формальном потенциале пары $\text{Pu(IV)}/\text{Pu(III)}$, вблизи которого они меняют полярность и проходят нулевое значение. Величина остаточных токов зависит от времени и постепенно уменьшается во время электролиза. Вклад остаточного тока в результаты определения растет при увеличении продолжительности электролиза вследствие его интегрирования. Кроме остаточных токов, связанных с участием ионов фона в электродном процессе, большую роль играют токи заряжения двойного электрического слоя на поверхности рабочего электрода. Эти токи существуют в начальный момент включения и дают свой вклад в измеряемое количество тока в зависимости от интервала между потенциалами восстановления и окисления. Величина токов заряжения определяется дифференциальной емкостью двойного электрического слоя, которая также имеет минимальное значение в области потенциалов определения плутония.

Остаточный и зарядный токи хорошо воспроизводимы и могут быть довольно точно учтены проведением хотя бы раз в день холостого опыта с участием фонового электролита при тех же значениях потенциалов и времени электролиза, что и при текущих анализах. На рис. 86 показаны запись количества электричества в зависимости от времени при определении примерно 100 мкг плутония и кривая интегрированного зарядного и оста-

точного токов фона в тех же условиях и при той же чувствительности кулонометра. Наклон плато кривых является результатом интегрирования остаточного тока, а начальный скачок кривой фона отвечает сумме зарядного тока.

Порядок работы с ячейкой и с кулонометром подробно описан выше. Общий ход анализа заключается в следующем.

Порцию раствора плутония, содержащую 100—200 мкг плутония, вносят в рабочее отделение ячейки и доливают фоновым электролитом до рабочего объема 20 мл. Продувают раствор аргоном в течение 5 мин. Проводят предварительное восстановление при потенциале +545 мв относительно нас. к. э. до достижения остаточного тока около 30 мка. При этом все валентные состояния плутония переходят в трехвалентное, в том числе Pu(VI) и полимеризованный Pu(IV). Время первого восстановления может занимать 10—12 мин. Проводят окисление плутония до Pu(IV) при потенциале 845 мв до достижения остаточного тока. Условия измерения, номер образца и диапазон кулонометра могут быть записаны непосредственно на ленте автопотенциометра, регистрирующего количество тока во время электролиза. Далее определяют количество железа, которое необходимо для расчетов содержания плутония. Предварительное восстановление железа проводят при потенциале +330 мв. Так как при этом идет восстановление плутония, необходимо увеличить диапазон тока кулонометра. Окисление железа проводят при потенциале 545 мв.

Цикл определения плутония и железа может быть изменен, например, сначала можно определить железо, а затем плутоний. Кроме того, окисление и восстановление плутония при одной загрузке ячейки можно повторять многократно, получая при этом совпадающие результаты, если каждый раз достигается равновесие.

При хорошо действующем потенциостате приведенные потенциалы не являются критичными и могут быть выбраны иными в зависимости от обстоятельств, но не меньше 90—100 мв от E_0 .

Для учета остаточного и зарядного токов описанный цикл повторяют на фоновом электролите.

Обработка результатов измерения сводится к следующему. Предварительно вычисляют из формальных потенциалов равновесный состав ионов плутония и железа в молярных процентах по отношению к их концентрации, при каждом из трех рабочих потенциалов по уравнению Нернста (2), учитывая темпера-

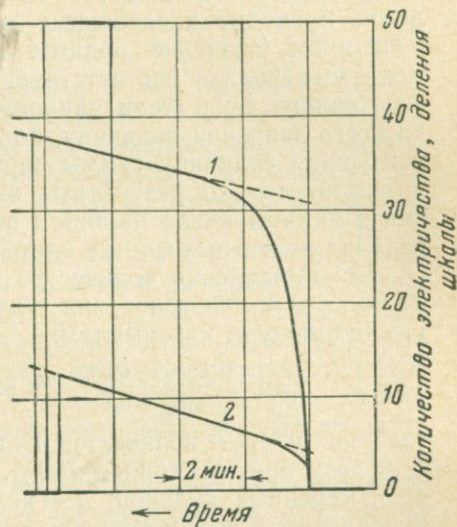


Рис. 86. Пример записи количества электричества при кулонометрическом определении 100 мкг плутония

1 — кривая при окислении образца, 2 — кривая фонового электролита

туру, если необходимо. Вычисляя в процентах количество плутония и железа, участвующих в реакции, в интервале потенциалов определения плутония и железа.

На кривых количества электричества на регистрирующей ленте проводят касательные к ним, как показано на рис. 86 пунктиром. Значение ординаты касательной в начальный момент электролиза соответствует количеству электричества без остаточного тока (если равновесие было достигнуто). Вычитая из этого значения величину, полученную в холодном опыте, мы учитываем величину суммы зарядного тока. Для расчетов используют только результаты окисления, так как восстановление в данном цикле является первым и служит лишь для приведения валентных форм к одной.

Для вычисления количества плутония в общем случае можно составить два уравнения с двумя неизвестными, решение которых приводит к формулам:

$$q_{Pu} = \frac{Q_1 b_2 - Q_2 b_1}{a_1 b_2 - a_2 b_1} \cdot 100 \text{ и } q_{Fe} = \frac{Q_2 a_1 - Q_1 a_2}{a_1 b_2 - a_2 b_1} \cdot 100, \quad (12)$$

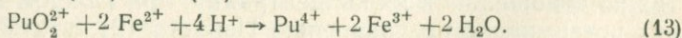
где q_{Pu} и q_{Fe} — количество кулонов, относящихся к плутонию и железу при реакции в 100%, соответственно; Q — количество измеренных кулонов; a — количество участвующего в реакции плутония, %; b — количество участвующего в реакции железа, %, а индексы 1 и 2 относятся к интервалу потенциалов определения плутония и железа соответственно. Расчет может быть сделан в делениях шкалы, которые затем переводят в кулоны, учитывая диапазон кулонометра по выражению (11), и далее в микрограммы плутония в пробе по формуле (1).

Результаты. Для определения воспроизводимости метода было сделано около тридцати измерений при содержании плутония в анализируемой пробе от 100 до 200 мкг (в нескольких определениях было до 1 мг плутония). Результаты, пересчитанные на содержание плутония в исходном растворе, дали среднее значение 1,070 мг/мл плутония при среднеквадратичном отклонении одиночного измерения $\pm 0,7\%$. Специальной электрической градуировки кулонометра в работе не производили.

Определение плутония с генерацией вспомогательного реагента

Новые возможности кулонометрии при заданном потенциале открываются при использовании этого метода с генерацией вспомогательного реагента и кулонометрическим обратным титрованием его избытка.

В кулонометрическом методе определения плутония при контролируемом потенциале Шалтса [665] была использована реакция ионов Pu(VI) и Fe(II):



Эта реакция идет с достаточной скоростью в присутствии избытка Fe(II). Двухвалентное железо генерируется электролитически при контролируемом потенциале по легкообратимой реакции:



и количество произведенного реагента может быть точно измерено кулонометрически. Избыток реагента, а также количество Pu(III), получающегося при его дальнейшем восстановлении, определяют обратным кулонометрическим окислением до Fe(III) и Pu(IV) при контролируемом потенциале на основе обратимости этих реакций.

Метод Шалтса аналогичен наиболее точному из известных объемных методов определения плутония Вотербери и Метца [717]. Метод был применен к анализу образцов плутония величиной порядка 25 мг и дал стандартное отклонение 0,1% при электролизе десятой части образца. 10-кратные количества урана и железа не мешают определению. Влияние других примесей не было исследовано, так как оно было изучено в работе [717].

Аппаратура. Электронный кулонометр и электрическая ячейка кратко описаны выше в более ранней работе Шалтса по кулонометрическому определению плутония. Работу выполняли на диапазоне кулонометра 8 к/в. Для удаления воздуха из ячейки использовали углекислый газ из баллона. Углекислый газ промывали в единственной склянке с дистиллированной водой.

Реагенты. Металлический плутоний содержал 99,93% плутония с атомным весом 239,07. Исходный раствор готовили растворением взвешенного металла и разбавлением полученного раствора 6 М раствором HCl точно до заданного объема. Концентрация исходного раствора составляла 25,593 мг/мл плутония.

Раствор железа в 1 М HCl готовили из железной проволоки. Концентрация раствора железа составляла 5,00 мг/мл. Раствор урана в 1 М HNO₃ готовили из U₃O₈. Концентрация его составляла 199,1 мг/мл урана. Все другие реагенты имели квалификацию ч.д.а.

Приготовление раствора плутония (VI). Окисление плутония до шестивалентного состояния перед электролизом проводили при помощи горячей концентрированной HClO₄, которая ранее была использована для этого в работе [717]. Для получения хороших результатов необходимо тщательное соблюдение условий окисления для предотвращения мешающего влияния примесей. Окисление проводят в присутствии небольших количеств HNO₃, которая, по видимому, облегчает процесс и приводит к меньшему разложению HClO₄ и лучшей воспроизводимости при титровании. В описываемых ниже условиях окисление заканчивается за 3—5 мин. Длительное выпаривание в течение 1 часа не влияет на результаты анализа. Полученный после выпаривания раствор плутония (VI) разбавляли в мерной колбе на 10 мл 1 М раствором HCl или 1 М раствором H₂SO₄. На титрование отбирали порции по 1 мг (~2,5 мг плутония).

В работе было исследовано влияние старения растворов плутония разбавленных описанным выше способом. Было показано, что восстановление $Pu(VI)$ во времени идет медленно и в среде $1 M H_2SO_4$ за сутки составляет всего около 1% при содержании 25 мг плутония в образце. Это старение происходит в меньшей степени в $1 M$ растворе HCl и еще меньше в $1 M HClO_4$. Тем не менее для получения точности в $0,1\%$ титрование плутония необходимо проводить сразу после разбавления раствора.

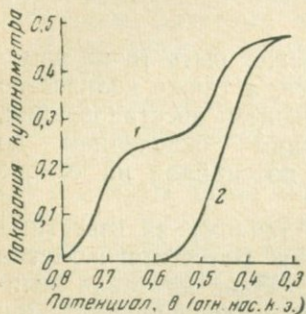


Рис. 87 Зависимость показаний кулонометра от заданного потенциала при восстановлении $5,119 \text{ мг}$ $Pu(IV)$ и $1,00 \text{ мг}$ $Fe(III)$

1 — в $1 M HClO_4$; 2 — в $1 M H_2SO_4$

Условия электролиза. Электролиз можно проводить в среде $1 M HClO_4$ или $1 M H_2SO_4$, которые были исследованы более подробно. На рис. 87 показано соотношение между количеством электричества Q , расходуемым на электролиз $5,119 \text{ мг}$ $Pu(IV)$ и $1,00 \text{ мг}$ $Fe(III)$, и задаваемым потенциалом E относительно нас. к. э. в указанных средах. Из кривых рис. 87 видно, что окислительно-восстановительные потенциалы пар $Fe(III)/Fe(II)$ и $Pu(IV)/Pu(III)$ отделены друг от друга примерно на 250 мв в $1 M HClO_4$, но почти равны в $1 M H_2SO_4$. Из этих и других данных для отдельных пар ионов плутония железа были получены следующие реальные формальные потенциалы E_0 относительно нас. к. э.:

	$Pu(IV)/Pu(III)$	$Fe(III)/Fe(II)$
$1 M HClO_4$	+0,72	+0,47
$1 M H_2SO_4$	+0,48	+0,45

Для электролитической генерации двухвалентного железа были выбраны потенциалы ниже формального E_{0Fe} на 180 мв : $+290 \text{ мв}$ в $HClO_4$ и $+270 \text{ мв}$ в H_2SO_4 . При этих потенциалах $Pu(IV)$ сам может обратимо восстанавливаться до $Pu(III)$, и при получении избытка $Fe(II)$ сверх необходимого по реакции (13) в растворе будет существовать равновесная смесь ионов $Fe(II)$, $Fe(III)$, $Pu(III)$ и $Pu(IV)$. Было выяснено, что для получения количественных результатов необходим избыток $Fe(II)$ порядка $10\text{--}20 \text{ мкг-экв}$ на 10 мкг-моль плутония в титруемой пробе.

Для получения при обратном окислении всего железа и плутония в виде $Fe(III)$ и $Pu(IV)$ потенциалы должны быть выше формального потенциала пары $Pu(IV)/Pu(III)$. В работе были использованы потенциалы на 180 мв выше $E_{0Pu} = +900 \text{ мв}$ относительно нас. к. э. в $1 M HClO_4$ и $+660 \text{ мв}$ в $1 M H_2SO_4$.

Точность метода была оценена как при работе в растворах $HClO_4$, так и в растворах H_2SO_4 . Результаты подобны. Для образцов плутония величиной около 13 мг стандартное отклоне-

ние составило 0,2%, а для 25 мг плутония — 0,1%, при количестве определений выше пяти.

Бóльшие количества плутония (до 50 мг) не улучшают определений.

В качестве фонового электролита для работы был выбран раствор 1 М H_2SO_4 , так как полный цикл восстановления-окисления в среде H_2SO_4 требует меньшего размаха рабочих потенциалов.

При исследовании мешающего влияния урана и железа было установлено, что они не мешают при весовом отношении к плутонию для обоих элементов до 10:1, а также при соотношении 100:1 для урана и 1:1 для железа. Выше этого отношения получаются ненадежные значения вследствие образования твердой фазы во время выпаривания.

Ход анализа. Для приготовления раствора плутония (VI) отбирают пипеткой объем анализируемого раствора, содержащий 10—50 мг плутония, в стеклянный боросиликатный стакан емкостью 30 мл и добавляют 1 мл конц. HClO_4 и 2 капли конц. HNO_3 . Выпаривают под инфракрасной лампой до выделения белых паров. Переносят стакан на горячую плитку, добавляют 2 мл конц. HClO_4 и продолжают выпаривание 10—15 мин. Снимают стакан с горячей плитки, раствор охлаждают 1 мин. и затем переносят его количественно в боросиликатную мерную колбу на 10 мл, смывая стакан и разбавляя до метки раствором 1 М HCl или 1 М H_2SO_4 .

Одновременно проводят предварительное титрование электролита. Для этого помещают 13—14 мл 1 М H_2SO_4 и приблизительно 0,5 мл стандартного раствора железа в ячейку. Пропускают CO_2 для удаления воздуха из электролизера. Окисляют раствор электролита при потенциале +660 мВ относительно нас. к. э. до достижения остаточного тока 50 мкА. Останавливают электролиз и устанавливают нуль интегратора. Если в качестве фонового электролита взята 1 М HClO_4 , предварительное титрование выполняют при потенциале +900 мВ относительно нас. к. э.

В приготовленный таким образом электролит, находящийся в ячейке, вносят пипеткой 1,00 мл раствора плутония (VI). Восстанавливают раствор при +270 мВ относительно нас. к. э. (+290 мВ в случае 1 М HClO_4) пока не будет получен избыток $\text{Fe(II)} \sim 10\text{--}20$ мкг-экв. Останавливают электролиз; отсчитывают и записывают показание интегратора $Q_{\text{вос}}$. Устанавливают нуль интегратора. Производят окисление при +660 мВ относительно нас. к. э. (+900 мВ в 1 М HClO_4) пока ток не упадет до 50 мкА. Останавливают электролиз; отсчитывают и записывают показание интегратора $Q_{\text{ок}}$.

При вычислениях разность показаний интегратора во время восстановления и окисления ($Q_{\text{вос}} - Q_{\text{ок}}$) умножают на эквивалент (мг Рц/в) и увеличивают в 10 раз для получения исходного количества плутония в образце. В этой работе эквивалент выбранного диапазона прибора был установлен электрической калибровкой и составлял 8,1875 к/в или 10,14 мг/в плутония для данной двухэлектронной реакции.

Кулонометрия при заданной силе тока

Кулонометрический метод при заданной силе тока внешне менее сложен, чем метод при заданном потенциале. Основное упрощение заключается в том, что в течение электролиза под-

держивается постоянная сила тока. Количество кулонов, пошедшее на титрование, определяется простым умножением величины тока на время пропускания тока. Обе эти величины могут быть измерены с ошибкой, не превышающей 0,1%, следовательно, количество кулонов при этом измеряется довольно точно. Для получения постоянной величины тока обычно используют высоковольтный источник постоянного тока и большое сопротивление, соединенное последовательно с ячейкой и батареей. Этим уничтожают возможные изменения сопротивления ячейки в течение электролиза.

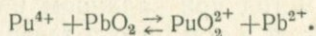
Поскольку невозможно регулировать одновременно ток и потенциал рабочего электрода, то в конце электролиза происходит снижение эффективности тока вследствие смещения потенциала. Для предотвращения этого в анализируемый раствор добавляют промежуточную окислительно-восстановительную пару. Благодаря этому в конце титрования или же в течение всего титрования определяемый элемент окисляется или восстанавливается электролитически генерируемым реагентом. Эффективность тока при этом не снижается, если количество реагента по отношению к определяемому элементу велико.

Кулонометрический метод при заданной силе тока является электронным аналогом окислительно-восстановительных объемных методов и имеет все их особенности, в том числе низкую селективность. Определение эквивалентной точки может производиться различными методами. Обычно ее определяют потенциометрически, для чего рабочий ток на время измерения выключают.

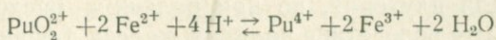
Для кулонометрического титрования плутония при контролируемом токе были использованы как легкообратимая реакция (10), так и малообратимая реакция (13).

В. Т. Харламов (1954 г.) описал кулонометрическое титрование трехвалентного плутония электролитически генерируемыми ионами Ce^{4+} в сернокислом растворе. Предварительное восстановление плутония проводили в редукторе, заполненном амальгамой цинка. Для малых количеств плутония использовали висмутовый редуктор. Оптимальная кислотность анализируемого раствора составляет 1—3 N H_2SO_4 . Скачок потенциала в точке эквивалентности имеет величину 30—40 мв на 0,04 к. Повышение кислотности до 4 N H_2SO_4 уменьшало скачок потенциала. Для 10 мг плутония в объеме ~50 мл ошибка составляла $\pm 1\%$.

Харламовым была исследована возможность кулонометрического титрования шестивалентного плутония генерированными ионами Fe^{2+} . Предварительное окисление плутония проводилось двуокисью свинца:



Реакция не зависит от концентрации ионов водорода, но в некоторой степени зависит от природы кислоты. Увеличение концентрации серной кислоты до 4 *N* ухудшает окислительную способность двуокиси свинца (по-видимому, вследствие экранирования частиц PbO₂ образующимся сульфатом свинца). Так как реакция титрования Pu(VI) генерированными ионами Fe(II)



ускоряется при увеличении кислотности, титрование проводили в 6 *N* H₂SO₄, при этом быстрее устанавливаются потенциалы. Ошибки для 3,5—9,0 мг плутония в объеме ~40 мл составляли ±1% при скачке потенциала в точке эквивалентности около 12—15 мв на 0,05 к. Уменьшение количества плутония до 1 мг увеличивало ошибку до ±1,5%.

Определению плутония не мешают уран, молибден, алюминий, бериллий, галлий и, естественно, железо. Мешают марганец и хром, так как перманганат и бихромат, получающиеся в результате окисления двуокисью свинца, прекрасно титруются ионами Fe²⁺. Перманганат может быть предварительно восстановлен щавелевой кислотой до обесцвечивания раствора. Хромат может быть восстановлен до трехвалентного хрома мышьяковистой кислотой, которая не восстанавливает плутоний.

Кулонометрическое определение плутония титрованием Fe(II) подробно описали Карсон, Вендервотер и Гиле [338]. Метод заключается в предварительном окислении плутония до шестивалентного избытком перманганата в разбавленной хлорной кислоте при 75° С. Избыток перманганата и образующаяся MnO₂ удаляются небольшим избытком формальдегида, последний разрушается при дальнейшем повышении температуры имеющейся в растворе азотной кислотой. Окисленный раствор плутония охлаждают и переносят в ячейку для титрования, содержащую электролит, представляющий собой 0,6 *M* раствор железозаммонийных квасцов в смеси 25%-ной H₂SO₄ и 100%-ной H₃PO₄. Образец затем восстанавливают электролитически генерируемыми ионами Fe²⁺. Определение конечной точки проводят потенциометрическим методом. Количество плутония составляло от 0,003 до 1 мг в объеме 0,5 мл. Ошибки (в величинах стандартного отклонения одиночного результата) составляли около 5% для 3 мкг плутония и 1% для 1 мг. Работа содержит подробное обсуждение помех и связанных с ними возможных модификаций определений. Возможно определение плутония при помощи автотитратора.

Этот метод позволяет определять до 10 мг плутония с точностью ±0,5% [324].

В работе Карсона и др. [338] упоминается о попытке использовать кулонометрическое титрование Pu(III) электролитически

генерируемыми ионами Ce(IV) . Лучшие результаты были получены при выпаривании растворов с концентрированной H_2SO_4 , разбавлении водой и восстановлении плутония избытком сульфата титана (III). Растворы затем титровали генерируемыми ионами Ce(IV) при потенциометрическом определении конечной точки. Получены достаточно резкие конечные точки как для титана, так и для плутония, но при большом расходе реагента в холостом опыте вследствие наличия железа в реактивах. Метод был признан неподходящим для титрования микрограммовых количеств плутония.

Поисковые эксперименты по кулонометрическому титрованию Pu(III) электролитически генерированными ионами Ce(IV) описываются также в работе [385].

Была проверена возможность (Сингер, 1957 г.) кулонометрического титрования Pu(IV) электролитически генерируемыми ионами Ti(III) . Определение производили в сульфатном растворе плутония (IV), полученного выпариванием анализируемого раствора с H_2SO_4 и растворения остатка в $6N \text{H}_2\text{SO}_4$. Количество плутония составляло около 1 мг в объеме 1 мл. К образцу прибавляли 1 мл 10%-ного раствора TiCl_4 и производили восстановление на ртутном катоде. Конечную точку определяли потенциометрически. Точность определения составляла $\sim 0,3\%$ при скачке потенциала в конечной точке 100 мв. Определению не мешают трехкратное количество U(VI) и небольшие количества Cr(III) , Ni(II) и Mn(II) . Так же как и в других случаях использования пары Pu(IV)/Pu(III) в растворах H_2SO_4 , определению мешает железо.

Полярграфическое определение плутония

Для полярграфического определения плутония наиболее пригодны легкообратимые пары ионов Pu(IV)/Pu(III) и Pu(VI)/Pu(V) . Окислительно-восстановительные потенциалы этих пар в наиболее распространенных средах — растворах хлорной, соляной, азотной и серной кислот лежат в положительной области, выше +0,7 в (см. стр. 52). Выбирая среды, содержащие сильные комплексообразующие агенты, окислительно-восстановительные потенциалы могут быть сильно смещены. Поскольку большинство комплексообразующих агентов образуют более прочные комплексы с ионами более высокого заряда, то, как правило, при их добавлении происходит смещение потенциалов в сторону отрицательных потенциалов. Поэтому в полярграфии плутония существуют два направления, отличающиеся характером используемых электродов. В области положительных потенциалов полярграфические волны плутония могут быть получены на твердых, обычно платиновых электродах. В области отрицательных потенциалов наиболее удобны ртутные электроды.

Оба метода имеют свои преимущества и недостатки. Твердые электроды, как мы уже отметили, позволяют работать непосредственно в средах обычных минеральных кислот при потенциалах, свойственных простым гидратированным ионам плутония. В то же время они характеризуются, с точки зрения воспроизводимости результатов при длительной периодической работе, неустойчивой эффективной поверхностью вследствие трудностей, связанных с ее обновлением. Классический ртутный капельный электрод при соответствующих предосторожностях позволяет получать более воспроизводимые результаты, но требует подбора специальных комплексующих сред для перемещения потенциалов плутония в область работы электрода.

Селективность полярографического метода основана на различии окислительно-восстановительных потенциалов плутония и присутствующих элементов. Чувствительность зависит от вида применяемой полярографии, типа аппаратуры, и может быть охарактеризована в общем минимальной определяемой концентрацией $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ М. Точность метода может составлять 1—2%.

Полярография на твердых электродах

В описываемых ниже работах были применены только платиновые электроды, хотя можно использовать электроды и из других металлов, например, золота.

Харвей и др. [451] впервые описали полученные ими волны плутония на стационарном платиновом микроэлектроде. Полярографические опыты производили с растворами трех- и четырехвалентного плутония в растворах 1 N H_2SO_4 , 1 N HCl и 1 N $HClO_4$. Потенциалы полуволн в этих растворах располагались в области от +0,78 до +1,0 в. Во всех случаях диффузионный ток для растворов плутония (IV) был ниже, чем для Pu(III).

П. Н. Палей и Я. П. Гохштейн (1951 г.) применили платиновые электроды для полярографического определения плутония в азотно- и серноокислых растворах.

Предварительные исследования показали, что ионы Pu(III) и Pu(IV) окисляются или восстанавливаются на стационарном платиновом микроэлектроде, но волны имеют плохую воспроизводимость, отсутствует линейная зависимость высоты волны от концентрации плутония, и большое влияние оказывает кислород.

Удовлетворительные результаты были получены на вращающемся платиновом электроде. Работа производилась с электродами цилиндрической формы диаметром 0,2 мм и длиной 1,5—2 мм. При скорости вращения электрода выше 800 об/мин величина тока мало зависит от скорости вращения.

Потенциалы полуволн расположены вблизи формальных потенциалов пары Pu(IV)/Pu(III) в используемых средах. Прямая

пропорциональность предельного тока в зависимости от концентрации Pu(III) или Pu(IV) проверена до концентрации 250 мг/л плутония. Точность определения составляет 5—7% в зависимости от концентрации плутония.

Основное значение для получения воспроизводимых результатов по току и для получения четкой волны имеют способы обработки электродов. Были испытаны несколько способов химической и электрохимической активации поверхности платиновых электродов. Наиболее простой из них заключается в следующем. Электрод обрабатывают горячей царской водкой в течение 2—3 мин. и промывают дистиллированной водой. Затем электрод погружают в раствор 1 N H₂SO₄ и прикладывают анодное напряжение 1,2—1,5 в в течение 20 мин. После этого трижды изменяют напряжение от +1 в до 0. Подготовленный таким образом электрод сохраняет свои свойства в течение 12 час.

На фоне 1 N HNO₃ возможно определение плутония в присутствии урана, лантана, больших количеств хрома и равных количеств железа. Для этого плутоний в растворах с концентрацией 50—100 мкг/мл в 1 N HNO₃, содержащих указанные элементы, восстанавливают до Pu(III) сернистым газом в течение 10—15 мин. (для количественного восстановления плутония в 1 N H₂SO₄ требуется 2—3 часа). Избыток SO₂ удаляют пропусканьем через раствор в течение 40 мин. водорода, и производят измерение. Количество плутония определяют по градуировочному графику.

В. В. Фомин, С. П. Воробьев, М. А. Андреев и М. И. Кирюшина (1951 г.) исследовали электрохимическое поведение Pu(IV), Pu(III), Fe(III) и Fe(II) полярографическим методом на неподвижном платиновом электроде в растворе серной кислоты.

В работе был использован полярограф типа V—301 и платиновый электрод с поверхностью 4 мм².

Потенциал полуволны Pu(IV) линейно зависит от логарифма концентрации серной кислоты и меняется от 525 мв в 0,05 M H₂SO₄ до +480 мв относительно нас. к.э. в 1 M H₂SO₄. Потенциал полуволны Fe(III), Fe(II) в 1 M H₂SO₄ составляет около +470 мв относительно нас. к.э. Восстановление Pu(IV) и Fe(III) отвечает одноэлектронному процессу ($n \approx 1$).

Н. А. Бах, В. А. Медведовский и Л. Т. Горохова (1961 г.) исследовали полярографическое поведение плутония в валентных состояниях (III, IV, V и VI) на вращающемся дисковом платиновом электроде. Особенностью вращающегося дискового электрода является то, что он представляет собой один из немногочисленных примеров, для которого решена полная система уравнений гидродинамики и эксперименты подтверждают теорию с большой точностью [147].

Измерения проводили на регистрирующем полярографе ЦЛА. Вращающиеся дисковые платиновые электроды имели диаметр от 2 до 5 мм и перед опытами проходили соответствующую электрохимическую обработку. Мешалка в виде боковых лопастей из стекла на дисковом электроде перемещала жидкость снизу вверх. Вторым электродом служил нормальный каломельный элемент. Измерения выполняли в атмосфере азота.

Полярографическое определение плутония производили в среде 1 М HClO_4 , при меньших кислотностях добавляли NaClO_4 до ионной силы, равной 1. Растворы Pu(III) , Pu(IV) и Pu(VI) получали электролитически, растворы Pu(VI) получали также упариванием с HClO_4 . Растворы Pu(V) готовили из Pu(VI) обработкой перекисью водорода при pH 3—4, избыток которой удаляли легким нагреванием.

Контроль общей концентрации и концентраций отдельных валентных форм плутония в исследуемых растворах производили радиометрически и спектрофотометрически при 603, 470 и 833 мкм. Было установлено, что как и в случае вращающегося проволочного электрода, трех- и четырехвалентный плутоний в 1 N HClO_4 дают одну волну с потенциалом полуволны +0,60 в относительно нас. к. э. Ток пропорционален концентрации в диапазоне $2 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л плутония. Градуировочные прямые для Pu(III) и Pu(IV) совпадают с точностью 3—5%, что говорит о близких коэффициентах диффузии. Зависимость диффузионного тока Pu(III) и Pu(IV) от скорости вращения отвечает теоретической $i_d = k\omega^{1/2}$, где ω — угловая скорость в интервале 0—3000 об/мин [147].

Шестивалентный плутоний в 1 М HClO_4 дает одну волну с потенциалом полуволны $\sim 0,60$ в относительно нас. к. э., как и для Pu(IV) . Волна отвечает одноэлектронному переходу $\text{Pu(VI)} \rightarrow \text{Pu(V)}$. Градуировочная прямая зависимости предельного тока от концентрации совпадает с точностью до нескольких процентов с градуировочной прямой для $\text{Pu(III)} \rightarrow \text{Pu(IV)}$.

Пятивалентный плутоний при pH 0,55 дает анодную несколько растянутую по потенциалам волну с E , равным примерно 0,70 в. При pH 2,5 волна растягивается еще сильнее, а потенциал полуволны смещается к +1,1 в. Значения диффузионных токов совпадают со значениями токов для Pu(VI) .

Благодаря описанному поведению при определении плутония в смеси его валентных состояний образуется одна сливающаяся волна, высота которой пропорциональна суммарной концентрации плутония. При преобладании в смеси Pu(IV) и Pu(VI) потенциал полуволны приближается к +0,60 в, а при избытке Pu(III) и Pu(V) потенциал полуволны смещается к +0,70 в относительно нас.к.э. В суммарной полярографической волне плутония можно выделить катодную и анодную ветви, которые отвечают соответственно концентрации смеси Pu(VI) и Pu(IV) ,

Pu(III) и Pu(V). В сильноокислых растворах Pu(V) неустойчив и его концентрацией можно пренебречь. Анодная часть волны при этом может быть отнесена только к Pu(III).

Для раздельного определения всех валентных состояний плутония авторы дополняли полярографические измерения потенциометрическими. При этом из потенциала системы и концентрации Pu(III) может быть найдена концентрация Pu(IV) по уравнению Нернста, а следовательно, и концентрация Pu(VI) из общего количества Pu(IV) и Pu(VI).

При определении общей концентрации плутония в смеси его валентных форм (III, IV и VI) в области $1,5-2 \cdot 10^{-3}$ M получено среднее систематическое отклонение в десяти опытах от радиометрического метода менее 1% при стандартном отклонении одиночного измерения около $\pm 3,5\%$. Отклонения от спектрофотометрического метода составляют бóльшую величину; получено систематическое отклонение около 3% при стандартном $\pm 8\%$. Точность определения отдельных валентных форм зависит от их соотношения.

В последние годы усиленно развиваются некоторые методы полярографии, которые можно характеризовать использованием в целях анализа явлений нестационарной диффузии, а также методы переменноточной полярографии. Среди этих методов для определения плутония были применены квадратно-волновая полярография [506] и вольтамперометрия при постоянной силе тока [160].

Метод квадратно-волновой полярографии впервые применили Баркер и Дженкинс [289]. Этот метод основан на наложении на электродный потенциал переменного напряжения квадратной формы малой амплитуды. Измерению подложит переменная составляющая электролизного тока в зависимости от потенциала, который меняется, как и в обычной полярографии, линейно во времени. Для устранения емкостной составляющей переменного тока измерение производится в конце каждого полупериода тока, когда двойной электрический слой на поверхности электрода успевает приобрести новый электрический заряд. Согласно Баркеру и Дженкинсу [289], могут быть определены концентрации восстанавливающихся обратимо веществ порядка $2 \cdot 10^{-7}$ M. Аналитическое применение метода описано в работах [398—401], а его теория — в работе [484].

Кояма [506] описал определение малых количеств плутония в солянокислых и азотнокислых растворах при помощи квадратно-волновой полярографии на стационарном платиновом электроде.

В работе был использован усовершенствованный прибор Хяма [445], в котором была уменьшена частота квадратной волны от 200 до 85 *гц* и ее амплитуда до 10 *мв*. Уменьшение частоты было вызвано бóльшей поверхностью твердого электрода, чем

у ранее использовавшегося капельного ртутного электрода. Полярограммы были получены наложением переменного тока на напряжение постоянного тока, меняющееся со скоростью 50 мв/мин.

Была использована стеклянная полярографическая ячейка высотой около 70 мм и с внешним диаметром 32 мм. Ячейка имела боковые отверстия для удаления и добавления растворов и три отверстия наверху для введения насыщенного каломельного и двух платиновых электродов. Электроды представляли собой платиновую проволоку диаметром 1 мм, выступающую на 1 см из трубки из свинцового стекла диаметром 6 мм. Концы электродов были отполированы на огне для удаления шероховатостей в результате обработки. Кусок пористого викора в качестве солевого моста отделял каломельный электрод от электролита.

Один платиновый электрод служил рабочим электродом. Второй подключался через конденсатор на 300 мкф к каломельному электроду и пропускал переменную составляющую электролизного тока, минуя большое сопротивление каломельного электрода. Этот метод уменьшает постоянное времени цепи ячейки и снижает благодаря этому влияние емкостного тока.

Основным уравнением квадратно-волновой полярографии является уравнение, предложенное Кембера [484]:

$$S = n^2 k E C_0 D^{1/2} f^{1/2} \frac{P}{(1+P)^2}, \quad (15)$$

где S — квадратно-волновой ток; n — число электронов, участвующих в электродной реакции; k — константа, зависящая от формы и размеров электрода, используемого усиления и температуры; ΔE — амплитуда напряжения квадратно-волнового тока; C_0 — концентрация вещества; D — коэффициент диффузии; f — частота тока и

$$P = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}) \right],$$

где $E_{1/2}$ — потенциал полуволны, а E — текущее значение потенциала.

На рис. 88 показана типичная полярограмма, полученная при восстановлении $Pu(IV)$ с концентрацией $7,5 \cdot 10^{-6} M$ в 1 M HCl.

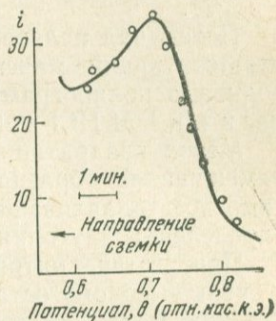


Рис. 88. Квадратно-волновая полярограмма раствора $Pu(IV)$ в 1 M HCl. Концентрация $Pu(IV)$ составляет $7,5 \cdot 10^{-6} M$

Кружки на кривой отвечают вычисленным из уравнения (15) значениям тока и хорошо совпадают с экспериментальной кривой.

Из приведенной в работе таблицы, иллюстрирующей линейную зависимость тока от концентрации, следует, что коэффициент пропорциональности для этой зависимости меняется всего на 4% в области концентраций от $3,75 \cdot 10^{-6}$ до $2,0 \cdot 10^{-5}$ М $Pu(IV)$.

Потенциал полуволны восстановления $Pu(IV)$ в $Pu(III)$, соответствующий максимуму на дифференциальных квадратно-волновых полярограммах, найден равным $+0,71$ в относительно пас.к.э. в 1 М HCl и $+0,66$ в 2 М HNO_3 .

Метод квадратно-волновой полярографии не зависит от перемешивания образца и слабо зависит от присутствия необратимо восстанавливающихся веществ, таких как кислород, при определении плутония.

Присутствие нитрита в азотнокислых растворах приводит к очень высокому остаточному току, который препятствует определению малых концентраций плутония. Это говорит о высокой обратимости реакций нитрит-ионов. Помехи от нитрита устраняются добавлением сульфаминовой кислоты. Тем не менее, остаточный ток в растворах HNO_3 больше, чем в растворах HCl .

Влияние $Fe(III)$, потенциал полуволны которого равен $+0,45$ в относительно нас.к.э., выражено в азотной кислоте сильнее, чем в соляной. В азотнокислых растворах допустимо 5-кратное количество железа по отношению к плутонию.

Так же как и в других случаях использования твердых электродов, для получения воспроизводимых результатов имеет значение систематическое обновление электродов. В данной работе обновление электродной поверхности производили, периодически прикладывая к платиновому электроду малый отрицательный потенциал для выделения водорода. Методы химической обработки, такие как обработка царской водкой, не привели к удовлетворительным результатам.

Таким образом, изложенное исследование Кояма [506] подтверждает высокую чувствительность метода квадратно-волновой полярографии и пригодность использования его для определения плутония. Следует подчеркнуть, кроме того, что метод имеет более высокую селективность, чем методы классической полярографии. Эта селективность основана на том, что полярограммы имеют дифференциальный вид и измерение высоты волны производят при потенциале полуволны, а не по значениям токов на ветвях кривых. Потенциал полуволны является наиболее удаленной точкой на оси потенциалов от потенциалов мешающих элементов как слева, так и справа от определяемого элемента. Благодаря этому получается выигрыш примерно

в 120 мв, а влияние мешающих элементов уменьшается на один-два порядка, если только их волны не сливаются с волной определяемого элемента. Например, влияние железа на определение плутония данным методом приблизительно на порядок меньше, чем в кулонометрическом методе Скота и Пикема [641], который имеет такую же селективность, как и обычная полярография, для тех же азотнокислых сред.

Кроме того, как уже отмечено, квадратно-волновая полярография малочувствительна к необратимо-восстанавливающимся ионам.

Методу квадратно-волновой полярографии подобен метод вектор-полярографии, который начинает развиваться в Советском Союзе благодаря появлению векторного полярографа типа ЦЛА. Этот метод отличается от квадратно-волновой полярографии тем, что вместо переменного напряжения квадратной формы на потенциал электрода накладывается синусоидальное напряжение малой величины. Для отделения емкостной составляющей переменного тока, имеющей фазу, сдвинутую на 90° относительно фарадеевского тока, используется фазочувствительный усилитель. Благодаря указанному решению, более простому конструктивно, метод векторной полярографии обладает всеми преимуществами квадратно-волновой полярографии и пригоден для определения плутония.

Вольтамперометрия при постоянной силе тока описана Гирстом и Жульваром [428], а также Делахеем [82], а ее аналитическое применение описано в работах [429, 377, 616]. Через погруженные в анализируемый раствор электроды, один из которых является поляризуемым, пропускают постоянный ток заданной величины и регистрируют изменение потенциала поляризуемого электрода во времени при помощи дополнительного обратимого электрода. Силу задаваемого тока выбирают больше, чем значение диффузионного тока, вследствие этого концентрация окисляющегося или восстанавливающегося вещества в приэлектродном слое меняется от начальной концентрации до нулевой за время, называемое «переходным временем». Поскольку скорость электролиза задается постоянной, в начале и в конце переходного времени потенциал электрода претерпевает два скачка, которые могут быть зафиксированы, а переходное время измерено.

Для обратимой пары ионов объемная концентрация C_0 связана с переходным временем τ и силой тока i_0 при помощи уравнения [82]:

$$C_0 = \frac{2\tau^{1/2}i_0}{\pi^{1/2}nFD^{1/2}}, \quad (16)$$

где π , n , F и D имеют свои обычные значения. Причем время, равное $\tau/4$, соответствует потенциалу полуволны в обычной по-

лярографии, а зависимость потенциала электрода E от времени t имеет вид:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}}. \quad (17)$$

Поляризуемый электрод может быть ртутным капельным электродом с контролируемой поверхностью, либо неподвижным платиновым электродом.

Мечелинк [160] сообщает о применении метода вольтамперометрии при постоянной силе тока с использованием платиновых электродов для определения урана и плутония. Измерения производили на автоматическом приборе, транзитометре типа, описанного Гирстом [427]. Точность измерения может быть выше 1%. Более подробно в работе описано определение этим методом урана.

Селективность вольтамперометрии при постоянной силе тока не отличается от селективности в обычной полярографии, так как форма полярограмм в том и другом методе описывается подобными уравнениями (17) и (19) которые переходят друг в друга при замене i_d на $\tau^{1/2}$ и i на $t^{1/2}$. Влияние помех для обратимых пар ионов может быть вычислено по уравнениям (16) и (17) из известных значений потенциалов полуволн.

Полярография на ртутных электродах

Как мы уже отметили, определение плутония на ртутном электроде возможно лишь в средах, в которых ионы плутония связаны в прочные комплексы, например, в оксалатных, цитратных, тартратных или ацетатных растворах. Во всех описываемых ниже работах был использован ртутный капельный электрод и полярографы обычного типа.

Общие основы метода достаточно полно изложены Кольтгофом и Лингейном [113], а многочисленные аналитические применения — Крюковой, Синяковой и Арефьевой [128].

Наиболее важным соотношением для капельного ртутного электрода является уравнение Ильковича, выражающее зависимость предельного диффузионного тока i_d от концентрации C_0 :

$$i_d = 607 n C_0 D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}, \quad (18)$$

где i_d — ток, мка ; C_0 — концентрация, ммоль/л ; n — число электронов; D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$; m — вес ртути, вытекающей за секунду, мг ; t — продолжительность жизни капли, сек . Форма полярографической волны для обратимых процессов при этом описывается уравнением, связывающим потенциал E и ток i в каждой точке кривой:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i}. \quad (19)$$

Сведения, относящиеся к составам комплексов плутония и их константам устойчивости, которые были использованы в полярографии плутония, приведены в гл. II.

Поведение плутония в оксалатных растворах. Фомин, Воробьев и Андреева [227] исследовали полярографическое поведение плутония (IV). Большое внимание авторы уделяли технике измерения потенциалов плутония и получили значение потенциала полуволны восстановления $Pu(IV)$ и в 1 *N* растворе $K_2C_2O_4$ при pH 5,5, равное $-0,205$ в.

Диффузионный ток линейно зависит от концентрации плутония в интервале примерно $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ М.

Эти же авторы (1953 и 1955 гг.) получили для потенциалов полуволн железа и урана в тех же условиях значения, равные $-0,245$ в и $-0,432$ в относительно нас. к.э. соответственно. Таким образом, железо сильно мешает определению плутония, а уран может быть определен самостоятельно. Влияние сильных окислителей Cr(VI) и Mn(VII) уничтожают добавлением щавелевой кислоты перед упариванием проб с серной кислотой при получении $Pu(IV)$. Определению мешают небольшие количества меди и висмута.

Картину полярографического поведения плутония в оксалатной среде дополняет исследование Кука, Форемана и Кемпа [359], которые изучали восстановление шестивалентного плутония на ртутном капельном электроде. Было найдено, что в растворах, содержащих $Na_2C_2O_4$ и $H_2C_2O_4$ с общей концентрацией 0,18 М, $Pu(VI)$ дает обратимую волну восстановления до $Pu(V)$ ($n \approx 1$) с потенциалом полуволны $-0,207$ в относительно нас.к.э. Для обеспечения устойчивости $Pu(V)$ растворы должны иметь pH 3,5—4,5. Измерения производили при pH 4,2. Тем не менее, предельный диффузионный ток увеличивается пропорционально концентрации $Pu(VI)$ в степени 1,38 в интервале концентраций от 4,5 до 900 мг/л $Pu(VI)$, что свидетельствует о существовании вторичных процессов. Авторы показывают, что таким процессом может быть диспропорционирование $Pu(V)$, которое ускоряется комплексообразованием $Pu(IV)$ и $Pu(VI)$, а также прямое восстановление $Pu(V)$ оксалат-ионами.

Поведение плутония в цитратных растворах. Восстановление $Pu(IV)$ в цитратных растворах исследовал Ю. И. Грызин (1951 г.). В 1 *N* растворе цитрата натрия четырехвалентный плутоний при концентрации 220 мг/л обратимо восстанавливается при pH 3—6,5 с участием в реакции одного электрона. В этом интервале кислотностей диффузионный ток является постоянным, а потенциал полуволны может быть выражен уравнением $E_{1/2} = 0,170 - 0,072 \cdot pH$ (в вольтах относительно нас. к. э.).

При pH 7,25—10,0 происходит необратимое восстановление $Pu(IV)$ и $E_{1/2} = -0,318 - 0,065 \cdot (pH - 6)$. Диффузионные токи

хуже воспроизводятся и зависят от времени. Наклон кривых $E - \lg \frac{i_d - i}{i}$ отвечает $n \approx 1/3$.

Диффузионный ток пропорционален концентрации плутония как при рН 5,5—6, так и при рН 8,5—9 при одинаковой чувствительности. Вычисленный по уравнению Ильковича (18) коэффициент диффузии D составил значение $0,18 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$. Диффузионный ток, так же как потенциал полуволны, зависит от концентрации цитрата. При рН 5 последний выражается формулой $E_{1/2} = -0,185 + 0,060 \lg C$, а при рН 6 — $E_{1/2} = -0,308 + 0,058 \lg C$, где C — концентрация цитрата.

Для определения плутония в работе использованы концентрации выше 50 мг/л . Определению мешают уран, железо и хром. На возможность определения плутония в цитратных растворах при рН 4 позднее также указал Небель [573].

Поведение плутония в тартратных растворах. Исследованное Ю. И. Грызиным (1952 г.) полярографическое поведение Pu(IV) в растворах винной кислоты показало, что в 1 N растворе винной кислоты Pu(IV) дает обратимые волны восстановления при рН 3,5—5,0. Потенциал полуволны зависит от кислотности в соответствии с выражением $E_{1/2} = 0,126 - 0,060 \text{ рН}$. При рН 2—3 образуются волны с максимумом.

Понижение кислотности растворов приводит к нарушению обратимости восстановления Pu(IV) . При рН 5—6,5 диффузионный ток падает, наклон графиков $E - \lg \frac{i_d - i}{i}$ уменьшается, а потенциал полуволны быстро сдвигается в отрицательную сторону $E_{1/2} = -0,160 - 0,106 \cdot (\text{рН} - 5)$. В дальнейшем в области рН 6,5—10 развивается вторая волна при более отрицательных потенциалах, для которой $E_{1/2} = -1,08 - 0,069 \cdot (\text{рН} - 7)$. Наклон полярографических кривых соответствует $n \approx 0,25$. Диффузионный ток до рН 10 возрастает, затем остается постоянным.

Наиболее пригодными для определения плутония являются растворы с рН 5. Потенциал полуволны в этих растворах не зависит от концентрации тартрата от $0,1$ до $1,2 \text{ M}$ и равен $-0,182 \text{ в}$ относительно нас.к.э. Диффузионный ток пропорционален концентрации плутония с коэффициентом диффузии в уравнении Ильковича (18), равным $0,17 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$. Для определения плутония были использованы концентрации выше 50 мг/л . Мешают большой избыток урана, а также хром и железо. При рН 5 уран образует самостоятельную волну, а при рН 1,25 может быть получена волна урана без волны плутония.

Кук, Форен и Кемп [359] сообщают, что шестивалентный плутоний в $0,1 \text{ N}$ растворе виннокислого натрия-калия необратимо восстанавливается с потенциалом полуволны около $-0,5$ относительно нас.к.э.

Поведение плутония в ацетатных растворах. Небель [573, 171] исследовал полярографическое восстановление Pu(IV) в ацетатных растворах и использовал для определения растворы с ионной силой $\mu = 0,5$ и $\text{pH } 4,2$. Константа диффузионного тока

$I_d = \frac{i_d}{C_0 m^{2/3} t^{1/6}}$ составила 0,97, что соответствует формальному

коэффициенту диффузии $D \simeq 0,25 \cdot 10^{-5}$. Трехвалентный плутоний в данных условиях легко окисляется кислородом воздуха до Pu(IV) .

Для аналитического определения сначала электролитически восстанавливали плутоний до Pu(III) , затем прибавляли ацетат, электролитически окисляли плутоний до четырехвалентного состояния и полярографировали Pu(IV) .

Кук, Фореман и Кемп [359] не обнаружили волн восстановления Pu(VI) в 1 М ацетатном растворе при $\text{pH } 4$ на капельном ртутном электроде.

Поведение плутония в других средах. Сведения о возможности полярографического определения плутония в других средах очень ограничены, хотя, несомненно, здесь могут быть использованы и другие сильные комплексообразующие агенты для плутония.

В дополнение к изложенным выше исследованиям Ю. И. Грызин (1953 г.) сообщает, что им были получены волны восстановления Pu(IV) в средах яблочной, молочной и масляной кислот.

В 1 М растворе яблочной кислоты при pH больше 4 получена волна плутония, потенциал полуволны которой сдвигается в отрицательную сторону при увеличении pH .

В 1 М растворе молочной кислоты Pu(IV) дает волну восстановления при $\text{pH } 2-4$ с потенциалом полуволны около $+0,06 \div +0,08$ в относительно нас.к.э.

В растворах масляной кислоты при $\text{pH } 2$ возникает волна с максимумом, начало которой расположено при потенциале $+0,06$ в относительно нас. к. э. Более подробно эти растворы не были исследованы.

Кук, Фореман и Кемп [359] изучали восстановление Pu(VI) в 0,1—1,0 М растворах NaOH . При постоянной концентрации плутония высота волны уменьшается нелинейно с уменьшением концентрации NaOH . В 0,7—1,0 М NaOH существует одиночная волна с потенциалом полуволны $-0,90$ в относительно ртутно-окисного электрода.

При дальнейшем уменьшении щелочности восстановление принимает вид двух неполностью разрешенных волн с $E_{1/2}$, равной $-0,86$ и $-1,13$ в. При концентрации 0,1 М NaOH двойная форма волны сохраняется, но с худшим разрешением.

Эти результаты, по мнению авторов, указывают на необратимое восстановление одной или более гидролизированных форм

PuO_2^{2+} , а высота волн характеризует концентрации форм в растворе. Содержание этих форм нелинейно зависит от концентрации гидроксил-ионов.

ВЕСОВЫЕ МЕТОДЫ

Весовые методы определения плутония были использованы уже на первом этапе исследования свойств этого элемента и его соединений [48, 367]. Поскольку в распоряжении исследователей имелись очень небольшие количества плутония, были разработаны специальные весовые ультрамикрометоды [367]. В настоящее время методы весового анализа применяют, главным образом, для определения миллиграммовых или граммовых количеств плутония в случаях, когда требуется высокая точность (0,1—0,2 отн. %).

Большинство весовых методов основано на осаждении плутония из растворов в виде соединений четырехвалентного плутония. В этом валентном состоянии плутоний образует большое количество труднорастворимых соединений. Описанные в литературе [3, стр. 351; 54, 56] методы осаждения трех- или шестивалентного плутония используются, главным образом, для определения содержания одной валентной формы плутония в присутствии другой.

Весовые методы определения плутония обычно состоят из двух операций: осаждение иона плутония в виде труднорастворимого соединения и переводение его в весовую форму. Хотя число труднорастворимых соединений плутония довольно велико, но *весовой формой* в большинстве случаев служит *двуокись плутония*, которая лучше других соединений удовлетворяет требованиям предъявляемым к весовой форме. Детальное исследование двуокиси плутония проведено в работах [48, 189, 237, 388, 554, 726, 732]. Прокаливанием и взвешиванием в виде PuO_2 заканчивается определение плутония после осаждения гидроокиси плутония, пероксида плутония, оксалатов трех- и четырехвалентного плутония и многих органических соединений плутония. Драмонд и Уэлч [388] показали, что состав двуокиси плутония в зависимости от метода приготовления может меняться от $\text{PuO}_{2,00}$ до $\text{PuO}_{2,09}$. Это небольшое изменение состава связано с дополнительным поглощением кислорода при температурах прокаливания до 1000°C . П. Н. Палей и М. С. Милюкова (1952 г.) установили, что для навесок около 20 мг при точности взвешивания $\pm 0,1 \div 0,2$ мг, вес двуокиси достигает стехиометрического значения при $1050\text{—}1100^\circ\text{C}$ за 3 часа прокаливания. Повышение температуры прокаливания до 1200°C приводит во всех случаях к образованию двуокиси стехиометрического состава. Робертс и сотр. [189] изучали процесс окисления кислородом ряда образ-

цов двуокиси плутония при различных температурах и давлениях. Результаты этих авторов совпали с данными Драмонда и Уэлча. Механизм окисления до PuO_2 и образование нестехиометрических соединений не выяснены.

Наименее загрязненную двуокись плутония с составом, почти отвечающим стехиометрии, получают при прокаливании пероксида плутония и оксалатов трех- и четырехвалентного плутония [3, стр. 169; 237]. Прокаливание высушенных кристаллических оксалатов плутония (III) и (IV) и пероксида плутония (IV) производят при медленном повышении температуры от 25 до 700° С. Для предотвращения распыления осадка вследствие идущих одновременно процессов обезвоживания и разложения пероксид плутония (IV) необходимо нагревать в интервале температур от 90—200° С особенно осторожно. Сульфат-ион, входящий в структуру пероксида плутония (IV), улетучивается в виде SO_3 при 600—700° С. Пероксид плутония осаждается в отсутствие сульфатов в виде мелкокристаллического осадка, содержащего другие анионы, удаление которых происходит при более высокой температуре (~1000° С). Оксалаты плутония следует прокаливать при температуре не ниже 900—950° С. Как уже отмечалось, для получения двуокиси плутония стехиометрического состава во всех случаях прокаливании проводят при 1050—1200° С.

В качестве весовой формы предложено использовать также иодат плутония (IV) [48, 206, 367]. Точные результаты получают лишь при тщательном отмывании осадка от избытка осадителя. Прокаливание до постоянного веса проводят не выше 250° С. Фактор пересчета равен 0,254.

Из органических соединений плутония только 8-оксихинолинат плутония используется в качестве весовой формы. Это соединение высушивают до постоянного веса при 120—130° С (И. В. Моисеев, 1953 г.). Соединение негигроскопично. Фактор пересчета равен 0,293 [206].

Осаждение гидроокиси плутония (IV)

Один из первых и наиболее удобных методов определения плутония — осаждение его в виде гидроокиси [3, стр. 329; 48, 60, стр. 168]. Гидроокись плутония (IV) осаждают из кислых растворов плутония растворами щелочей. Для количественного выделения плутония осаждение проводят в отсутствие карбоната, образующего с плутонием растворимые комплексные соединения [3, стр. 331; 60, стр. 140]. Поэтому применяемые для осаждения плутония гидроокись аммония или едкая щелочь не должны содержать карбонат-ионов.

Количественному осаждению плутония щелочами не мешают алюминий, свинец, цинк, соли калия и аммония. В растворах, содержащих кальций, магний, марганец, кобальт, медь, хром и

другие элементы, осаждение гидроокиси плутония проводят 20%-ным раствором гидроокиси аммония. Некоторые из перечисленных элементов (Cu, Ni, Co) образуют с избытком аммиака растворимые аммиачные комплексы. Осаждению гидроокиси плутония препятствуют анионы, образующие с ним комплексные соединения. Это в первую очередь относится к карбонатам, оксалатам, фторидам, фосфатам, тартратам и др. Определению плутония мешают трех- и четырехвалентные катионы, образующие нерастворимые осадки с гидроксил-ионом. Осаждение гидроокисью аммония проводят следующим образом.

Азотнокислый или солянокислый раствор плутония (IV) (оптимальная концентрация плутония ~ 1 мг/мл) не содержащий мешающих катионов и комплексообразующих анионов, нагревают до кипения для удаления CO_2 . К раствору по каплям прибавляют 20%-ный раствор NH_4OH без (CO_2) при постоянном перемешивании до запаха аммиака. Раствор с осадком нагревают в течение 3—5 мин. для переведения осадка в легкофильтрующуюся крупнозернистую форму. Затем добавляют небольшой избыток раствора NH_4OH , оставляют стоять в течение 5—10 мин. для лучшей коагуляции и отфильтровывают осадок через бумажный фильтр («белая лента»). Осадок промывают 2—3 раза водой, подшелаченной несколькими каплями 20%-ного аммиака. Фильтр с осадком переносят в платиновый гигель и высушивают на электрической плитке. Затем его прокаливают при 1000°C в течение 2—3 час. до постоянного веса, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Точность определения плутония данным методом зависит в основном от точности взвешивания и величины навески (колебания ошибок обычно в пределах 0,01—0,1 отн. %).

Методика определения плутония в случае использования 20%-ных растворов едких щелочей аналогична описанному выше.

Осаждение пероксида плутония (IV)

Пероксид плутония осаждается как из кислых сред (азотно-, соляно- и сернокислых), так и из ацетатно-оксалатных и карбонатных растворов. Полнота осаждения плутония во всех случаях зависит от ряда факторов: кислотности раствора, валентного состояния плутония, избытка перекиси, времени выстаивания, а также от присутствия примесей, разрушающих перекись водорода [504, 519].

Осаждение из кислых растворов. Если для осаждения пероксида плутония (IV) применять большой избыток H_2O_2 , то влияние кислотности (в интервале 0,4—4 M) на полноту осаждения плутония незначительно. Шестивалентный плутоний не осаждается перекисью водорода, но восстанавливается ею до четырехвалентного состояния. Однако процесс восстановления протекает медленно. Поэтому, если плутоний частично находится в виде Pu(VI), то осаждение его будет неполным. При осаждении плутония из растворов, содержащих значительные количе-

ства Pu(VI), выгоднее проводить сначала восстановление Pu(VI) обычным способом (при помощи сернистой кислоты, гидроксил-амин, ронгалита и т. д.), а затем уже пероксидное осаждение.

Присутствие значительных количеств Fe^{3+} (при равных соотношениях плутония и железа) может снижать полноту выделения плутония за счет его частичного окисления железом до шестивалентного состояния [519].

Определение плутония в кислых растворах в виде пероксида можно проводить в присутствии ряда элементов (Cr, Mn, Ni, La) и незначительных количеств железа. Уран, гафний и цирконий мешают определению.

Обычно осаждение пероксида плутония проводят из азотно-кислых растворов с кислотностью $\sim 1,7 N$ и с концентрацией плутония 1—20 г/л. К азотнокислому раствору плутония добавляют 30%-ный раствор H_2O_2 ($1/5$ от объема исходного раствора) и оставляют раствор примерно на 1 час при комнатной температуре. При этой операции небольшие количества Pu(VI) восстанавливаются до Pu(IV). Затем раствор охлаждают до $15^\circ C$ и медленно добавляют охлажденный раствор 30%-ной H_2O_2 , энергично перемешивая до образования осадка. Далее добавляют перекись водорода более быстро до тех пор, пока полный объем добавленного реагента не станет равным половине начального объема анализируемого раствора. Концентрация H_2O_2 в растворе после осаждения должна составлять 9%. Осадок пероксида с раствором перемешивают в течение 30 мин. при $15-20^\circ C$ и фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента». Промывают пероксид плутония раствором $1,5 N HNO_3$, содержащим 6% H_2O_2 . Фильтр с осадком переносят в платиновый тигель и осторожно озольют на электрической плитке и прокаливают при $1000^\circ C$ в течение 3 час. Взвешивают плутоний в виде PuO_2 .

Осаждение из карбонатных растворов. Для отделения плутония от урана предложено (Ф. П. Кондрашова, 1953 г.; Р. Ю. Дебердеева, 1960 г.) осаждение пероксида плутония(IV) из карбонатных растворов. Растворимые карбонатные комплексы плутония и урана получают добавлением насыщенного раствора $NaHCO_3$ и 20%-ного раствора $(NH_4)_2CO_3$ к исходному азотнокислому раствору ($1 N HNO_3$). Из полученного раствора плутоний осаждают перекисью водорода. Более полное осаждение плутония достигается при концентрации перекиси водорода в растворе, равной 7—8%. Оптимальная концентрация карбоната аммония составляет 3—4% (при большей концентрации растет растворимость осадка пероксида и требуется большее время для его осаждения). Время отстаивания осадка составляет ~ 20 час. Остаточная концентрация плутония в этих условиях выражается величиной, вполне удовлетворяющей требованиям весового анализа, хотя, по-видимому, равновесное состояние в растворе даже за 24 часа еще не достигается.

При осаждении плутония из растворов, содержащих только уран, для ускорения начала реакции перед добавлением H_2O_2 раствор полезно нагреть до $60\text{--}80^\circ\text{C}$, и, наоборот, растворы, содержащие значительные количества примесей, катализирующих разложение перекиси водорода, следует охлаждать. В последнем случае полное осаждение достигается за 3—4 часа.

Методика определения плутония в присутствии менее 3-кратных количеств урана состоит в следующем (Р. Ю. Дебердеева, 1960 г.).

Анализируемую порцию раствора вливают в 10%-ный раствор карбоната аммония и разбавляют водой до такого объема, чтобы раствор был 5—6%-ным по карбонату. Затем прибавляют H_2O_2 в количестве, необходимом для создания концентрации ее в растворе 5—7 (объемн. %). Для полноты осаждения раствор с осадком оставляют на 20 час. При значительном содержании урана (в соизмеримых с плутонием количествах) в анализируемом растворе необходимо проводить переосаждение пероксида. Пероксид плутония после первого осаждения отделяют фильтрованием через стеклянный фильтр № 4. Осадок промывают 2 раза промывной смесью (5%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, содержащий 5% H_2O_2). Промытый осадок растворяют на фильтре в 2—3 мл горячей конц. HNO_3 . Фильтр ополаскивают раствором 1,5 N HNO_3 . Азотно-кислый раствор выпаривают в кварцевой чашке досуха. Сухой остаток растворяют в 1—2 мл 1 N HNO_3 и этот раствор приливают по каплям в раствор карбоната аммония и проводят повторное осаждение пероксида плутония, как указано выше. Осадок после второго осаждения отделяют фильтрованием через бумажный фильтр («синяя лента»), промывают промывной смесью, сушат и прокаливают до постоянного веса при 1000°C . Потерю в фильтрах определяют радиометрически.

Ошибка метода не превышает $\pm 0,5$ отн. %.

Осаждение из карбонатно-аммиачных растворов в присутствии комплексона III. Для повышения избирательности осаждения при помощи перекиси водорода Р. Ю. Дебердеева (1960 г.) применила комплексон III. Было показано, что из кислых растворов (0,2 N HNO_3) в присутствии комплексона III плутоний осаждается лишь на 50%, из нейтральных на 98,7%, а из аммиачно-карбонатных растворов (рН выше 10) за 24 часа происходит количественное осаждение (99,9%). При более длительном выстаивании раствора увеличивается содержание плутония в маточных растворах, что связано с частичным окислением комплексона III перекисью водорода. При нагревании полное выделение достигается и за более короткое время. Метод позволяет определять плутоний в сложных растворах также в присутствии циркония, гафния и ванадия. Сущность метода состоит в следующем.

Азотнокислый раствор, содержащий 20—60 мг плутония, вливают в аммиачно-карбонатный раствор с комплексоном III. Для ускорения осаждения полученный раствор нагревают до кипения и оставляют медленно охлаждаться. В холодный раствор добавляют H_2O_2 . Состав раствора во время осаждения следующий: 5% по $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 2,5—2,8% по комплексону III, 7—8% по H_2O_2 , 2% по NH_4OH (рН > 10). Осадок оставляют стоять 5 час., затем от-

фильтровывают через стеклянный фильтр № 4 и промывают 5%-ным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, содержащим 0,7% комплексона III, 5—7% H_2O_2 и подщелаченным NH_4OH . Осадок растворяют в 2—3 мл конц. HNO_3 и снова осаждают пероксид плутония, как описано выше. Осадок фильтруют через бумажный беззольный фильтр («синяя лента») и прокаливают до PuO_2 .

Метод позволяет определять плутоний в присутствии 3-кратных количеств урана. При концентрациях урана, меньших чем плутония, производят только одно осаждение. Продолжительность анализа в этом случае 5—6 час. При больших количествах урана необходимо повторное осаждение, продолжительность анализа увеличивается до 17—18 час. Ошибка определения не более $\pm 0,5\%$.

Осаждение иодата плутония(IV)

При добавлении иодноватой кислоты или ее солей к кислым растворам трех- и четырехвалентного плутония происходит количественное осаждение плутония [3, стр. 324; 48, стр. 15]. Иодат плутония(VI) имеет относительно высокую растворимость даже в слабокислых растворах, поэтому при осаждении плутония в виде иодата он должен находиться в трех- или четырехвалентном состоянии [277]. Обычно плутоний осаждают в четырехвалентном состоянии в виде тетраиодата из азотнокислых сред. Тетраиодат количественно осаждается в большом интервале кислотности (0,1—6 M HNO_3).

Состав осадка иодата плутония зависит от кислотности раствора и концентрации осадителя. При использовании $\text{Pu}(\text{JO}_3)_4$ в качестве весовой формы требуется весьма тщательное удаление избытка осадителя, поэтому чаще ведут прокаливание не до $\text{Pu}(\text{JO}_3)_4$, а до двуокиси плутония [206]. Метод позволяет определять плутоний в присутствии многих элементов, в том числе урана и лантана [203, стр. 320]. Для отделения 10-кратных количеств урана достаточно одного осаждения тетраиодата (М. М. Ко-нарев и др., 1951 г.). При больших содержаниях урана требуется повторное осаждение.

Изменение температуры при осаждении в пределах от 5 до 80°С не оказывает существенного влияния ни на полноту осаждения, ни на скорость образования осадка.

Иодатный метод используется для определения плутония в количествах от 5 до 100 мг в присутствии урана и редкоземельных элементов.

Осаждение проводят из 1 M раствора HNO_3 , содержащего 5 мг/мл плутония.

К анализируемому раствору добавляют равный объем 0,25 M раствора KJO_3 в 1 M HNO_3 при постоянном помешивании. Осадок отфильтровывают через 2 часа и промывают 0,125 M раствором KJO_3 в 1,5 M HNO_3 . При необ-

ходимости проводят пересаживание иодата плутония. Осадок растворяют в 6%-ном растворе H_2SO_3 в 1,5 М HNO_3 . Полученный раствор нагревают до 60—80°С для удаления SO_2 и осаждают иодат плутония, как описано выше. После промывания осадок с фильтром высушивают, озоняют и прокаливают при 1000—1050°С до двуокиси плутония и взвешивают.

Захват небольшого избытка осадителя не приводит к завышенным результатам, так как при этой температуре иодат калия возгоняется [206]. При определении 5—100 мг плутония ошибка не превышает $\pm 0,2$ —0,3 отн. %. Для определения плутония в виде $\text{Pu}(\text{JO}_3)_4$ (весовая форма) прокаливание до постоянного веса проводят при 250°С.

Осаждение оксалатов плутония (III) и (IV)

Определение плутония (III). Щавелевая кислота или ее соли количественно осаждают трехвалентный плутоний из слабодиссоциированных растворов в виде $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [3, стр. 347, 587]. Растворимость этого соединения в воде составляет 1 мг/л, в слабодиссоциированных растворах (0,2—0,8 М HNO_3 или HCl) 5—20 мг/л плутония [54, 56]. При повышении кислотности остаточная концентрация плутония в растворе увеличивается. Определению мешают сульфаты, фосфаты, фториды, а также трех- и четырехвалентные катионы. Осаждение проводят следующим образом. Создают в азотнокислом растворе кислотность 0,5 М. Если исходный раствор содержит $\text{Pu}(\text{IV})$, то для восстановления его добавляют иодид калия и время от времени перемешивают в течение 30 мин. Затем приливают 1 М раствор $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в количестве, достаточном для осаждения всего плутония и для создания концентрации оксалата в растворе, равной 0,2 М. Осадок отфильтровывают через 30 мин., промывают водой, сушат и прокаливают на воздухе до двуокиси плутония при 800—1000°С в течение 2—3 час. Ошибка метода 0,3—0,5 отн. %.

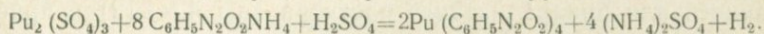
Определение плутония (IV). Четырехвалентный плутоний количественно осаждается в виде шестиводного оксалата [48, стр. 348]. Растворимость оксалата в воде равна $10,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л [57, 168]. В отличие от трехвалентного оксалата, остаточная концентрация плутония в растворе при осаждении оксалата плутония (IV) с увеличением кислотности уменьшается и оптимальная концентрация HNO_3 или HCl составляет 3—4 М. Растворимость оксалата плутония (IV) существенно понижается в присутствии этилового спирта. Метод позволяет определять плутоний в присутствии большинства элементов за исключением тория, циркония и редкоземельных элементов. Оксалаты некоторых элементов (Ba, Mn, Co, Ni, Pb, Sn, Sr), которые осаждаются в нейтральных растворах, остаются в растворе при достаточной концентрации кислоты ($> 3N$). При небольшом содержании указанных элементы полностью отделяются при одном осажде-

нии. При большом содержании необходимо проводить переосаждение.

Определению Pu(IV) в виде оксалата мешают фториды и сульфаты. Уксусная кислота не оказывает заметного влияния на осаждение оксалата плутония(IV) при концентрациях ее в растворе до 5%. В растворе должны отсутствовать органические соединения, осаждающие или связывающие плутоний в комплексные соединения. Оксалатный метод особенно ценен возможностью полного отделения Pu(IV) от U(VI). При значительном содержании урана в растворе осадитель вводят в количестве, необходимом не только для осаждения плутония, но также для связывания ионов UO_2^{2+} .

Осаждение купфероната плутония(IV)

Из сернокислых растворов, независимо от валентного состояния плутония в исходном растворе, купферон количественно осаждает плутоний в виде осадка состава $Pu(C_6H_5N_2O_2)_4$ [161]. Окисление Pu(III) происходит, по-видимому, за счет ионов водорода, а присутствующий в растворе купферон только способствует этому, так как связывает образующиеся ионы Pu^{4+} в прочное комплексное соединение [161]. Авторы [161] считают, что реакция окисления плутония протекает по уравнению:



Окисление протекает за 2—3 мин. в отсутствие восстанавливающих агентов (H_2SO_3 или гидразингидрата). В присутствии восстановителей полное осаждение плутония достигается за 30 мин.

Шестивалентный плутоний в кислых растворах сначала восстанавливается купфероном до Pu(IV), а затем уже осаждается в виде $Pu(C_6H_5N_2O_2)_4$. Необходимая полнота осаждения плутония достигается через 50—60 мин. после прибавления купферона. Однако если к кислому раствору плутония(VI) сразу же после добавления купферона прибавить небольшое количество раствора H_2SO_3 или соли гидразингидрата, то полное осаждение плутония происходит через 5—10 мин.

Осаждению купфероната плутония не мешают эквимольные количества урана(VI), хрома(III), марганца(II), алюминия, серебра, никеля, лантана и америция. Потери плутония в фильтрате не превышают $\sim 0,3$ мг/л. Определения проводят по следующей методике [161].

К 30—50 мл анализируемого раствора 1,5—3 М по H_2SO_4 , содержащего 10—30 мг Pu(IV), прибавляют при перемешивании 5%-ный водный раствор купферона в таком количестве, чтобы на 1 г-атом плутония приходилось 6 г-экв купферона (что соответствует избытку купферона в 2,5—3,5 мг/мл). Через 3—5 мин. хлопьевидный оранжево-желтый осадок отфильтровывают, промывают 1%-ным раствором H_2SO_4 , содержащим 0,1% купферона, а затем

водой. Фильтр с осадком высушивают на электрической плитке и прокаливают при 1000—1050° С в течение 2 час. Осадок взвешивают в виде PuO_2 .

Количественное осаждение плутония в виде купфероната возможно также из растворов 1—1,5 М HNO_3 в присутствии избытка купферона (2—3 мг/мл) по описанной выше методике.

Осаждение плутония купфероном из азотнокислых растворов (>2М), в которых наряду с Pu(IV) присутствует Pu(VI) , имеет некоторые особенности [161]. К раствору прибавляют сначала винную кислоту и только после этого добавляют раствор NH_4OH до pH 2—5. Далее раствор подкисляют азотной кислотой до 1—1,5 М, прибавляют нужное количество раствора купферона, немного раствора азотнокислого гидразина и через 15—20 мин. отфильтровывают купферонат плутония(IV). Ошибка метода $\pm 0,5\%$.

Осаждение 8-оксихинолината плутония (IV)

8-Оксихинолин осаждает четырехвалентный плутоний из щелочных и слабокислых растворов. При осаждении плутония 8-оксихинолином из сульфатных растворов образующийся осадок не имеет постоянного состава.

И. В. Моисеев (1953 г.) установил, что четырехвалентный плутоний количественно осаждается 8-оксихинолином из аммиачного или бикарбонатного раствора (pH 4,5—12) в присутствии тартрат-ионов. Трехвалентный плутоний в этих условиях окисляется, и в осадок выпадает только 8-оксихинолинат четырехвалентного плутония. Последнее обстоятельство имеет большое практическое значение, так как осаждение 8-оксихинолином можно проводить из растворов, содержащих и трех- и четырехвалентный плутоний. В растворах не должен присутствовать Pu(VI) , так как он образует осадок 8-оксихинолината другого состава. И. В. Моисеев (1953 г.) предложил применить 8-оксихинолинат плутония(IV) в качестве весовой формы при определении малых количеств (<30 мг) плутония. Тщательно промытый и высушенный при 120—130° С осадок имеет строго определенный состав $\text{Pu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4$. Содержание в нем плутония составляет 29,3%. Определение плутония данным методом можно проводить в присутствии U(VI) и щелочных металлов; не мешают небольшие количества фосфатов, фторидов, оксалатов и гидроксиламина [10, стр. 39].

Методика определения состоит в следующем (И. В. Моисеев и Н. Н. Огнищева, 1954 г.).

К анализируемому кислому раствору, содержащему 10—50 мг плутония и 20—50 мг урана, добавляют 10—20 мл 10%-ного раствора виннокислого аммония и 5 мл воды, насыщенной SO_2 . Нейтрализуют раствором аммиака до слабого запаха, нагревают до 50—70° С на водяной бане и добавляют 20—30 мл 10%-ного раствора NaHCO_3 (нагретого до 50—70° С). Далее добавляют по каплям при помешивании 3%-ный раствор 8-оксихинолина до образования

мелкокристаллического красно-коричневого осадка 8-оксихинолината плутония. Осадок нагревают на водяной бане 1—2 часа и отфильтровывают через взвешенный тигель № 4. Промывают осадок 3—4 раза теплым 1%-ным раствором NaHCO_3 , содержащим 0,05% 8-оксихинолина, затем горячей водой, подщелачивая несколькими каплями NH_4OH (рН 7—8), пока фильтрат не станет бесцветным. Тигель с осадком сушат в шкафу при 120—130°С до постоянного веса и взвешивают. Весовой формой служит соединение, отвечающее составу $\text{Pu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4$.

Осаждение бензолсульфината плутония(IV)

Бензолсульфиновая кислота и ее щелочные соли количественно осаждают четырехвалентный плутоний из слабокислых растворов в виде оранжевого аморфного осадка [48]. Состав его отвечает формуле $\text{Pu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_4$. Шестивалентный плутоний восстанавливается этим реагентом до четырехвалентного состояния. Трехвалентный плутоний бензолсульфиновая кислота не осаждает (М. С. Милюкова, 1953 г.). Растворимость бензолсульфината плутония(IV) в условиях, соответствующих количественному осаждению (0,15 M HNO_3 и 2,5%-ный избыток осадителя), равна $1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л (М. С. Милюкова, 1959 г.). Определению плутония в виде бензолсульфината мешают винная и лимонная кислоты при концентрации их выше 10%, а также катионы U^{4+} , Th^{4+} , Zr^{4+} и Fe^{3+} . Определение можно проводить в присутствии Ni, Co, Cr, La, Fe(II), Mn, Cu и других элементов. М. С. Милюковой (1953 г.) предложена следующая методика определения $\text{Pu}(\text{IV})$ в виде бензолсульфината.

К 10—30 мл азотнокислого раствора (0,2 N HNO_3), содержащего 10—50 мг плутония, приливают при перемешивании 15—30%-ный водный раствор бензолсульфината аммония из расчета, чтобы конечная концентрация осадителя в растворе составляла 2,5—3,0%. Раствор с осадком оставляют стоять на 15—17 час., после чего осадок отфильтровывают через бумажный фильтр и промывают 2,5%-ным раствором осадителя в 0,15 N HNO_3 . Осадок с фильтром сжигают и прокаливают при 1000—1100°С и взвешивают в виде PuO_2 . Точность определения плутония $\pm 0,2\%$.

Осаждение фениларсоната плутония(IV)

Четырехвалентный плутоний из кислых растворов количественно осаждается фениларсоновой кислотой. Трехвалентный плутоний не образует осадка с фениларсоновой кислотой. Шестивалентный плутоний образует фениларсонат плутонила, растворимость которого значительно выше, чем у фениларсоната плутония(IV) (В. А. Михайлов, 1956—1959 гг.). Оптимальная концентрация азотной и фениларсоновой кислот для избирательного осаждения фениларсоната плутония(IV) составляет 0,4—0,5 и 0,04—0,06 M соответственно. Михайлов установил пределы мешающего влияния некоторых элементов при осаждении $\text{Pu}(\text{IV})$ в виде фениларсоната в указанных условиях. По его данным, определению 30—100 мг плутония не мешают: до 10 мг Fe; до

100 мг Сг, Рb, Мп; до 50 мг U, La, Zп, Сu, Ni, Са и большие количества нитрата натрия. Метод позволяет определять плутоний в присутствии комплексообразующих ионов при молярном соотношении к плутонию: SO_4^{2-} (5:1); F^- (0,02:1); $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (0,02:1) и комплексонат III (0,005:1). Перекись водорода определению мешает. Весовой формой определения плутония данным методом является PuO_2 .

В. А. Михайлов (1957 г.) рекомендует для определения Pu(IV) следующую методику.

К азотнокислomu раствору (0,5—0,7 М HNO_3), содержащему 30—100 мг плутония (IV), прибавляют 4%-ный водный раствор феноларсоновой кислоты из расчета, чтобы концентрация ее в растворе была 0,04—0,06 М. Раствор с осадком нагревают на водяной бане при 60—90° С в течение 15—30 мин. После охлаждения осадок отфильтровывают через беззольный бумажный фильтр («синяя лента») и промывают раствором 0,02%-ным по феноларсоновой кислоте и 0,004 М по HNO_3 . Фильтр с осадком высушивают, обугливают на электрической плитке и прокалывают при 1050—1100° С в течение 3—4 час. Осадок взвешивают в виде PuO_2 . Ошибка определения не превышает $\pm 0,5\%$.

Осаждение салицилата плутония (IV)

При действии на растворы трехвалентного плутония избытка салициловой кислоты (конечная концентрация иона салицилата в растворе равна 100 г/кг) плутоний количественно осаждается в виде $\text{Pu}(\text{Sal})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ [100]. После прокалывания плутоний определяют в виде PuO_2 .

Осаждение салицилата плутония (III)

О. Е. Звягинцев и Б. Н. Судариков [100] нашли, что количественное выделение Pu (IV) из растворов в виде салицилата наблюдается при pH 4—5 и минимальной избыточной концентрации осадителя. Состав выпадающего осадка салицилата отвечает формуле $\text{PuO}(\text{Sal})_2$. Растворимость салицилата плутония (IV) в воде при 25° С равна 0,3 мг Pu/кг раствора. Определению плутония этим методом мешают значительные количества U, Fe, Сг, Th, Zr и других элементов. Определение заканчивают прокалыванием осадка до PuO_2 при 1000° С.

МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ПЛУТОНИЯ ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Определение плутония производят в разнообразных продуктах технологической переработки ядерного горючего, в которых содержание плутония, продуктов деления и различных примесей может колебаться в самых широких пределах. Присутствующие в анализируемых продуктах примеси затрудняют количественное определение плутония. В связи с этим определению обычно предшествует отделение плутония от мешающих элементов каким-либо подходящим химическим методом.

ОТДЕЛЕНИЕ ОСАЖДЕНИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ И ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ

Поведение веществ при индикаторных концентрациях существенно отличается от их поведения при весовых количествах. Для количественного выделения макроколичеств плутония основным критерием является малая растворимость выделяемого соединения. В индикаторных концентрациях плутоний обычно не способен образовывать твердую фазу и для его выделения в раствор приходится вводить носитель, с которым и происходит соосаждение плутония. Методы осаждения и соосаждения плутония до сих пор находят применение в аналитической практике. Осаждение весовых количеств применяют в основном в качестве арбитражных и прецизионных методов, в то время как соосаждение широко используется для концентрирования плутония и очистки его растворов.

Соосаждение индикаторных количеств

Эти методы были применены еще в первых работах с плутонием [368]. Под соосаждением понимают процесс переноса микроколичеств вещества из раствора в твердую фазу. Микрокомпонент (в нашем случае плутоний) может соосаждаться по двум различным механизмам [232, 236]. По первому механизму

происходит выделение кристаллических осадков, при котором микрокомпонент входит в кристаллическую решетку и распределяется в объеме осадка непрерывно, хотя не обязательно однородно (изоморфная, изодиморфная сокристаллизация, образование аномально-смешанных кристаллов и т. д.). Во втором случае распределение имеет поверхностно-объемный характер, регулируемый законами адсорбции (первичная, вторичная и внутренняя адсорбция). Сокристаллизация имеет место в тех случаях, когда твердая фаза выделяется в форме хорошо образованных кристаллов с не очень сильно развитой поверхностью, а адсорбция — в случаях захвата микрокомпонента мелкокристаллическими или аморфными осадками с сильно развитой поверхностью.

Основные закономерности, присущие совместной кристаллизации, были установлены Хлопиным, Ханом и сотр. Закономерности адсорбционного захвата малых количеств веществ макрокопическими осадками сформулированы Панетом, Ханом, Стариком, Ратнером и др.

Систему, состоящую из макро- и микрокомпонента при их совместной кристаллизации характеризуют физико-химической константой — коэффициентом кристаллизации.

Микрокомпонент в кристалле может распределяться равномерно (гомогенно) и неравномерно с логарифмическим характером распределения.

При достижении истинного термодинамического равновесия между всем осадком и раствором распределение микрокомпонента — гомогенное и подчиняется закону распределения. Хлопин [236] предложил следующее выражение закона распределения, отнесенное к единице веса

$$D = \frac{x(1-y)}{y(1-x)},$$

где D — коэффициент кристаллизации; x и $(1-x)$ — доли микрокомпонента в осадке и растворе; y и $(1-y)$ — доли макрокомпонента в осадке и растворе.

При логарифмическом характере распределения микрокомпонента в осадке, когда происходит свободный рост кристаллов из насыщенных растворов с образованием смешанных кристаллов, концентрация микрокомпонента изменяется плавно от центра к периферии и в равновесии с раствором находится лишь поверхностный слой кристалла. Коэффициент кристаллизации в этом случае вычисляется по формуле Дернера и Хоскинса [174] и обозначается λ :

$$\lambda = \ln \frac{a}{a-x} : \ln \frac{b}{b-y},$$

где a и b — количество микро- и макрокомпонента в растворе до

кристаллизации твердой фазы; $(a-x)$ и $(b-y)$ — количество микро- и макрокомпонента в растворе после кристаллизации твердой фазы.

Если в процессе образования осадка (при логарифмическом характере распределения) в любой момент времени между поверхностным слоем кристалла и раствором будет успевать устанавливаться истинное равновесие и выпавшая твердая фаза не будет успевать перекристаллизовываться, то коэффициент кристаллизации λ примет свое максимальное значение, равное D — коэффициенту кристаллизации при гомогенном распределении микрокомпонента в твердой фазе. Коэффициент кристаллизации λ в этом случае также является физико-химической константой, характеризующей данную систему.

Для выяснения механизма захвата и изучения закономерностей процессов соосаждения применяют метод исследования, который состоит в определении коэффициента кристаллизации данной пары солей в различных условиях в зависимости от ряда факторов. Равновесие между осадком и раствором достигается методами, разработанными школой Хлопина [236]: путем изотермической кристаллизации осадка (путь «сверху» и «снизу») и методом частичной перекристаллизации твердой фазы. В зависимости от условий проведения опыта коэффициент кристаллизации вычисляют или по формуле Хлопина, или по формуле Дернера и Хоскинса.

Многочисленные технологические и аналитические методы выделения и очистки плутония основаны на соосаждении плутония. Для практической разработки схем выделения плутония, кроме теоретических основ, необходимо опираться на имеющиеся сведения, относящиеся к устойчивости степеней окисления плутония в определенных условиях, растворимости различных его соединений, кинетике окислительно-восстановительных реакций, поведению плутония при соосаждении с различными носителями, а также поведению примесей в аналогичных условиях. Данные по этим вопросам, кроме двух последних, были подробно рассмотрены в предыдущих разделах. Ниже приведены литературные данные по поведению примесей, сопутствующих плутонию, а также по соосаждению плутония на различных носителях.

В табл. 18 рассматривается взаимодействие урана, тория, плутония и продуктов деления с химическими реагентами, обычно применяемыми для выделения и очистки плутония из облученного урана. Поскольку на практике чаще всего приходится иметь дело с азотнокислыми растворами, то данные таблицы относятся именно к таким растворам. При этом предполагается, что в исходном растворе присутствуют уран в виде $UO_2(NO_3)_2$; церий — в виде смеси трех- и четырехвалентных соединений; цезий, стронций, барий, все редкоземельные элементы, иттрий, родий — в виде нитратов; цирконий — в виде нитрата циркония; ниобий —

в виде нитрата или взвеси пятиоксида ниобия; рутений — в виде растворимого нитрозонитрата рутения (возможно также присутствие HRuO_4 или H_2RuO_4); теллур — в виде $\text{Te}_2\text{O}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{NO}_3$; сурьма — в трех- и пятивалентном состояниях; иод — в виде смесей иодида с иодатом.

Извлечение плутония из растворов облученного урана и очистка его представляют сложную задачу, которая обычно решается на основе осадительных, экстракционных или ионообменных методов. В основе очистки осадительными методами лежит способность плутония проявлять различные свойства в зависимости от степени окисления, которую можно, по желанию, изменять на протяжении всего процесса очистки. При отделении плутония от урана используют различия в скорости окислительно-восстановительных реакций этих элементов (так, в шестивалентном состоянии более устойчив уран, а в трех- и четырехвалентном — плутоний).

Отделение продуктов деления от плутония основывается на том, что, если данный элемент — продукт деления сходен с одной из валентных форм плутония, то он будет отличаться от плутония в других валентных состояниях. В зависимости от числа повторяющихся циклов можно очистить плутоний до необходимой чистоты. Из приведенных в табл. 18 и 19 данных следует, что для использования сульфата калия, фосфорной, фтористоводородной, фитиновой и фениларсоновой кислот для извлечения и очистки плутония необходимо введение носителя (соли циркония, лантана, висмута и др.). При осаждении карбонатов или ацетатов из растворов, содержащих уран, сам уран служит носителем.

Иногда целесообразнее вместо нескольких одинаковых осадительных операций проводить ряд осадений различными реагентами.

В этих случаях после первоначальной очистки (когда проведено отделение от основной массы урана и продуктов деления одним из перечисленных выше реагентов) для более тщательного отделения плутония от оставшихся примесей применяют другие реагенты, а именно: иодат калия, перекись водорода и щавелевую кислоту. Из приведенных в табл. 19 носителей необходимо отметить фениларсонат циркония, фитинат циркония и бензолсульфинат циркония как наиболее специфичные для выделения четырехвалентного плутония, а уранилацетат натрия и уранилкарбонат калия — для шестивалентного плутония.

Ниже будут рассмотрены сначала схемы методов, лежащих в основе процессов выделения плутония из облученного урана, а затем уже методы концентрирования плутония и отделения его от трансурановых и некоторых других элементов.

Действие различных реагентов на азотнокислые растворы облученного урана [101]

Реагент	Pu (VI)	Pu (IV)	Pu (III)	U (VI)	Th	Cs	Ba	Sr	La	Ce (IV)	Y	Nb	Ru	Rh	Sn (II)	Sn (IV)	Zr	Sb (III)
Сульфат калия	HO	O	O	HO	O	HO	O	O	O	O	HO	HO	HO	HO	HO	HO	HO	O
Фосфорная кислота и фосфаты	HO	O	O	PK	O	HO	PK	PK	O	PK	O	O	O	HO	O	O	O	O
Фтористоводородная кислота	HO	O	O	HO	O	HO	O	O	O	O	O	PK	HO	O	HO	HO	PK	HO
Ацетат натрия	O	HO	HO	O	O	HO	HO	HO	HO	O	HO	HD	HO	HD	HO	HD	O	HD
Щавелевая кислота	O	O	O	O	O	HO	PK	PK	O	O	O	HO	HO	HD	HO	HD	PK	HD
Иодат калия	O	O	O	O	O	HO	O	O	O	O	O	HD	HD	HD	HD		HD	HD
Перекись водорода	$\overrightarrow{\text{Pu(IV)}}$ O	O	$\overleftarrow{\text{Pu(IV)}}$ O	O	O	HO	HO	HO	O	O	O	O	O	O	$\overrightarrow{\text{Sn(IV)}}$		HD	HD
	в присутствии щелочи																	
Едкая щелочь	O	O	O	O	O	HO	HO	HO	O	O	O	HO	HO	O	PO	PO	O	PO
Карбонаты	O	PO	PO	PO	PO	HO	O	O	O	PO	PO	HD	HO	O	O	PO	O	O

Примечание. O — при действии реагента катион образует осадок; HO — при действии реагента катион не образует осадка; PK — образуемый осадок растворим в минеральных кислотах; PO — образуемый осадок растворим в избытке осадителя; HD — нет данных.

Соосаждение индикаторных количеств плутония в главных валентных состояниях с различными носителями

Состав носителя	Pu (III)	Pu (IV)	Pu (VI)	Литература
Гидроокиси	С	С	С	[394, 503]
Фторид лантана	С	С	НС	[368, 521, 547, 637, 655]
Сульфат калия	С	С	НС	[68]
Калий лантансульфат	С	С	НС	[23, 72—74, 143]
Калий лантанселенат	С	С	НС	[244]
Фосфаты и арсенаты				
Фосфат висмута	С	С	НС	[145, 628]
Фосфат циркония	НС	С	НС	[145, 532]
Пирофосфат тория	НС	С	НС	[3]
Гипофосфат тория	—	С	НС	[3]
Гипофосфат урана (IV)	—	С	НС	[3]
Фитинат циркония	НС	С	НС	[205]
Арсенат висмута		С	НС	[691]
Фениларсенат циркония	НС	С	НС	[211, 707, 708]
Оксалаты				
Оксалат тория	С	С	НС	[3]
Оксалат урана (IV)	С	С	НС	[3]
Оксалат висмута	С	С	НС	[3]
Оксалат лантана	С	С	НС	[203]
Иодаты				
Иодат циркония		С	НС	[3]
Иодат тория		С	НС	[212]
Иодат церия (IV)		С	НС	[3]
Иодат свинца		С	НС	А. А. Чайхорский, 1954 г.
Бензолсульфинат циркония	НС	С	НС	М. С. Милокова, 1953 г.
Пероксид тория		С		[3]
Уранилацетат натрия	НС	НС	С	[210, 442]
Уранилкарбонат калия	НС	НС	С	[256]

Примечание. С — количественное соосаждение; НС — соосаждение меньше 1—2%.

Лантансульфатный метод

Большое распространение в советской аналитической практике получил лантансульфатный метод выделения малых количеств плутония, предложенный Б. В. Курчатовым (1947 г.). Детальное исследование этого метода производилось рядом авторов [72—74,

143]. Метод основан на свойстве Pu (III) и Pu (IV) соосаждаться из водных растворов с двойным сульфатом калия и лантана. Шестивалентный плутоний не соосаждается в тех же условиях. Метод [143] заключается в осаждении плутония с двойным сульфатом лантана и калия в восстановительной среде и отделении лантана в виде двойного сульфата в окислительной среде. Второе осаждение плутония в восстановительной среде проводят на меньшем количестве лантана. За один цикл можно достаточно полно извлечь плутоний из исходного раствора и уменьшить количество носителя в 10—15 раз. Одновременно происходит существенная очистка плутония от продуктов деления.

Восстановительная операция заключается в следующем.

Через азотнокислый исходный раствор пропускают сернистый газ для восстановления плутония, после чего раствор насыщают твердым сульфатом калия. Затем прибавляют азотнокислый лантан и после отстаивания отделяют осадок. Состав раствора при осаждении из восстановительной среды: 5—7% HNO_3 , ~1% SO_2 , 0,2—0,3 мг/мл лантана. Восстановление проводят в течение 1 часа при комнатной температуре, после чего раствор насыщают сульфатом калия (до ~1,5 M K_2SO_4). Осадок отделяют центрифугированием через 10—12 час., промывают 1,5 N HNO_3 , насыщенной K_2SO_4 , и растворяют в 0,5 M HNO_3 . В указанных условиях с осадком двойного сульфата лантана и калия соосаждается 95—99% плутония. Для количественного извлечения плутония в присутствии больших количеств урана лучше проводить двойное осаждение с введением в раствор новой порции лантана.

Окислительная операция предназначена для сброса лантана и осколочных элементов, которые извлекаются осадком на восстановительной стадии. Для окисления плутония до шестивалентного состояния используют либо бихромат калия, либо надсернистый аммоний.

К раствору после восстановительной операции добавляют твердый бихромат калия из расчета 10 г на 1 л раствора. Окисление проводят в течение 1 часа при 95—98° С. При использовании персульфата аммония окисление проводят при слабом нагревании (35—40° С) в течение 1 часа. Необходимое количество соли в этом случае составляет 10 г на 1 л раствора, но с добавкой 1 г азотнокислого серебра.

После окисления лантан осаждают насыщением раствора сернистым калием, а серебро добавлением хлорида калия. При этой операции осадок двойного сульфата захватывает независимо от количества плутония и способа окисления ~2% плутония. Для более полного извлечения плутония осадок двойного сульфата растворяли в 0,5 M HNO_3 и проводили повторное осаждение в окислительной среде. После этого для концентрирования лантана и плутония их осаждают в виде гидроокисей водным раствором гидроокиси аммония. Определение плутония заканчивают радиометрически.

Этим методом плутоний достаточно полно отделяется от урана, железа, хрома и ряда других элементов, и на 90—95% от продуктов деления. Нептуний на всех операциях сопутствует плутонию и требует специального метода отделения.

В присутствии циркония вместо сульфата калия следует применять сульфат натрия, чем исключается захват циркония.

Для аналитических целей сульфатный метод обладает некоторыми преимуществами перед известной фторидной схемой, поскольку позволяет применять стеклянную посуду и исключает случайные ошибки за счет восстанавливающих примесей, возможных при работе в пробирках из пластмассы.

Авторы работы [143] показали, что процент осаждения плутония остается одинаковым как для индикаторных, так и для весовых количеств плутония. Это позволяет применять данный метод не только для аналитических целей, но также для извлечения плутония из разбавленных технологических растворов.

Рядом авторов [23, 71—74, 143] проводились исследования влияния различных факторов на полноту осаждения и изучение механизма выделения плутония с кристаллами двойного сульфата.

В работе [143] было изучено выделение плутония с двойным сульфатом калия и лантана в $1,5 N HNO_3$ в зависимости от времени осаждения твердой фазы, концентрации K_2SO_4 в растворе и количества добавленного лантана. Полученные результаты приведены в табл. 20.

Таблица 20

Количество соосажденного плутония в зависимости от времени выстаивания и от концентрации носителя [143]

Количество лантана, мг/мл	Количество соосажденного плутония, %		
	10 мин.	2 часа	12 час.
0,2	83	—	98
0,4	88	93	99
0,6	88	99	—
1,2	98	—	100

В этой же работе описаны опыты по изучению влияния более глубокого восстановления плутония сернистым газом (при $90—95^\circ C$ в течение 30 мин.). В осадок в этом случае переходило 98% плутония, т. е. примерно столько же, сколько при восстановлении при комнатной температуре.

Дальнейшее подробное исследование соосаждения $Pu(IV)$, $Np(IV)$ и $Am(III)$ с двойным сульфатом лантана и калия, предпринятое В. И. Гребенщиковой и Н. Б. Чернявской [72—74] для выяснения механизма соосаждения, проводилось из ненасыщенных по сульфату калия растворов.

В статье [72] показано различие в поведении $Pu(IV)$ и $Am(III)$ при выделении их с двойным сульфатом калия и лантана. В то время как в процессе соосаждения $Pu(IV)$ с двойным суль-

фатом калия и лантана коэффициент распределения плутония резко уменьшается при увеличении концентрации сульфата калия в растворе от 0,19 М ($D=27$) до 0,38 М ($D=6$), при соосаждении Am(III) в аналогичных условиях коэффициент остается постоянным ($D=0,45$). Авторы работы [151] показали, что в 0,19 М растворе K_2SO_4 Pu(IV) существует в виде комплекса $Pu(SO_4)_3^{2-}$, близкого по составу к комплексному иону $La(SO_4)_3^{3-}$, отличающемся от него меньшим зарядом и меньшим размером, т. е. комплексный ион плутония может входить в кристаллическую решетку макрокомпонента. Образование комплексного иона плутония объясняет различное поведение при соосаждении Am^{3+} и Pu^{4+} с двойным сульфатом. Кроме этого полученные данные о величине коэффициентов распределения америция и плутония позволяют выбрать оптимальные условия не только для совместного выделения их из разбавленных растворов, но и для разделения их сульфатным методом.

Разделению указанных элементов сульфатным методом благоприятствуют два фактора: наличие резко различных коэффициентов распределения у Am^{3+} и Pu^{4+} и распределение микрочастиц между твердой и жидкой фазами при изотермическом снятии пересыщения по логарифмическому закону, а не по закону Хлопина. Это позволяет за один процесс осаждения произвести более полное выделение плутония. В табл. 21 приведены данные по изучению распределения Pu^{4+} и Am^{3+} .

Таблица 21

Распределение Pu^{4+} и Am^{3+} при их совместном присутствии в растворе [72]

Исходное количество $K_2La(SO_4)_3$, г	Относительное содержание в жидкой фазе, %				
	$K_2La(SO_4)_3$	Pu	Am	λ_{Pu}	λ_{Am}
0,1363	95,6	31,0	98,2	26±3	0,4±0,2
0,1433	87,0	3,1	94,0	25±2	0,4±0,1
0,1380	86,3	2,5	94,1	25±2	0,4±0,1
0,1378	86,3	1,9	92,5	27±2	0,5±0,1

Примечание. Исходное количество Pu—66·10³ имп/мин; Am—25,5·10³ имп/мин; концентрация K_2SO_4 —0,19 М.

Выбранная молярность сульфата (0,19 М) объясняется условиями наибольшего отличия между коэффициентами распределения Pu^{4+} и Am^{3+} . Результаты, приведенные в табл. 21, показывают, что при выделении 97—98% плутония осадок загрязнен америцием на 6—8% от исходного количества америция. Повторное переосаждение позволяет полностью очистить плутоний от америция (в осадке остаются десятые доли процента америция).

Учитывая данные относительно уменьшения коэффициента распределения плутония в насыщенных сульфатных растворах, в некоторых случаях более выгодно вести осаждение из ненасыщенных сульфатных растворов [72]. Поэтому в более поздних работах были определены коэффициенты кристаллизации для Np^{4+} , Pu^{4+} и Am^{3+} в ненасыщенном по сульфату калия растворе [23, 71, 74].

Выделение Pu^{4+} целесообразнее проводить из 0,7 М раствора сульфата калия, так как в данном растворе коэффициент кристаллизации Pu^{4+} значительно выше, чем в 1,3 М растворе K_2SO_4 . Для уменьшения времени осаждения следует после отстаивания осадка в течение 30 мин. увеличить концентрацию сульфата калия до 1,1 М и снова оставить стоять в течение 30 мин.; общее время отстаивания 1 час.

Соосаждение с двойным селенатом лантана и калия

Шведов и сотр. [244] описали получение и свойства двойного селената лантана и калия $\text{KLa}(\text{SeO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Найденная ими растворимость соединения оказалась равной 1,524 г/л. С осадком $\text{KLa}(\text{SeO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ соосаждается 98,6% Pu^{4+} и 97,4% Ce^{4+} . Никаких преимуществ по сравнению с двойным сульфатом калия и лантана авторами работы [244] не найдено.

Соосаждение с сульфатом калия

Гребенщикова и Боброва [68] изучали соосаждение $\text{Pu}(\text{IV})$ и $\text{Am}(\text{III})$ с сернокислым калием и показали, что эти элементы соосаждаются путем образования аномальных смешанных кристаллов. Принимая во внимание, что $\text{Pu}(\text{IV})$ и $\text{Am}(\text{III})$ при соосаждении с сернокислым калием ведут себя аналогично $\text{La}(\text{III})$ и $\text{Ce}(\text{III})$, авторы [68] предполагают, что и в данном случае образование смешанных кристаллов плутония (IV) и америция (III) с сернокислым калием происходит путем сокристаллизации образующихся на поверхности осадка двойных сульфатов калия и плутония или калия и америция с кристаллами сернокислого калия.

Высокое значение коэффициента кристаллизации, найденное для плутония ($\lambda=30$), наличие логарифмического характера распределения и отсутствие нижней границы смешиваемости указывают на возможность применения сульфата калия в качестве носителя для плутония. Естественно, что редкоземельные элементы полностью соосаждаются с плутонием.

Висмутфосфатный метод

В американской литературе этот метод рассмотрен наиболее подробно [145; 203, стр. 278; 628, 658]. В качестве носителя используют BiPO_4 . Как следует из табл. 19, фосфат висмута соосаж-

дает Pu (III) и Pu (IV), причем четырехвалентный плутоний осаждается наиболее полно. Pu (IV) количественно соосаждается с осадком фосфата висмута из раствора с концентрацией HNO_3 от 0,1 до 1,0 M. Дальнейшее увеличение кислотности раствора ухудшает выделение плутония. Фосфат висмута представляет собой плотный кристаллический легко фильтрующийся осадок. Практически он не растворяется в растворах азотной и серной кислот умеренной концентрации (<1 M). Это позволяет избежать осаждения уранилфосфата во время осаждения фосфата висмута из азотнокислого раствора, в который добавлена серная кислота, связывающая уранил-ион в прочное комплексное соединение. Фосфат висмута обладает высокой избирательностью по отношению к Pu (IV) и захватывает лишь незначительные количества продуктов деления. Для достижения высокой степени очистки чередуют осаждение из окислительной и восстановительной сред. Поскольку фосфат висмута растворяется в концентрированной азотной кислоте, то эти операции проводить довольно просто (преимущество по сравнению с лантанфторидным методом, где трифторид лантана с трудом переходит в раствор).

Выделение плутония данным методом можно проводить в присутствии больших количеств железа; поэтому для восстановления шестивалентного плутония применяют Fe(II), которое легко отделяется при осаждении Pu (IV) [92] из разбавленной азотной кислоты. Осаждению плутония на фосфате висмута не мешают большие количества кальция. Это позволяет выделять ультрамалые количества плутония из костей животных (А. А. Чайхорский и Н. Ф. Лапшина, 1953 г.).

Для удаления радиоактивных циркония и ниобия при восстановительном осаждении фосфата висмута добавляют фторид-ион, комплексующий эти элементы. При последующем окислительном осаждении вводят неактивные церий или цирконий для более полного соосаждения радиоактивных циркония и ниобия [395].

В работе Ридберга [628] приведен ход анализа для выделения индикаторных количеств плутония из облученного материала.

Образец облученного урана растворяют в концентрированной азотной кислоте и нагревают при 90°C в течение 30 мин., разбавляют подкисленной водой до 5 M HNO_3 и добавляют твердый NaBiO_3 для окисления плутония до шестивалентного состояния. Затем раствор разбавляют так, чтобы он был 0,1 M по HNO_3 и 0,1 M по фосфат-иону. Осадок BiPO_4 центрифугируют, при этом он захватывает большую часть продуктов деления.

Раствор, содержащий Pu (VI), делают 1 M по HNO_3 , 0,05 M по N_2H_4 и 0,005 M по Fe (II). В этих условиях плутоний быстро восстанавливается до Pu (III). Раствор разбавляют до 0,1 M по HNO_3 и 0,1 M по фосфат-иону. Затем прибавляют раствор Vi^{3+} (1 каплю 0,1 M раствора Vi^{3+} на каждый миллилитр исследуемого раствора) для осаждения ViPO_4 , который захватывает весь плутоний. Осадок ViPO_4 , который обычно захватывает также некоторое количество урана, центрифугируют и промывают подкисленной водой. Далее

осадок фосфатов переводят в гидроокиси обработкой горячим раствором 10 М КОН. Раствор с осадком центрифугируют, промывают и растворяют в горячей концентрированной HNO_3 . Однако более эффективен метод, в котором проводят восстановление плутония до четырехвалентного состояния нитритом натрия [203, стр. 280].

В работе Лавроского [145] приведены данные, из которых следует, что описанным способом достигается высокая очистка плутония от продуктов деления. Общий коэффициент очистки достигает 107. Незначительное содержание урана в получаемом плутонии свидетельствует о хороших результатах разделения этих элементов.

Для окончательной очистки плутония рекомендуют проводить экстракцию плутония теноилтрифторацетоном в бензоле [628].

Для облегчения последующего растворения в растворах кислот осадка, содержащего вместе с BiPO_4 плутоний, авторы работы [591] предлагают этот осадок предварительно обрабатывать растворами щелочей. В результате такой обработки фосфаты висмута и плутония переходят в гидроокиси, легко растворимые в кислотах.

Фарис и Штрассель [396] для ускорения и облегчения очистки плутония висмутфосфатным методом добавляют перед восстановительным осаждением раствор солей церия(III) (в количестве 1—5 г/л), а перед окислительным осаждением продуктов деления — раствор солей ртути(II) (в количестве 1—5 г/л).

В другой работе [395] было показано, что очистка от γ -активности значительно улучшается, если после осаждения BiPO_4 из окислительной среды провести повторное осаждение продуктов деления на фосфате церия. Для этого в азотнокислый раствор через 30 мин. после осаждения BiPO_4 добавляют 2 г двойного нитрата церия(IV) и аммония и еще через 30 мин. отделяют осадок центрифугированием.

Соосаждение с арсенатом висмута

Томпсон с сотр. [691] предложили в качестве носителя использовать BiAsO_4 . Способ выделения аналогичен висмутфосфатному способу. Pu(IV) соосаждается с BiAsO_4 из раствора 0,5—1 N HNO_3 . Для образования носителя в раствор добавляют растворимую соль висмута и мышьяковую кислоту в количестве до 0,4 моль/л каждого реагента. Образующийся осадок BiAsO_4 захватывает плутоний, а уран и продукты деления, не изоморфные с плутонием, остаются в растворе. В отличие от висмутфосфатного осаждения этот способ позволяет более полно выделить плутоний. В равных условиях при висмутарсенатном осаждении с осадком выделяется 99,4% плутония, 10,9% β -активных и 20,7% γ -активных продуктов. При висмутфосфатном осаждении — 97,2; 22,0 и 13% соответственно. Авторы работы [691] предлагают проводить висмутарсенатное осаждение перед висмутфосфат-

ным, которое проводится лишь из окисленных растворов. Такое сочетание повышает суммарную очистку от β -активных продуктов деления в шесть раз, от γ -активных в два раза по сравнению с обычным висмутфосфатным методом.

Соосаждение с фосфатом циркония

Подобно четырехвалентным торию и церию, $Pu(IV)$ количественно соосаждается с фосфатом циркония (трех- и шестивалентный плутоний при этом остаются в растворе).

Циркониевофосфатный метод дает возможность не только отделять плутоний и нептуний от продуктов деления, но и разделять эти элементы между собой [532].

Описанная Магнуссоном, Томпсоном и Сиборгом методика [см. 145] заключается в следующем.

Раствор урановой мишени доводят приблизительно до следующего состава: 3 *M* по HNO_3 , 0,01 *M* по $Zr(IV)$, 0,001 *M* по $Ce(IV)$ и 0,02 *M* по $NaBrO_3$. Затем раствор нагревают в течение 1 мин. для окисления плутония и нептуния до шестивалентного состояния и доводят до 0,5 *M* H_3PO_4 для осаждения фосфата циркония. Раствор нагревают в течение 1 мин. для коагуляции осадка и центрифугируют. Раствор, содержащий $Pu(VI)$ и $Np(VI)$, восстанавливают избытком $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ для разложения бромата, затем концентрацию $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ доводят до 0,01 *M* и добавляют $Fe(II)$ до концентрации 0,005 *M* для восстановления плутония до трех-, а нептуния до четырехвалентного состояния. Это восстановление проходит быстро. Прибавляют раствор циркония (IV) из расчета 1 мг циркония на 1 мл раствора и раствор нагревают при перемешивании. Выпадающий осадок фосфата циркония захватывает нептуний. В растворе остается уран и $Pu(III)$. К раствору добавляют в качестве носителя лантан и осаждают гидроокись лантана аммиаком, которая захватывает плутоний. Гидроокись лантана растворяют в азотной кислоте, и раствор нагревают до 60—80°С для окисления плутония до четырехвалентного состояния. Добавляют цирконий в качестве носителя и производят осаждение фосфата циркония (как описано выше), с которым соосаждается весь $Pu(IV)$. Осадок перемешивают с раствором азотнокислого лантана (0,1 мг/мл по металлу) и растворяют в смеси 1 *M* HNO_3 и 1 *M* HF . Образовавшийся осадок LaF_3 содержит весь плутоний.

Лантанфторидный метод

По этой схеме из облученного нейтронами уранилнитрата впервые были выделены весовые количества плутония [368].

Метод основан на количественном соосаждении из кислых растворов с осадком фторида лантана нептуния (VI), плутония (III) и (IV). Плутоний (VI) не захватывается осадком LaF_3 . При осаждении из восстановительной среды сбрасывается уран и основная масса продуктов деления, а также происходит некоторое концентрирование плутония. Ниже приводится методика, рекомендуемая Хайдом [655].

Облученный образец растворяют в конц. HNO_3 , раствор частично упаривают для удаления избытка кислоты и разбавляют из расчета, чтобы концентрация урана была не выше 0,5 М. Прибавляют лантан в количестве 0,1—0,5 мг/мл. Восстанавливают плутоний до трехвалентного состояния пропусканием через раствор сернистого газа в течение нескольких минут. Затем раствор переносят в сосуд, устойчивый к действию HF, приливают фтористоводородную кислоту, создавая концентрацию ее в растворе 1—3 М. Осадок фторида лантана центрифугируют и промывают раствором смеси 1 М HNO_3 и 1 М HF, содержащей SO_2 . Осадок растворяют в небольшом объеме конц. HNO_3 с добавкой H_3BO_3 , Al(III) или Zr(IV), комплексующих фториды. Раствор разбавляют до нескольких миллилитров водой, содержащей сернистый газ, и снова осаждают фторид лантана. Промытый осадок фторида дважды обрабатывают при нагревании раствором KOH, не содержащим карбоната. Полученную гидроокись плутония и лантана промывают и растворяют в 1 М HNO_3 .

Далее плутоний окисляют до шестивалентного состояния 0,15 М раствором KBrO_3 при 95° С в течение 20 мин. (можно использовать также ион Ag^{2+}) и прибавляют к раствору фтористоводородную кислоту. При этом в осадок выпадает LaF_3 , который несет на себе почти всю оставшуюся активность, а шестивалентный плутоний остается в растворе. Осадок отделяют центрифугированием и отбрасывают. Плутоний восстанавливают до трехвалентного состояния сернистым газом (15—30 мин.), прибавляют лантан и снова осаждают фторид. Применяемая фтористоводородная кислота не должна содержать восстанавливающие примеси, для чего ее предварительно обрабатывают раствором, содержащим ион персульфата. Фторид переводят в гидроокись, как и на первом этапе. Полученную гидроокись растворяют в кислоте.

Проведя эти операции последовательно несколько раз, можно получить довольно чистый плутоний (<1% примесей).

Для разделения плутония и нептуния окисление раствора броматом следует проводить без нагревания в течение 20 мин. При этом окисление Pu(III) до четырехвалентного состояния происходит быстро, а переход Pu(IV) или Np(V) в шестивалентную форму в холодном броматном растворе происходит очень медленно. Было показано, что окисление Np(IV) броматом заметно катализируется ионом фтора, так что в момент осаждения фторида лантана наблюдается быстрое и полное окисление до Np(V). Pu(IV) не окисляется до высшей валентности и соосаждается с фторидом лантана.

Если требуется высокая степень отделения от урана, лантан-фторидный цикл должен быть повторен при замене азотной кислоты на 1 М H_2SO_4 и уменьшении носителя до > 0,2 мг/мл. В этих условиях уменьшается количество соосаждающегося урана. Цирконий и щелочноземельные элементы увлекаются носителем, когда они присутствуют в индикаторных количествах, и не захватываются, когда их количества исчисляются миллиграммами. Для удаления радиоактивных изотопов этих элементов перед осаждением в исходный раствор следует добавить неактивные носители — цирконий, барий и стронций.

Магнуссон, Томпсон и Сиборг [532] рекомендуют для отделения протактиния перед лантанфторидной схемой провести его соосаждение на двуокиси марганца, иначе протактиний соосаж-

дается с фторидом лантана. Используя лантанфторидную схему в сочетании с экстракцией, авторы работ [424, 521, 655] выделили очень малые количества плутония из урановых руд. Соосаждение плутония с фторидом лантана использовал Пепард с сотр. [590] для выделения его из сточных вод уранового производства. Полнота извлечения плутония определялась по выходу Pu^{238} , который добавляют перед анализом к параллельной пробе анализируемого образца. Удаётся выделить 20—30% от первоначального плутония. Низший предел определения содержания плутония данным методом составляет 1—10 $мкг/л$ плутония [547].

В работе [724] высказывается мнение, что соосаждение малых количеств плутония на фториде лантана не применимо для полного отделения от $U(VI)$. Адсорбция шестивалентного урана подавляется добавлением циркония. Для уменьшения адсорбции в этих случаях также рекомендуется добавлять малые количества соосадителя (≤ 50 $мкг/мл$ лантана).

В литературе описаны ряд усовершенствований лантанфторидного метода, а также использование его для решения определенных задач [107, 152, 188, 245, 503, 505, 533, 618, 637, 639, 709]. Монк [553] предлагает ускорить лантанфторидный метод за счет сокращения времени стояния осадков фторидов от 17 до 1—2 час., но увеличения времени центрифугирования до 5 мин. Новая процедура после прибавления фтористоводородной кислоты сводится к следующему: раствор перемешивают и центрифугируют 2 мин., прибавляют по каплям 0,15 $мл$ раствора $La(NO_3)_3$ (1,6 $мг/мл$ лантана) и снова перемешивают. Оставляют раствор с осадком на 1,5 часа и затем центрифугируют. Далее удаляют раствор над осадком до объема 0,1 $мл$ и перемешивают остаток с 1 $мл$ 0,5 M Hf . Снова центрифугируют раствор с осадком 5 мин., раствор сливают и следующую затем методику проводят по Хайду [655].

Другие авторы [107] для сокращения времени отстаивания предлагают вводить соосадитель $PbSO_4$ (свинец вводят в раствор в виде растворимой соли, после чего добавляют H_2SO_4). Время сокращается до 3 час. Свинец из осадка выщелачивают раствором KOH .

Для растворения осадка фторида лантана, содержащего плутоний, его обрабатывают 1 M HNO_3 в присутствии ионов Fe^{3+} , которые связывают фторид-ионы в прочные комплексы FeF_6^{3-} . В полученном растворе плутоний окисляют до $Pu(VI)$ и путем дополнительного введения фторид-ионов осаждают LaF_3 , захватывающий радиоактивные примеси [709].

Другие авторы [505] для растворения осадка LaF_3 обрабатывают его раствором соли циркония. Присутствие циркония увеличивает растворимость LaF_3 и делает присутствующий $Pu(IV)$ более легко окисляемым до шестивалентного состояния.

При наличии в растворе только урана и плутония (с валентностью четыре и меньше) Маддок и Смит [152] предложили обрабатывать осадок для десорбции плутония полунасыщенным раствором нитрата железа (III) или алюминия. После десорбции концентрацию нитрата доводят до насыщенной и проводят экстракцию.

Риттер [188] предлагает сочетать лантанфторидный процесс с висмутфосфатным. В работе Дальтона [371] лантанфторидный метод был применен как первая стадия выделения плутония из мочи. Метод, предложенный Ароном [11], для отделения лантанидов от плутония основан на их соосаждении с CaF_2 в окисленной среде; Pu(VI) остается в растворе. Для окисления плутония использовали оксинитрат серебра, который в большом диапазоне кислотностей (1—11 N HNO_3) при комнатной температуре за 1 мин. окисляет индикаторные количества плутония.

Соосаждение на гидроокисях

Этот метод является одним из наиболее удобных и распространенных для концентрирования плутония. В качестве носителя обычно используют лантан или никель [503]. Кроме этого, имеются данные (А. А. Чайхорский, 1953 г.) о возможности применения в качестве носителя плутония гидроокисей элементов: Cd , Cr , Al , Mn , Fe , Co , Be , Mg , Ti , Sn , Pb . Плутоний может быть осажден как растворами едких щелочей, так и раствором аммиака. В присутствии в растворе алюминия, свинца, цинка, солей натрия, калия и аммония плутоний легко осаждается в виде гидроокиси 20%-ным раствором едкой щелочи. При определении плутония в растворах, содержащих Ca , Mg , Mn , Co , Cu , Cr и др., осаждение плутония производят 20%-ным раствором аммиака. Некоторые из указанных элементов образуют в избытке аммиака растворимые соединения и тем самым не мешают соосаждению плутония.

Необходимо отметить, что соосаждение плутония с гидроокисью лантана в присутствии золота почти не происходит, поскольку, как предполагают А. А. Чайхорский с сотр. (1953 г.), ионы аурата, адсорбируясь на осадке гидроокиси лантана, изменяют заряд осадка и этим препятствуют соосаждению плутония.

В том случае, когда в растворе присутствует платина, осаждение гидроокиси лантана следует проводить только раствором едкого натра, так как ионы калия и аммония образуют с хлорплатинат-ионом нерастворимые соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ и $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$.

Н. А. Дербенова, А. С. Храмцова и А. И. Дьякова (1954 г.) установили возможность выделения малых количеств плутония (менее 1 мг/л) из щавелево- и молочнокислых растворов осаждением на гидроокиси никеля. Применение лантана в качестве

носителя в этих условиях исключено, поскольку образуется нерастворимый осадок оксалата лантана. Никель же с оксалатионом образует растворимый комплексный ион состава $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, который разрушается в щелочной среде, и никель осаждается в виде гидроокиси.

В тех случаях, когда в исследуемом растворе присутствуют большие количества урана (до 250 г/л) и хрома наряду с элементами, не осаждаемыми в щелочной и аммиачной средах, для выделения плутония можно применять соосаждение плутония с гидроокисью никеля в присутствии перекиси водорода (А. А. Чайхорский и сотр., 1953 г.). Метод отделения плутония от урана и хрома основан на способности этих примесей образовывать растворимые перуранаты и хроматы в щелочной среде (KOH, NaOH) в присутствии перекиси водорода. В тех случаях, когда в растворе кроме урана и хрома присутствуют медь, цинк, кадмий, серебро, кальций и др., не осаждаемые в аммиачной среде элементы, соосаждение плутония проводят на гидроокиси лантана аммиаком, не содержащим углекислоты в присутствии перекиси водорода. Большим преимуществом данного метода (соосаждение с гидроокисью никеля) является его быстрота (выделение и определения плутония занимает около часа), а также возможность определять плутоний из раствора со значительным содержанием урана (до 250 г/л). Точность определения $\pm 6\%$.

В центрифужную пробирку отбирают 0,3—0,5 мл анализируемого раствора с содержанием ~ 1 мкг/мл плутония, добавляют раствор никеля (всего 5—6 мг никеля), 7—8 мл 40%-ного раствора едкой щелочи (не содержащей карбонатов) и 3—5 капель 30%-ной H_2O_2 . Раствор с осадком нагревают на водяной бане 5—10 мин. для коагуляции гидроокиси никеля и частичного разложения избыточной H_2O_2 . Осадок гидроокисей никеля и плутония отделяют центрифугированием, промывают водой, растворяют в 5—10 мл 1,5 N HNO_3 и определяют содержание плутония радиометрическим методом.

Бове, Стивенсон и Роллефсон [24] предложили метод отделения плутония от урана и продуктов деления соосаждением четырехвалентного плутония с гидроокисью железа из ацетатных растворов с рН 5—6. Совместно с плутонием в осадок увлекаются цирконий и ниобий. Для их отделения проводят осаждение гидроокиси железа из окислительной среды. На этой операции шестивалентный плутоний остается в растворе.

Натрийуранилацетатный метод

В этом методе используется способность шестивалентного плутония образовывать малорастворимый натрийплутонилацетат, изоморфный с натрийуранилацетатом. Трех- и четырехвалентный плутоний не соосаждается с натрийуранилацетатом. Ацетатный метод был предложен Ганом и Штрассманом [442] и применялся впервые для выделения нептуния. В дальнейшем

метод был использован для выделения и очистки плутония из больших количеств урана.

Старик и сотр. [210] применили соосаждение плутония с диацетатом уранила для очистки плутония от естественных α -активных радиоэлементов (Pa, Th, Ra, Po), содержащихся в урановой смоляной руде, и показали возможность полного отделения от указанных элементов при 2-кратном осаждении. Выделение проводят из 0,1 *N* азотнокислого раствора. Вначале в этом растворе окисляют плутоний до шестивалентного состояния броматом калия. При окислении плутония марганец, содержащийся в руде, выпадает в осадок в виде перекиси. Это способствует лучшей очистке плутония от радиоэлементов (особенно от протактиния). После отделения осадка перекиси марганца $Pu(VI)$ осаждают с осадком диацетата уранила, при 90°С двойным объемом 45%-ного раствора $NaCOOCH_3$ из раствора 2 *N* HNO_3 . Плотный кристаллический осадок диацетата уранила отделяют декантированием и после промывания растворяют в 2 *N* HNO_3 . Эту операцию повторяют. После растворения осадка производят осаждение из восстановительной среды и тем самым отделяют плутоний от урана. Для более тщательного отделения урана авторы работы [210] после концентрирования плутония (соосаждение с гидроокисью) применяли экстракцию диэтиловым эфиром.

В работе [67] предлагается методика, аналогичная описанной выше, но в двух вариантах: проводят окисление плутония и соосаждение с диацетатом уранила, либо проводят предварительное восстановление плутония и удаление урана. Второй вариант приемлем лишь для значительных количеств плутония, поскольку осаждение проводят без носителя, так как уран осаждается при первом осаждении.

Соосаждение с фениларсонатом циркония

Фениларсоновая кислота $C_6H_5AsO(OH)_2$ — весьма избирательный осадитель для четырехвалентных катионов и в первую очередь для циркония, причем в определенных условиях осаждения может быть достигнуто отделение циркония от ряда элементов, в том числе урана, тория, алюминия, железа, редкоземельных элементов и др. [243]. Войт с сотр. [707, 708] показали возможность соосаждения $Np(IV)$ и $Pu(IV)$ с фениларсонатом циркония.

Старик с сотр. [211] определили оптимальные условия выделения нептуния с осадком фениларсоната циркония и разработали следующую методику отделения $Np(IV)$ от $Pu(III)$.

К 1 *N* солянокислому раствору, содержащему нептуний и плутоний с носителем лантаном, прибавляют $ZrCl_4$ (3—4 мг циркония на 100 мл раствора) и избыток гидроксилamina. Раствор нагревают на водяной бане в течение

2,5 час., после чего добавляют 4%-ный раствор фениларсоновой кислоты (в отношении 1 : 2 по объему). Выпавший осадок фениларсонатов циркония и нептуния отстаивают в течение 30 мин., центрифугируют и промывают 1%-ным раствором HCl. Далее его обрабатывают при слабом нагревании 5%-ным раствором щелочи, центрифугируют и растворяют в HCl. Нептуний определяют радиометрически. Декантат и промывные воды, содержащие плутоний, соединяют, и из этого раствора плутоний осаждают с осадком гидроксида лантана. После растворения в кислоте производят измерение α -активности.

В другой работе [180, стр. 51] фениларсоновая кислота была использована для разделения Pu(IV) и Am(III). Методика неприменима для растворов с очень высоким соотношением плутония и америция или наоборот.

Порцию азотнокислого раствора (общая α -активность составляет ~ 10 *имп/мин*) переносят в центрифужную пробирку на 2 мл. Пипетку дважды промывают 1 M HNO₃. К пробе добавляют 1 каплю раствора носителя — циркония в 0,1 N HCl с концентрацией ~ 1 *мг/мл*, после чего, добавляя 1 M HNO₃, доводят объем до 1 мл. Тщательно перемешивают и прибавляют 2 капли насыщенного раствора фениларсоновой кислоты. Осадок отстаивается ~ 5 мин., а затем пробирку помещают на 5 мин. в кипящую водяную баню для его коагуляции. Смесь охлаждают и центрифугируют в течение нескольких минут. Раствор переносят в мерный сосуд емкостью 2 мл, а осадок промывают 10 каплями промывного раствора (промывной раствор состоит из 10 мл насыщенного раствора фениларсоновой кислоты, разбавленного до 100 мл 1 M HNO₃). После центрифугирования промывной раствор переносят в тот же мерный сосуд. В растворе радиометрическим методом определяют америций.

Осадок взбалтывают с несколькими каплями воды и переносят на мишень. Пробирку несколько раз промывают водой и переносят ее на ту же мишень. Избыток HNO₃ нейтрализуют концентрированным раствором NH₄OH. Жидкость упаривают досуха, затем разлагают нитрат аммония и циркониевый комплекс при осторожном нагревании. Мишень прокалывают и плутоний определяют радиометрически.

Соосаждение с оксалатом лантана

Гребенщикова и Брызгалова [69] показали, что Pu(IV) соосаждается с оксалатом лантана с образованием аномальных смешанных кристаллов с отсутствием нижней границы смешиваемости в интервале концентраций микрокомпонента от 10^{-6} до 10^{-9} M. Распределение Pu(IV) между оксалатом лантана и раствором может происходить и по закону Хлопина и по логарифмическому закону в зависимости от условий проведения соосаждения. Было также найдено, что в растворах, содержащих HNO₃ от 0,5 до 1,5 M, с концентрацией шавелевой кислоты или оксалата аммония не более 0,1 M наблюдается максимальное обогащение кристаллов оксалата лантана плутонием ($D=21$). Дальнейшее увеличение концентрации оксалатных ионов в растворе вызывает уменьшение коэффициента кристаллизации за счет

образования растворимых оксалатных комплексов плутония (IV). Таким образом, Pu(IV) при соосаждении с трехвалентным носителем ведет себя подобно трехвалентным элементам, отличаясь лишь более резким уменьшением коэффициента кристаллизации при изменении концентрации оксалат-ионов в растворе. Это объясняется его большой способностью к образованию более сложных комплексов.

Осаждению плутония не мешают сотни миллиграммов урана [48].

Соосаждение с иодатом свинца

А. А. Чайхорский и сотр. (1954 г.) исследовали соосаждение Pu(IV) на иодате свинца для отделения от урана, железа, хрома и некоторых других элементов. Совместно с плутонием на иодат свинца соосаждается ~20% железа независимо от содержания его в пробе. Уран соосаждается приблизительно на 6% (при содержании его от 0,1 до 200 мг). В фильтрате остается только ~0,3% плутония.

Соосаждение с иодатом тория

Предложен [212] иодатный метод выделения плутония из облученного урана, основанный на различной растворимости иодатов плутония (IV) и (VI).

Облученный уран растворяют в HNO_3 , затем добавляют H_2O_2 для полного перевода плутония в форму Pu(IV). В раствор вносят 0,3% $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ и из 2—3 N HNO_3 при добавлении раствора иодата калия осаждают иодат тория, увлекающий Pu(IV). Основная масса урана и продуктов деления остается в растворе. Промытый осадок растворяют в 12 N HCl , Pu(IV) окисляют до Pu(VI) бихроматом натрия при 65°С, раствор охлаждают, вводят водный раствор KJO_3 или HJO_3 и добавляют 2—3-кратный избыток соли тория или церия. Продукты деления соосаждаются с $\text{Th}(\text{JO}_3)_4$, а плутоний в виде PuO_2^{2+} находится в растворе. Цикл в случае необходимости повторяется несколько раз.

После концентрирования плутония по лантанфторидной схеме иодатное осаждение используется для отделения от носителя [368].

Соосаждение с карбонатами щелочных металлов

Как было показано Яковлевым и Горбенко-Германовым [256], в концентрированных растворах карбоната калия в окислительной среде плутоний образует малорастворимую комплексную соль $\text{K}_4[\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3]$. Это соединение изоморфно с аналогичным соединением урана $\text{K}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$, с которым и соосаж-

дается. При осаждении из окислительной среды за одну операцию выделения калийтрикарбоната уранила извлекается 99% плутония. Вследствие относительно высокой растворимости двойных карбонатов редкоземельных элементов захват их невелик (1—3%). Карбонаты бария и стронция кристаллизуются в другой системе, а потому не должны захватываться. Также следует ожидать малого захвата цезия и рутения. Цирконий, вероятно, будет соосаждаться.

Карбонатное осаждение из окислительной среды дает относительно высокую очистку урана и плутония от сопутствующих элементов. Подобно $U(VI)$ и $Pu(VI)$ ведет себя и $Am(V)$ [256]. Для их разделения необходимы другие приемы.

Соосаждение с фитинатом циркония

Четырехвалентный плутоний количественно осаждается фитиновой кислотой [205]. На этом основан метод соосаждения малых количеств плутония на фитинате циркония. При концентрации плутония 0,5 мкг на 100 мл и носителе не ниже 0,2 мг на 100 мл плутоний выделяется на 95—98%. При концентрации $Pu(IV)$ 0,1 мкг на 100 мл и той же концентрации носителя соосаждение проходит на 80—90%. Осаждение проводят из 3 N HNO_3 . Данный метод позволяет не только выделить плутоний, но и очистить его от Sr , La , Mn , Pb , Al , Cu , Zn , Ni , редкоземельных и некоторых других элементов.

Соосаждение с миндалею циркония

Мерц [546] показал, что миндальная и бромминдальная кислоты выделяют индикаторные количества четырехвалентного плутония на носителе из кислых растворов (0,1—1,0 N). Шестивалентный уран в этих условиях остается в растворе, его выпадение начинается лишь при pH 4,0. Трехвалентный плутоний также соосаждается с носителем при действии этих кислот, но только в слабокислых растворах (pH 3). В качестве носителя для трехвалентного плутония используют иттербий, для четырехвалентного — цирконий. Шестивалентный плутоний в обоих случаях остается в растворе. Изменение кислотности исходного раствора сильно влияет на процент соосаждения четырехвалентного плутония. Данные по соосаждению плутония(IV) с миндалею и бромминдалею циркония приведены в табл. 22.

Автор работы [546] провел отделение индикаторных количеств плутония при помощи бромминдальной кислоты от значительных количеств урана в следующих условиях: концентрация плутония 0,2 мкг/л, урана 5 г/л, кислотность 0,5 N HCl . В этих условиях с осадком носителя (1 мг циркония на 10 мл) соосадалось 84% плутония. Коэффициент очистки от урана равен 400.

Соосаждение Pu (IV) с цирконием при действии миндальной и бромминдальной кислот [546]

Концентрация кислоты, <i>N</i>	Соосаждение Pu (IV), %				Концентрация кислоты, <i>N</i>	Соосаждение Pu (IV), %			
	бромминдальная кислота		миндальная кислота			бромминдальная кислота		миндальная кислота	
	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃		HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃
5,0	49	0	22	0	1,0	87	85	82	75
2,0	64	42	45	13	0,1	90	87	88	80
1,5	83	62	69	41	0,01	89	88	86	87

Примечание. Концентрация плутония в растворе — 0,5 мкг/л; концентрация носителя — 2 мг циркония на 20 мл раствора.

При действии миндальной кислоты в осадке содержалось 51% плутония и очистка от урана была несколько хуже (коэффициент очистки 380).

Соосаждение плутония с родизонатом калия

Вейсс и Шипман [723] установили, что плутоний количественно соосаждается с родизонатом калия из водных растворов (рН 5) и применили этот реагент для выделения плутония из мочи. Осаждение производят следующим образом. Добавляют твердый родизонат калия (20 мг) к 20 мл мочи (рН 6). После растворения родизоната калия добавляют 10 мл абсолютного этилового спирта. Образующийся осадок родизоната калия количественно захватывает плутоний. Авторы работы [723] показали, что до рН 4 плутоний не соосаждается с этим реагентом. Наиболее полное (100%) выделение плутония наблюдается при рН 9. Метод применим для выделения плутония с целью концентрирования. Для отделения плутония от примесей его необходимо сочетать с другими методами (фторидное соосаждение с лантаном, ионообменная очистка и др.).

Соосаждение плутония с органическими соосаждителями

Для концентрирования плутония из очень разбавленных растворов Кузнецов и Акимов [135, 136] предложили использовать ряд органических реагентов. Соосаждение плутония происходит по двум различным механизмам: соосаждение по «нитратному» механизму и соосаждение в виде циклических солей.

Соосаждение по «нитратному» механизму. Соосаждение плутония производят из растворов, содержащих азотную кислоту и нитрат аммония. В таких растворах $Pu(IV)$ образует характерный слабоионизованный комплексный анион $Pu(NO_3)_6^{2-}$, который можно соосадить с осадками нитратов тяжелых органических катионов.

В работе [136] был опробован ряд таких органических реагентов: хлорид метилвиолета, ацетат нитрона, гидроацетат дифенилгуанидина, хлорид родамина Б, гидрохлорид диантипирилфенилметана, гидрохлорид диантипирилметана, хлорид амилowego эфира родамина Б и хлорид бутилового эфира родамина Б (хлорид бутилродамина). Из опробованных реагентов наиболее удачным для соосаждения оказался бутилродамин. $Pu(IV)$ почти количественно (на 90—95%) соосаждается также с амилродамином и диантипирилметаном в растворе 1,8 N HNO_3 , содержащем 50% NH_4NO_3 .

В концентрированных нитратных растворах лишь немногие другие элементы, $U(IV)$, $Th(IV)$ и $Ce(IV)$, образуют гексанитратные анионные комплексы, склонные осаждаться органическими осадителями. Метод позволяет отделить плутоний от таких элементов, как Zr, V, Sb, Fe, Cr, Mn, Co, Cu и др.

К 200 мл раствора, 3 N HNO_3 , содержащего ~1 мг/л $Pu(IV)$, прибавляют ~130 г NH_4NO_3 , 1 г порошкообразного фенолфталеина (для облегчения фильтрации осадка, склонного прилипать к стенкам колбы) и 40 мл слегка нагретого 1%-ного раствора бутилродамина. Выпавший малиновый осадок отстаивается 1 час, после чего его отфильтровывают через бумажный фильтр («белая лента»). Осадок на фильтре дважды промывают ~50%-ным раствором NH_4NO_3 в 1,8 N HNO_3 , к которому добавляют раствор бутилродамина в таком количестве, чтобы образовался небольшой, но хорошо заметный осадок. Осадок вместе с бумажным фильтром помещают в тигель, добавляют 2 мл насыщенного раствора $(NH_4)_2SO_4$, слегка подсушивают и озоляют осадок в муфельной печи, постепенно повышая температуру от комнатной до 550—600°С (озоление содержащего нитраты осадка без добавления $(NH_4)_2SO_4$ может сопровождаться всплывками). После озоления внутренние стенки тигля смывают несколькими каплями HNO_3 . Для перевода окиси плутония в раствор осадок обрабатывают сначала иодистоводородной кислотой, затем конц.

Таблица 23

Соосаждение $Pu(IV)$ с нитратом бутилродамина [135]

Концентрация плутония, мг/л	Соосаждение $Pu(IV)$, %	Концентрация плутония, мг/л	Соосаждение $Pu(IV)$, %
5	100	0,1	89—90
1	100	0,05	76—82
0,5	97—100		

HNO_3 ; раствор упаривают, остаток растворяют в нескольких каплях $1,5 \text{ N}$ HNO_3 и определяют плутоний радиометрическим методом. Погрешность определения $\pm 5\%$.

Полнота осаждения плутония в зависимости от разбавления приведена в табл. 23.

Результаты соосаждения плутония с одновременным отделением от других элементов приведены в табл. 24.

Таблица 24
Соосаждение Pu (IV) с бутилродамином с одновременным отделением от других элементов [135]

Валентность металла	Присутствующий при соосаждении элемент	Вес озолонного осадка, мг	Соосаждение Pu (IV), %
	Без добавок других элементов	—	99; 100
I	Li+Na+K+Rb+Cs	1	95
II	Cu; Be ($\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); Mg; Ca	Везде $\leq 1-2$	93; 100; 100
	Sr+Ba; Zn+Cd; Pb; Mn; Co+Ni	Везде 1-2	95; 92; 90; 96; 97
III	Редкоземельные элементы, Bi, Sb (SbCl_3)	≤ 1 ; ~ 7 ; ~ 15	101; 103; 96
	V ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$); Al; Ce; Fe	Везде $\leq 1-2$	90; 85; 93; 95
IV	Ce; Th; U (UCl_4)	~ 20 ; ~ 43 ; ~ 43	87; 55; 54
	Zr; Sn (SnCl_4); V (VOSO_4)	Везде $\leq 1-2$	92; 90; 100
V	P (Na_2HPO_4)	≤ 1	86
VI	U; Mo[(NH_4) ₆ Mo ₇ O ₂₄]	~ 7 ; 1	94; 90

Примечание. В каждом опыте $0,1 \text{ мкг}$ плутония соосаждали из 200 мл раствора 50% -ного по NH_4NO_3 и $1,8 \text{ N}$ по HNO_3 ; прочие элементы вводили в количествах по 100 мг , считая на элемент; во всех опытах добавляли по 40 мл 1% -ного раствора бутилродамина.

Все металлы, кроме элементов, соли которых указаны в скобках, вводили в виде нитратов по 100 мг на элемент; в каждый опыт брали один элемент или сумму указанных элементов.

Можно видеть, что соосаждение Pu (IV) с нитратом бутилродамина обеспечивает достаточно полное выделение плутония даже при разбавлении $1 : 10^{10}$.

Из табл. 24 видно, что соосаждение Pu (IV) позволяет отделить его практически от всех элементов, кроме тория. Осаждение Ce (IV) легко устранить предварительным переводом Ce (IV) в Ce (III). Перевод U (IV) в U (VI) существенно уменьшает захват урана. Полное отделение плутония от шестивалентного урана можно выполнить, произведя повторные переосаж-

дения. Так, после четырех последовательных соосаждений удается выделить 80% плутония. Конечный осадок содержит только 0,0025% от первоначального количества урана из исходной смеси плутония с ураном с соотношением $Pu(IV) : U(VI) = 1 : 107$.

Соосаждение в виде циклических солей. Четырехвалентный плутоний образует растворимые циклические соли со многими органическими реагентами, содержащими сульфогруппы. В виде этих соединений плутоний может быть соосажден с осадками, образуемыми катионами основных красителей с органическими реагентами (анионами), которые связывают плутоний в прочное комплексное соединение.

Поскольку $Pu(IV)$ гидролизуется уже в кислых растворах, образование комплексов плутония происходит также в кислых растворах. Метод определения [135] состоит в следующем.

К 200 мл кислого раствора, содержащего $Pu(IV)$, прибавляют 100 мг реагента комплексообразователя в виде водного раствора, доводят рН до величины, необходимой для комплексообразования (см. табл. 25), выдерживают раствор в течение 10—20 мин. и после этого при перемешивании вводят 5—7 мл 1%-ного раствора метилвиолета или метиленового голубого. Осадок фильтруют, слегка подсушивают и озолотят при медленном повышении температуры до 500°С; затем его растворяют в конц. HNO_3 , раствор упаривают и разбавляют 1,5 N HNO_3 . Плутоний определяют радиометрическим методом. При содержании четырехвалентного плутония 0,1 мкг в 200 мл и рН 1—4 плутоний соосаждается с рядом органических соосаждителей (табл. 25).

Таблица 25

Соосаждение $Pu(IV)$ в виде циклических солей [136]

Ингредиенты соосаждителя	рН	Соосаждение $Pu(IV)$, %
Кальцион и метилвиолет	3—4,2	35—51
Кислотный хром желтый Н и метилвиолет	3,2—4,7	82—100
Бензол-4-сульфокислота- $\langle 1\text{-азо-5}\rangle$ -8-оксихинолин и метилвиолет	1,3—4,7	89—100
Хромотроп 2Б и метилвиолет	1,7—4,3	95—100
Фенсульфазо и метиленовая голубая	2,4—5	98—100
Арсеназо и метиленовая голубая	2—6,3	100—101
Стильбазо и метилвиолет	1—4,3	100—102

Как видно из табл. 25, плутоний соосаждается на 95—100% при рН 1—4, если в качестве реагентов применяют хромотроп 2Б, фенсульфазо, арсеназо или стильбазо. Осаждение в виде циклических солей по сравнению с «нитратным» механизмом происходит полнее, но менее избирательно, что позволяет осаждавать плутоний из более разбавленных растворов. Четырехвалентный плутоний отделяется лишь от тех элементов, катионы которых гидролизуются меньше, чем катионы $Pu(IV)$: от щелоч-

ных металлов, двухзарядных катионов, включая U(VI), и некоторых трехвалентных элементов, включая редкоземельные элементы.

При рН 5—7 из весьма разбавленных растворов таким же способом можно соосаждать и трехвалентный плутоний. Избирательность осаждения его хуже по сравнению с четырехвалентным плутонием.

Соосаждение плутония(IV) с ализарином. Пастарнак [586] провел исследование механизма соосаждения плутония в различных валентных состояниях. Он показал, что наиболее полно соосаждается четырехвалентный плутоний. Механизм соосаждения объясняется селективной адсорбцией на ализарине.

Осаждение весовых количеств

В предыдущем разделе было показано, что количественное соосаждение микроколичеств плутония происходит и в том случае, когда растворимость плутониевого соединения превышает его концентрацию в растворе. При осаждении же макроколичеств растворимость выделяемого соединения в данных условиях является основным критерием пригодности метода.

В весовых количествах плутоний присутствует в растворах, прошедших предварительное концентрирование (соосаждение с носителями, экстракция), в ходе которого происходит отделение плутония от основной массы урана и осколочных элементов, с которыми сбрасывается большая часть γ - и β -активности [3, стр. 469; 230, 404]. Растворы, содержащие макроконцентрации плутония, в зависимости от применяемой технологии могут содержать заметные количества различных элементов: K, Na, Ag, Mg, Cu, Fe, Ca, Zn, Pb, Mn, Cr, Ni, Ce, La, Th, U, Np, Am и др., из которых наиболее трудноотделяемыми являются U, Fe, Cr, Zr, Th, Ce и Np.

В зависимости от объекта исследования и методов конечного определения плутония (радиометрический, титриметрический, весовой и спектрофотометрический) предъявляются различные требования и к методам отделения его. Так, в случае радиометрического конечного определения плутония необходимо тщательное отделение от всех элементов — α -излучателей и от основной массы нелетучих солей. Для объемных методов определения необходимо удаление элементов, взаимодействующих с титрующим реагентом. Для весового определения плутония основное требование — отсутствие примесей, не удаляющихся при переведении плутония в весовую форму. Поэтому выбор способа отделения плутония обусловлен составом анализируемого объекта и заданной степенью очистки перед определением.

Для растворов сложного состава трудно подобрать такой метод осаждения плутония, который позволил бы нацело отде-

лить его от сопутствующих примесей. В этом случае необходимо применять комплекс методов отделения — последовательное осаждение нескольких труднорастворимых соединений или сочетание осаждения с экстрагированием и т. д. [230, 336, 633].

Невозможно дать исчерпывающие характеристики всех имеющихся методов отделения осаждением; можно лишь критически описать отдельные операции. Наиболее трудная задача в методах отделения — разделение плутония и урана. Это объясняется, во-первых, тем, что уран является аналогом плутония во всех его валентных состояниях и, во-вторых, тем, что он обычно присутствует в плутониевых растворах в значительных количествах. Поэтому чистота отделения плутония от урана — один из основных показателей оценки рассматриваемого метода отделения. При работе с макроколичествами плутония необходимо считаться с реакциями диспропорционирования [485]. Наличие в растворе плутония в различных валентных состояниях значительно усложняет методы отделения. В связи с этим в ряде методов осаждению должно предшествовать приведение плутония к одной валентной форме. Ниже рассмотрены операции осаждения плутония для наиболее часто встречающихся в аналитической практике методов отделения.

Осаждение плутония (IV) гидроокисью аммония

Осаждение Pu(IV) гидроокисью аммония [3, стр. 329; 48, 170] широко используется для отделения его от щелочных и щелочноземельных металлов, от малых количеств металлов, образующих аммиакаты (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+), а также для концентрирования плутония в малом объеме [66, 368]. Обладая малой избирательностью, эта реакция используется для отделения плутония на последних стадиях очистки. Количественному осаждению мешают анионы, комплексующие плутоний: карбонат, оксалат, фторид, фосфат, тартрат и некоторые другие. Осаждение также не дает удовлетворительных результатов, если раствор содержит большие количества цинка, хрома и бора, которые захватываются осадком гидроокиси плутония.

Эффективность отделения плутония от меди, никеля, серебра и других образующих аммиакаты элементов зависит от их концентрации. Обычно полное отделение даже от незначительных количеств этих элементов достигается только после 2—3-кратного переосаждения.

Раствор гидроокиси аммония, естественно, должен быть приготовлен без уголекислоты. Методика осаждения плутония гидроокисью аммония описана на стр. 254.

Осаждение плутония перекисью водорода

Осаждение плутония перекисью водорода не позволяет разделить валентные формы плутония. Однако перекись водорода обладает тем преимуществом, что количественно осаждает плутоний, находящийся в различных валентных состояниях, переводя Pu(III) в Pu(IV) и Pu(VI) также в Pu(IV). Осаждение плутония перекисью водорода широко используется для очистки концентрированных растворов плутония [144]. Этот метод весьма избирателен, но, изменяя осадительную среду, можно повысить его селективность. Ниже будет рассмотрено осаждение плутония из различных сред.

Осаждение пероксида плутония(IV) в кислых средах. Осаждение плутония из кислых сред (1—2 N) проходит количественно. При этом достигается отделение плутония от многих элементов (табл. 26) [519].

Таблица 26

Очистка плутония пероксидным осаждением [519]

Группа элементов	Элемент	Содержание элемента, вес. % по отношению к Pu		Группа элементов	Элемент	Содержание элемента, вес. % по отношению к Pu	
		перед осаждением	после осаждения			перед осаждением	после осаждения
I	Na	>0,01	~0,001	VI	Cr	1,4	<0,002
	Cu	~0,01	~0,0001		Mo	0,28	<0,002
	Ag	~0,0005	~0,0002	VII	Mn	0,0015	<0,0001
II	Be	~0,01	0,0003		VIII	Fe(III) }	0,62
	Mg	0,1	<0,0005	>2,0			0,037
	Ca	~0,01	0,0025	Co		6,5	<0,002
	Zn	0,001	0,001	Ni		>0,13	<0,002
III	Pb	0,01	0,0002	Лантаниды Актиниды	Ru	~1,6	0,1
	B	~0,01	~0,0001		La	0,005	<0,001
	Al	>0,05	0,0005		Ce	1,0	~0,015
	In	~0,01	0,0005		Th	3,4	3,2
IV	Si	0,12	0,002	U	U	277,0	253,0
	Ti	~0,04	<0,02				
	Zr	0,34	0,1				
	Sn	0,001	0,0001				

Как следует из табл. 26, хорошо отделяются элементы I, II и III групп. Из IV группы удовлетворительно отделяются все опробованные элементы за исключением циркония, который отделяется только частично. Исследования поведения элементов V группы не проводилось. Из элементов VI и VII групп с плутонием не соосаждаются хром, молибден и марганец (в количе-

ствах, указанных в табл. 26). Было проведено осаждение из растворов, содержащих равные по весу количества хрома и плутония. Полученный пероксид плутония содержал < 1 мг хрома на 10 г плутония. Все исследованные элементы VIII группы отделяются пероксидным осаждением, включая кобальт и рутений, присутствующие в значительных количествах.

Эта операция оказалась эффективной и для отделения лантанидов. Торий и уран осаждаются в этих условиях вместе с плутонием. В работе Хилла и Хернимана [443] имеется указание о возможности использования пероксидного осаждения плутония из кислых сред для отделения от америция.

Лери с сотр. [519] показал, что присутствие в растворе равных с плутонием количеств железа приводит к неполному осаждению $Pu(IV)$ за счет его окисления $Fe(III)$ до шестивалентного состояния (только в присутствии H_2O_2). Однако железо, а также медь, марганец и др. катализируют процесс разложения H_2O_2 и поэтому должны присутствовать в незначительных количествах. Добавление гидроксиламина или гидразина к раствору перед осаждением плутония улучшает его количественное выделение [290].

Влияние различных факторов на осаждение и методика осаждения пероксида плутония(IV) из кислых сред приводятся на стр. 255.

Осаждение пероксида плутония(IV) в карбонатных средах. Осаждением пероксида плутония из карбонатных сред плутоний полностью отделяется от урана (Р. Ю. Дебердеева, 1960 г.). Однако в этих условиях большинство элементов или осаждаются сами, или мешают осаждению плутония. Поэтому для отделения основной массы примесей от плутония осаждению из карбонатных сред обычно предшествует осаждение из кислой среды.

При равном содержании в растворе плутония и урана для полного отделения урана достаточно провести одно осаждение, при большем содержании урана требуется повторное осаждение. Методика осаждения описана на стр. 256.

Осаждение пероксида плутония(IV) в присутствии комплексона III. Р. Ю. Дебердеева (1960 г.) успешно применила комплексообразующее действие комплексона III для устранения влияния двух- и трехвалентных элементов при осаждении пероксида плутония(IV) из карбонатно-аммиачных сред. Комплексон III связывает эти элементы в прочный растворимый комплекс. Для удержания в растворе урана добавляется карбонат аммония. Разработанная методика осаждения пероксида плутония из карбонатно-аммиачной среды позволяет выделить плутоний из растворов сложного состава за одну операцию.

Влияние различных факторов и методика осаждения пероксида плутония из карбонатно-аммиачных сред приведены на стр. 256.

Осаждение иодата плутония(IV)

Осаждение Pu(IV) в виде иодата применяется для отделения от многих элементов, но главным образом от редкоземельных элементов и U(VI) [368]. Этот метод широко используется в аналитической практике благодаря быстрой фильтрации осадка и легкости растворения его. При значительных (> 50 мг) количествах плутония для более полного отделения от примесей осаждение лучше вести из 6 M HNO₃, при меньших содержаниях плутония для количественного выделения кислотность лучше понижать до 0,5—1 M HNO₃. Отделение от тория, циркония и титана не достигается. Четырехвалентные церий и уран также осаждаются иодатом, но если раствор предварительно обработать перекисью водорода, то оба эти элемента остаются в растворе, поскольку первый из них восстанавливается, а второй окисляется. Обработка перекисью также благоприятна и для плутония, так как переводит его в четырехвалентное состояние. Трехвалентные редкоземельные элементы вообще легко отделяются при иодатном осаждении, но если они присутствуют в значительных количествах, требуется повторное осаждение.

В 1947 г. А. П. Виноградов и С. А. Заколупин применили иодатное осаждение для выделения плутония из сложных растворов. В 1951 г. М. М. Конарев с сотрудниками исследовал выделение плутония из растворов с переменным содержанием урана в присутствии многих элементов. Концентрация плутония в растворах колебалась от 0,1 до 1 мг/мл. При содержаниях урана ≥ 10 мг/мл для полного отделения его требуется переосаждение иодата плутония. Кроме урана в исследуемых растворах присутствовали Ba, Cd, Ce, Cr, Co, La, Fe, Mn, Mo, Ni, Sn, V, каждый в концентрациях $\leq 10\%$ от содержания плутония. При весовом окончании этот метод, даже при двойном осаждении иодата плутония, дает среднее отклонение до $\pm 0,4\%$. Авторы объясняют ошибки недостаточно полным отделением от железа. Тщательная промывка осадка разбавленным вдвое раствором осадителя несколько снижает захват железа. В присутствии больших количеств железа авторы предлагают удалять его предварительной эфирной экстракцией из солянокислого раствора.

Полная методика осаждения иодата плутония(IV) описана на стр. 257.

Осаждение сульфатов плутония

Отделение плутония(IV). В работе Андерсона [272] имеются данные по определению растворимости сульфата плутония в присутствии избытка серной кислоты и метилового спирта.

Растворимость сульфата плутония в значительной степени зависит от концентрации серной кислоты. Увеличение ее до 4 *N* приводит к более полному осаждению сульфата плутония за счет увеличения концентрации общего иона. Дальнейшее увеличение концентрации свободной кислоты содействует образованию сульфатных комплексов плутония, вплоть до образования комплекса с восемью сульфатными группами [150]. Добавление спиртов, ацетона и хлорной кислоты резко снижает растворимость сульфата плутония. П. Н. Палей и И. С. Скляренко (1952 г.) предложили осаждение плутония хлорной кислотой из сульфатных растворов для отделения его от некоторых элементов, растворимость сульфатов которых значительно выше растворимости сульфата плутония. При создании в сульфатном растворе 30%-ной концентрации по хлорной кислоте происходит количественное осаждение плутония в виде $Pu(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Авторы показали возможность отделения плутония от лантана, хрома и никеля (при содержании каждого до 10% от содержания плутония). Fe(III) и U(VI) отделяются частично. Полнота осаждения плутония в чистых растворах составляет 99,5—99,9%, а присутствие примесей снижает ее до 90—97%.

Отделение в виде двойных сульфатов плутония(IV). Андерсон [270] указал на возможность осаждения Pu(IV) из сульфатных сред в присутствии сульфатов щелочных металлов и этилового спирта в виде двойных сульфатов $M_4Pu(SO_4)_4 \cdot (1-2)H_2O$, где М — ион щелочного металла или аммония. Были получены двойные соли плутония с аммонием, калием и рубидием, которые в указанных автором условиях имели незначительную растворимость.

Полученные П. Н. Палеем и И. С. Скляренко (1956 г.) данные по осаждению Pu(IV) из нитратных растворов введением в раствор избытка сульфата натрия и добавлением спирта показали количественное осаждение плутония. Проводят осаждение из 1,5 *N* растворов HNO_3 . Для этого добавляют насыщенный раствор сульфата натрия и двойной объем этилового спирта. Уран, присутствующий в равных с плутонием количествах, в основном на этой операции сбрасывается. В случае конечного определения плутония весовым методом необходима доочистка от урана другим методом (иодатное осаждение и т. п.). Все элементы, образующие труднорастворимые сульфаты (Ag, Pb, Ca и др.), этим осаждением не отделяются. Метод дает хорошее отделение от Fe, Ni, Cr, Mn и других элементов.

Обычно осаждение проводят следующим путем. К 0,5 мл раствора нитрата плутония (1—10 мг/мл) в 1,5 *N* HNO_3 добавляют 50—100 мг сульфата натрия и, после тщательного перемешивания, приливают двойной объем этилового спирта. Выпавший осадок центрифугируют и промывают разбавленным вдвое раствором осадителя. При необходимости дальнейшей очистки,

осадок растворяют в 2—3 *N* HNO_3 . Отделение обычно заканчивают осаждением гидроокиси плутония для сброса щелочных металлов.

Отделение плутония (III). Андерсон [274, 275] описал также образование двойных сульфатов трехвалентного плутония двух типов. $\text{MPu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{M}_5\text{Pu}(\text{SO}_4)_4$, где *M* — ион щелочного металла. Соединение первого типа осаждается только в присутствии спирта, а второго типа — только в отсутствие его, но при большом избытке щелочного сульфата. Более поздние исследования (П. Н. Палей и И. С. Складенко, 1956 г.) посвящены изучению возможности применения осаждения двойных сульфатов плутония (III) для отделения плутония от ряда элементов. Было показано, что этим путем с успехом могут быть отделены *Sr*, *Ni*, *Co*, *Mn*, частично *U(VI)* и другие элементы, образующие растворимые сульфаты.

Количественное осаждение трехвалентного плутония из нитратных сред имеет то преимущество, что плутоний весьма просто переводится в трехвалентное состояние. Чаще всего в практике используют именно осаждение сульфатов трехвалентного плутония.

Методика осаждения (П. Н. Палей и И. С. Складенко, 1953 г.) заключается в следующем.

Навеску пробы 30—50 мг плутония помещают в стакан на 50 мл, разбавляют втрое 0,5 *N* HNO_3 и пропускают SO_2 (газ) в течение 3—4 мин. Раствору дают постоять 15—20 мин. для более полного восстановления плутония. После этого добавляют 0,8 мл насыщенного раствора Na_2SO_4 в 1,5 *N* HNO_3 и двойной объем этилового спирта. Осаждаются двойная соль сульфата плутония и натрия, сульфаты свинца, серебра, частично урана (VI), марганца и следы железа. Осадок сульфатов через полчаса после осаждения отфильтровывают на стеклянном фильтре № 4 и трижды промывают порциями по 5 мл промывного раствора (20 объемн. % насыщенного раствора Na_2SO_4 в 1,5 *N* HNO_3 , 40 объемн. % этилового спирта и 40 объемн. % 0,5 *N* HNO_3), предварительно насыщенного SO_2 в течение 5 мин. Промывкой удается понизить содержание в осадке урана, марганца и полностью удалить незначительные количества железа. Затем осадок растворяют в 15 мл 1,5 *N* HNO_3 , нагревают до 60—80° С и осаждают гидроокись плутония.

Для прецизионных весовых определений плутония необходима дополнительная очистка от оставшихся примесей каким-либо другим методом (например, иодатным осаждением).

Осаждение фторидов плутония(IV)

Фтористоводородная кислота осаждает Pu(IV) из кислых растворов в виде $\text{PuF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Этим методом можно отделить плутоний от шестивалентного урана, железа, циркония, тантала и других элементов, образующих с фтор-ионом растворимые комплексные соединения. Метод не нашел широкого приме-

ния из-за значительной растворимости фторида плутония [3, стр. 314].

Дейчман и Тананаев [81] предложили использовать в аналитических целях двойную соль NaPuF_5 . Соединение это имеет незначительную растворимость ($1,25 \cdot 10^{-6}$ моль/л) и может быть применено для количественного выделения плутония. NaPuF_5 образуется при добавлении избытка NaF к азотнокислому раствору плутония(IV). Можно по аналогии с U(IV) предположить [158, 178], что при осаждении из 1 *N* HNO_3 этим методом можно отделить плутоний от Fe(III) , V , Mo , Ti , Ni , Co , Mn , Cu , V , Zr , Ta и некоторых других элементов, образующих растворимые фториды. Церий частично осаждается вместе с плутонием [273, стр. 229]. Вероятно, для отделения плутония может быть использована и аналогичная соль с калием (KPuF_5), имеющая еще меньшую растворимость [271].

Осаждение селенита плутония(IV)

В. А. Михайлов (1956 г.) показал возможность количественного осаждения четырехвалентного плутония в виде селенита $\text{Pu(SeO}_3)_2$ из $\leq 0,2$ *N* азотнокислых растворов. К нагретому до 60°C слабокислому раствору плутония(IV) добавляют избыток селенистой кислоты, перемешивают и раствор с осадком выдерживают в течение 30 мин. при $60\text{--}80^\circ\text{C}$. Конечное определение плутония можно проводить либо весовым методом, в случае отсутствия мешающих элементов, либо радиометрически. Оптимальными условиями количественного осаждения являются: 0,1 *M* концентрация HNO_3 , 0,1 *M* конечная концентрация H_2SeO_3 и 0,01—0,001 *M* концентрация H_2SO_4 . Серную кислоту добавляют для предупреждения возможного диспропорционирования Pu(IV) . В этих условиях совместно с Pu(IV) осаждаются, при эквимольном содержании, железо, хром и уран соответственно на 70, 5 и 7—9%.

Осаждение плутония(III) ферроцианидом калия

Малорастворимый осадок $\text{KPu[Fe(CN)}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, выпадающий из 0,8 *M* солянокислого раствора плутония(III) при добавлении ферроцианида калия, может быть использован для отделения плутония от фосфатов и арсенатов [273]. Одним из немногих возможных отделений с ферроцианидом является отделение от бериллия. Реакция малоселективна и имеет ограниченное применение.

Осаждение фосфата плутония(IV)

В литературе не описаны методы отделения плутония в виде фосфата. Это объясняется, по всей вероятности, тем, что выпадающий аморфный осадок способен адсорбировать значительные количества примесей, а также трудностью дальнейшей обработки осадка фосфата. Однако, как нам кажется, этот путь довольно перспективен при выделении плутония из кислых сред с целью отделения от U(VI) и многих других элементов. Известно, что четырехвалентный плутоний при взаимодействии с ортофосфорной кислотой в кислых средах образует труднорастворимое соединение состава $Pu(HPO_4)_2 \cdot xH_2O$ [8, 194, 205]. Данные по растворимости образующихся фосфатных осадков в различных кислых средах (см. рис. 30) показывают возможность количественного выделения плутония этим способом. При осаждении фосфата плутония (по аналогии с цирконием) в этих условиях должны отделяться Al, Cu, Cd, Bi, Ni, Co, Mg, Mn, щелочные и щелочноземельные металлы, V, W, Mo и U(VI). Фосфорная кислота совместно с плутонием осаждает лишь четырехвалентные катионы Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Ce^{4+} , U^{4+} и Th^{4+} . Как видно из рис. 30, с увеличением концентрации фосфорной кислоты растет растворимость фосфата плутония, что указывает на образование растворимых фосфатных комплексов [3, стр. 325].

Осаждение фитината плутония(IV)

Органические производные фосфорных кислот, широко используемые в аналитической химии, были опробованы и для осаждения плутония, а также для отделения его от примесей [194, 205]. Оказалось, что фитиновая кислота и фитин (соль инозитпирофосфорной кислоты), достаточно полно осаждают четырехвалентный плутоний из сильноокислых сред (до 10—12 N HNO_3). Как было установлено [205], прокаленный осадок не имеет постоянного состава и соединение это не может быть рекомендовано для точных весовых определений, но для отделения от различных элементов его можно с успехом применять. Действие фитиновой кислоты и фитина при осаждении совершенно идентично. Избирательность этих реагентов находится в большой зависимости от кислотности исходного раствора. Если в нейтральных растворах фитин и фитиновая кислота осаждают практически все элементы, за исключением щелочных металлов, то в 1 N HNO_3 избирательность резко повышается и совместно с Pu(IV) осаждаются элементы подгруппы титана, а также Ce(IV), Th(IV), U(IV), Cr(III) и Fe(III). При более высоких кислотностях исходного раствора (до 6 N) железо и хром также остаются в растворе [8]. Фитинаты Ti, Zr, Hf, Sc, Ce(IV) и Th не растворяются даже в 12 N HNO_3 . Полнота осаждения

Pu(IV) изменяется в зависимости от кислотности, в 0,1 N HNO₃ осаждается 99,9% плутония, а в 12 N HNO₃ — 98%. Оптимальные условия осаждения Pu(IV) следующие [205]: среда — 2 N HNO₃; концентрация плутония > 5 мг/мл; полуторный избыток осадителя; температура 40° С. Выпавший осадок без выстаивания отфильтровывают и промывают 0,1%-ным раствором фитиновой кислоты в 2,2 N HNO₃. В этих условиях полнота осаждения плутония не ниже 99,6%. Опыты по осаждению плутония в присутствии многих примесей показали, что полнота осаждения плутония остается такой же, как и для чистых растворов. Количественное осаждение плутония можно проводить в присутствии следующих элементов:

Элемент	Sa	Al	Cr	Fe	La	W	Mn	Pb	U	Ni
Соотношение элемент : плутоний	0,2	2	0,5	0,07	1	0,5	0,15	0,1	0,1	1

При повышении кислотности до 6—7 N HNO₃ можно осадить плутоний из растворов, содержащих уран в количествах, равных с плутонием и даже 2-кратных. Для переведения плутония в раствор осадок обрабатывают насыщенным раствором трехзамещенного цитрата аммония или натрия.

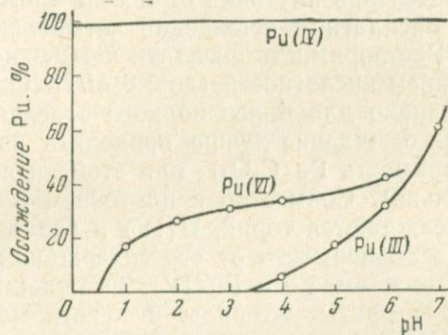


Рис. 89. Влияние pH раствора на полноту осаждения фитинатов плутония

Фитиновая кислота применялась также для разделения валентных форм плутония. На рис. 89 показана зависимость полноты осаждения фитината плутония в различных валентных состояниях от кислотности исходного раствора. Как видно из рис. 89, ни шести-, ни трехвалентный плутоний не осаждаются фитиновой кислотой уже из 0,1 N HCl или HNO₃.

Проведенные опыты показали, что даже при равных соотношениях различных валентных форм только четырехвалентный плутоний полностью осаждается фитиновой кислотой, в то

время как трех- и шестивалентный плутоний остаются в растворе. Для полного выделения из растворов плутония в различных валентных состояниях необходимо предварительное переведение плутония в четырехвалентное состояние.

Осаждение оксалатов плутония

Отделение плутония (III). При добавлении кристаллической щавелевой кислоты или ее солей к слабокислым (0,3—0,8 *N*) растворам плутония(III) выпадает малорастворимый оксалат трехвалентного плутония $Pu_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$ [3, стр. 347, 587]. Избыток щавелевой кислоты после осаждения оксалата составляет 0,2 *моль/л* [3, стр. 347]. С повышением кислотности по минеральной кислоте растет растворимость оксалата трехвалентного плутония [3, стр. 347]. Мешают осаждению сульфаты, фосфаты, фториды, а также трех- и четырехвалентные катионы [9, стр. 277]. Осадок оксалата трехвалентного плутония устойчив только в инертной атмосфере. Этот факт в сочетании с малой избирательностью метода не позволяет использовать его в аналитической практике. Методика осаждения $Pu_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$ описана на стр. 258.

Отделение оксалата плутония (IV). Метод может быть использован для отделения плутония от тех же элементов, которые отделяются при оксалатном осаждении четырехвалентного урана [9, стр. 277]. Растворимость оксалата четырехвалентного плутония с увеличением кислотности (до 1,0 *M* HNO_3) уменьшается [34, стр. 310]. Однако для более полного отделения $Pu(IV)$ от других элементов осаждение лучше проводить из 2 *M* раствора кислоты (растворимость $Pu(C_2O_4)_2$ при этой кислотности возрастает незначительно). Совместно с плутонием в этих условиях количественно осаждаются торий, $U(IV)$ и редкоземельные элементы. Ниобий в зависимости от его содержания также может частично осаждаться вместе с $Pu(IV)$. Осаждению $Pu(IV)$ мешают сульфаты, фосфаты, фториды и некоторые органические комплексообразующие вещества [9, стр. 277].

Осаждение купфероната плутония(IV)

В серноокислых растворах, независимо от валентного состояния плутония, купферон осаждает его в виде осадка состава $Pu(C_6H_5N_2O_2)_4$. Если в растворе присутствует $Pu(III)$, то он окисляется до $Pu(IV)$, а $Pu(VI)$ восстанавливается купфероном до $Pu(IV)$ [161].

Окисление протекает быстро (2—3 мин.), а восстановление требует времени ~ 1 часа. Для ускорения этого процесса добавляют какой-либо восстановитель (гидразингидрат, гидроксил-амин). Осаждение купфероната плутония(IV) из 3—4 *N* раство-

ров H_2SO_4 приводит к отделению плутония от эквимольярных количеств следующих элементов: U(VI), Cr(III), Mn(II), Al, Ni, Ag, La, Be, Zn, Am, щелочных и щелочноземельных металлов. Совместно с Pu(IV) осаждаются Fe, Ti, Zr, Ta, V, Ga, Nb, Sn, Sb, Hf и U(IV). Эти элементы перед купферонатным осаждением плутония следует отделять. Большие концентрации азотной кислоты ($>2 N$) разрушают осадитель [161]. Купферон не позволяет разделять валентные формы плутония, но он обладает тем преимуществом, что количественно осаждает плутоний, находящийся в нескольких валентных состояниях. Методика осаждения купфероната плутония(IV) описана на стр. 259.

Осаждение 8-оксихинолината плутония(IV)

Как показал И. В. Моисеев (1953 г.), при осаждении 8-оксихинолината плутония из аммиачной или бикарбонатной среды (рН 4,5—12- в присутствии тартрат-ионов выпадающий осадок имеет строго определенный состав, соответствующий формуле $\text{Pu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4$. Трехвалентный плутоний в этих условиях окисляется до Pu(IV) и также выпадает в осадок. Шестивалентный плутоний выпадает в виде 8-оксихинолината другого состава. При осаждении в указанных условиях плутоний может быть отделен от фосфатов и тартратов. 8-Оксихинолин осаждает большинство элементов, в том числе и уран, поэтому выделение плутония этим реагентом применяется лишь на последних стадиях очистки для получения весовой формы (И. В. Моисеев, 1954 г.). Малая селективность этого метода не позволяет широко использовать его для отделения плутония от сопутствующих элементов.

Для повышения избирательности осаждения В. А. Михайловым (1957) были проведены опыты по количественному осаждению шестивалентного плутония 8-оксихинолином в присутствии комплексона III (рН 4—8). Им было показано, что в этом случае можно отделить плутоний от Al, Cu, Co, Ni, Zn, Cd, Bi и некоторых других элементов. Однако отделение от шестивалентного урана в этих условиях не достигается.

Осаждение бензолсульфината плутония(IV)

При осаждении бензолсульфината плутония(IV) из 0,2 N азотнокислых растворов могут быть отделены Ni, Co, Cr, Fe(II), Mn, Cu в эквимольярных с плутонием количествах, а также Al, Be, La и другие редкоземельные элементы в 10-кратных и больших по отношению к плутонию количествах (М. С. Милюкова, 1958 г.). U(VI), Fe(III) и Pb(II) отделяются частично. Шестивалентный уран, по всей вероятности, захватывается осадком с образованием двойной соли бензолсульфиновой кислоты.

Это подтверждается постоянным процентом содержания U(VI) (30%) в осадке бензолсульфината плутония (IV), независимо от исходного количества его, от условий осаждения и от проведения двойного переосаждения. Захват осадком бензолсульфината плутония железа(III) может быть сведен до минимума увеличением концентрации азотной кислоты в растворе. По данным Алимарина и Аликберова [7] Re(III) не осаждается в виде бензолсульфината из растворов с кислотностью выше 0,3 N. Реагент не является достаточно селективным, а, главное, не позволяет отделить Pu(IV) от U(VI).

М. С. Милукова (1958 г.) предложила использовать этот реагент для разделения Pu(III) и U(IV). Трехвалентный плутоний не осаждается ионом бензолсульфината, в то время как U(IV) переходит в осадок. В работе было показано, что при осаждении бензолсульфината урана(IV) осадком захватывается <0,1% исходного количества Pu(III), но сам U(IV) не осаждается количественно (приблизительно на 70%). Эта операция может быть использована лишь для предварительного отделения плутония от основной массы урана. М. С. Милукова (1958 г.) предложила проводить двойное осаждение бензолсульфиновой кислотой сначала из раствора, содержащего Pu(III), а затем из раствора, содержащего Pu(IV).

В стакан помещают 3—5 мл азотнокислого раствора, содержащего 5—50 мг/мл плутония и до 50 мг урана, доводят объем до 20 мл, чтобы кислотность была 0,5 N HNO₃. Раствор нагревают до 60—80° С, добавляют 250—300 мг ронгалита и оставляют на 25—30 мин. для перевода плутония в трехвалентное и урана в четырехвалентное состояние. К раствору добавляют 1 г бензолсульфината натрия и оставляют на 1 час. Осадок бензолсульфинатов урана и других элементов отделяют фильтрованием через стеклянный фильтр № 4, промывают 3—4 мл воды, растворяют в 1,5—2,0 N HNO₃ и определяют содержание плутония, захваченного осадком радиометрическим методом. Фильтрат, содержащий Pu(III), частично U(IV) и Fe(II), а также La, Mп, Ni, Со и другие не осевшие элементы, обрабатывают 10%-ным раствором NaOH, выпавший осадок промывают 2—3 раза по 2—3 мл водой и растворяют в 2—3 мл горячей конц. HNO₃. Затем раствор упаривают досуха, растворяют в 20 мл 0,15 N HNO₃ и осаждают бензолсульфинат плутония (IV), создавая 5%-ную избыточную концентрацию осадителя и оставляют на 8—10 час. отстаиваться. Осадок отделяют на стеклянном фильтре № 4, промывают трижды по 3—4 мл промывной жидкостью, представляющей собой 2,5%-ный раствор C₆H₅SO₂Na в 0,15 N HNO₃ и растворяют в горячей конц. HNO₃. После этого раствор разбавляют до ~50 мл водой и осаждают гидроокись плутония. В результате этих операций сбрасывают многие элементы, за исключением U(VI), который захватывается осадком бензолсульфината плутония (IV) и не отделяется при осаждении гидроокиси.

Для отделения оставшегося урана можно применять различные методы, в частности, иодатное осаждение, экстракцию и т. д. Бензолсульфинат натрия предложено (М. С. Милукова, 1951 г.) использовать для отделения малых количеств тория от значительных количеств плутония (см. стр. 394). Кроме этого данный реагент был применен для разделения плутония и неп-

туния. Предварительная обработка кислого раствора солянокислым гидразином переводит нептуний в четырехвалентное состояние, а плутоний в трехвалентное. Добавленный затем бензолсульфинат натрия вызывает осаждение четырехвалентного нептуния. Оставшийся в растворе трехвалентный плутоний может быть осажден гидроокисью аммония (Л. В. Борисова, 1954 г.).

Осаждение *m*-нитробензоата плутония (IV)

m-Нитробензойная кислота осаждает четырехвалентный плутоний как из ацетатно-уксусных сред с pH 3—5 [588], так и из слабокислых растворов (0,1 М HNO₃) (П. Н. Палей и М. С. Милюкова, 1956 г.). В этих условиях трех- и шестивалентный плутоний не осаждаются. Из кислых растворов четырехвалентный плутоний осаждается более полно при действии 20%-ным спиртовым раствором *m*-нитробензойной кислоты. В этих условиях можно отделить Pu(IV) от лантана, церия и большинства редкоземельных элементов, а также от Al, Be, U(VI), Bi, Pb, Mg и Mn [584].

Однако, как показала М. С. Милюкова, в 0,1 N HNO₃ не удается выделить плутоний количественно даже при добавлении этилового спирта, ацетона и других веществ, понижающих растворимость *m*-нитробензоата плутония, и осадить плутоний в присутствии примесей удается лишь на 90—92% (М. С. Милюкова, 1956).

Количественное осаждение плутония достигается при осаждении из ацетатно-уксусных сред [588], но селективность реагента в этих условиях резко снижается. По этим причинам *m*-нитробензойная кислота не нашла широкого аналитического применения.

Осаждение плутония(IV)

фениларсоновой кислотой и ее производными

Фениларсоновая кислота является специфичным реагентом на четырехвалентные катионы; она осаждает Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Hf⁴⁺, Th⁴⁺, U⁴⁺, а также несколько других элементов, например Sn(IV), Nb и Ta. Титан, цирконий, гафний осаждаются из сильнокислых растворов, U(IV) из слабокислых, а для осаждения тория необходима ацетатная среда. Редкоземельные элементы в количествах, значительно больших эквимольных соотношений к плутонию, требуют повторного осаждения.

Для количественного осаждения фениларсоната плутония(IV) на основании экспериментальных исследований В. А. Михайловым (1959 г.) найдены оптимальные условия: раствор после выделения осадка должен быть 0,4—0,5 М по HNO₃ и 0,04—0,06 М по фениларсоновой кислоте. В этих условиях одним

осаждением 30—100 мг Pu могут быть отделены от 10 мг Fe и от U(VI), Cr, La, Zr, Cu, Ni, Ca (по 50 мг каждого элемента), от 1 мг Bi, 2000 мг NaNO₃. Отделению плутония не мешают комплексообразующие анионы при молярных соотношениях: 5:1 (SO₄²⁻), 0,2:1 (F⁻), 0,02:1 (C₂O₄²⁻) и 0,005:1 (комплексонат III). Если в растворе не содержится примесей в больших, чем указано, количествах, то одно осаждение феноларсоната позволяет отделить примеси и количественно выделить плутоний, который может быть определен весовым путем — прокаливанием феноларсоната плутония при 1100° С до двуокиси плутония.

В. А. Михайловым (1958 г.) было изучено взаимодействие плутония с 4-нитрофеноларсоновой, 1-нафтиларсоновой и антрахинон-1-арсоновой кислотами. В смысле избирательности эти кислоты действуют примерно одинаково. Имеются некоторые различия по полноте осаждения плутония. С этой точки зрения автор работы рекомендует применять 1-нафтиларсоновую кислоту.

Осаждение салицилатов плутония

Из растворов плутония (III) и (IV) при pH 4—5 салицилатион количественно осаждает плутоний. Трехвалентный плутоний выпадает в осадок в виде Pu(Sal)₃·1,5 H₂O, четырехвалентный — в виде PuO(Sal)₂ [100]. При осаждении салицилатов плутония происходит отделение от основной массы ряда элементов, образующих в этих условиях относительно устойчивые растворимые комплексные салицилаты: U(VI), Fe(III), Ti, Al, Cr(III) и др. Тщательные исследования Звягинцева и Сударикова [100] показали, что осадок плутония захватывает 2—3% урана, хрома и 1% железа. Отделение от алюминия и титана количественное. Операция осаждения плутония с салициловой кислотой может быть одной из ступеней при определении плутония весовым или другими методами.

Осаждение натрийплутонилтриацетата

Из азотнокислых растворов шестивалентного плутония при добавлении CH₃COONa и NaNO₃ плутоний количественно осаждается в виде NaPuO₂(CH₃COO)₃. В исходном растворе концентрация уксусной кислоты должна быть 1 М [3, стр. 351; 738].

Метод не селективный, количество примесей в растворе должно быть очень незначительным (~0,1%). Осаждение применяют для выделения шестивалентного плутония в присутствии других валентных форм. U(VI) полностью осаждается и не может быть отделен.

Осаждение ацетилацетоната плутония(IV)

Из слабодиссоциированных растворов при добавлении щелочного раствора ацетилацетона четырехвалентный плутоний выделяется в виде $\text{Pu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ [381]. Получающееся легколетучее соединение может быть использовано для возгонки плутония с целью нанесения его тонким однородным слоем на различные подкладки. На легкой летучести ацетилацетоната плутония построен метод отделения от нептуния. После осаждения ацетилацетонатов плутония и нептуния их нагревают до $170\text{--}180^\circ\text{C}$. При этой температуре ацетилацетонат плутония возгоняется, а ацетилацетонат нептуния остается в твердом виде. Ацетилацетонат плутония конденсируется в специально охлаждаемом сосуде.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ОТДЕЛЕНИЕ ПЛУТОНИЯ

Экстракционные методы отделения и разделения элементов получили широкое применение в аналитической химии. Особенно большое распространение экстракция нашла в технологии ядерных материалов и переработке облученного ядерного топлива, а также для отделения актинидных элементов от примесей и их разделения в лабораторной практике. Это объясняется тем, что экстракционные методы имеют большие преимущества перед другими способами очистки и разделения, в частности перед методами осаждения. Малая поверхность раздела несмешивающихся фаз практически исключает адсорбционный и механический захват примесей. Кроме того, экстракционные методы характеризуются селективностью, быстрым разделением элементов, возможностью создания непрерывных методов разделения и сравнительной легкостью изготовления дистанционных установок, которые позволяют анализировать высокоактивные растворы. К достоинствам экстракции следует отнести также возможность извлечения очень малых количеств элемента, концентрация которого может быть ниже предела растворимости обычных осадков.

Теории, механизму и классификации экстракционных процессов посвящен ряд работ [78, 134, 175, 191, 226, 565, 566]. Однако до настоящего времени нет законченной классификации и теории, объясняющей физико-химические основы экстракции.

Основной характеристикой экстракционных процессов является коэффициент распределения, показывающий отношение аналитических концентраций данного элемента в органической (C_o) и водной (C_w) фазах в условиях равновесия:

$$K_d = \frac{C_o}{C_w}. \quad (1)$$

Если экстрагируемое соединение является мооядерным как в водной, так и органической фазах, то коэффициент распреде-

ления не зависит от концентрации ионов извлекаемого металла. В случае же образования в органической фазе полиядерного соединения коэффициент распределения растет с увеличением концентрации ионов экстрагируемого металла [226]. На величину коэффициента распределения влияют концентрация водородных ионов, природа экстрагента и его концентрация. Многие исследователи [2, 162, 253, 267, 383, 666] отмечают влияние температуры на коэффициент распределения при извлечении соединений металлов различными экстрагентами. Так, например, при экстракции микроколичеств нитрата четырехвалентного плутония трибутилфосфатом из 0,5 N HNO₃, коэффициент распределения падает с температурой. Но при извлечении плутония из более кислых растворов коэффициент распределения с повышением температуры растет и при 40° С проходит через максимум (рис. 90) [253].

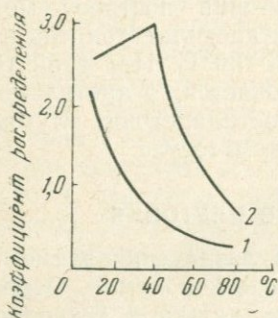


Рис. 90. Влияние температуры на экстракцию индикаторных количеств Pu(IV) трибутилфосфатом из растворов HNO₃

Начальная концентрация HNO₃: 1 — 0,5 M; 2 — 1,7 M.
Концентрация ТБФ 0,74 M

Фомин [226] отмечает, что возможное изменение коэффициентов распределения с температурой связано с зависимостью констант равновесия реакций экстрагирования и других реакций, протекающих в водной и органической фазах, от температуры.

Большое влияние на величину коэффициента распределения оказывают комплексующие ионы [226]. Как правило, они уменьшают коэффициент распределения и препятствуют извлечению данного элемента. Комплексообразование в водной фазе, однако, может быть использовано для эффективного экстракционного разделения нескольких элементов.

Для увеличения коэффициентов распределения в раствор вводят так называемые высаливатели. Высаливатели обычно используют при экстракции малых количеств вещества. В качестве высаливателей применяют такие соли, которые хорошо растворяются в воде и не растворяются в органических экстрагентах. Как правило, они имеют общий анион с извлекаемой солью. В некоторых случаях функции высаливателя может выполнять сама кислота. Механизм действия высаливателей изучался многими авторами [134, 304, 479, 564] и выводы их в основном согласуются друг с другом. По мнению А. М. Розена [191], коэффициенты распределения растут вследствие того, что высаливатель повышает активность экстрагируемого соединения в водной фазе. Высаливатель действует тем эффективнее, чем сильнее он гидра-

тирован и, следовательно, больше понижает активность воды, а также чем сильнее гидратация катиона экстрагируемого вещества [134, 190, 226]. Высаливающее действие иногда объясняют понижением упругости водяных паров над раствором высаливателя.

Для процессов разделения основным фактором эффективности (избирательности) является коэффициент разделения двух элементов, представляющий отношение их коэффициентов распределения:

$$E = \frac{K_{d_1}}{K_{d_2}}, \quad (2)$$

откуда

$$E = \frac{C'_o \cdot C''_a}{C''_o \cdot C'_a},$$

где C'_o и C''_o — равновесные концентрации в органической фазе; C'_a и C''_a — равновесные концентрации в водной фазе, соответственно, первого и второго элемента.

Чем это отношение больше единицы, тем выше степень разделения. Если $K_{d_1} = K_{d_2}$, то разделение невозможно. Изменяя условия экстракции, можно проводить весьма селективное выделение элемента.

Плутоний в экстракционных процессах ведет себя по-разному в различных валентных состояниях и, переводя его из одного валентного состояния в другое, можно добиться отделения от многих элементов. В большинстве случаев экстрагируемость плутония увеличивается в ряду $\text{Pu(V)}, \text{Pu(III)} < \text{Pu(VI)} < \text{Pu(IV)}$, аналогично ряду устойчивости их комплексных соединений.

Выбор органического экстрагента определяется не только коэффициентами распределения и разделения, но и рядом других факторов. К последним относится химическая и радиационная устойчивость реагента, легкость и быстрота реэкстракции продуктов извлечения, удельный вес органической фазы по сравнению с водной, величина взаимной растворимости экстрагента и воды, величина поверхностного натяжения, вязкость, воспламеняемость, токсичность и стоимость.

В качестве экстрагентов обычно используют или кислородсодержащие соединения, такие как эфиры и кетоны, или фосфорорганические соединения, или амины. В некоторых случаях применяют сильные комплексообразователи типа купферона, теноилтрифторацетона, ацетилацетона и др.

Все известные для плутония экстракционные методы можно разделить на экстракцию плутония в виде молекулярных соединений с экстрагентами, на экстракцию в виде внутрикомплексных соединений или солей комплексных анионов плутония с аминами.

Экстракция плутония в виде молекулярных соединений с экстрагентом

Большинство экстракционных методов отделения основано на растворимости нитратов плутония в различных органических растворителях.

В азотнокислых растворах четырехвалентный плутоний способен образовывать ряд нитратных комплексов от $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ до $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ [3, гл. 9]. Рядом исследователей было показано, что плутоний экстрагируется в виде молекулярных соединений нитратных комплексов $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ и $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ с экстрагентом. Нитраты плутония хорошо извлекаются кислородсодержащими экстрагентами: спиртами, эфирами, кетонами и эфирами неорганических минеральных кислот, подобными трибутилфосфату.

Известно, что в водных растворах прочность нитратных комплексов актинидных элементов в четырех- и шестивалентном состоянии значительно выше прочности комплексов ионов других металлов, включая трехвалентные актиниды и лантаниды.

Методы экстракции плутония и других четырех- и шестивалентных актинидов из нитратных сред довольно селективны, так как многие двух- и трехвалентные элементы в этих условиях не экстрагируются.

Экстракция плутония эфирами

Эфиры применяют для экстракционного отделения плутония в четырех- и шестивалентном состоянии. На первых этапах получения актинидных элементов для очистки и разделения их использовалась экстракция $\text{Pu}(\text{VI})$ диэтиловым эфиром.

Диэтиловый эфир обладает не очень высокой экстракционной способностью и поэтому коэффициент распределения нитрата плутония между водой и экстрагентом невысок. Для повышения экстракции плутония в некоторых случаях ее проводят в присутствии высаливателя. Действие высаливателей заключается в увеличении концентрации нитрат-ионов в водном растворе. При этом равновесие в водной фазе сдвигается в сторону образования нейтрального комплекса плутония. Эффективность высаливателя зависит от его природы и концентрации. Вдовенко и Ковалева [36] на примере экстракции уранилнитрата диэтиловым эфиром показали, что высаливающее действие возрастает с уменьшением радиуса катиона и увеличением его заряда. Так, например, высаливающая способность для одновалентных катионов растет в ряду: $\text{NH}_4^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$, а для двухвалентных катионов в ряду: $\text{Sr}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$.

Роль высаливающего агента может играть в некоторых случаях азотная кислота. Однако роль азотной кислоты сводится не только к увеличению концентрации нитрат-иона и уменьшению активности воды. Азотная кислота, особенно в присутствии дру-

гих высаливателей, сама хорошо экстрагируется органическим экстрагентом. Молекулы кислоты, как и молекулы плутонилнитрата, сольватируются определенным количеством молекул экстрагента. Таким образом, при высокой концентрации азотной кислоты возникает конкуренция между солью и кислотой за присоединение органического экстрагента, что и приводит к понижению коэффициента распределения соли экстрагируемого металла. Как видно из рис. 91, увеличение общей концентрации нитрат-иона повышает экстракцию Pu(VI) диэтиловым эфиром [231]. В то же время чрезмерное повышение кислотности раствора приводит к увеличению коэффициентов распределения осколков деления [35]. Поэтому для экстракции плутонилнитрата диэтиловым эфиром рекомендуется использовать водные растворы, насыщенные высаливателем, с небольшой концентрацией кислоты (0,5—2,0 М HNO_3).

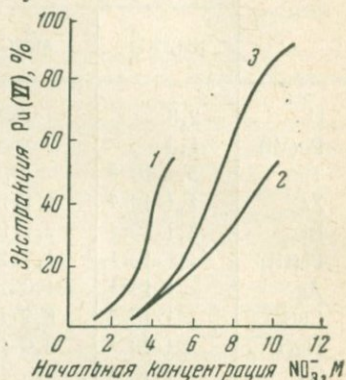


Рис. 91. Влияние концентрации нитрат-иона на экстракцию Pu(VI) диэтиловым эфиром
 1 — HNO_3 ; 2 — 1 М HNO_3 и NH_4NO_3 ;
 3 — 1 М HNO_3 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Шестивалентный плутоний в процессе экстракции диэтиловым эфиром из нитратных растворов переходит в органическую фазу в виде молекулярного соединения $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{S}$. Относительно количества молекул воды и молекул экстрагента (S) в соединении не существует пока единого мнения. По аналогии с U(VI) [430] можно предполагать, что плутонилнитрат ассоциируется с четырьмя молекулами воды и сольватируется 4 ± 2 молекулами органического экстрагента.

Метод отделения плутония эфирной экстракцией характеризуется хорошим извлечением шестивалентного плутония и низкой экстрагируемостью большинства примесей и осколков деления. В табл. 27 приведены данные по распределению некоторых нитратов металлов при экстракции диэтиловым эфиром [35].

Вместе с Pu(VI) заметно экстрагируется лишь U(VI), Ce(IV), Th и Zr(IV) и свободные галоиды. Анионы, образующие с плутонием прочные комплексы (сульфаты, фосфаты и др.), мешают экстракции плутония. Присутствие нитрата железа подавляет вредное влияние фосфатов и сульфатов. Мешающее действие фтор-иона устраняют добавлением нитрата алюминия.

Для окисления плутония до шестивалентного состояния применяют персульфат калия, бихромат калия и другие окислители. Однако следует отметить, что извлечение отдельных осколков деления возрастает в присутствии бихромата калия.

Распределение нитратов между водными растворами и диэтиловым эфиром [35]

Элемент	Коэффициент распределения в присутствии		Элемент	Коэффициент распределения в присутствии	
	NH_4NO_3^*	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3^{**}$		NH_4NO_3^*	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3^{**}$
U	2,3	208	Zn	$<1 \cdot 10^{-4}$	—
Pu(VI)	1,5	—	Na	$<1 \cdot 10^{-4}$	—
Th	$3,4 \cdot 10^{-3}$	0,32	K	$<1 \cdot 10^{-4}$	—
Zr	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	Mg	$<1 \cdot 10^{-4}$	—
Bi	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	Ga	$<1 \cdot 10^{-4}$	—
Fe(III)	$<1 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	Al	$<1 \cdot 10^{-4}$	—
Ag	$<1 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	La	$<1 \cdot 10^{-4}$	—
Cu(II)	$<1 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	Cr (III)	$<1 \cdot 10^{-4}$	—
Hg(II)	$<1 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Sr	$<1 \cdot 10^{-4}$	—
Gd	$<1 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Mn	$<1 \cdot 10^{-4}$	—
Li	$3 \cdot 10^{-4}$	—	Be	$2 \cdot 10^{-3}$	—
Rb	$1,4 \cdot 10^{-4}$	—	Sm	$<9 \cdot 10^{-4}$	—
Co	$<1 \cdot 10^{-4}$	—	Y	$<9 \cdot 10^{-4}$	—
Ni	$<1 \cdot 10^{-4}$	—	Ce (III)	$<9 \cdot 10^{-4}$	—
Ba	$<1 \cdot 10^{-4}$	—	Nd	$<9 \cdot 10^{-4}$	—
			Pu (III)	$<1 \cdot 10^{-3}$	—

* Состав водной фазы: 0,1 M раствор исследуемого нитрата, содержащий 8 M NH_4NO_3 и 1,4 M HNO_3 .

** Состав водной фазы: 0,1 M раствор исследуемого нитрата, содержащий 1,3 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и 1,3 M HNO_3 .

Как известно, основная часть β - и γ -активности в облученном уране принадлежит осколочным элементам: цирконию, ниобию, рутению, цезию, стронцию, барию и элементам редкоземельной группы. В результате эфирной очистки плутоний достаточно хорошо отделяется от ниобия, цезия и редкоземельных элементов.

Наибольшие затруднения создают цирконий и рутений. Для хорошего разделения плутония и циркония экстракцию следует проводить при относительно низкой концентрации HNO_3 и высаливателя. Если рутений присутствует в исходном растворе в четырехвалентном состоянии, то отделение его не представляет трудностей вследствие плохой экстрагируемости $\text{Ru}(\text{IV})$. Однако в процессе растворения облученного материала в азотной кислоте образуются обычно нитрозилрутениевые соединения, которые экстрагируются значительно лучше. Наиболее экстрагируемой формой нитрозилрутения является тринитратный комплекс $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$. Скорость образования нитратных комплексов нитрозилрутения значительно меньше, чем комплексов плутонила и уранила. Различие в кинетике образования

комплексов используется при очистке от рутения [34]. Очистка органической фазы повышается при промывке ее слабокислыми водными растворами высаливателя.

Для отделения плутония от урана и продуктов деления экстракцией диэтиловым эфиром предложена следующая методика [618].

Облученный уран (~800 мг), содержащий плутоний и продукты деления, растворяют в соляной кислоте. Хлорид плутония переводят в нитрат выпариванием досуха. Остаток растворяют в 5 мл раствора, содержащего 700 г NH_4NO_3 и 100 мл 14 N HNO_3 в 1 л. Плутоний окисляют до шестивалентного состояния персульфатом калия в присутствии серебра и проводят экстракцию эфиром. При этом уран и плутоний переходят в эфирный экстракт, а продукты деления остаются в водной фазе. Из эфирного экстракта уран и плутоний вымывают подкисленной водой. Затем в водную фазу вводят нитрат лантана в качестве носителя и плутоний восстанавливают до трехвалентного состояния сернистой кислотой. Раствор выпаривают досуха, растворяют в растворе NH_4NO_3 (700 г/л) и повторяют экстракцию диэтиловым эфиром. При этом уран переходит в эфирный слой, а трехвалентный плутоний остается в водной фазе. Далее водный раствор, содержащий плутоний и лантан, выпаривают досуха, при этом нитрат аммония улетучивается. Остаток растворяют в азотной кислоте и осаждают фторид лантана вместе с плутонием.

Обычно достаточно хорошая очистка достигается 3—4-кратной экстракцией.

Изучение экстракции Pu(VI) и U(VI) смесью дибутилового эфира (85 объемн. %) с четыреххлористым углеродом (15 объемн. %) проведено Вдовенко с сотр. [35, 37]. Так как эта смесь характеризуется слабой экстракционной способностью, ее применение требует высокого содержания нитратов в исходных растворах. Поскольку коэффициент очистки от осколков деления в значительной мере зависит от кислотности исходного раствора, не рекомендуется повышать концентрацию азотной кислоты выше 1 M. Высокую концентрацию нитратов в исходном растворе создают введением высаливателя — нитрата кальция (до 5,5 M). В табл. 28 приведены данные по распределению шестивалентных плутония и урана между водными растворами и смесью 85 объемн. % дибутилового эфира (ДБЭ) + 15 объемн. % CCl_4 .

Окисление плутония до шестивалентного состояния производят бихроматом калия.

Схема метода включает 3—5-кратную совместную экстракцию Pu(VI) и U(VI) из азотнокислых растворов, насыщенных нитратом кальция, в смесь ДБЭ + CCl_4 (85 и 15 объемн. % соответственно). Отношение объемов органической фазы и водного раствора 16 ÷ 30. Этими операциями отделяют основную часть продуктов деления, хром, железо и др. Для дополнительной очистки от продуктов деления органический раствор промывают 5 M раствором $\text{Ca(NO}_3)_2$ или лучше равновесным водным раствором состава: 5,1 M $\text{Ca(NO}_3)_2$, 0,4 M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, 0,05 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Коэффициенты распределения нитратов урана (VI) и плутония (VI) между водным раствором и смесью дибутилового эфира и CCl_4 [37]

Состав исходного водного раствора	Температура, °C	Коэффициент распределения	
		U (VI)	Pu (VI)
2,5 M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 2,4 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,53 M HNO_3 0,1 г/л Pu(VI)	60	0,20	0,12
0,76 M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 4,26 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,53 M HNO_3 0,1 г/л Pu(VI)	35	0,67	0,40
0,01 M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 5,4 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 M HNO_3 0,1 г/л Pu(VI)	20	1,20	0,70

Отличие экстракционных свойств плутонилнитрата от свойств нитрата трехвалентного плутония лежит в основе разделения плутония и урана (табл. 28 и 29).

Отделение плутония от урана сводится к реэкстракции плутония в сильновосстановительной среде. В качестве восстановителя для плутония применяют азотнокислый гидразин или гидросиламин.

После 3—5 последовательных циклов экстракции с ДБЭ можно выделить плутоний с выходом не менее 98%. Суммарный коэффициент очистки от γ -активных продуктов деления составляет для плутония $8 \cdot 10^4$.

Процесс разделения плутония и урана можно построить несколько иначе. Перед экстракцией при помощи ДБЭ в исходный раствор вводят мягкий восстановитель, например гидразин, для восстановления плутония до трехвалентного состояния. Уран при этом остается в шестивалентном состоя-

Таблица 29

Коэффициенты распределения нитрата плутония (III) между некоторыми водными растворами и смесью 85 объемн. % ДБЭ и 15 объемн. % CCl_4 при 20°C [37]

Состав исходного водного раствора	Коэффициент распределения Pu (III)
5,4 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 M HNO_3 0,2 M $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HNO}_3$ 0,1 г/л Pu(III)	0,003
5,4 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,2 M $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HNO}_3$ 0,1 г/л Pu(III)	0,0005

нии. В результате экстракции уран переходит в органический раствор, а плутоний и примеси остаются в водном растворе. Затем в водный раствор добавляют окислитель (обычно бихромат калия или натрия) для перевода плутония в $Pu(VI)$ и экстрагируют его органическим экстрагентом.

Примерно до 1953 г. считалось бесспорным, что только $Pu(VI)$ может извлекаться из азотнокислых растворов кислородсодержащими экстрагентами. Однако еще в 1950—1951 гг. В. И. Кузнецов, исследуя экстракцию урана и тория и учитывая аналогию тория и четырехвалентного плутония, пришел к выводу о возможности экстрагирования $Pu(IV)$ из азотнокислых растворов, насыщенных нитратами. Это положение было подтверждено А. А. Чайхорским (1953 г.), который наблюдал переход $Pu(IV)$ в эфирный слой из раствора $\sim 2 M HNO_3$, насыщенного азотнокислым аммонием.

В 1953 г. П. Н. Палей и В. А. Халкин установили условия экстракции диэтиловым эфиром четырехвалентного плутония из сильноокислых сред, где роль высаливателя играет азотная кислота. Экстрагируемость $Pu(IV)$ увеличивается с повышением концентрации азотной кислоты до 5—6 M . При больших концентрациях азотной кислоты экстрагируемость плутония уменьшается. Авторы установили, что плутоний экстрагируется в виде оксониевой соли гексанитроплутонатоводородной кислоты $[Pu(NO_3)_6] \cdot [H \dots OR'R']_2$.

Оптимальными условиями для извлечения $Pu(IV)$ диэтиловым эфиром являются: концентрация азотной кислоты в водном слое 5 M , в органическом экстрагенте 3,4 M ; коэффициент распределения $Pu(IV)$ в этих условиях равен >10 . Степень извлечения плутония не зависит от температуры в интервале 18—38°C и от исходной концентрации плутония в водной фазе в пределах $4 \cdot 10^{-9}$ — $4 \cdot 10^{-3}$ г/мл. На экстракцию не влияют большие количества хлоридов (до 2 M). Небольшие количества сульфатов значительно снижают коэффициент распределения плутония. Проведенное Халкиным исследование позволило подобрать условия выделения малых количеств плутония из сложных по составу растворов.

Шестивалентный плутоний в данных условиях экстрагируется значительно хуже. Коэффициент распределения $Pu(VI)$ равен 3. В связи с этим перед экстракцией весь плутоний переводят в форму $Pu(IV)$.

Извлечение плутония проводят в экстракторе, показанном на рис. 92. Сам экстрактор представляет собой видоизмененную делительную воронку, имеющую отводную трубку для слива органического слоя. Для защиты от β - и γ -излучателей экстрактор помещают в свинцовый блок.

К 1 мл анализируемого раствора прибавляют 0,25 мл 2 M раствора гидразингидрата и 2 мл 13,2 $M HNO_3$ и оставляют на 30 мин. В этих условиях

Pu(IV) стабилизируется и не восстанавливается до Pu(III). Далее приливают 2 мл воды (концентрация HNO_3 в полученном растворе составляет 5 М).

Раствор переносят в экстрактор и приливают 8–10 мл эфира, содержащего 3,4 М HNO_3 . Экстрагент готовят встряхиванием эфира с равным объемом 8 М HNO_3 . Включают мешалку и перемешивают раствор 2–3 мин. Раствор оставляют на 4–5 мин. для полного расслаивания слоев, после чего эфирный экстракт сливают в промывной экстрактор аналогичной конструкции и промывают. Промывным раствором служит 5 М HNO_3 , насыщенная эфиром. Обычно для этого используют водный слой, оставшийся после приготовления экстрагента.

Промытый эфирный экстракт упаривают на водяной бане. Для избежания возможного взрыва в результате окисления эфира концентрированной азотной кислотой добавляют к органическому слою 2–3 мл водного раствора 2 М гидразингидрата, который является более энергичным восстановителем, чем эфир, и поэтому будет предотвращать его окисление. Определение плутония в полученном растворе после отгонки эфира проводят либо сразу радиометрическим методом, либо после проведения дополнительной лантанфторидной очистки.

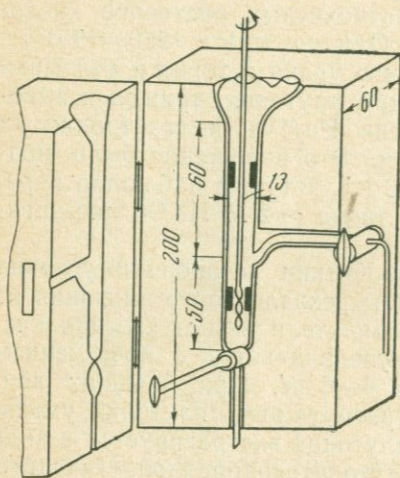


Рис. 92. Схема экстрактора

Плутоний извлекается практически полностью. Ошибка определения лежит в пределах точности α -радиометрических

измерений (± 2 отн. %). Метод позволяет отделить индикаторные количества плутония от больших количеств хрома, свинца, железа и других элементов, а также от продуктов деления.

П. Н. Палей и М. С. Милюкова (1954 г.) аналогичным методом отделяли полумикро- и макроколичества плутония от железа, хрома, лантана, свинца, марганца, кальция, бария, кремния и других элементов. Pu(IV) экстрагируется количественно при обработке водного раствора (5 М по HNO_3) 10-кратным объемом эфира, содержащего 3 М HNO_3 . Промывка эфирного экстракта в таких случаях не требуется. Органический раствор, содержащий плутоний, обрабатывается, так же как и в случае отделения индикаторных количеств плутония.

Для отделения плутония были опробованы некоторые другие эфиры — дибутиловый эфир тетраэтиленгликоля (пентаэфир), диизопропиловый эфир, дибутиловый эфир этиленгликоля [31]. Но все эти экстрагенты не нашли применения на практике, так как коэффициенты распределения плутония были ниже, чем в случае использования диэтилового эфира. Пентаэфир, кроме того, разрушается азотной кислотой.

Экстракция плутония β, β' -дибутоксидиэтиловым эфиром

Для разделения и очистки урана и плутония применяют в качестве экстрагента β, β' -дибутоксидиэтиловый эфир (техническое название бутекс) [233]. Бутекс весьма устойчив к азотной кислоте, что дает возможность использовать в качестве высадителя одну лишь азотную кислоту. Бутекс имеет высокую температуру вспышки и малую растворимость в воде. Недостатком бутекса является высокая вязкость и плотность, близкая к плотности воды. Нагревание бутекса в азотной кислоте приводит к его разрушению. Конечными продуктами разрушения являются CO_2 и вода.

Бутекс легко экстрагирует U(VI) , Pu(VI) , U(IV) , Pu(IV) , Zr(IV) , Ce(IV) и $\text{RuNO} \cdot (\text{NO}_3)_3$.

Коэффициенты распределения указанных элементов сильно зависят от концентрации нитрат-ионов в системе.

При высокой концентрации нитрата можно, используя необходимое число экстракционных циклов, количественно извлечь плутоний или уран в органическую фазу, а при низкой концентрации нитрата полностью перевести указанные элементы из органической фазы в водную, т. е. реэкстрагировать их.

Коэффициент распределения трехвалентного плутония при всех концентрациях нитрат-иона намного меньше, чем коэффициенты распределения четырех- и шестивалентного плутония, а также шестивалентного урана. Это различие дает возможность разделить уран и плутоний. В табл. 30 приведены примерные значения коэффициентов распределения плутония и урана при экстракции бутексом.

Плутоний, главным образом Pu(VI) , вместе с U(VI) экстрагируют бутексом из азотнокислых растворов. Оптимальная кислотность раствора HNO_3 равна 3 N. В этих условиях из продуктов деления экстрагируются главным образом рутений и в меньшей степени цирконий, ниобий и церий. Для улучшения очистки от продуктов деления органическую фазу промывают 3 N HNO_3 . Азотную кислоту, содержащуюся в органической фазе, нейтрализуют раствором аммиака и после этого проводят реэкстракцию плутония в водный раствор, содержащий восстановитель — сульфаминат железа.

Таблица 30

**Коэффициенты распределения плутония
и урана между водной фазой
и бутексом [233]**

Элемент	Водная фаза	
	3N HNO_3	0,2 N HNO_3 и 8 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
U (VI)	1,5	3
Pu (VI)	1,8	2,5
Pu (IV)	7,0	7,0
Pu (III)	<0,01	<0,002

При экстракции весовых количеств урана и индикаторных количеств плутония из азотнокислых растворов (3 N) бутексом в органический слой извлекается 99,9% урана, 99,98% плутония и ~ 0,5% продуктов деления. Для более тщательной очистки плутония можно провести повторную экстракцию Pu(VI) бутексом.

Бутекс позволяет отделить плутоний от циркония. Рутений же экстрагируется совместно с плутонием. Трибутилфосфат, наоборот, дает хорошую очистку плутония от рутения. Проводя последовательное извлечение бутексом и трибутилфосфатом, можно добиться полного отделения плутония от продуктов деления [233].

Экстракция плутония метилизобутилкетонем

Метилизобутилкетон $C_4H_9COCH_3$ (гексон) используют для выделение плутония из облученного урана и очистки его от большого числа других элементов [139—141, 217, 527, 529, 632, 650].

Четырех- и шестивалентный плутоний экстрагируется метилизобутилкетонем из азотнокислых растворов. Pu(III), как и другие трехзарядные ионы, экстрагируется метилизобутилкетонем в незначительной степени. Это различие позволяет, комбинируя экстракцию Pu(IV) и Pu(VI) и реэкстракцию плутония в виде Pu(III) растворами, содержащими восстановитель, отделять плутоний от многих элементов.

Эффективность экстракции плутония в значительной мере зависит от концентрации азотной кислоты и высаливателей в водной фазе [217, 632]. В качестве высаливателей применяют нитраты аммония, натрия, кальция, магния алюминия. Их высаливающая способность приблизительно одинакова. Исключение составляет нитрат аммония, в присутствии которого достигается более высокая степень отделения от осколков деления [31]. Влияние концентрации HN_3 и $Ca(NO_3)_2$ показано на рис. 93 и 94. Согласно этим данным Pu(IV) и Pu(VI) имеют более высокие коэффициенты распределения в присутствии нитрата кальция. Лучшая очистка от продуктов деления достигается при низких кислотностях. В связи с тем, что Pu(IV) в таких условиях может образовывать полимеры, препятствующие его извлечению, более надежным является экстрагирование Pu(VI). В качестве окислителей используют бихроматы калия и натрия, бромат калия, висмутат натрия [632] и перманганат калия [527].

При проведении 3-кратного экстрагирования равным объемом метилизобутилкетона Pu(IV), Pu(VI) и U(VI) извлекаются на 99,9% из раствора 1,5 M по HNO_3 и 3 M по $Ca(NO_3)_2$.

Для полного извлечения плутония из растворов, не содержащих восстановителей, требуется увеличение объема органической фазы или числа последовательных экстракций. Положительное действие высаливателей проявляется также в более четком разделении фаз. К их недостаткам следует отнести ухудшение отделения плутония от мешающих элементов.

Велико влияние концентраций кислоты и высаливателя на экстрагируемость продуктов деления (рис. 93, 94). Наиболее

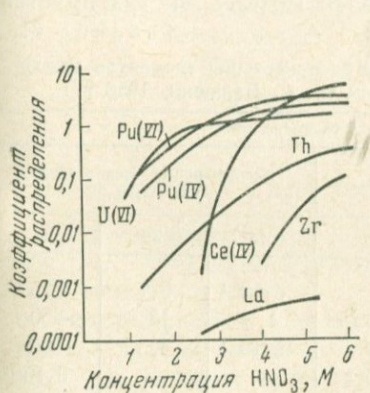


Рис. 93. Коэффициенты распределения элементов в зависимости от равновесной концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции метилизобутилкетонем

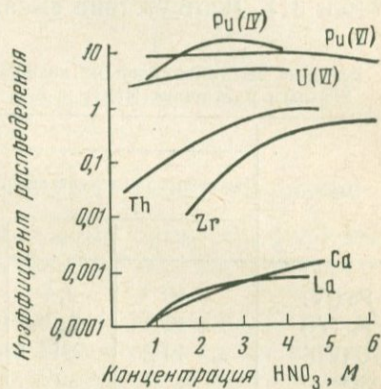


Рис. 94. Коэффициенты распределения элементов в зависимости от равновесной концентрации HNO_3 в водной фазе в присутствии высаливателя $\text{Ca(NO}_3)_2$ при экстракции метилизобутилкетонем.

Концентрация $\text{Ca(NO}_3)_2$ — 2 M

трудно отделяется от плутония и урана рутений. Для связывания рутения в комплекс в водную фазу добавляют дифенилтиомочевину и тиомочевину [31]. При экстрагировании плутония из окислительной среды и промывке органической фазы для лучшей очистки от рутения следует поддерживать минимально возможную концентрацию высаливателя и кислоты. Концентрация высаливателя и кислоты оказывают такое же влияние на очистку от циркония и церия (см. рис. 93, 94).

В литературе отмечается влияние примесей в метилизобутилкетоне (окиси мезитила, метилизобутилкарбинола, мезитилена) на экстракцию продуктов деления из окислительной среды ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Очистка экстрагента описана в работе [139].

Отделение плутония от урана состоит в восстановительной реэкстракции плутония при помощи гидросиламина или какого-либо другого подходящего восстановителя. При выделении плутония из облученного урана для этой цели применяли раствор 2 M по HNO_3 и 0.5 M по гидросиламину [527].

Экстракция плутония диэтилкетон

Экстракционное отделение плутония диэтилкетонем $C_2H_5COC_2H_5$ во многом аналогично экстракции метилизобутилкетонем.

Условия экстракции плутония, урана и осколков деления диэтилкетонем изучал Е. С. Пальшин (1958 г.). На извлечение плутония большое влияние, как и в случае метилизобутилкетона, оказывает концентрация азотной кислоты и высаливателей (табл. 31). В отсутствие высаливателей Pu(VI) экстрагируется

Таблица 31

Влияние высаливателей на коэффициенты распределения элементов между 2%-ным раствором HNO_3 и диэтилкетонем (Е. С. Пальшин, 1958 г.)

Элемент	Коэффициент распределения					
	Концентрация высаливателя NH_4NO_3 , %			Концентрация высаливателя $Ca(NO_3)_2$, %		
	15	30	50	15	30	50
Pu (IV)	$9 \cdot 10^{-2}$	2,4	12	$5 \cdot 10^{-1}$	8,7	125
Pu (VI)	$8,7 \cdot 10^{-1}$	3,7	22	1,2	12	>250
U (VI)	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$9 \cdot 10^{-1}$	3,7	$5 \cdot 10^{-1}$	4,3	>200
Sr ⁸⁹	—	—	$1 \cdot 10^{-5}$	—	—	$9 \cdot 10^{-4}$
Y ⁹¹	$8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Zr (IV)	$1 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-1}$
Ce (III)	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Ru	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$

Примечание. 1. Концентрация плутония в водной фазе 0,2 мг/мл, урана 60 мг/мл.

2. Коэффициенты распределения Y⁹¹ и Zr (IV) определены И. В. Серяковой (1958 г.)

хуже, чем Pu(IV). Причина различного поведения Pu(IV) и Pu(VI) заключается в неодинаковой способности Pu(IV) и Pu(VI) образовывать хорошо экстрагирующиеся комплексные кислоты $H_2[Pu(NO_3)_6]$ и, вероятно, $H[PuO_2(NO_3)_3]$.

Коэффициенты распределения Pu(IV) и Pu(VI) остаются практически постоянными при изменении концентрации плутония от 0,002 до 3,0 мг/мл.

Данные Пальшина показывают, что за один полный* цикл можно добиться высокой очистки плутония и урана от продуктов деления. Полнота извлечения плутония при экстракции диэтилкетонем выше, чем при экстракции метилизобутилкетонем (табл. 32).

* Под «полным» циклом процесса многократной экстракции подразумевают следующие операции: 1) ряд последовательных экстракций из водного раствора органическим экстрагентом; 2) промывку экстракта водным раствором, содержащим высаливатель; 3) дополнительную экстракцию промывного водного раствора; 4) реэкстракцию элемента в водную фазу.

Экстракция Pu (IV), U (VI) и продуктов деления диэтилкетон
и метилизобутилкетон из 2%-ного раствора HNO₃,
содержащего 50% NH₄NO₃ (Е. С. Пальшин, 1958 г.)

Растворитель	Экстракция, %		
	Pu(IV)	U(VI)	Продукты деления (γ-излучатели)
Диэтилкетон . . .	99,7	99,8	0,005
Метилизобутилкетон	92,0	97,0	0,004

Примечание. Концентрация плутония в водной фазе 0,2 мг/мл, урана 100—150 мг/мл

Экстракция плутония трибутилфосфатом

Трибутилфосфат (три-*n*-бутиловый эфир ортофосфорной кислоты или ТБФ) нашел широкое применение для экстракционного отделения плутония.

Трибутилфосфат представляет собой неионизованный растворитель и вследствие этого особенно хорошо извлекает нитраты элементов, которые легче всего ассоциируются в молекулы. Основное достоинство экстракции плутония ТБФ заключается в высоких коэффициентах распределения, что позволяет за одну экстракцию практически количественно извлекать плутоний в органическую фазу в отсутствие высаливателей. Этот растворитель нелетуч (т. кип. 289° С) и обладает низкой растворимостью в воде и азотнокислых растворах [267]:

Температура, °С . . .	16	17	19	22
Растворимость ТБФ, г/л	0,420	0,410	0,397	0,380

ТБФ медленно гидролизуются водой. В кислой среде, как в водной, так и в органической фазах, гидролиз ТБФ проходит через несколько стадий с образованием последовательно дибутилфосфата (ДБФ), монобутилфосфата (МБФ) и фосфорной кислоты. Продажный трибутилфосфат обычно содержит указанные соединения и, кроме того, бутанол. Эти примеси затрудняют экстракцию плутония. Бутанол восстанавливает Pu(IV) и Pu(VI) до Pu(III), тем самым снижая полноту экстракции. Дибутилфосфат с четырехвалентным плутонием образует очень прочные комплексы, которые хорошо экстрагируются, но плохо реэкстрагируются. Кроме того, в присутствии дибутилфосфата увеличивается экстрагируемость примесей. Монобутилфосфат, растворимый в воде, образует с плутонием неэкстрагирующиеся осадки.

Шевченко и Смелов [248, 249] показали, что предельно допустимые концентрации монобутилфосфата и дибутилфосфата в трибутилфосфате, не влияющие на экстракцию плутония, составляют 0,001 и 0,0001 моль/л соответственно. Поэтому трибутилфосфат перед употреблением следует очищать.

Для этого порцию трибутилфосфата встряхивают с равным объемом 5%-ного водного раствора Na_2CO_3 или 1—2%-ного раствора щелочи. После разделения слоев фазу ТБФ промывают несколько раз слабым раствором азотной кислоты и затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. Далее трибутилфосфат приводят в контакт с древесным углем и отфильтровывают. Для получения более чистого трибутилфосфата проводят его перегонку.

Трибутилфосфат очень устойчив в отношении термического разложения и химического окисления. ТБФ устойчив к действию окислителей, в том числе и азотной кислоты. Однако при температурах выше 135°C ТБФ может довольно энергично реагировать с азотной кислотой [142]. К положительным свойствам трибутилфосфата относится также его радиационная устойчивость.

Основные недостатки трибутилфосфата — значительная вязкость (3,41 с-пуаз при 25°) и плотность (0,973), близкая к плотности воды, затрудняют разделение фаз. Для устранения этих помех применяют инертные разбавители: керосин, синтин, хлороформ, четыреххлористый углерод, бензол и парафиновые углеводороды. Коэффициенты распределения плутония при этом понижаются, но остаются достаточно высокими. Избирательность экстракции увеличивается.

В случае четырехвалентных элементов экстракция улучшается в ряду: $\text{Th} < \text{Np}(\text{IV}) < \text{Pu}(\text{IV})$. В шестивалентном состоянии экстрагируемость увеличивается в обратном порядке: $\text{Pu}(\text{VI}) < < \text{Np}(\text{VI}) < \text{U}(\text{VI})$. Трехвалентные актиниды экстрагируются трибутилфосфатом плохо [153, 193, 266].

По данным ряда авторов [31, 65, 153, 224, 249, 297, 336], нитраты металлов присутствуют в трибутилфосфате в виде нейтральных молекул, сольватированных определенным количеством молекул трибутилфосфата. Для плутония предложены следующие формулы комплексных соединений в трех-, четырех- и шестивалентном состоянии: $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}$; $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}$; $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$ [65, 153, 226, 336]. В отличие от сольватов плутония с эфирами и кетонами, в состав приведенных соединений не входит вода. Это говорит о том, что трибутилфосфат является достаточно сильным конкурентом, способным полностью вытеснить воду из координационной сферы иона плутония.

Экстрагируемость указанных комплексов плутония трибутилфосфатом различна. На рис. 95 приведены коэффициенты распределения плутония в различных валентных состояниях.

Комплексообразующее действие трибутилфосфата зависит от концентрации азотной кислоты (см. табл. 33) в водной фазе.

Влияние кислотности на коэффициент распределения нитратов плутония между ТБФ и водной фазой

Концентрация HNO_3 , М	Коэффициент распределения			Литература
	Pu(III)	Pu(IV)	Pu(VI)	
0,5	—	1,05	—	[65]*
1,0	0,015	1,3	0,7	[225]**
1,4	—	2,3	—	[65]
2,8	—	10,0	—	[65]
6,0	0,01	20,0	3,0	[225]
0,1 М HNO_3 + +6 М NaNO_3	—	Высокий	Высокий	[225]

* Экстрагент — 20%-ный раствор ТБФ в углеводородах.

** Экстрагент — 33%-ный раствор ТБФ в углеводородах.

Из табл. 33 и рис. 95 видно, что с повышением кислотности коэффициент распределения плутония увеличивается благодаря высаливающему действию нитрат-иона. При кислотности более 7 М происходит уменьшение K_d . Это, по-видимому, вызвано тем, что азотная кислота образует соединения с ТБФ (например, $\text{HNO}_3 \cdot \text{ТБФ}$), уменьшающие концентрацию свободного ТБФ и тем самым снижающие экстрагируемость плутония. Кислота оказывает такое же влияние, как и при экстракции эфирами, хотя плутоний экстрагируется в разных формах. Простые эфиры растворяют нитратные комплексы плутония, а трибутилфосфат — соединения в молекулярной форме.

Коэффициенты распределения Pu(IV) и Pu(VI) значительно увеличиваются, если часть азотной кислоты в водной фазе замещать нитратом натрия или другими азотнокислыми солями, нерастворимыми в ТБФ. Это позволяет устранить взаимодействие HNO_3 с ТБФ. Чрезмерное уменьшение кислотности может привести к понижению коэффициента распределения Pu(IV) вследствие его гидролиза.

Величина коэффициента распределения лишь в малой степени зависит от концентрации плутония в исходном водном растворе (рис. 96). При малых кислотностях коэффициент распределения растет с увеличением концентрации плутония. Этот эффект подобен высаливанию под действием общего иона. При относительно больших кислотностях сказывается уменьшение эффективной концентрации ТБФ, который связывается в комплекс с HNO_3 . Следствием этого является падение коэффициента распределения с ростом концентрации плутония.

Эффективность экстракции нитратов плутония трибутилфосфатом в значительной степени определяется природой растворителя (рис. 97) [192].

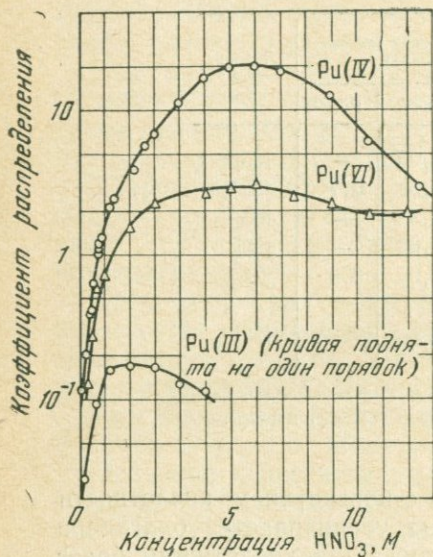


Рис. 95. Экстракция плутония трибутилфосфатом в зависимости от концентрации HNO_3 в водной фазе

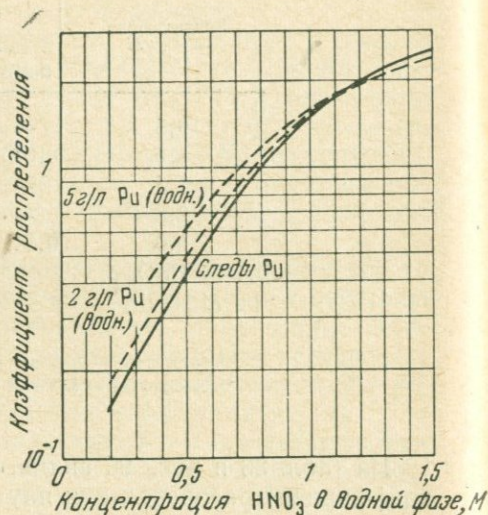


Рис. 96. Зависимость коэффициента распределения плутония от концентрации Pu(IV) и HNO_3 при экстракции 19%-ным раствором ТБФ в керосине

Шевченко с сотр. [249—251] изучали влияние углеводов жирного и ароматического рядов, предельных одноатомных спиртов и простых эфиров на экстракцию ряда элементов, в том числе и Pu(IV) трибутилфосфатом. Считают, что коэффициенты распределения Pu(IV) и других элементов уменьшаются по мере увеличения молекулярной полярности чистого растворителя данного гомологического ряда.

При экстракции трибутилфосфатом ряда металлов — Zr , Pu(IV) , Ce(IV) , Th(IV) , в некоторых случаях наблюдается образование второй органической фазы. Хили и Мак-Кей [453], подробно изучая это явление, установили, что новая фаза промежуточной плотности представляет собой сольват нитрата металла, например $\text{Pu(NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}$, образующийся в результате ограниченной растворимости данного соединения в растворителе. Вторая органическая фаза появляется только в тех случаях, когда растворителями служат алифатические углеводороды.

Распределение плутония при экстракции трибутилфосфатом зависит от температуры [2, 162, 192] (см. рис. 98).

На коэффициент распределения плутония большое влияние оказывает концентрация урана в исходном водном растворе (табл. 34). Хорошо экстрагирующийся U(VI) связывает трибутилфосфат и тем самым снижает коэффициент распределения плутония.

Из нитратных растворов трибутилфосфатом могут экстрагироваться редкоземельные элементы, Th, Zr, Ce(IV), Ru(VI), Am(VI), Np(IV) и Np(VI) [225, 233]. Однако варьируя условия

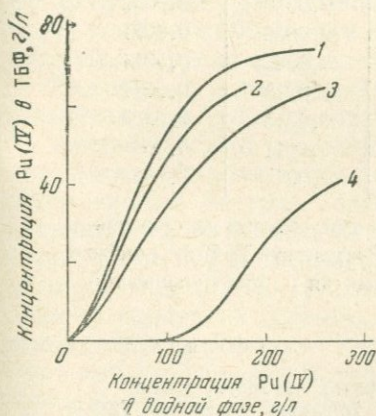


Рис. 97. Влияние растворителей на экстракцию Pu(IV) 20%-ным ТБФ

1 — бензол; 2 — синтин; 3 — четыреххлористый углерод; 4 — хлороформ.
Температура 25° С

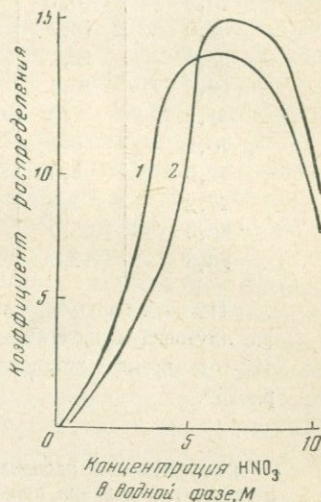


Рис. 98. Распределение Pu(IV) между азотной кислотой и 20%-ным раствором ТБФ в предельных углеводородах при различных температурах:
1—20° С; 2—70° С

экстракции, плутоний можно отделить от большей части этих элементов. В табл. 35 приведены коэффициенты распределения ряда элементов при экстракции 20%-ным раствором трибутилфосфата в керосине. Как и в случае экстракции эфирами и кетонами, основной трудность в отделении плутония от осколков деления представляют рутений, цирконий и ниобий. Для эффективной очистки плутония следует строго соблюдать условия экстракции. Наиболее важными из них являются: невысокая концентрация кислоты и отсутствие в трибутилфосфате продуктов его гидролиза, способствующих экстракции ниобия и циркония. Так, например, увеличение концентрации HNO₃ в водной фазе от 1 до 5 М приводит к росту коэффициентов распределения общей β- и γ-активности в 5 и 21 раз соответственно. Коэффициент распределения циркония возрастает почти в 10 раз [31].

Распределение урана, плутония и продуктов деления
в зависимости от насыщения экстрагента ураном [224]

Насыщение ураном экстр- агента, %	Коэффициент распределения			
	U	Pu (IV)	β -излучатели	редкоземель- ные элементы
28,0	16,7	4,0	0,013	0,0096
37,0	13,7	3,7	0,011	0,0073
45,6	12,1	2,3	0,0065	0,0048
54,9	10,2	1,3	0,0050	0,0032
61,7	7,9	1,6	0,0035	0,0021
70,2	6,4	1,3	0,0025	0,0014
72,0	5,4	1,1	0,0018	0,0011
77,2	4,5	1,0	0,0015	0,0007
82,4	3,6	0,79	0,0011	0,004
86,8	2,3	0,57	0,007	0,002

Примечание. Водный раствор: азотнокислый раствор урана, плутония и продуктов деления. Экстрагент: ТБФ в «Амско 123-15»; время установления равновесия 5 мин., температура 25°C.

Таблица 35

Коэффициенты распределения нитратов плутония, урана
и продуктов деления при экстракции 20%-ным раствором ТБФ
в керосине при 25°C [225]

Элемент	Концентрация элемента, М	Коэффициент распределения		
		1М HNO ₃ *	6М HNO ₃ *	0,1 М HNO ₃ , 6 М NaNO ₃ *
U (VI)	10 ⁻² —10 ⁻³	5	30	Очень высокий
Pu (VI)	10 ⁻² —10 ⁻³	0,7	3	» »
Pu (IV)	10 ⁻² —10 ⁻³	1,3	20	» »
Zr (IV)	Следы	0,01	1	1**
Ru(NO) (в виде три- нитрата)	- ² —10 ⁻³	10	0,01	Очень высокий
Ce (IV)	Следы	0,01	0,2	—
Pu (III)	10 ⁻² —10 ⁻³	0,015	0,01	—
Ce (III)***	Следы	0,04	0,02	10
Y (III)	»	0,01	0,02	—
Nb (V)	»	0,01	0,01	—

* Равновесная концентрация в водной фазе.

** Состав водной фазы: 1 М HNO₃+5 М NaNO₃.

*** Для Ce (III) данные относятся к 50%-ному раствору трибутилфосфата.

Коэффициент распределения β -активности (рутенией, цирконий и ниобий) с ростом температуры увеличивается в отличие от обратного влияния температуры в случае экстракции метилизобутилкетонем.

Переход продуктов деления в органическую фазу снижается при введении комплексообразующих реагентов: оксалатов, фосфатов и др. Присутствие фосфата в концентрации 0,1 моль/л снижает коэффициент распределения циркония почти в сто раз, фторосиликата (0,1 M) — в десять раз, сульфата (0,1 M) — в шесть раз [31]. При этом извлечение плутония также ухудшается. Так, при содержании в растворе 40% фосфорной кислоты коэффициент распределения Pu(IV) в отсутствие высаливателей снижается более чем на один порядок, а коэффициент распределения урана снижается примерно в полтора раза [247].

Различие в степени экстрагируемости элементов трибутилфосфатом (см. табл. 35) позволяет проводить их разделение.

Американскими учеными [224] разработан непрерывный процесс экстракции плутония трибутилфосфатом. Исходный 4—5 N азотнокислый раствор, содержащий уран, плутоний и продукты деления, обрабатывали нитритом натрия для перевода плутония в Pu(IV) и экстрагировали раствором ТБФ в углеводороде «Амско 123-15». На этой операции плутоний и уран отделяли от продуктов деления. Затем плутоний реэкстрагировали в разбавленную азотную кислоту, содержащую восстановитель. Этот метод отделения плутония от примесей может быть применен и в аналитической практике.

Хайд [231] указывает на экстракцию плутония 20%-ным раствором трибутилфосфата в бензоле, четыреххлористом углеводе и др.

Гольдшмидт, Реньо и Прево [65] предложили метод экстрагирования плутония трибутилфосфатом, разбавленным до 40% высококипящими парафиновыми углеводородами. Вначале экстрагируют смесь плутония и урана из 1,7 N азотнокислого раствора. Отношение объемов экстрагента и водного раствора при экстракции поддерживается равным 2,8. После разделения фаз органический раствор промывается 3—4 N HNO₃ для более полного отделения от продуктов деления. Органическая фаза содержит весь уран, не менее 99,8% плутония, около 5% β -активных и около 1% γ -активных продуктов деления. Затем органический экстракт обрабатывают водным раствором восстановителя. При этом плутоний восстанавливается до Pu(III) и переходит в водную фазу, а уран остается в органической фазе. При малой концентрации плутония (до 1 мкг/мл) в качестве восстановителя применяют 0,3 N раствор гидразина, содержащий 0,2 N HNO₃, при концентрации же плутония выше 2 мкг/мл для восстановления используют 0,3 N раствор гидразина, содержащий 0,0025 моль/л сульфомината железа, при кислотности 0,24 N

HNO_3 . Авторы этой работы показали, что с увеличением концентрации плутония полнота восстановления его гидразином заметно падает. Кислотность раствора для реэкстракции не должна быть ниже $0,1 N$ для исключения гидролиза Pu(IV) .

В присутствии фосфорной кислоты можно отделить плутоний от урана и продуктов деления экстракцией ТБФ. Шевченко, Повицкий и Соловкин [247] описали метод переработки облученных тепловыделяющих элементов первой атомной электростанции СССР. Получаемые после растворения тепловыделяющих элементов азотнокислые растворы содержали уран (до 100 до 120 г/л), плутоний, молибден, магний, осколочные элементы и фосфорную кислоту (до 46 г/л). Кислотность растворов составляла $\sim 5 M \text{HNO}_3$. Метод заключался в раздельном экстракционном извлечении сначала урана, а затем Pu(IV) 20% -ным раствором трибутилфосфата в гидрированном керосине.

Первую экстракцию урана проводили при отношении объема водной фазы к объему органической фазы, равном $1,5$. Водная азотнокислая фаза после экстракции урана содержала весь плутоний, ~ 1 г/л урана, молибден, магний, осколочные элементы и до 40 г/л фосфорной кислоты. Экстракцию плутония из таких растворов проводили после добавления к нему высаливателя — нитрата алюминия или железа. В данном процессе наиболее эффективным высаливателем оказался нитрат железа(III). Добавление высаливателя в количестве $\sim 1 M$ позволило извлекать Pu(IV) в присутствии фосфорной кислоты с коэффициентом распределения ~ 10 . Плутоний экстрагировали 20% -ным раствором ТБФ при отношении объемов водной и органической фаз, равном 1 . В органическую фазу извлекалось свыше 98% плутония. Коэффициент очистки от β -активных осколочных элементов равен 300 , от γ -активных осколочных элементов — 50 . Промывка органической фазы $3 M \text{HNO}_3$ и последующая реэкстракция плутония увеличивают коэффициент очистки плутония от γ -активных примесей до 150 .

Далее проводили повторную экстракцию плутония и промывку органической фазы. Коэффициент очистки плутония от γ -активности на втором экстракционном цикле составляет ~ 40 .

Из органической фазы плутоний может быть реэкстрагирован смесью щавелевой и азотной кислот. Коэффициент очистки плутония от γ -активных осколочных элементов при реэкстракции равен 20 , а общий коэффициент очистки от γ -активности до аффинажной операции составляет 10^4 .

Лэйрсен и Сайлс [518] применили трибутилфосфат для экстракционного отделения плутония от урана и продуктов деления из солянокислых растворов. Разбавителем для ТБФ служил четыреххлористый углерод, в качестве высаливателя использовалась соляная кислота.

Преимущество системы соляная кислота — трибутилфосфат перед нитратной системой заключается в более высоком факторе разделения и высоких коэффициентах распределения (табл. 36).

Таблица 36

Коэффициенты распределения плутония и урана между соляной кислотой и 30%-ным раствором ТБФ в четыреххлористом углероде [518]

Концентрация HCl, М	Коэффициент распределения			
	Pu(IV)	Pu(VI)	U(IV)	U(VI)
1,0	0,0001	—	—	0,008
2,0	—	—	—	0,9
3,0	0,01	—	—	0,54
4,0	0,54	3,0	—	2,5
5,0	11	12	0,5	3,6
6,0	90	52	15	9,0
7,0	560	104	50	15
8,0	1400	—	102	21

Примечание. Концентрация плутония в водной фазе 10^{-4} М, урана 10^{-2} М. Объемное отношение фаз равно 1.

Метод отделения плутония от урана заключается в следующем [518].

Отбирают порцию раствора, содержащую 10—20 мг плутония, в коническую колбу. Переводят раствор в солянокислый, упаривая его 3 раза почти досуха с 12 М HCl. Доводят объем до 10 мл, создавая концентрацию соляной кислоты 2 М. Прибавляют ~0,1 г металлического магния для восстановления плутония до трехвалентного состояния. Раствор фильтруют и собирают в колбу. Затем раствор переносят в делительную воронку на 60 мл. Фильтр и колбу промывают 3 раза по 5 мл 12 М HCl и промывные воды также переносят в делительную воронку. Приливают 15 мл 30%-ного раствора ТБФ в CCl_4 и экстрагируют уран в течение 1 мин. Фазы разделяют и органическую фазу переносят в другую делительную воронку емкостью 60 мл. Повторяют экстракцию 10 мл 30%-ного ТБФ в CCl_4 и объединяют органические фазы, содержащие уран. На этой стадии Pu(III) отделяется от U(VI).

К водной фазе, содержащей плутоний, добавляют ~100 мг нитрата натрия для окисления плутония до четырехвалентного состояния. Приливают 20 мл 30%-ного раствора ТБФ в «Амско-140» (инертный разбавитель) и экстрагируют 1 мин. Отбрасывают нижний водный слой. К органической фазе добавляют 15 мл 0,2 М HCl и встряхивают 1 мин. После разделения слоев водную фазу, содержащую плутоний, переносят в коническую колбу на 50 мл. К органической фазе добавляют 10 мл 0,2 М HCl и повторяют экстракцию плутония. Соединяют водные растворы, добавляют 2 мл 12 М HCl и выпаривают на песчаной бане до объема ~2 мл. Переносят раствор в центрифужную пробирку на 15 мл и разбавляют до 7 мл подкисленной водой. Далее осаждают плутоний в виде гидроокиси, переводят в нитрат и определяют концентрацию плутония спектрофотометрическим методом при 475 м.мк.

Соловкин, Иванцов и Ренард [208] исследовали экстракционную способность трибутилфосфата по отношению к перхлорату четырехвалентного плутония. Коэффициенты распределения в этом случае значительно меньше, чем при экстракции из азотнокислых растворов, но достаточно велики, чтобы ими можно было пренебречь (табл. 37).

Таблица 37

Коэффициенты распределения Pu(IV) в системе ТБФ — HClO₄

Концентрация HClO ₄ , М		Увеличение объема органиче- ской фазы, %	Кoeffи- циент рас- пределения Pu(IV)	Концентрация HClO ₄ , М		Увеличение объема органиче- ской фазы, %	Кoeffи- циент рас- пределения Pu(IV)
водная фаза	органиче- ская фаза			водная фаза	органиче- ская фаза		
0,4	0,082	1	0,0045	2,8	0,24	4	0,024
0,9	0,1	2	0,0061	3,7	0,28	7	0,028
1,85	0,14	3	0,0065	6,4	0,57	8	0,9

В отличие от нитрата [208], при экстракции перхлората плутония (IV) коэффициент распределения с увеличением концентрации кислоты непрерывно растет. Экстрагируемый комплекс имеет состав Pu(ClO₄)₄ · 2ТБФ.

Экстракция плутония дибутилкарбитолом

Для экстракционного выделения плутония из нитратных растворов ряд авторов [296, 336, 538, 581] применяли дибутилкарбитол, близкий по своим экстракционным свойствам к метилизобутилкетону. Недостатком дибутилкарбитола является его более высокая стоимость по сравнению с метилизобутилкетонам, а также его неустойчивость по отношению к концентрированной HNO₃.

Коэффициенты распределения четырех- и шестивалентного плутония, а также Th, Np(IV), Np(VI) и U(VI) при экстракции дибутилкарбитолом и метилизобутилкетонам близки между собой. Экстрагируемость четырехвалентных актинидов выше, чем шестивалентных.

Pu(IV) экстрагируется в виде смеси нейтральных комплексов, сильно сольватированных дибутилкарбитолом. Шестивалентный плутоний извлекается в виде соединения, аналогичного урану, NpUO₂(NO₃)₃ · xДБК · yH₂O. Концентрацию азотной кислоты в растворе поддерживают в пределах 2—4 М, так как в более кислых растворах наблюдается разрушение экстрагента.

Отделение плутония основано на совместной экстракции Pu(IV) или Pu(VI) и U(VI) с последующей восстановительной реэкстракцией плутония.

Экстракция плутония в виде бензолсульфината

Pu(IV) с бензолсульфинатом натрия образует в водных растворах осадок (см. стр. 101), растворимый в некоторых органических растворителях.

Установлено (М. С. Милокова, 1958 г.), что бензолсульфинат плутония (IV) экстрагируется в бензол, изомасляную и изовалериановую кислоты. Эффективность экстракции в значительной мере зависит от природы растворителя и концентрации азотной кислоты в водном растворе (рис. 99).

Большое влияние на извлечение плутония оказывает концентрация бензолсульфината натрия (рис. 100). Коэффициент распределения остается практически постоянным и

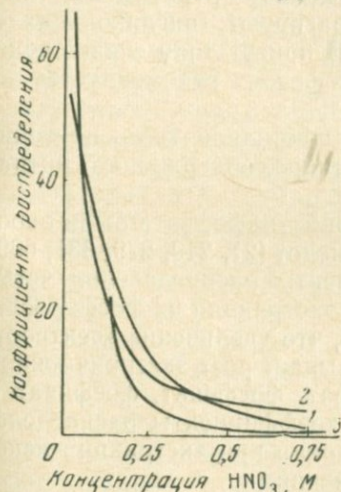


Рис. 99. Влияние растворителя и концентрации HNO_3 на коэффициент распределения бензолсульфината плутония (IV)

1 — изовалериановая кислота; 2 — бензол; 3 — изомасляная кислота

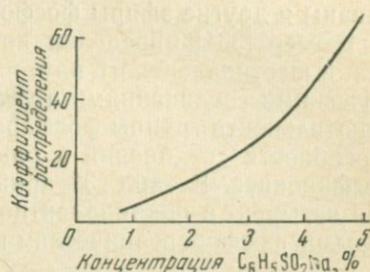


Рис. 100. Зависимость коэффициента распределения Pu(IV) от концентрации бензолсульфината натрия в водной фазе

равным 25 при экстракции бензолсульфината плутония (IV) из 0,15 N HNO_3 в изовалериановую кислоту в интервале концентрации плутония от 0,5 до 5 мг/мл. Уменьшение концентрации плутония от 0,5 мг/мл и ниже приводит к уменьшению коэффициента распределения.

Экстракцию плутония проводят следующим образом.

В делительную воронку отбирают 1 мл азотнокислого раствора (0,15 N), содержащего 0,5—1 мг/мл Pu (IV), и прибавляют 0,2 мл 15%-ного водного раствора бензолсульфината натрия. Раствор перемешивают, приливают равный объем изовалериановой кислоты и встряхивают смесь в течение 2 мин. Плутоний из органической фазы экстрагируют теплым раствором 0,15 N HNO_3 , насыщенным сернистым газом.

Хром, марганец, лантан и щелочные металлы не мешают извлечению плутония. U(VI) и Fe(III) частично экстрагируются совместно с плутонием.

Экстракция плутония другими экстрагентами

Кроме рассмотренных органических экстрагентов, целый ряд других соединений используется для экстракции плутония в виде молекулярных соединений.

Фитч и Рассел [403] применили триглицольдихлорид для отделения плутония от урана и продуктов деления. Анализируемый образец растворяют в азотной кислоте, доводят кислотность до 1—3 *N* (лучше до 2 *N*) и раствор насыщают нитратом аммония, магния или кальция. Плутоний экстрагируют триглицольдихлоридом, содержащим ~1 г/л фенола. В присутствии следов соляной кислоты или солей железа вместо фенола рекомендуется добавлять гидроксид.

Имеются сведения об экстракции шестивалентного плутония этилсульфидом из азотнокислого раствора, содержащего нитрат аммония [649].

Для экстракции плутония кроме трибутилфосфата были опробованы и другие эфиры фосфорных кислот [21, 249, 279, 331, 699].

Бергер [331] определил коэффициенты распределения четырех- и шестивалентного плутония при экстракции их фосфорорганическими соединениями и установил, что увеличение электроотрицательности группы фосфила вызывает рост экстракционной способности соединений в ряду фосфат, фосфонат, фосфинат и фосфинокись. В табл. 38 приведены коэффициенты распределения четырех- и шестивалентного плутония при экстракции некоторыми фосфорорганическими соединениями.

Таблица 38

Коэффициенты распределения нитратов плутония (IV) и плутония (VI) при 25°C [331]

Экстрагент	Коэффициент распределения			
	Pu(IV)		Pu(VI)	
	0,2 <i>M</i> UO ₂ (NO ₃) ₂ , 2 <i>M</i> HNO ₃	2 <i>M</i> HNO ₃	0,2 <i>M</i> UO ₂ (NO ₃) ₂ , 2 <i>M</i> HNO ₃	2 <i>M</i> HNO ₃
Дибутилметилфосфат . .	0,27	0,71	0,23	0,63
Трибутилфосфат	0,33	1,57	0,28	1,1
Дибутилдецилфосфат . .	0,39	2,3	0,33	1,7
Дибутилметилфосфонат . .	3,0	29	1,0	18
Дибутилбутилфосфонат . .	3,7	32	1,3	16
Дибутилдецилфосфонат . .	4,4	35	1,5	18
Бутилдибутилфосфинат . .	16	170	5,2	99
Этилдигексилфосфинат . .	16	200	12	140

Примечание. Состав водной фазы указан до экстракции. Концентрация плутония в водной фазе 0,9 г/л. Состав органической фазы: 0,5 *M* раствор эфира в CCl₄.

Водеи, Никитина, Пушленков [42] установили, что состав комплексов уранилнитрата с указанными в табл. 38 соединениями отвечает той же формуле, что и с трибултифосфатом, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2S$, где S — фосфорсодержащая органическая молекула. По аналогии с ураном можно предполагать, что плутоний также образует соединения подобного состава.

Указанными экстрагентами лучше всего экстрагируются нитраты. Извлечение элементов резко снижается из хлоридных, сульфатных и фосфатных растворов. Величина коэффициента распределения сильно зависит от концентрации экстрагента в растворителе [21].

Умезава [699] экстрагировал четырехвалентный плутоний из облученного урана три-*n*-бутилфосфинокисью (ТБФО) в четыреххлористом углероде. Автор исследовал распределение Pu(III) и Pu(IV) между водной фазой (0,5—10 М HNO_3) и ТБФО с концентрацией от $1 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-1}$ М.

Pu(IV) экстрагируется 0,01 М раствором ТБФО в CCl_4 в присутствии нитрата натрия. Для отделения от урана плутоний реэкстрагируют 5%-ным раствором NH_2OH в 0,5 М HNO_3 .

Ряд работ [21, 216, 667, 668] посвящен исследованиям экстракционных свойств алкилфосфорных и других фосфорорганических кислот.

П. Н. Палей, Н. А. Землянухина и М. П. Никольская (1958 г.) изучали возможность использования алкилпирофосфатов для экстракционного извлечения плутония. Установлено, что изоамилпирофосфат и изобутилпирофосфат в толуоле, а также в смесях с CCl_4 и $CHCl_3$ обладают высокой экстрагирующей способностью по отношению к плутонию.

Плутоний в трех-, четырех- и шестивалентном состояниях экстрагируется изоамилпирофосфатом в толуоле из растворов HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , $H_2C_2O_4$, CH_3COOH и H_3PO_4 . Pu(IV) экстрагируется 0,3 М раствором изоамилпирофосфата в толуоле на 99—99,9% из всех исследованных сред. В азотнокислых и солянокислых растворах извлечение плутония увеличивается с ростом концентрации кислоты вплоть до 7 N. Экстракция Pu(IV) из серно- и уксуснокислой сред практически остается постоянной в интервале концентраций 0,5—8 N, а из оксалатных растворов в пределах 0,03—2 N.

Аналогично ведет себя уран в четырех- и шестивалентном состояниях. Поэтому применение указанных реагентов не позволяет разделить плутоний и уран, однако они могут быть использованы для концентрирования плутония из разбавленных растворов. Рутений, цезий и стронций не извлекаются в органическую фазу.

Для реэкстракции плутония из органической фазы используют растворы $(NH_4)_2CO_3$, $NaHCO_3$, CH_3COONH_4 и $(NH)_2C_2O_4$.

Сайделл [667, 668] определил коэффициенты распределения плутония и других элементов при экстракции их триалкилфосфатами (табл. 39). Однако большая часть фосфорорганических соединений пока еще не нашла практического применения.

Таблица 39

Экстракция четырех- и шестивалентных актинидов 1,9 М растворами триалкилфосфатов в *n*-додекане из 3 N HNO₃ при 30°C [667, 668]

Экстрагент	Коэффициент распределения*					
	Th	Np(IV)**	Pu(IV)***	U(VI)	Np(VI)****	Pu(VI)****
Три- <i>n</i> -бутилфосфат . . .	2,9	3,2	16,1	26	15,6	3,5
Триизобутилфосфат . . .	2,4	2,7	11,8	22	15,9	3,4
Три- <i>n</i> -амилфосфат . . .	2,9	4,2	15,6	32	19,3	4,1
Триизоамилфосфат . . .	4,2	4,7	17,8	34	18,9	4,4
Три- <i>n</i> -гексилфосфат . . .	3,0	3,6	15,6	38	20,0	4,5
Три- <i>n</i> -октилфосфат . . .	2,4	3,4	15,3	33	15,7	3,9
Три(2-этилгексил) фосфат	2,5	4,3	25	58	23	5,7
Три(2-бутил)фосфат . . .	0,45	4,9	28	42	20	4,6
Три(3-амил)фосфат . . .	0,22	3,5	18,1	49	22	5,0
Три(3-метил-2-бутил) фосфат	0,18	3,0	24	47	25	5,4
Три(4-метил-2-амил)фосфат	0,047	3,5	22	38	24	4,9

* Исследования проведены с индикаторными количествами элементов.

** Водная фаза содержит 0,01 М сульфамината железа.

*** Водная фаза содержит 0,01 М NaNO₂.

**** Водная фаза содержит 0,01 М двойного нитрата аммония и церия.

Экстракция плутония в виде внутрикомплексных соединений

Известно большое число органических реагентов, взаимодействующих с плутонием с образованием внутрикомплексных соединений. Образующиеся теноилтрифторацетонаты, 8-оксихинолинаты, купферонаты и др. нерастворимы в воде, но хорошо экстрагируются бензолом, хлороформом, четыреххлористым углеродом и другими растворителями.

Экстрагируемость актинидных элементов в виде внутрикомплексных соединений в зависимости от валентного состояния уменьшается в ряде IV > VI > III, V. Поэтому обычно проводят экстракцию актинидов в четырехвалентном состоянии.

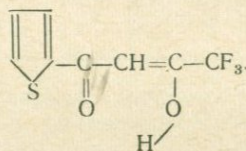
Эффективность экстракции элементов в виде внутрикомплексных соединений зависит от кислотности раствора. Изменяя кислотность водной фазы, можно избирательно извлекать металлы,

образующие различные по прочности комплексы с одним и тем же хелатообразующим реагентом.

Теории экстрагирования внутрикомплексных соединений и влиянию различных факторов на извлечение металлов посвящен ряд работ [78, 102, 134, 175, 226, 565, 566].

Экстракция плутония при помощи теноилтрифторацетона

Из всех изученных хелатообразующих реагентов наиболее широкое применение получил теноилтрифторацетон (ТТА):



При комнатной температуре это твердое вещество, мало растворимое в воде, но легко растворимое во многих органических растворителях.

Константы равновесия для комплексов плутония в системе вода — теноилтрифторацетон — растворитель очень сильно различаются в зависимости от валентного состояния плутония. В системе плутоний — ТТА — бензол константы равновесия равны ~ 3 для Pu^{3+} и $1 \cdot 10^{-5}$ для Pu^{4+} ; значение константы для PuO_2^{2+} очень мало (по аналогии с UO_2^{2+} , вероятно, $\sim 1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-2}$) [365].

Коэффициенты распределения плутония зависят от природы и концентрации кислоты. Наиболее эффективно $Pu(IV)$ извлекается из азотно-, соляно- и хлорнокислых растворов. Максимальное извлечение плутония 0,1 М раствором ТТА в бензоле наблюдается в области концентраций кислот 0,5—1,0 М. При более низких концентрациях кислоты экстрагируемость плутония уменьшается, возможно, вследствие образования гидролизованных полимеров [121]. В случае же экстракции 0,5 М раствором ТТА область максимального извлечения плутония расширяется до 3 М HNO_3 . При более высоких концентрациях азотной кислоты хелат плутония неустойчив и равновесие сдвигается в сторону образования нитратных комплексов плутония(IV), нерастворимых в бензоле. На рис. 101 приведены кривые зависимости экстрагируемости плутония от природы и концентрации кислоты (П. Н. Палей и М. С. Милюкова, 1962 г.).

Увеличение концентрации теноилтрифторацетона приводит к повышению коэффициента распределения $Pu(IV)$. В табл. 40 приведены данные по влиянию концентрации ТТА на экстракцию плутония.

Скорость экстракции $Pu(IV)$ в органическую фазу (см. табл. 41) зависит также от концентрации теноилтрифторацетона [365, 561; П. Н. Палей, М. С. Милюкова, 1962].

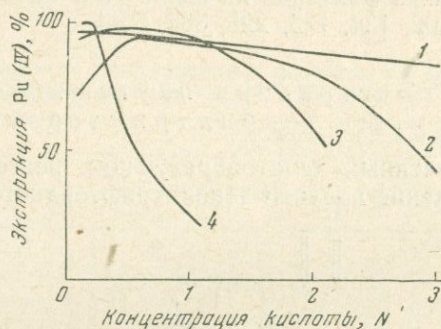


Рис. 101. Экстракция $Pu(IV)$ 0,1 М раствором ТТА в бензоле из растворов различных кислот

1 — $HClO_4$; 2 — HCl ; 3 — HNO_3 ; 4 — H_2SO_4 .

Эффективность извлечения плутония теноилтрифторацетоном до некоторой степени зависит от природы органического растворителя. Этот вопрос изучался рядом авторов [102, 365, 689].

Таблица 40

Влияние концентрации ТТА на коэффициент распределения индикаторных количеств $Pu(IV)$ в системе 1 М HNO_3 — ТТА в CCl_4 [365]

Концентрация ТТА, М	Коэффициент распределения	Концентрация ТТА, М	Коэффициент распределения
0,02	0,063	0,2	155
0,05	2,28	0,5	269
0,1	31,8	1,0	236

М. С. Милюкова (1962 г.) в качестве растворителей для теноилтрифторацетона применяла некоторые ароматические углеводороды. Лучшая экстрагируемость $Pu(IV)$ наблюдается в случае использования в качестве растворителя первых членов ряда. Из исследованных хлорпроизводных алифатических углеводородов наиболее эффективным растворителем оказался четыреххлористый углерод (табл. 42).

Теноилтрифторацетон является сильным комплексообразующим агентом для многих ионов, особенно для ионов с высоким

Скорость экстракции Pu(IV) в системе 1 М HNO₃ — ТТА в бензоле

Время, мин.	Экстракция Pu (IV), %			Время, мин.	Экстракция Pu (IV), %		
	0,1 М ТТА*	0,5 М ТТА*	1,0 М ТТА**		0,1 М ТТА*	0,5 М ТТА**	1,0 М ТТА**
0,5	—	97,2	97,3	10,0	94,7	—	—
1,0	—	97,3	97,8	12,0	—	99,7	99,7
2,0	80,7	98,0	98,5	15,0	94,7	—	—
5,0	86,7	93,4	99,8	16,0	—	99,7	99,7
7,0	93,0	—	—	20,0	94,7	—	—
8,0	—	99,1	99,6				

* Данные П. Н. Палея и М. С. Милюковой (1962 г.). Перемешивание осуществляли ручным способом.

** Данные Мура и Хадгенса [561]. Перемешивание растворов осуществляли механическим способом.

Таблица 42

Влияние природы растворителя на экстракцию Pu(IV)
в системе 1 М HNO₃ — 0,1 М ТТА в бензоле
(М. С. Милюкова, 1962 г.)

Растворитель	Экстракция Pu (IV), %	Растворитель	Экстракция Pu (IV), %
Бензол	95,8	Четыреххлористый уг-	95,0
Толуол	94,8	лерод	88,5
Ксилол	89,5	Хлороформ	85,0
Мезитилен	86,9	Дихлорэтан	

Примечание. Концентрация плутония в водной фазе $1,3 \cdot 10^{-4}$ М. Отношение объемов органической и водной фаз равно 1 : 1.

зарядом. Из кислых растворов ТТА экстрагирует Zr(IV), Hf(IV), Ce(IV), Sn(IV), Th(IV), U(IV), Np(IV), Nb(V), Fe(III) и др. Однако, регулируя кислотность раствора, можно отделить Pu(IV) от ряда элементов. Из растворов с концентрацией водородных ионов 0,5 М и выше вместе с Pu(IV) извлекаются только Zr(IV), U(IV), Np(IV), Ce(IV), Pa(V) и Fe(III) [556].

Плутоний легко отделяется от тория, так как Th(IV) экстрагируется незначительно при кислотности выше 0,1 N. Цирконий легко экстрагируется [555] вместе с Pu(IV) из 1 М раствора HNO₃, однако он остается в органической фазе при реэкстракции плутония раствором 10 М HNO₃. Аналогично ведет себя Fe(III) и Pa(V). Другой метод отделения циркония от плутония заклю-

чается в восстановлении плутония до Pu(III) и экстракции циркония. Pu(III) не экстрагируется теноилтрифторацетоном из 1 M HNO₃ [цит. по 561]. Аналогично Pu(III) ведут себя Am(III), Cm(III) и редкоземельные элементы [567]. На этой основе разработаны схемы для разделения плутония, урана, нептуния и продуктов деления.

Экстракционному отделению плутония с теноилтрифторацетоном мешают сульфат-, фосфат-, фторид- и оксалат-ионы [556, 561].

Поскольку коэффициенты распределения трех- и шестивалентного плутония при экстракции при помощи теноилтрифторацетона значительно ниже коэффициента распределения Pu(IV), необходимо предварительно переводить плутоний в четырехвалентную форму.

В случае присутствия в экстрагируемых растворах плутония в виде полимеров и коллоидов последние должны быть разрушены.

Плутоний из органической фазы может быть реэкстрагирован в слабокислый раствор, содержащий восстановитель. В качестве восстановителей используют солянокислый гидроксилламин, хлорид олова (II), хлорид железа (II) и иодид калия [556, 561, 203]. Однако все эти реагенты медленно восстанавливают плутоний до трехвалентного. Быстрая реэкстракция плутония достигается при помощи 8—10 M растворов азотной [556, 561] или хлорной кислот [628].

Концентрирование и отделение плутония от урана, нептуния и продуктов деления описано в работах [139, 231, 556, 558, 573]. Для концентрирования и очистки плутония из облученного нейтронами урана Мур и Хадгенс [561] рекомендуют следующую методику.

Порцию анализируемого раствора, содержащего около 150 г/л урана, помещают в колбу емкостью 10 мл, добавляют 3 мл 2 M HNO₃ и 1 мл 1 M солянокислого гидроксилламина. Раствор тщательно перемешивают и нагревают при 80° С 5 мин., доводят объем приблизительно до 4 мл и прибавляют несколько капель 1 M HNO₃. Раствор количественно переносят в делительную воронку емкостью 30 мл, добавляют 2 мл 1 M раствора NaNO₂, перемешивают и оставляют стоять до прекращения выделения окислов азота. Водная фаза во время экстракции должна быть приблизительно 1 M по HNO₃. Раствор встряхивают 10 мин. с равным объемом 0,5 M раствора ТТА в ксилоле. После расслаивания фаз водный слой отделяют и отбрасывают. Органическую фазу промывают равным объемом 1 M HNO₃ 3 мин. Затем плутоний извлекают из органической фазы, встряхивая ее 2 мин. с равным объемом 10 M HNO₃. Следы циркония и протактиния удаляют, обрабатывая азотнокислый раствор (10 M), содержащий плутоний, равным объемом 0,05 M раствора ТТА в ксилоле. Плутоний при этом остается количественно в водной фазе.

Пеппард и др. [590] применили экстракцию 0,1 M раствором ТТА в бензоле для окончательной очистки микрограммовых количеств плутония, выделенного из отходов от переработки урановых руд.

Куллер [139] описал полный цикл переработки ядерного горючего с использованием бензольного раствора ТТА.

На основе различия в устойчивости четырехвалентных плутония и нептуния построены методы разделения их при помощи теноилтрифторацетона [231, 556, 558].

Магнуссон, Хиндман и Ла-Шапель [цит. по 230] разработали следующий метод разделения Np(IV) и Pu(IV) .

Раствор, содержащий большие количества урана и индикаторные количества нептуния и плутония, упаривают для удаления нитратов с конц. HCl и доводят раствор до 5 М по HCl и добавляют KJ и солянокислый гидразин до концентрации 0,1 М. Раствор нагревают на кипящей водяной бане 2—3 мин. В этих условиях U(VI) восстанавливается иодид-ионом очень медленно, нептуний быстро восстанавливается до Np(IV) , а плутоний до Pu(III) . Раствор разбавляют в 10 раз для получения необходимой кислотности раствора. Для предотвращения обратного окисления нептуния свободным иодом последний восстанавливается до иодида гидразином при нагревании полученного раствора 1 мин. Прибавляют равный объем 0,15 М раствора ТТА в бензоле и экстрагируют 20—30 мин. Нептуний при этом извлекается почти количественно, а плутоний и уран экстрагируются менее, чем на 1%.

Для отделения урана от плутония последний окисляют до четырехвалентного при помощи 0,02 М раствора KJ . После выдерживания в течение 20 мин. при комнатной температуре плутоний почти полностью переходит в четырехвалентное состояние. Экстракцию Pu(IV) проводят 0,1 М раствором ТТА в бензоле. Уран остается в водной фазе. Из органической фазы плутоний экстрагируют 5 М раствором HCl или же 0,5 М раствором HCl , содержащим 0,2 М солянокислого гидроксилamina. Последнее обеспечивает дополнительную очистку плутония от нептуния и других захваченных примесей, оставшихся в органической фазе. Недостаток этого способа заключается в медленном протекании реакции восстановления.

Мур [556, 558] для отделения плутония от нептуния использовал экстракцию плутония 0,5 М раствором ТТА в ксилоле. Ход анализа аналогичен описанному ранее [231].

Нибел [573] после проведения экстракции Pu(IV) в бензольный или ксилольный раствор ТТА извлекал плутоний из экстракта в 8 М HNO_3 , содержащую 0,3 HF .

Браунс и Шнейдер [29] описывают применение теноилтрифторацетона для выделения микроколичеств плутония из высокоактивных продуктов.

Г. Н. Яковлев, А. М. Воробьев и И. К. Швецов (1957 г.) для отделения микрограммовых количеств Pu(III) от весовых количеств нептуния применили экстракцию Np(IV) из 0,5 М раствора HCl 0,4 М раствором ТТА в толуоле. Менее 1% плутония захватывается органическим раствором.

Экстракция купфероната и неокупфероната плутония(IV)

Плутоний(IV) в кислых растворах образует с купфероном осадки, растворимые в различных органических растворителях.

Было установлено, что купферонат плутония(IV) хорошо экстрагируется хлороформом. Экстракционное отделение купфе-

ронатов металлов чаще всего проводят из солянокислых или сернокислых сред. В азотнокислых растворах наблюдается разрушение купферона, но достигаются хорошие коэффициенты распределения. Эффективность экстракции зависит от концентрации комплексообразующего агента и кислотности раствора. Извлечение плутония в виде купфероната рекомендуется проводить из растворов с кислотностью не выше $1,5 N HNO_3$. Экстракция плутония зависит от интервала времени между моментом добавления к раствору купферона и извлечением комплекса плутония в хлороформ (рис. 102). Очевидно, это время для купферона не должно превышать 2 мин. [234].

В присутствии железа экстракция плутония значительно ухудшается (рис. 102). При этом само железо в виде купфероната также переходит в органический слой. Вместе с плутонием экстрагируются цирконий, ванадий и титан. Оксалат-, тартрат- и цитрат-ионы не мешают экстракции купфероната плутония (IV).

И. В. Моисеев в 1947 г. предложил метод отделения плутония, основанный на экстракции купфероната плутония (IV) хлороформом. Данным методом достигается разделение плутония и урана при соотношении $Pu : U = 1 \cdot 10^{-8} \div 1 \cdot 10^{-10}$. Метод позволяет количественно выделить $1 \cdot 10^{-6}$ мг плутония из 25—50 мл раствора, $1,5 N$ по HNO_3 или $1—4 N$ по H_2SO_4 , содержащего хром, лантан, кальций и другие элементы. Наряду с этими элементами сбрасывается большая часть продуктов деления ($\geq 98\%$). Для отделения плутония от экстрагирующихся вместе с ним железа, циркония, титана и ванадия предложено применять лантансульфатное осаждение (см. стр. 268).

Экстракцию купфероната плутония (IV) проводят по следующей методике.

В делительную воронку на 100 мл помещают 10—20 мл анализируемого раствора, $1,5 M$ по HNO_3 , содержащего микрограммовые количества плутония и весовые количества урана, и разбавляют равным объемом $1,5 M HNO_3$. Далее приливают 5—10 мл воды, насыщенной сернистым газом, 3,5 мл 5%-ного водного раствора купферона, 5—10 мл хлороформа и встряхивают смесь 1 мин. Органическую фазу отделяют и проводят повторную экстракцию. Органические растворы объединяют, переносят в делительную воронку и промывают один раз 20—25 мл $0,5 M HNO_3$, насыщенной до слабого запаха сернистым газом. Органический слой сливают в стакан. К промывной жидкости в делительной воронке приливают 1—2 мл 5%-ного раствора купферона, 3—5 мл хлороформа и проводят экстракцию. Органический раствор присоединяют к основному раствору в стакане. Затем к нему приливают 5—10 мл конц. HNO_3 , помещают на водяную баню и нагревают до полного удаления хлороформа. Раствор охлаждают до комнатной температуры, количественно переносят в мерную колбу при помощи $3 M HNO_3$ и доводят до метки. Содержание плутония определяют радиометрическим методом.

Смайлс, Айри, Вэйлтон и Брук [672] на основе экстрагирования купфероната плутония (IV) хлороформом разработали методику определения содержания плутония в моче. Авторы отмечают хорошее отделение плутония от урана и тория.

Нигон и Пеннемен [цит. по 465] экстракцией купфероната плутония(IV) хлороформом из разбавленной соляной кислоты отделяли его от Am(III). Для полноты экстракции плутония к раствору добавляли соль Мора.

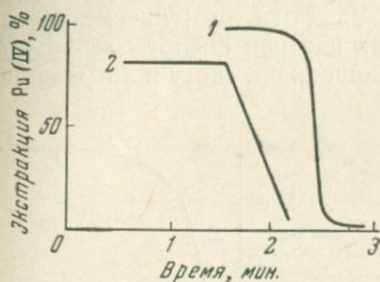


Рис. 102. Зависимость экстракции купфероната плутония (IV) от интервала времени между моментом добавления реагента и началом экстракции

1 — раствор Pu(IV); 2 — раствор Pu(IV), содержащий 0,0025 М Fe(III). (Концентрация HNO_3 —1,9 М, концентрация купферона — 0,014 М)

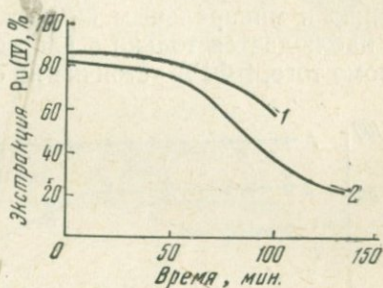


Рис. 103. Зависимость экстракции неокупфероната плутония (IV) от интервала времени между моментом добавления реагента и началом экстракции

1 — в отсутствие Fe(III); 2 — при содержании Fe(III) 0,0023 М. (Концентрация HNO_3 —1,9 М; концентрация неокупферона — 0,014 М)

Варрен [цит. по 465] проводил отделение плутония от урана экстракцией купфероната плутония(IV) из разбавленного солянокислого раствора, содержащего железо в качестве носителя и гидроксилламин.

Куи [цит. по 465] использовал экстракцию Pu(IV) в виде купфероната из разбавленных солянокислых растворов для определения следов плутония в воде.

Джеймс и Томпсон [478а] предложили способ выделения плутония из смеси его с лантаном при молярном отношении $\text{La} : \text{Pu} \geq 5$ из фосфатных растворов при pH 3—0,2 экстракцией купфероната плутония(IV) хлороформом.

Неокупферон, образующийся' внутрикомплексные соединения с плутонием, в большинстве случаев ведет себя аналогично купферону. Из рис. 103 видно, что эффективность извлечения плутония купфероном несколько лучше, чем при использовании неокупферона. Но купферон более чувствителен к азотной кислоте, чем неокупферон. Интервал времени, в пределах которого наблюдается хорошее извлечение плутония при экстракции с неокупфероном, почти в двадцать раз превышает интервал времени в случае использования купферона. Увеличение концентрации азотной кислоты выше 1,9 М и присутствие железа в растворе ухудшают извлечение плутония неокупфероном. При экстрагировании неокупфероната плутония(IV) из 1—4 М раствора HNO_3 в хлороформ переходит менее 1% урана (VI) [234].

Экстракция плутония при помощи N-бензоилфенилгидроксиламина

N-Бензоилфенилгидроксиламин (БФГА) является аналогом купферона, но отличается от последнего устойчивостью по отношению к минеральным кислотам. Заметное разрушение реагента наблюдается только в растворах азотной кислоты выше 4 М. Кроме того, БФГА устойчив по отношению к свету и нагреванию.

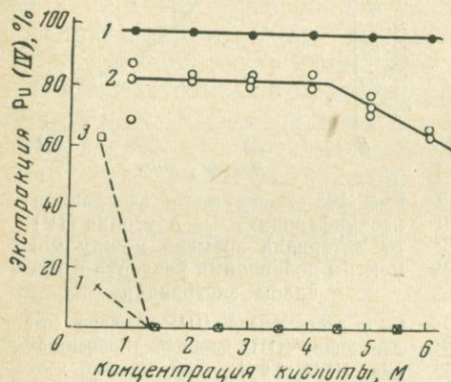


Рис. 104. Экстракция Pu(IV) раствором БФГА; в хлороформе из HNO₃ и H₂SO₄
1 — HNO₃, 0,4 М БФГА; 2 — HNO₃, 0,1 М БФГА; 3 — H₂SO₄, 0,4 М БФГА; 4 — H₂SO₄, 0,1 М БФГА

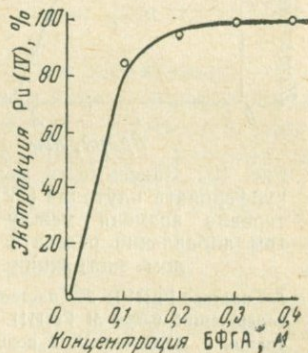


Рис. 105. Экстракция Pu(IV) из 3 М HNO₃ в зависимости от концентрации БФГА в хлороформе

Чмутова, Петрухин и Золотов [242] исследовали экстракцию соединения Pu(IV) с N-бензоилфенилгидроксиламином из растворов азотной, соляной и серной кислот. Установлено влияние природы и концентрации кислоты (рис. 104). Плутоний хорошо экстрагируется раствором реагента в хлороформе из 1—6 М HNO₃. Равновесие устанавливается за 15 сек. Из сернокислых растворов плутоний экстрагируется слабо. Из солянокислых растворов плутоний заметно извлекается при кратковременном встряхивании (до 30 сек.), но почти полностью остается в водной фазе при увеличении времени контакта фаз до 1 часа. При этом Pu(IV) восстанавливается до Pu(III), вероятно, под действием БФГА. Плохая экстрагируемость плутония из серно- и солянокислых сред может быть использована для реэкстракции плутония в водные растворы этих кислот.

Коэффициент распределения плутония при экстракции из азотнокислых растворов сильно зависит от концентрации БФГА (рис. 105).

Коэффициент распределения не зависит от концентрации плутония в интервале от 0,002 до 1,5 мг/мл.

Экстракционному отделению плутония при помощи БФГА в хлороформе не мешают U(VI), Np(V) и Am(III). Из продуктов деления экстрагируются только ниобий и цирконий. В табл. 43 приведены данные по извлечению ряда элементов из 3 M HNO₃ раствором БФГА в хлороформе.

Таблица 43
Экстракция элементов 0,4 M раствором БФГА
в хлороформе из 3 M HNO₃

Элемент	Экстракция, %	Элемент	Экстракция, %
Pu(IV)	98,0	La ¹⁴⁰	0,10
U(VI)	0,02	Ce ¹⁴⁴	0,39
Np(V)	1,47	Zr ⁹⁵	97,5
Ru ¹⁰⁶	0,06	Nb ⁹⁵	92,3

Авторы работы [242] разработали следующую методику отделения плутония от урана и продуктов деления.

Вносят 3—5 мл анализируемого раствора, содержащего 7—10 мкг плутония и 7—10 мг урана, в делительную воронку на 10—20 мл и доводят кислотность до 3 M HNO₃. Приливают равный объем 0,4 M раствора БФГА в хлороформе и встряхивают 0,5—1 мин. При экстракции плутоний отделяется от урана и от продуктов деления (кроме циркония и ниобия). Фазы разделяют и плутоний реэкстрагируют из органической фазы при помощи 3 M H₂SO₄ при соотношении объемов органической и водной фаз 2,5 : 1. Цирконий и ниобий остаются в органической фазе. Реэкстракт промывают чистым хлороформом.

Некоторые результаты, полученные данным методом, приведены в табл. 44.

Описанный способ может быть использован для отделения плутония от америция.

Таблица 44
Выделение плутония из облученного урана
и его радиометрическое определение

Взято Pu, мкг	Найдено Pu в реэкстракте, мкг	Ошибка, отн. %	γ-Активность в реэкстракте, % (от исходной)
7,71	7,18	6,8	0
7,71	7,71	0	0
7,71	7,55	2,0	0,9

Экстракция плутония в виде других внутрикомплексных соединений

Pu(IV) экстрагируется в бензольный раствор в виде ацетил-ацетоната. Причем коэффициент распределения увеличивается от 0,5 при $pH \sim 1$ до 80 при $pH 5-10$ [451]. Кроме того, ацетил-ацетонат плутония извлекается в бензол, хлороформ или гексон из 0,1 M растворов перхлората натрия [630].

8-Оксихинолилат плутония(IV) экстрагируется амилацетатом из растворов с $pH 8$, а 8-оксихинолилат плутония(VI) — из растворов с $pH 4-8$ [451].

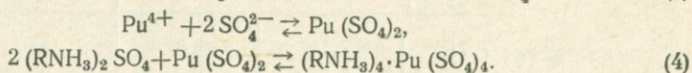
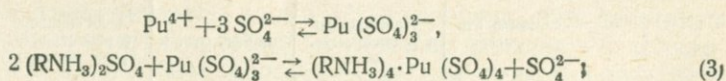
Экстракция в виде солей комплексных анионов плутония с органическими катионами

В последнее время для экстракционного отделения плутония все более широкое применение находят высокомолекулярные амины. Амины, как и трибутилфосфат, обладают высокими экстракционными свойствами и могут использоваться в отсутствие высаливателей. Преимущество аминов состоит в высокой радиационной устойчивости [41], что позволяет извлекать плутоний из высокоактивных сбросных растворов, а также неоднократно использовать экстрагент без очистки и регенерации.

Экстракционные свойства аминов изучались рядом исследователей [111, 268, 269]. Свободные амины хорошо растворяются в органических растворителях, но их соли менее растворимы. Как правило, растворимость солей аминов понижается в следующей последовательности: сульфаты > бисульфаты > хлориды > нитраты, а также третичные > вторичные > первичные аммонийные соли. Для повышения растворимости солей аминов и иногда для увеличения скорости разделения фаз [28] к растворителю добавляют небольшое количество (3—5 объемн. %) высокомолекулярного алифатического спирта. В качестве растворителей для аминов применяют чаще всего бензол, ксилол, хлороформ и др.

Экстракция аминами происходит тогда, когда извлекаемый элемент в водном растворе находится в виде комплексного аниона или незаряженного комплекса.

Для сульфата плутония(IV) этот процесс описывается следующими уравнениями [40]:



Селективность экстракции плутония различными аминами зависит главным образом от их структуры и от среды [111, 497].

Вайвер и Хорнер [719] и Кнох [496] установили следующий порядок экстракции плутония различными аминами из азотнокислых растворов: четвертичные > третичные > вторичные > первичные амины; из сернокислых растворов: первичные > вторичные > третичные. Для большинства реагентов экстрагируемость увеличивается в ряду $Pu(IV) > Pu(VI) > Pu(III)$. $Pu(IV)$ экстрагируется аминами из азотнокислых сред в большей степени, чем из сернокислых растворов, за исключением первичных аминов.

На экстракцию плутония аминами также сильно влияет природа растворителя. Поэтому эффективность экстрагента характеризуется сочетанием амин — растворитель, а не одним амином.

При некоторых условиях экстракции образуется вторая органическая фаза. Это вызвано ограниченной растворимостью извлекаемого соединения в органической фазе.

Вильсон [41] отмечает важную роль растворителя при определении допустимой концентрации плутония в органической фазе, не вызывающей образования второй органической фазы. Например, в растворах ксилола и четыреххлористого углерода максимально допустимая концентрация плутония при $25^\circ C$ для 0,22 М раствора три-*n*-октиламина равна примерно 100 мг/л, в то время как в хлороформе она составляет 8,5 г/л, в дибромэтилене — не менее 12 г/л, в нитрометане — более 26 г/л.

В некоторых случаях эффективность экстракции зависит от концентрации кислоты и извлекаемого металла.

Подбор реагента, растворителя и среды позволяет разделять различные элементы.

Экстракция плутония первичными аминами

Вдовенко, Липовский и Никитина [40] изучали экстракцию четырехвалентного плутония из сернокислых растворов первичным амином, представлявшим собой смесь нормальных первичных алифатических аминов с числом углеродных атомов от 7 до 9 (уд. вес. 0,7846). В качестве растворителя применяли хлороформ.

Основываясь на представлении об анионообменном характере экстракции при помощи аминов, процесс извлечения четырехвалентного плутония из сернокислых растворов можно представить как обмен сульфат-иона на анионный комплекс плутония, образовавшийся в водной фазе (см. уравнение 3).

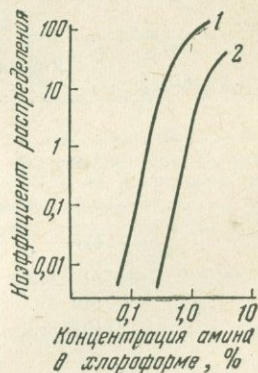


Рис. 106. Зависимость коэффициента распределения индикаторных количеств $Pu(IV)$ от концентрации амина в хлороформе

Водная фаза: 1 — 0,125 NH_2SO_4 ; 2 — 0,2 NH_2SO_4
и 0,3 $NHNO_3$

Коэффициенты распределения $Pu(IV)$ возрастают с увеличением концентрации амина (рис. 106).

Вайвер и Хорнер [719] также отмечают высокое извлечение плутония из сернокислых растворов первичными аминами. Такие элементы, как $Zr(IV)$, $Ce(IV)$ и $U(IV)$ также хорошо извлекаются из сернокислых растворов первичными аминами.

Экстракция плутония вторичными аминами

Бейкер и Лири [20] отмечают возможность применения вторичных аминов для экстракционного извлечения плутония из азотнокислых растворов, содержащих такие продукты деления, как цирконий, молибден, рутений, лантан и церий.

Вайнчестер и Мереман [729] использовали экстракцию вторичными аминами при переработке и очистке сплава, содержащего 300 г плутония, продукты деления, а также железо и кобальт. Наилучшим экстрагентом оказался раствор, содержащий 35 объемн. % вторичного амина, 10 объемн. % децилового спирта и 55 объемн. % растворителя ВТ фирмы «Галф».

Сплав растворяют в кипящей 16 М HNO_3 , содержащей 0,05 М HF . Кислотность раствора снижают приблизительно до 1 М при помощи раствора $NaOH$ и добавляют азотнокислый гидросиламин до концентрации 0,05 М. Прибавляют нитрит натрия для разрушения оставшегося гидросиламина и стабилизации плутония в четырехвалентном состоянии. Кислотность раствора доводят до 8 М при помощи конц. HNO_3 . Проводят 6-кратную экстракцию равным объемом свежеприготовленного экстрагента, содержащего 35 объемн. % вторичного амина, 10 объемн. % децилового спирта и 55 объемн. % растворителя ВТ фирмы «Галф». Водную фазу отбрасывают. Органическую фазу встряхивают вначале с водой, при отношении объемов органической и водной фаз, равном 5:1 (для снижения содержания кислоты в органической фазе), и затем трижды с 0,1 М азотнокислым гидросиламином при таких же соотношениях объемов органической и водной фаз. Водные реэкстракты, содержащие $Pu(III)$, объединяют и осаждают оксалат плутония (III).

Достижимая данным методом степень очистки плутония показана в табл. 45.

Таблица 45

Химический анализ плутония [729]

Элемент	Содержание, г на 10^6 г плутония	
	исходный раствор, поступающий на экстракцию	конечный продукт
Co	37 300	<500
Zr	15 400	< 30
Mo	8 220	<100
Ru	11 600	<100
Ce	8 770	<100

Экстракция третичными аминами

Ряд исследователей для отделения плутония применили экстракцию третичными аминами из растворов минеральных кислот и ацетатных растворов.

Три-*n*-октиламин (ТОА) позволяет эффективно экстрагировать четырехвалентный плутоний из серноокислых [254], азотнокислых [41, 488] и сернокислых [246] растворов. Трехвалентный плутоний не экстрагируется три-*n*-октиламином. Коэффициент распределения Pu(IV) зависит от концентрации кислоты и три-*n*-октиламина.

Таблица 46

Влияние концентрации серной кислоты на экстракцию Pu(IV) с ТОА [246]

Равновесная концентрация H ₂ SO ₄ в водной фазе, М	Коэффициент распределения Pu(IV)	Равновесная концентрация H ₂ SO ₄ в водной фазе, М	Коэффициент распределения Pu(IV)
0,01	11,3	0,88	0,415
0,1	43	2,44	0,008
0,323	18,2		

Примечание. Исходная концентрация ТОА—0,1 М, Pu(IV) —2,34·10⁻⁴ М.

Максимальное извлечение Pu(IV) раствором ТОА в ксилоле из азотнокислых растворов происходит при концентрации кислоты 4—6 М, а величина коэффициента распределения приблизительно на один порядок выше величины, полученной при экстракции 19%-ным трибутилфосфатом в аналогичных условиях.

При экстракции Pu(IV) из сернокислых растворов коэффициент распределения с увеличением концентрации кислоты до 0,1 М растет, а затем падает (табл. 46). Увеличение коэффициента распределения объясняется частичным подавлением гидролиза плутония. Уменьшение извлечения плутония вызывается, по-видимому, тем, что с повышением концентрации серной кислоты в водной фазе >0,1 М заметно увеличивается концентрация бисульфата амина, который и ухудшает экстракцию плутония (рис. 107).

Влияние концентрации амина на экстракцию плутония показано в табл. 47.

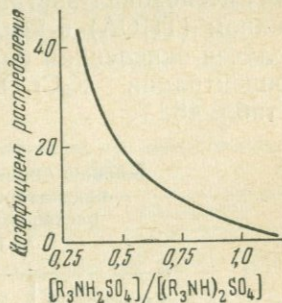


Рис. 107. Зависимость коэффициента распределения Pu(IV) от молярного отношения бисульфата амина к сульфату триоктиламина в растворе

Шевченко, Шмидт и Межов [254] исследовали экстракцию плутония три-*n*-октиламином в ксилоле из солянокислых сред и установили, что Pu(III) не экстрагируется, а Pu(IV) извлекается количественно в виде комплекса $PuCl_4 \cdot 2TOA \cdot 2HCl$.

Таблица 47

Зависимость коэффициента распределения сульфата плутония (IV) от концентрации TOA [246]

Исходная концентрация TOA, М	Коэффициент распределения Pu(IV)	Исходная концентрация TOA, М	Коэффициент распределения Pu(IV)
0,01	0,9	0,07	36
0,02	5,9	0,10	43
0,05	15	0,25	250

Примечание. Концентрация Pu(IV) в водной фазе $2,34 \cdot 10^{-4}$ М.

Бертолки [цит. по 465] изучал возможность извлечения Pu(IV) и урана из нитратных растворов триизонониламином в ксилоле и нашел, что коэффициент распределения плутония растет с увеличением концентрации азотной кислоты в водной фазе. Pu(IV) легко рекстрагируется из органической фазы раствором гидроксилamina.

Довольно широкое применение для отделения плутония экстракцией получил триизооктиламин [496, 497, 557, 559]. Мур [557] исследовал экстракцию Pu(VI) из 4,8 М HCl триизооктиламином (ТИОА) в ксилоле и метилизобутилкетоне. Pu(VI) был получен окислением бихроматом калия при нагревании. Влияние концентрации $K_2Cr_2O_7$ на полноту экстракции показано в табл. 48.

Таблица 48

Влияние концентрации $K_2Cr_2O_7$ на экстракцию индикаторных количеств Pu(IV) 5%-ным раствором триизооктиламина в ксилоле из 4,8 М HCl [557]

Концентрация $K_2Cr_2O_7$, М	Экстракция Pu (VI), %	Концентрация $K_2Cr_2O_7$, М	Экстракция Pu (VI), %
0	60,8	0,02	98,9
0,01	99,8	0,05	83,2
0,01	99,8	0,09	1,2

Плутоний и уран экстрагируют равным объемом 5%-ного триизооктиламина в ксилоле. После разделения слоев их рекстрагируют раствором 0,1 М HCl. Плутоний и уран отделяются от тория, рутения, ниобия, редкоземельных элементов, аме-

риция и юрия. Восстановив плутоний до Pu(III), экстрагируют U(VI) триизооктиламином. Степень очистки плутония при использовании ТИОА выше, чем при экстракции трибутилфосфатом [20].

Триизооктиламин полностью извлекает шестивалентный плутоний из ацетатных растворов [559]. В этих условиях Pu(III) практически не экстрагируется, а Pu(IV) извлекается не более чем на 1,9%.

Экстракцию Pu(VI) проводят из раствора 0,5 M по HNO₃ и 0,5 M по CH₃COOH 5%-ным раствором триизооктиламина в ксилоле. Таким образом отделяют Pu(VI) от Fe(III), Th(IV), Pb(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Ce(IV), Cr(III), Al(III) и других элементов. Извлечение рутения, циркония и ниобия колеблется от 10 до 50%. Эти элементы удаляют из органической фазы промыванием ее 5 M раствором HCl. Затем проводят восстановительную реэкстракцию плутония, при этом уран остается в ксилоловом слое.

Отделение плутония от урана может быть проведено также экстракцией U(VI) с ТИОА из раствора, содержащего Pu(III). Плутоний дополнительно очищают экстракцией его триизооктиламином после окисления до Pu(VI).

Кнох и Зиндер [497] сообщили о селективной экстракции четырехвалентного плутония триизооктиламином в ксилоле и трилауриламином в керосине из азотнокислых растворов. Извлечение Pu(IV) проводят из 6,5 M HNO₃, в которой плутоний находится частично в виде аниона [Pu(NO₃)₆]²⁻. В результате экстракции равновесие комплексообразования смещается и происходит полное извлечение плутония (подобно ионному обмену). Метод позволяет довольно селективно отделить плутоний от урана и продуктов деления (табл. 49). Очистка плутония

Таблица 49

Коэффициенты распределения элементов в зависимости от концентрации азотной кислоты при экстракции аминами [497]

Экстрагент *	HNO ₃ , M	Коэффициент распределения			
		U(VI) **	Pu(IV) ***	Ru	Zr(IV)
0,2 M раствор ТИОА в ксилоле, содержащий 5% октилового спирта	1	0,40	2	0,016	0,011
	3	0,095	3,6	0,035	0,021
	6,5	0,096	7	0,046	0,025
0,5%-ный раствор ТЛА в керосине, содержащий 5% октилового спирта	1	0,065	5	0,008	0,006
	3	0,060	16	0,010	0,013
	6,5	0,058	35	0,021	0,018

* Органическая фаза находится в равновесии с HNO₃ данной концентрации.

** Концентрация урана в водной фазе 180 г/л.

*** Индикаторные количества Pu(IV).

этим способом эффективнее очистки с применением трибутилфосфата.

Вильсон [41] использовал высокую избирательность экстракции Pu(IV) третичными аминами для выделения плутония из урановых блоков. В качестве экстрагента применялся раствор трилауриламина (ТЛА) в «Амско» (керосин). Этот процесс позволяет за один цикл отделить плутоний от урана и продуктов деления (см. табл. 49).

Раствор, содержащий 4 М HNO₃, 0,95 М U(VI), 0,03 М NaNO₂, 4 · 10⁻⁴ М Pu(IV) и продукты деления, встряхивают с 3-кратным объемом 0,15 М раствора трилауриламина в «Амско», содержащего 2 объема % *n*-октилового спирта. Последний добавляется для предотвращения появления третьей жидкой фазы при высокой концентрации плутония и урана в водном растворе. Органический экстракт дважды промывают 1/3 объема 4 М HNO₃. Из органической фазы плутоний реэкстрагируют 1 М раствором сульфаминовой кислоты, содержащим 0,05 М сульфамината железа.

Полученные результаты приведены в табл. 50.

Таблица 50

Коэффициенты распределения компонентов при экстракционном извлечении плутония из азотнокислых растворов [41]

Операция	Фаза	Концентрация, М		Коэффициент распределения компонентов			
		U(VI)	HNO ₃	Pu	Ce, Pr	Ru, Rh	Zr, Nb
Экстракция	Водная	1,0	4,80	6,2	0,0002	0,0033	0,042
	Органическая .	0,04	0,30				
Промывка 1	Водная	0,04	3,90	91	Не опр. *	0,28	1,5
	Органическая .	0,02	0,30				
Промывка 2	Водная	0,02	3,90	190	Не опр. *	0,1	63
	Органическая .	0,005	0,29				
Реэкстракция	Водная	0,005	—	0,004	Не опр. *	Не опр. *	85
	Органическая .	0,0005	0,20	Не опр. *			

* Коэффициенты распределения не определены вследствие слишком низкой удельной активности растворов.

Коэффициенты очистки плутония от продуктов деления равны: 2,3 · 10⁷ (Ce), 2,7 · 10⁵ (Ru), 2 · 10⁴ (Zr, Nb). Очистка от циркония и ниобия улучшается проведением экстракции при температуре выше 25° С. При этом коэффициенты распределения циркония и ниобия уменьшаются. Извлечение плутония также ухудшается, но в меньшей степени. На экстракцию рутения изменение температуры не оказывает заметного влияния.

Трентиниан и Чесне [697] для очистки плутония применили раствор трилауриламина в додекане.

Плутоний(IV) экстрагируется растворами других третичных аминов в ксилоле. Некоторые из экстрагентов приведены в табл. 51.

Таблица 51

Экстракция плутония растворами третичных аминов в ксилоле

Амин	Коэффициент распределения Pu(IV)	Амин	Коэффициент распределения Pu(IV)
Три- <i>n</i> -гексиламин . .	85	Триизооктиламин . .	300
Три- <i>n</i> -гептиламин . .	92	Тридециламин . . .	115
Три- <i>n</i> -октиламин . .	250	Трилауриламин . . .	140

Примечание. Состав водной фазы: 2 М HNO₃, 0,03 М NaNO₂, индикаторные количества Pu(IV). Экстрагент—10%-ный раствор амина в ксилоле. Условия экстракции: равные объемы контактировали 5 мин. при 25°C; фазы разделяли центрифугированием.

Экстракция четвертичными аммониевыми солями

Значительный интерес для экстракционного отделения и очистки плутония представляют четвертичные аммониевые соли.

Мейк, Бумен и др. [528] исследовали распределение 57 ионов металлов, в том числе плутония, урана и нептуния в процессе экстракции солями тетрапропил-, тетрабутил- и тетрагексиламмония. Авторы предполагают, что экстрагируемое соединение представляет собой ионный ассоциированный комплекс, содержащий катион четвертичного аммония и один заряженный анион $[(R_4N)^+(M^{x+}A_{x+1})^-]$. Установлено, что экстракция элементов зависит от природы и концентрации кислоты. Pu(IV) и Pu(VI) хорошо экстрагируются указанными соединениями из азотно-кислых растворов, в то время как из растворов соляной кислоты извлекаются менее эффективно. Экстракция плутония из серно-кислой и фтористоводородной сред не наблюдается. Степень извлечения повышается с увеличением концентрации кислот. Кроме того, эффективность извлечения плутония зависит от используемой четвертичной аммониевой соли (рис. 108). Для разделения плутония и урана можно использовать экстракцию солью тетрагексиламмония, так как шестивалентный плутоний из азотнокислых растворов с концентрацией HNO₃ менее 1 М практически не извлекается этим экстрагентом, в то время как U(VI) в этих же условиях экстрагируется довольно хорошо.

Плутоний(IV) из азотнокислых растворов хорошо экстрагируется углеводородами в виде комплексов с четвертичными солями аммония типа $(CH_3)_2R^1R^2NX$, где R¹ и R² — алифатиче-

ские радикалы с 8, 10 и 12 атомами углерода [65]. Как и для других аминов, здесь наблюдается зависимость коэффициента распределения от концентрации реагента (табл. 52).

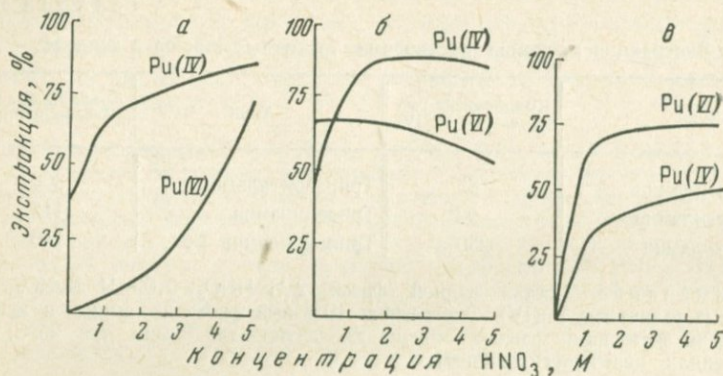


Рис. 108. Экстракция Pu(IV) и Pu(VI) из азотнокислых растворов солями тетрагексиламмония (а), тетрабутиламмония (б) и тетрапропиламмония амином (в)

Плутоний может быть отделен от урана, но присутствие больших количеств последнего заметно снижает извлечение плутония (табл. 53).

С повышением кислотности коэффициенты распределения Pu(IV), U(VI) и продуктов деления увеличиваются. В нейтральной среде плутоний и уран полностью остаются в водной фазе.

Таблица 52

Влияние концентрации нитрата дидецилдиметиламмония в бензоле на экстракцию Pu(IV) и U(VI) из 8 M HNO₃

Концентрация реагента, %	Коэффициент распределения	
	Pu(IV)	U(VI)
1,0	0,4	0,012
2,0	0,5	0,022
3,0	2,2	0,034
4,0	5,0	0,044
5,0	8,0	0,053

Примечание. Водная фаза: нитрат плутония(IV), концентрация урана 300 г/л, кислотность 0,8 M HNO₃.

Гольдшмидт, Реньо и Прево [65] опробовали экстракцию плутония четвертичными солями аммония в технологии, на одной из стадий концентрирования плутония, извлеченного из урановых блоков. Плутоний экстрагировали из 0,8 M азотнокислого раствора 5%-ным раствором нитрата дидецилдиметиламмония в бензоле. Извлечение плутония количественное.

Боуз, Фореман и Драммонд [302] описали точный и воспроизводимый метод определения плутония в азотнокислых растворах облу-

ченного урана. Четырехвалентный плутоний экстрагировали раствором «Nuatime 1622» в бензоле. «Nuatime 1622» является хлоридом *n*-диизобутилфеноксизтоксиэтилбензилдиметиламмония [599]. Коэффициент распределения Pu(IV) — более 200, Pu(VI) — 0,2 и Pu(III) — ниже 0,2. Кислотность раствора, необходимая для максимального извлечения Pu(IV), зависит от концентрации урана в анализируемом продукте (табл. 54).

Таблица 53

Таблица 54

Влияние концентрации урана на экстракцию плутония и продуктов деления 10%-ным раствором нитрата дидецилдиметиламмония в бензоле [65]

Оптимальная кислотность для экстракции Pu(IV) с «Nuatime 1622» в зависимости от концентрации урана в исходном растворе [302]

Содержание урана, г/л*	Коэффициент распределения	
	Pu(IV)	β -активности
125,0	50,0	$5,5 \cdot 10^{-3**}$
250,0	45,0	$3 \cdot 10^{-3}$
375,0	6,1	$1 \cdot 10^{-3}$
500,0	1,4	—

Концентрация урана, мг/мл	Концентрация HNO ₃ , М	Экстракция Pu(IV), %
<10,0	4,0	99,6
100	2,0	98,0
300	1,0	97,0

* Водная фаза: раствор урана, облученного в течение года и выдержанного затем в течение шести месяцев, в 0,08 М HNO₃.

** Остаточная β -активность принадлежит в основном рутению.

При большом содержании урана и высокой кислотности (>4 М) извлечение плутония значительно ухудшается. Некоторое количество урана экстрагируется вместе с плутонием, но при промывке органической фазы 4 М HNO₃ основная часть урана и β -активности удаляется.

Помещают 2 мл анализируемого раствора, содержащего до 300 мг/мл урана, 50—150 мкг/мл плутония и продукты деления, в делительную воронку и устанавливают требуемую кислотность в зависимости от концентрации урана. Для перевода плутония в Pu(IV) добавляют 0,15 мл 1 М раствора нитрата натрия и 0,3 мл свежеприготовленного 10%-ного раствора сульфамината железа. Раствор тщательно перемешивают и дважды встряхивают с равным объемом 1%-ного раствора амина в бензоле. Экстракты объединяют и промывают раствором 4 М HNO₃.

Потери плутония составляют 1,5—2% в водной фазе после 1-й экстракции, 0,1% в водной фазе после 2-й экстракции и 0,15—0,2% в промывном растворе. Фактор очистки от урана равен 100, от продуктов деления — $1 \cdot 10^5$.

Хеффнер, Нильссон и Хультгрэн [234] изучали влияние ряда факторов на экстракцию плутония (VI) тетрабутиламмонийнитратом в хлороформе. Извлечение плутония находится в прямой пропорциональной зависимости от концентрации ТБАН. Так, например, с увеличением концентрации ТБАН от 0,2 до 25 мг/мл извлечение плутония повышается от 0,3 до 97,7%. Зависимость

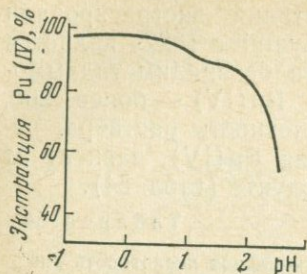


Рис. 109. Экстракция $Pu(VI)$ раствором тетрабутиламмонийнитрата в хлороформе из HNO_3 и NH_4NO_3 (7 M)

Концентрация ТБАН — 25 мг/мл.
Концентрация $Pu(VI)$ — 4700 имп/мин · мл

растворителей: бензола и смеси бензола с толуолом (5—6 N HNO_3), смеси бензола с хлороформом или дибромметаном (4—5 N HNO_3), хлороформа и смеси хлороформа с дибромметаном (4 N HNO_3), смеси толуола с хлороформом и четыреххлористого углерода с хлороформом (5 N HNO_3).

экстракции плутония и урана от кислотности водной фазы показана на рис. 109. При определенных условиях экстракцией при помощи ТБАН $Pu(VI)$ можно отделить от большей части урана.

Таубе [689a] исследовал влияние концентрации азотной кислоты на экстракцию комплекса плутония (IV) с тетрабутиламмонийнитратом смешанными растворителями. Автор установил, что в зависимости от природы растворителя коэффициент распределения плутония достигает максимума при определенной концентрации азотной кислоты. Так, например, коэффициент распределения плутония получается наибольшим при использовании

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ ПЛУТОНИЯ

В технологии и химико-аналитическом контроле плутония получили распространение методы ионообменной и распределительной хроматографии. В последнее время нашли применение также методы отделения плутония на неорганических сорбентах, которые привлекают своей радиационной устойчивостью и простотой приготовления.

Ионообменная хроматография

В литературе имеется довольно обширный материал по методам синтеза и исследованию ионитов, а также по теории и практике ионообменной хроматографии [63, 176, 195, 196, 199, 219].

Ионообменный метод разделения элементов заключается в селективном поглощении ионов из раствора путем обмена их с ионами активных групп ионита и последующем вымывании (десорбции) ионов с ионообменника.

Показателем сорбционной способности ионита является его полная обменная емкость, определяемая как количество миллиграмм-эквивалентов элемента, которое может быть сорбировано на одном грамме сухого ионита. Для практических целей

более важна величина динамической обменной емкости до прокока, зависящая от полной обменной емкости и конкретных условий процесса (концентрации элемента в растворе, температуры, высоты колонки ионита, скорости протекания через нее раствора и т. д.). Способы определения обменной емкости приводятся в работе [196].

Одной из важных количественных характеристик поглощения элемента ионитом является коэффициент распределения K_d :

$$K_d = \frac{\text{количество элемента, поглощенное 1 г ионита}}{\text{равновесное количество элемента в 1 мл раствора}}$$

Величина K_d позволяет судить о возможности отделения одних ионов от других в данных конкретных условиях. Обычно подбирают условия сорбции таким образом, чтобы плутоний имел высокий, а примеси — низкие коэффициенты распределения. Реже проводят очистку плутония путем поглощения примесей.

Разделение элементов в значительной степени улучшается при использовании разнообразных приемов вымывания их с ионита. Так, например, в катионообменных методах для десорбции часто применяют растворы комплексообразующих реагентов. В анионообменных методах используют, кроме того, восстановительную десорбцию.

Литература по ионообменному поведению плутония в значительной мере охватывает технологические исследования. Однако достижения в этой области, несомненно, полезны и применимы в химико-аналитической работе.

Катионный обмен

Плутоний во всех окислительных состояниях легко сорбируется на катионитах из разбавленных кислых растворов. В основном используются иониты с сильнокислотными активными сульфогруппами. Селективность сорбции на таких ионитах невелика. Отделение от большинства элементов достигается на стадии элюирования специально подобранными элюентами.

Из отечественных катионитов испытывались КУ-1 и КУ-2, из зарубежных — дауэкс-50 и С50. Полная обменная емкость для указанных обменников лежит в пределах 4—6 мг-экв/г.

Как видно из рис. 110, сорбция плутония сильно зависит как от марки катионита, так и от ионной силы раствора [448]. Очевидно, катионный обмен не может быть осуществлен, если концентрация электролита такова, что плутоний находится в виде анионных комплексов, не склонных сорбироваться на катионите. Именно этим можно объяснить падение K_d с увеличением концентрации азотной и соляной кислот (рис. 110).

Г. В. Халтурин (1958—1959 гг.) исследовал сорбцию плутония на катионите КУ-2 из азотнокислых растворов и показал, что в области концентраций HNO_3 от 0,2 до 1 М плутоний (IV) сорбируется лучше, чем Pu(III). При кислотности менее 0,2 М или более 1 М HNO_3 сорбция Pu(IV) ухудшается. Это вызвано, с одной стороны, его гидролизом, а с другой стороны, комплексобразованием с ионами NO_3^- . По данным Халтурина, ионная сила раствора при сорбции из нитратных сред не должна превышать 0,5—0,7. Аналогичны условия сорбции из солянокислых растворов.

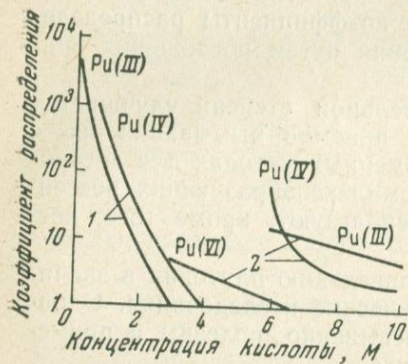


Рис. 110. Коэффициенты распределения ионов плутония в зависимости от концентрации кислоты
1 — катионит С-50, HNO_3 ; 2 — катионит дауэкс-50, HCl

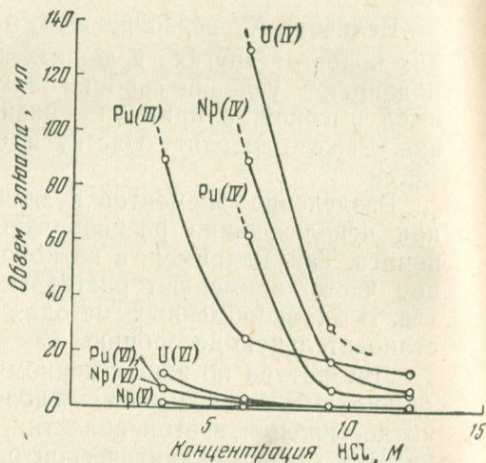


Рис. 111. Положение пиков вымывания актинидных элементов в зависимости от концентрации соляной кислоты в вымывающем растворе. Катионит дауэкс-50

На практике чаще всего производят сорбцию плутония в трехвалентном состоянии. Хотя четырехвалентный плутоний сорбируется более полно, его трудно вымыть с катионита типа дауэкс-50 и КУ-2 даже 5,7 М раствором HNO_3 [696]. Сорбция Pu(III) выгоднее при отделении его от урана. При селективном элюировании U(VI) разбавленной серной кислотой Pu(III) почти полностью удерживается ионитом, в то время как Pu(IV), вследствие образования устойчивых комплексов, быстро десорбируется вместе с U(VI).

Халтурин исследовал влияние температуры на время достижения равновесия при сорбции Pu(III) из азотнокислых растворов. С увеличением температуры от 20 до 60°С время установления равновесия уменьшается от 100 до 15 мин.

Вместе с Pu(III), Pu(IV) и Pu(VI) на катионитах типа КУ-2 и дауэкс-50 из умереннокислых ($\sim 0,5$ M) растворов хлорной, азотной и соляной кислот сорбируются ионы других элементов, обычно сопутствующих плутонию: Th^{4+} , U^{4+} , UO_2^{2+} , Np^{4+} , NpO_2^{2+} , Am^{3+} , продукты деления, Fe^{3+} и Cr^{3+} . Для селективного вымывания плутония и примесей чаще всего применяют в качестве элюентов растворы комплексообразующих реагентов.

Элюирование плутония и других актинидов соляной кислотой различной концентрации было исследовано Даймондом, Стритом и Сиборгом [380]. Индикаторные количества элементов сорбировали на катионите дауэкс-50 в колонке длиной 10 см. Вымывание производили раствором HCl с линейной скоростью 0,1 см/мин. Положение пиков вымывания (количество миллилитров элюата с момента начала десорбции, при котором достигается максимальная концентрация иона) в зависимости от концентрации соляной кислоты показано на рис. 111. Все исследованные ионы десорбируются первыми порциями раствора HCl с концентрацией более 9 M (лишь Th^{4+} не элюируется при пропускании 1000 мл 12,2 M HCl). При меньших кислотностях пики становятся более различимыми. Как видно из рис. 111, наилучшие условия отделения плутония от тория, урана и нептуния достигаются, если эти элементы находятся в валентных формах Pu(III), Th(IV), U(VI) и Np(V), а элюентом служит 3—4 M HCl.

Десорбция трехвалентных трансплутониевых элементов, а также лантанидов соляной кислотой изучена в работах [340, 683]. В первую очередь вымываются актинидные элементы.

Условия десорбции трехвалентного плутония азотной кислотой близки к условиям вымывания солянокислыми растворами. Особое внимание должно быть обращено на стабилизацию плутония в форме Pu(III) в азотнокислых растворах, которую проводят добавлением в раствор избытка гидроксилamina. Окисление Pu(III) в процессе элюирования концентрированными растворами азотной кислоты предотвращается добавлением к элюенту сульфаминовой кислоты.

Ниже приводится технологический метод Тобера [696] очистки и концентрирования плутония из азотнокислых растворов, основные положения которого могут быть использованы в микро-аналитической работе.

Раствор, содержащий 0,5 г/л плутония (III), 0,5 г/л урана (VI), продукты деления и 0,025 M гидроксилamina в 0,25 M HNO_3 , пропускают со скоростью 30 мл/мин · см² через колонку (длиной 36 см и диаметром 17,5 см) с катионитом дауэкс-50 × 12 в H^+ -форме (50—100 меш). При этом целиком сорбируются плутоний, уран, радиоактивные цирконий и ниобий, а также $\sim 40\%$ рутения. Затем промывают катионит 0,25 M H_2SO_4 , объем которой составляет около 12 объемов колонки (скорость пропускания 5 мл/мин · см²). На этой стадии

вместе с подавляющей частью урана приблизительно на 90% вымываются Zr^{95} и Nb^{95} . При пропускании 24 колоночных объемов 0,25 М H_2SO_4 коэффициент очистки от этих продуктов деления составляет ~ 25 , т. е. увеличивается в 2,5 раза. Затем вымывают $Pu(III)$ раствором 5,7 М HNO_3 (содержащим 0,3 М сульфаминовой кислоты) со скоростью 0,5 мл/мин·см². При этом в элюате вместе с плутонием оказывается значительное количество сорбированного рутения. Общий коэффициент очистки от Ru^{106} составляет $\sim 2-3$. Вымывание поглощенных смолы Zr^{95} и Nb^{95} вместе с плутонием происходит в небольшой степени, и эти изотопы накапливаются в фазе смолы. Удаление их после проведения нескольких циклов осуществляют пропускаям пяти колоночных объемов 0,5 М раствора $H_2C_2O_4$ при скорости не более 0,2 мл/мин·см².

Полученный раствор содержит 50—60 г/л плутония, 4,7 моль/л HNO_3 , 0,3 моль/л сульфаминовой кислоты, 0,35 моль/л гидроксиламиннитрата. Количество урана составляет менее 0,001 г на 1 г плутония.

Аналогичную схему очистки плутония применили Гро [436] и Брюс [322].

Диздар и ден Боер [382] использовали катионный обмен на дауэкс-50, как одну из стадий переработки облученного урана для концентрирования и очистки плутония.

На первой ступени производилось экстрагирование урана и плутония (5 мг плутония на 1 кг урана) смесью 30% ТБФ и 70% керосина. В результате восстановительной рекстракции гидразином было получено 50 мл водного раствора с концентрацией: $2,8 \cdot 10^{-6}$ М $Pu(III)$; $3,2 \cdot 10^{-2}$ М $U(VI)$; 0,23 М гидразина и 1 М HNO_3 . Раствор содержал также некоторое количество β -активных продуктов деления. После разбавления этого раствора до рН 0,27 он был пропущен через колонку, содержащую 1 г воздушно-сухого катионита в H^+ -форме (160—200 меш) со скоростью ~ 1 мл/мин·см². Прошедший через колонку раствор содержал 82% первоначального количества гидразина и 69% урана. После промывания колонки 0,1 М HNO_3 через нее пропускали раствор 1,5 М HNO_3 . С первыми порциями вымываемого раствора (~ 30 мл) удалялись гидразин и уран, а с последующими 100 мл — плутоний и некоторое количество β -активности (Ru^{106} — Rh^{106}). При дальнейшем промывании смолы раствором 5 М HNO_3 десорбировалась большая часть продуктов деления. Аналогичные результаты получены при элюировании $Pu(III)$ 1,5 М HCl .

Золотов и Нишанов [103] описали хроматографическое выделение микрограммовых количеств нептуния и плутония из облученного урана.

Облученную закись-окись урана растворяют в возможно малом объеме горячей 4 М HNO_3 и полученный раствор разбавляют водой до концентрации HNO_3 , равной 1 М. $Np(V)$, $Pu(IV)$ и $U(VI)$ сорбируют на катионите КУ-2 (средний диаметр зерен 0,1 мм) в колонке размером $35 \times 0,5$ см. Затем пропускают через нее 13 мл 1 М HNO_3 со скоростью 0,2 мл/мин. При этом вымывается $Np(V)$ и небольшая часть продуктов деления. $U(VI)$ элюируется раствором 1 М HNO_3 значительно позже (только после протекания 19 мл 1 М HNO_3). $Pu(IV)$ элюируют раствором 3 М HNO_3 .

Теми же авторами показана возможность отделения этим способом индикаторных количеств нептуния от весовых коли-

ществ плутония и урана. Первоначальный раствор (0,5—0,8 М HNO_3) предварительно обрабатывают нитритом натрия при продолжительном нагревании для перевода плутония в Pu(IV) , а непуния в Np(V) .

Заграй и Сельченков [96] разработали метод разделения плутония и непуния в микроконцентрациях на катионитах КУ-1 и КУ-2 при элюировании разбавленными растворами фтористоводородной кислоты. Ими найдено, что при увеличении концентрации HF от 0,02 до 0,05 М коэффициент распределения в стационарных условиях уменьшается для Pu(III) от 10^5 до 10^3 , а для Np(IV) от 10^3 до 8.

В коническую пробирку помещают 6—8 мл раствора, 0,25 М HCl , содержащего микрограммовые количества непуния и плутония, переносят туда около половины катионита КУ-1 (КУ-2) в H^+ -форме (фракция 0,3—0,4 мм), заполняющего плексигласовую колонку (9,0 × 0,25 см), и 1—2 мл воды. Пробирку помещают на кипящую водяную баню, и через раствор пропускают SO_2 в течение 15—20 мин. для перевода плутония и непуния в формы Pu(III) и Np(IV) . После охлаждения смеси катионит пипеткой переносят в колонку и промывают смолу порциями по 10 мл 0,25 М HCl и H_2O . Сначала элюируют непуний пропуская 40 мл (в случае КУ-1) или 60 мл (в случае КУ-2) раствора 0,02 М HF . Плутоний удаляют со смолы при помощи 4—5 мл 0,5 М раствора HF . Каждую фракцию собирают в платиновую чашку или тефлоновый стакан и анализируют радиометрическим методом.

Фритц и сотр. [422] исследовали вымывание ионов различных элементов с дауэкс-50 × 8 фтористоводородной кислотой. Варьируя ее концентрации и ионной формы смолы (H^+ или ЭДТА²⁺) можно добиться разделения элементов на несколько групп.

Изложенные выше методы основаны на селективном элюировании сорбированных ионов растворами неорганических кислот. Широкие возможности открываются при использовании для этих целей органических комплексообразующих реагентов.

Тобер [696] считает, что элюирование Pu(III) молочнокислым аммонием предпочтительнее, чем азотной кислотой. Перед пропусканьем раствора, содержащего 3,25 М лактата аммония с рН 5,3, из колонки должны быть вымыты ионы водорода и гидроксиламина. Удаление этих ионов достигается на стадии селективной десорбции U(VI) смесью $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (0,085 М) и сульфамината аммония (0,015 М), действующей аналогично 0,25 М H_2SO_4 . Pu(III) вымывается на 99,95% при 60°С и скорости течения элюента — лактата аммония 0,4 мл/мин · см².

Бабернек, Лью и Метлак [325] разделяли смесь индикаторных количеств Pu(III) , америция, циркония, иттрия и редкоземельных элементов при элюировании насыщенным раствором ЭДТА с рН 2,30, содержащим 5% NH_4NO_3 , в колонке (19 × 0,5 см) со смолой дауэкс-50 × 4 зернения 200—400 меш в H^+ -форме. В первых фракциях одновременно вымываются плу-

тоний и цирконий, затем последовательно иттрий, америций, самарий, прометий и неодим. Празеодим, церий и лантан остаются на колонке и могут быть вымыты раствором того же состава с рН 2,60.

Имеется краткое сообщение о селективной сорбции $Pu(III)$ из растворов, содержащих оксалаты, таннаты, цитраты или тартраты при рН 2,4—4 [291]. Продукты деления остаются в растворе.

Методы, включающие комбинированное использование катионитов и анионитов, будут обсуждены после рассмотрения анионообменных методов.

Анионный обмен

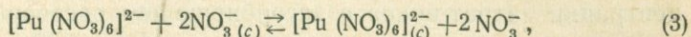
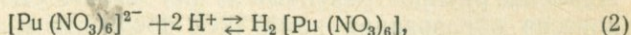
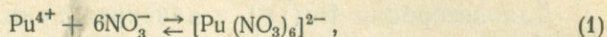
Склонность ионов плутония образовывать отрицательно заряженные комплексы используется для ионообменного отделения плутония от сопутствующих элементов. Исследования анионообменного поведения ионов плутония и других металлов представлены в докладах Хайда [230], Крауса и Нельсона [123], в работах Райана и Уилрайта [623—627], Б. П. Никольского, А. Д. Гельман и др. (1956—1960 гг.). В этих исследованиях испытывались, как правило, сильноосновные аниониты отечественных (АМ-1 и АВ-17) и зарубежных (дауэкс-1 и -2, амберлит IRA-400, деацитит FF) марок. Они представляют собой сополимеры полистирола и дивинилбензола с введенными в решетку ионита активными группами тетраметиламмония.

Особенно широкое применение нашла сорбция четырехвалентного плутония из растворов азотной и соляной кислот и их солей, в которых Pu^{4+} способен присоединять до шести нитратных и хлоридных ионов. Шестивалентный плутоний ведет себя подобным образом, так как в концентрированных растворах азотной и соляной кислот он существует в основном в виде анионов $[PuO_2(NO_3)_3]^-$ и $[PuO_2Cl_3]^-$ [624]. Методы анионного обмена $Pu(VI)$ не получили, однако, распространения в связи с относительно большей трудностью получения плутония в шестивалентной форме, а также из-за неполного отделения от мешающих элементов. В этих же средах трехвалентный плутоний присутствует главным образом в катионных формах и лишь в незначительной степени склонен сорбироваться на анионитах. Это свойство трехвалентного плутония позволяет отделять плутоний от других четырехвалентных актинидов — $Th(IV)$, $U(IV)$ и $Np(IV)$, которые ведут себя аналогично $Pu(IV)$.

Сорбция на анионообменниках из растворов соляной и азотной кислот позволяет отделять плутоний от многих элементов.

Сорбция из азотнокислых растворов. Механизм и кинетика сорбции четырехвалентного плутония на дауэкс-1×4 из нитратных сред описаны Райаном и Уилрайтом [623, 626].

Процессы комплексообразования и сорбции в растворах азотной кислоты могут быть упрощенно записаны в виде следующих уравнений:



где c обозначает фазу ионита.

В растворах 4 М HNO_3 количество гексанитратного комплекса еще настолько мало, что он не обнаруживается спектрофотометрическим и электромиграционным методами. По мере повышения концентрации происходит последовательное присоединение нитратных групп, число которых достигает шести. Одновременно с образованием двухзарядного анионного комплекса с увеличением кислотности все более заметную роль начинает играть реакция (2), и в крепких растворах азотной кислоты (более 9 М) гексанитратный комплекс почти полностью существует в виде кислотных форм $\text{H}[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^-$ и $\text{H}_2[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]$. Между тем сорбция четырехвалентного плутония имеет место как в умереннокислых, так и в концентрированных растворах азотной кислоты.

Специально поставленные опыты показали идентичность спектра поглощения $\text{Pu}(\text{IV})$ в фазе анионита и спектра $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$ в ацетонитриле. Кроме того, емкость ионита по плутонию близка к емкости по двухвалентному иону. Отсюда представляется наиболее вероятным, что преобладающей склонностью к сорбции обладает ион $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$, а не $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_5]^-$ или $\text{H}[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^-$. Очевидно, сродство аниона $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ к аниониту обуславливает его высокую сорбцию даже при небольшой равновесной концентрации как в относительно слабокислых, так и сильнокислых средах.

Влияние концентрации азотной кислоты и нитрата кальция на коэффициент распределения показано на рис. 112. По мере увеличения концентрации нитрата растет коэффициент распределения в соответствии с реакцией (1). Максимальная величина K_d в растворах HNO_3 достигается при кислотности $\sim 7,7$ М, хотя, по данным Райана [623], в этих условиях доля гексанитратных форм составляет $\sim 40\%$. При кислотности более 7,7 М коэффициент распределения падает вследствие уменьшения активности сорбируемого иона. В растворах нитрата кальция, содержащих небольшое количество азотной кислоты, влияние реакции (2) проявляется в гораздо меньшей степени, и K_d значительно выше по сравнению с чистыми растворами азотной кислоты. Однако перевод $\text{Pu}(\text{IV})$ в комплексную форму при помощи солей, например $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, не используется в анионном обмене из-за низких скоростей сорбции плутония в этих условиях.

Те же авторы [623, 626] изучали влияние температуры на усло-

вия процесса сорбции. Как видно из рис. 112, коэффициент распределения при комнатной температуре выше, чем при 60° С, но при повышенных температурах увеличивается скорость сорбции.

Для десорбции Pu(IV) с анионита применяют два метода. Наиболее распространенный из них заключается в смещении равновесия образования комплекса посредством уменьшения концентрации нитрат-ионов в десорбирующем растворе. Элюирование при 60—70° С благоприятнее по сравнению с вымыванием при комнатной температуре вследствие более высокой скорости десорбции и увеличения степени концентрирования плутония.

Второй метод состоит в восстановлении Pu(IV) до трехвалентного состояния при помощи гидроксилamina. Этот метод используется реже вследствие выделения газов во время восстановления и вспучивания зерен ионита в колонке, а также из-за опасности разрушения ионита под действием восстановителя [626].

Первые успешные попытки применения сильноосновных анионитов типа дауэкс-1 для сорбции Pu(IV) из технологических растворов были сделаны Кемпбеллом [334] и Айкеном [265]. Однако достигнутые скорости процесса и степени концентрирования были невелики.

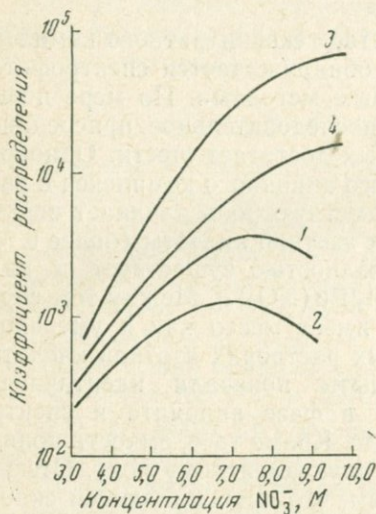


Рис. 112. Коэффициенты распределения плутония (IV) в зависимости от концентрации нитрат-иона при различных температурах. Анионит дауэкс-1×4 (50—100 меш)

Растворы HNO_3 : 1—25° С; 2—60° С. Растворы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: 3—25° С; 4—60° С

Исследования Райана и Уилрайта [626, 627] позволили подобрать оптимальные условия выделения и очистки плутония от примесей. Наилучшими свойствами обладает анионит дауэкс-1×4 в нитратной форме с зернением 50—100 меш. Кислотность раствора, поступающего на сорбцию, составляет 7,2—7,5 М, т. е. соответствует максимальной величине K_d . Температуру на этой стадии поддерживают в пределах 50—60° С, а скорость протекания питающего раствора не превышает 20 мл/мин·см² при концентрации плутония $\geq 0,5$ г/л. Колонку промывают объемом раствора 7,2—7,5 М HNO_3 , равным 20 объемам колонки, приблизительно с той же скоростью. Вымывание производят раствором 0,35 М HNO_3 , так как меньшая кислотность создает опасность гидролиза Pu(IV). Раствор элю-

ента пропускают со скоростью $\leq 1,5$ мл/мин·см² при 50—60° С. Полученный таким путем раствор содержит до 63 г/л плутония (IV). Повышение температуры в значительной степени увеличивает степень очистки от U(VI). Так, при содержании урана в питающем растворе ~20 г/л концентрация его в растворе после очистки не превышала $4 \cdot 10^{-5}$ г/л.

Теми же авторами было изучено поведение продуктов деления. Показано [626, 627], что степень очистки плутония от осколочных элементов зависит от кислотности, при которой производят растворение и обработку образца перед сорбцией. По-видимому, при низком содержании азотной кислоты не происходит полного превращения радиоактивных продуктов в ионное состояние, вследствие чего они механически задерживаются ионитом и загрязняют элюат в процессе десорбции. В пользу этого свидетельствует лучшая очистка растворов, полученных после растворения образца в сильнокислой среде, а также после фильтрования питающего колонку раствора. Коэффициент очистки от γ -активности (главным образом от суммы $Zr^{95} - Nb^{95}$) для профильтрованного раствора составляет $6,4 \cdot 10^4$. Коэффициенты очистки от других элементов имеют следующие значения: $>7,7 \cdot 10^3$ (Al); $>5 \cdot 10^4$ (Ag); $>2 \cdot 10^4$ (Ca); $>2 \cdot 10^4$ (Cr); $1 \cdot 10^4$ (Cu); $4,4 \cdot 10^4$ (Fe); $>1 \cdot 10^4$ (Ni); $\sim 5 \cdot 10^3$ (Mg, Mn); $2 \cdot 10^4$ (K); $5 \cdot 10^2$ (Na). Поведение плутония и других элементов при сорбции на анионитах из растворов HNO₃ может быть приблизительно оценено по значениям коэффициентов распределения, приведенным в табл. 55.

Райаном и Уилрайтом [626, 627] были испытаны также и другие иониты — пермутит SK, амберлит IRA-400 и IRA-401, а также дауэкс-1 с 1 и 8% поперечных связей. Близкими с дауэкс-1×4 свойствами обладает Пермутит SK. Влияние марки ионита на коэффициент распределения Pu(IV) показано на рис. 113.

Филлипс и Дженкинс [594] детально исследовали отделение Pu(IV) от осколочных элементов в условиях анионного обмена на ионите деацитит FF (60—100 меш). В результате сорбции Pu(IV) из 7 М HNO₃ на 2 мл ионита и промывки его 200 мл 7 М HNO₃ были полностью удалены америций и следующие за ним актиниды, а также все осколочные элементы (Sr⁹⁰, Mo⁹⁹, Ru¹⁰³ и Ru¹⁰⁶, Te¹³², J¹³¹, Cs¹³², Ce¹⁴¹ и Ce¹⁴⁴) за исключением Zr⁹⁵ — Nb⁹⁵, которые удерживались анионитом на 10—15%. Элюирование этих двух изотопов может быть проведено на 97—100% при дополнительной промывке ионита растворами, содержащими 0,001—0,1 М HF, 0,001—0,002 М H₂C₂O₄ или 0,002—2,5 М H₂SO₄. Однако при этом на 1—5% может десорбироваться плутоний.

Тобер [696] проводил выделение плутония на анионите дауэкс 21К (50—100 меш) из раствора, содержащего 1 г/л Pu(IV), 0,4 М Al(III), 1,3 М Mg(II), 0,2 М Ca(II), 5,5 М H⁺, ~9,0 М NO₃⁻, ~0,2 М F⁻. Только плутоний сорбировался на колонке.

Коэффициенты распределения элементов в растворах HNO_3 при 20—25°C

Элемент	Концентрация HNO_3 , М	Анионит	K_d	Литература	Элемент	Концентрация HNO_3 , М	Анионит	K_d	Литература
Pu (IV)	8	Дауэкс-1×10	$9 \cdot 10^3$	[326]	Ru	7	Дауэкс-2×8	10	[330]
	7,5	Дауэкс-1×4	$6 \cdot 10^3$	[626]		8	Дауэкс-1×10	3	[326]
U (VI)	7,2	Дауэкс-1×4	7,8	[626]	Ru ¹⁰⁶	11	Деацидит FF	8	[594]
	8	Дауэкс-1×10	11	[326]		7	»	12	[594]
Np (IV)	7	Дауэкс-2×8	8	[330]	Ce ¹⁴⁴	11	»	3	[594]
	8	Дауэкс-1×10	$5 \cdot 10^3$	[326]		7	»	4	[594]
	7,5	AM-1×10	$1,5 \cdot 10^3$	А. Д. Гельман и др., 1960 г.	Au (III)	8	Дауэкс-1×10	700	[326]
Th	7	Дауэкс-2×8	150	[330]	Pd (II)	8	»	15	[326]
	8	Дауэкс-1×10	600	[326]	Tl (III)	8	»	12	[326]
Pa (V)	8	Дауэкс-1×10	70	[326]	Bi (III)	8	»	10	[326]
	7	Дауэкс-2×8	10,0	[330]	Re (VII)	8	»	3	[326]
Zr	7	Дауэкс-2×8	0,9	[330]	Hg (II)	8	»	7	[326]
	8	Дауэкс-1×10	3	[326]	Σ P. 3. Э.	8	»	1—5	[326]
Zr ⁹⁵	11	Деацидит FF	17	[594]					
	7	»	2	[594]					
Zr ⁹⁵ —Nb ⁹⁵	7	»	24	[594]					
	7	»	36	[594]					
Nb ⁹⁵	11	»	36	[594]					
	7	»	2	[594]					

Примечание. Слабо сорбируются Mo (VI), Rh (III), Hf, Pt (IV), Pb (II), Nd (III). Остальные элементы не сорбируются [326].

Вымыванием его 0,3 М раствором HNO_3 был получен раствор с концентрацией 45 г/л плутония; содержание других элементов в растворе не превышало 10—20 мг/л.

Дейвис и др. [80] сорбцией Pu(IV) на дауэкс-1 отделяли его от алюминия, железа и урана, которые входят в состав сплавов плутония. Ионитом удерживается менее 1% каждого из этих элементов.

В 1956—1959 гг. Б. П. Никольский, В. П. Попик, Е. Л. Мордберг, Г. В. Халтурин и др. изучали ионный обмен Pu(IV) и других элементов в нитратных средах на отечественных ионитах АМ-1×10 и АВ-17×6. Опыты проводились на колонках длиной 8—10 см и диаметром 0,68—0,8 см. Загрузка ионита с размером зерен 0,5—1 мм составляла ~2 г. Методика сорбции и десорбции (температура, кислотность и скорости пропускания растворов) была подобна описанной Райаном и Уилрайтом [626]. Емкость ионита по плутонию при 60°С и кислотности 7 М HNO_3 составляла 60—100 мг/г. Десорбция раствором 0,5 М HNO_3 при 50—70°С предпочтительнее, чем восстановительная десорбция слабокислым раствором гидразина или ронгалита при комнатной температуре. Достигнутые коэффициенты очистки от β - и γ -активности составляют ~1 · 10³ для рутения, циркония и редкоземельных элементов. В меньшей степени достигается очистка от ниобия. Загрязнение плутония продуктами деления значительно уменьшается при добавлении в питающий раствор щавелевой кислоты (~2 г/л). Было также показано, что присутствие $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (до 20 г/л) не влияет на сорбцию плутония. Дополнительная очистка в 10—20 раз может быть получена путем фильтрования раствора перед сорбцией на анионите через колонку с силикагелем.

А. Д. Гельман, В. И. Казанцев, П. И. Кондратов, Б. С. Калининко (1957 г.) выделяли плутоний и нептуний из раствора следующего состава: 200 мг/л Pu(IV) , 17,5 мг/л Np(V) , 25 г/л U(VI) , 40 мг/л Fe(III) , 130 г/л NaNO_3 , продукты деления (Ce, Zr—Nb, Sr) и 7,5 М HNO_3 .

100 мл раствора пропускают со скоростью ~1 мл/мин через колонку с 1 г анионита АМ-1×10 (с размером зерен 0,25—0,5 мм) в нитратной форме. Затем колонку промывают 25 мл 7,5 М HNO_3 . Np(V) , U(VI) , Fe(III) и

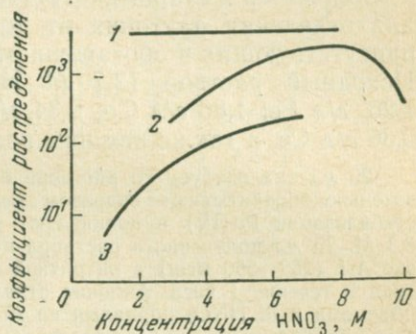


Рис. 113. Коэффициенты распределения плутония (IV) в зависимости от концентрации HNO_3

1 — деацитит FF; 2 — дауэкс-1; 3 — амберлит IRA-400

Большинство продуктов деления проходят в фильтрат. Сорбированный плутоний вымывают 22 мл 0,2 М HNO_3 на 98%. В этом растворе находится $\sim 0,1\%$ от первоначального количества урана и $\sim 5\%$ первоначальной β - и γ -активности. Раствор, содержащий нептуний, после восстановления Np(V) до Np(IV) при нагревании гидразином направляют на вторую колонку с анионитом и проводят в тех же условиях сорбцию и десорбцию Np(IV) , отделяя его от урана, железа и осколочных элементов.

Во всех приведенных выше методах в качестве десорбента применяли разбавленные растворы HNO_3 . Имеется ряд работ [449, 594, 711, 729], в которых использовалась восстановительная десорбция.

Винчестер и Мараман [729] применили анионообменный метод для отделения плутония от долгоживущих продуктов деления, присутствующих в обогащенном плутонием реакторном горючем. Исходный раствор (2,7 М HNO_3) содержал: 60,58 г/л Pu ; 1,26 г/л Fe ; 1,86 г/л Co ; 0,34 г/л Zr ; 0,17 г/л Mo ; 0,98 г/л Ru ; 0,36 г/л Ce , а также немного ионов F^- и Na^+ .

20 мл анализируемого раствора выпаривают до 10 мл. Остаток последовательно обрабатывают нитратом гидроксилamina и нитритом натрия для стабилизации Pu(IV) и подкисляют раствором 16 М HNO_3 до кислотности 8,3 М. 25 мл полученного раствора помещают в колбу с 10 г анионита дауэкс А-1 (250—500 меш) в нитратной форме и перемешивают содержимое сосуда в течение 1 часа. Анионит отделяют фильтрованием, промывают тремя объемами 8 М HNO_3 порциями по 25 мл и одним объемом воды. Затем сорбент обрабатывают три раза раствором нитрата гидроксилamina для десорбции плутония и каждый раз фильтруют.

Анализ объединенного фильтрата показал, что коэффициенты очистки плутония от примесей составляют: 111 (Fe); 300 (Co); 52 (Zr); 47 (Mo); >16 (Ru) и 44 (Ce). Очистка от этих элементов по той же методике проходит гораздо хуже на анионите амберлит IR4В. Как показали спектрофотометрические измерения светопоглощения Pu(III) при 602 мкм [449], десорбция плутония с анионита дауэкс-1 10%-ным раствором $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$ проходит на 99,7—99,8%.

Большей полноты извлечения плутония добились авторы работы [595], которые использовали анионный обмен для отделения плутония от церия и кобальта из растворов тройных сплавов. При десорбции Pu(IV) 5%-ным раствором $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ в 4 М HCl на анионите деацидит FF удерживалось менее 0,025% плутония.

Сорбция из солянокислых растворов. По всей вероятности, сорбция Pu(IV) из солянокислых растворов протекает по механизму, который описан выше для азотнокислых сред. Спектр светопоглощения Pu(IV) в 12 М HCl подобен спектрам $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{PuCl}_6$ в нитрометане и Pu(IV) , сорбированного из 12 М HCl на дауэкс-1×1 [625]. Это, по-видимому, показывает, что анионит сорбирует плутоний в виде анионов $[\text{PuCl}_6]^{2-}$. Незначительные количества Pu(IV) захватываются анионитом дауэкс-2×8 уже из 2 М HCl (рис. 114), а в растворах 4 М HCl коэф-

коэффициент распределения резко увеличивается [731]. Максимум на кривой зависимости коэффициента распределения от концентрации кислоты, проявляющийся в растворах HNO_3 при 7,5 М (рис. 112), не наблюдается в случае соляной кислоты до 12 М. Это, по-видимому, вызвано тем, что в опытах, проведенных Уишем [731], не достигнута концентрация HCl , выше которой значительную роль начинают играть реакции образования кислотных комплексов, подобных гексанитратным (стр. 357). Это предположение подтверждается следующими данными. В растворах 8 М HCl количество гексахлорида настолько мало, что не обнаруживается спектрофотометрически, в то время как в 8 М HNO_3 содержание гексанитрата достигает уже 40%. В 12 М HCl и 12 М HNO_3 эти концентрации возрастают до 75 и 100% соответственно. Таким образом, максимум на кривой $K_d - C_{\text{HCl}}$, наблюдающийся для HNO_3 при 7,5 М, в случае HCl может быть смещен и достигнут при больших концентрациях кислоты.

Сорбцию Pu(IV) на анионитах обычно проводят из 12 М HCl . В литературе нет указаний на роль температуры, но не исключено, что это влияние будет таким же, как при сорбции Pu(IV) из 7—8 М HNO_3 .

Для десорбции применяют разбавленные растворы HCl ($\sim 0,5$ М) и солянокислые растворы восстановителей NH_2OH и HJ .

Коэффициенты распределения элементов при сорбции из солянокислых растворов представлены в табл. 56.

Особенно интересно поведение ближайших соседей плутония по актинидному ряду [230]. Th(IV) не образует анионных хлоридных комплексов и легко проходит через колонку с анионитом [80]. В связи с этим разделение Pu(IV) и Th(IV) на анионите не создает затруднений.

Шестивалентные уран и нептуний легко сорбируются из растворов HCl с концентрацией более 6 М. Для сорбции Np(V) необходимая концентрация HCl в растворе должна быть более 4 М. Сорбция Np(IV) заметна уже в 1 М HCl (рис. 114), а U(IV) сорбируется при кислотности более 7 М. Pu(IV) и U(IV) или U(VI) обладают весьма близкими сорбционными свойствами в концентрированных растворах соляной кислоты. Отделение этих элементов друг от друга может быть достигнуто лишь при условии, если плутоний находится в трехвалентной форме, слабо

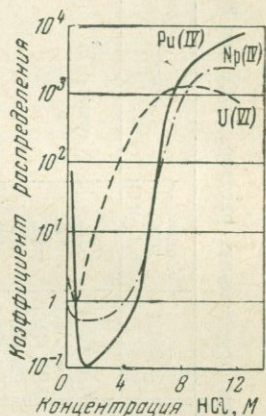


Рис. 114. Коэффициенты распределения Pu(IV) , Np(IV) и U(VI) в зависимости от концентрации HCl . Анионит дау-экс-2×8

Коэффициенты распределения элементов в концентрированных растворах HCl при 20—25°C

Элемент	Концентрация HCl, M	Анионит	K_d	Литература	Элемент	Концентрация HCl, M	Анионит	K_d	Литература
Pu (IV)	12	Дауэкс-2×8	$7 \cdot 10^3$	[731]	As (III)	12	Дауэкс-1(2)	10	[123]
	12	Дауэкс-2×4	$8 \cdot 10^3$	[551]	Tc (VII)	12	»	~100	[123]
	8	»	$1,4 \cdot 10^3$	[551]	Rh (IV)	12	»	>1	[123]
U (VI)	10	Дауэкс-2×8	500	[330]	Pd (II)	12	»	~20	[123]
	12	»	800	[731]	Cd (II)	12	»	~10	[123]
	12	Дауэкс-1 (2)	~ $1 \cdot 10^3$	[123]	In (III)	12	»	~1	[123]
U(IV)	12	»	~ 10^3	[123]	Sn (IV)	12	»	> 10^3	[123]
Np(IV)	12	Дауэкс-2×8	$2,5 \cdot 10^3$	[731]	Sn (II)	12	»	~10	[123]
	12	»	37	[731]	Sb (V)	12	»	> 10^5	[123]
	12	»	10	[330]	Sb (III)	12	»	~10	[123]
Zr (IV)	12	Дауэкс-1 (2)	~100	[123]	Te (IV)	12	»	>1	[123]
	10	Дауэкс-2×8	200	[330]	Hf (IV)	12	»	~ 10^3	[123]
	10	»	200	[330]	Ta (V)	12	»	> 10^2	[123]
Nb (V)	12	»	$8 \cdot 10^3$	[731]	Re (VII)	12	»	~1	[123]
	10—12	Дауэкс-1 (2)	85—100	[123, 731]	W (VI)	12	»	>10	[123]
	10—12	»	20—25	[123, 330]	Os	12	»	>100	[123]
Fe (III)	9	Дауэкс-1×4	$6 \cdot 10^3$	[551]	Pt (IV)	12	»	~10	[123]
	12	Дауэкс-1 (2)	$4 \cdot 10^4$	[123]	Au (III)	12	»	> 10^3	[123]
	12	»	<10	[123]	Hg (II)	12	»	>10	[123]
Cr (III)	12	Дауэкс-1 (2)	10	[123]	Tl (III)	12	»	>100	[123]
Co (II)	12	»	20	[123]	Bi (III)	12	»	>1	[123]
Cu (II)	12	»	10	[123]	V (IV)	12	»	~ 10^3	[123]
Zn (II)	12	»	20	[123]					
Ga (III)	12	»	$4 \cdot 10^4$	[123]					
Ge (IV)	12	»	100	[123]					

Примечание. Не сорбируются и слабо сорбируются Li, Na, K, Rb, Sr, Cs, Mg, Ba, Ra, Al, Be, Fr, Ac, Sc, Σ PЗ (III), Y, Mn (II), Ni и Th.

сорбирующей на анионитах [600]. Сказанное выше относится и к разделению плутония и нептуния.

Хайд [230] указывает на две возможности выделения плутония и нептуния из солянокислых растворов.

Первый вариант заключается в сорбции на дауэкс-1 (в Cl-форме) Pu(IV) и Np(V) или Np(VI) из раствора 12 М HCl. Затем раствор в колонке замещают смесью 12 М HCl и 0,1 М HJ, которая восстанавливает Pu(IV) до Pu(III) и Np(V) до Np(IV) в течение 20 мин. при комнатной температуре. Для восстановления при 80—90° С достаточно 1 мин.* Pu(III) удаляют промыванием колонки концентрированной кислотой. При этом Np(IV) прочно удерживается анионитом и может быть десорбирован 0,5 М HCl.

Другой способ разделения состоит в сорбции Np(IV) из раствора, предварительно обработанного HJ. Pu(III) не сорбируется при любой концентрации HCl.

Этот же прием использован Джексоном и Шортом [477] для отделения 2,3 г Np²³⁷ от 50 мг Pu²³⁹.

Из кислого раствора осаждают гидроокиси нептуния и плутония, осадок центрифугируют и растворяют в 210 мл конц. HCl, насыщенной NH₄J. После 30-минутного восстановления плутония до Pu(III) пропускают раствор со скоростью 1 мл/мин через колонку (20×0,25 см) ионита деацитит FF. При пропускании через колонку 100 мл конц. HCl удаляют следы плутония и некоторых примесей. Нептуний десорбируют раствором 2 М HCl.

Анионообменное отделение Pu(IV) от америция и следующих за ним элементов (с главной валентностью 3) не вызывает значительных трудностей вследствие их относительно малой склонности к сорбции на анионитах из концентрированных растворов HCl. Pu(IV), Am(III) и Cm(III) сорбируются на сильноосновном ионите типа дауэкс-1. Америций и кюрий элюируются при промывании ионита 12 М HCl вследствие относительно малых значений K_d . Pu(IV) десорбируют любым подходящим способом. Броди и сотр. [316] путем сорбции Pu(IV) на дауэкс-1 из 12 М HCl отделяли его от примесей элементов, находящихся в металлическом плутонии (см. стр. 382). Метод не является эффективным для разделения и очистки плутония и америция (или кюрия), присутствующих в растворах вместе с U(VI), Fe(III) и некоторыми другими элементами, которые ведут себя подобно Pu(IV). В таких случаях анионный обмен комбинируют с методами осаждения и экстракции [180, 318, 321, 466].

Гаврилов, Мясоедов, Хлебников [45] достигли высокой степени очистки плутония от небольших количеств таллия, ртути, платины, висмута, свинца и железа при помощи экстракции диэтиловым эфиром и ионного обмена на дауэкс-1 из растворов

* Сорбированный Pu(IV) может быть восстановлен также до Pu(III) сернистой кислотой [585].

HCl. Ими замечено, что небольшие количества нитрат-ионов (порядка $0,01 \text{ M NO}_3^-$) на ионообменной стадии почти в 100 раз уменьшают коэффициент очистки плутония от свинца и висмута.

В работе Гоффмана [465] дан краткий обзор методов разделения плутония, урана, нептуния, америция и осколочных элементов с использованием сорбции из солянокислых сред.

Разделение Pu(III) и трансплутониевых трехвалентных актинов при элюировании 10 M раствором LiCl описано в работе [473].

Уиш [731] исследовал поведение U(VI), Np(IV), Nb(V), Zr(IV) и Mo(VI), которые, вследствие высоких коэффициентов распределения в 12 M HCl (рис. 114, табл. 62), не могут быть полностью отделены от Pu(IV). Для разделения этих элементов весьма перспективным оказалось применение элюирования смесями соляной и фтористоводородной кислот. Аналогичный прием был использован Краусом и Нельсоном [122, 515] для отделения U(VI) от W(VI) и Mo(VI). Фтористоводородная кислота оказывает различное конкурирующее влияние на образование анионных хлоридных комплексов и их сорбцию в зависимости от соотношения концентраций HCl и HF. Например, коэффициент распределения Pu(IV) в 8 M HCl (дауэкс-2×8) составляет $\sim 10^3$ а в смеси 8 M HCl и 0,3 M HF эта величина гораздо меньше 1.

Метод, предложенный Уишем [731], состоит в сорбции Pu(IV), Zr(IV), Np(IV), Nb(V), U(VI), Mo(VI) и Tc(VI) на колонке ($15 \times 0,2 \text{ см}$) анионита дауэкс-2×8 (200—400 меш) и вымывании их раствором HCl и HF различного состава со скоростью $\sim 0,3 \text{ мл/мин}$ в следующем порядке: Zr (12 M HCl + 0,06 M HF), Np (6,5 M HCl + 0,004 M HF), Nb + Pu (6 M HCl + 0,06 M HF), U (0,1 M HCl + 0,06 M HF), Mo + Tc (12 M HNO₃).

Сравнение рассмотренных выше методов показывает, что методы анионного обмена в азотнокислых растворах более избирательны. Однако неудобства работы с высокоактивными препаратами (из-за разрушения HNO₃ под действием излучения) и необходимость специальной стабилизации валентных форм плутония в азотной кислоте часто заставляют обратиться к анионообменным методам в солянокислых средах.

Сорбция из других сред. Известны отрицательно заряженные комплексы плутония с сульфат-, оксалат- и другими ионами. Однако методы анионного обмена из сульфатных и оксалатных сред не получили широкого распространения в связи с тем, что образование таких же комплексов свойственно многим другим элементам, обычно сопутствующим плутонию.

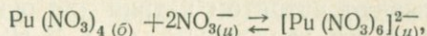
Из сернокислых растворов на сильноосновном анионите сорбируются плутоний, нептуний и уран. По данным Паркера и сотр. [585], величины K_d в 0,5 M H₂SO₄ (дауэкс-1) составляют: для Pu(III) — менее 1, для U(VI) — ~ 50 . Очевидно, разница в коэффициентах распределения не настолько велика, чтобы до-

биться разделения U(VI) и Pu(III) путем сорбции урана из этой среды. Не представляется возможным разделить плутоний и нептуний путем сорбции из разбавленной серной кислоты [465].

Сорбция Pu(III) и Am(III) на дауэкс-1 из раствора 5 M NH₄SCN позволяет отделить их от редкоземельных и некоторых осколочных элементов [159, 344]. Этот метод был использован для анализа образцов облученного плутония [544]. Десорбция плутония и америция производится 0,1 M раствором HCl.

Интересные результаты получены при изучении сорбции Pu(IV) на ионитах из органических растворов, содержащих азотную кислоту [698а; В. М. Михайлов, 1961 г.].

Так и Уэлч [698а] показали, что Pu(IV) сорбируется на анионите амберлит IRA-400 с $K_d = 6 \cdot 10^3$ из бутекса, содержащего 0,4 M HNO₃. Для катионита амберлит IR-120 в тех же условиях K_d равен $5 \cdot 10^4$. Ионообменный характер сорбции на анионите подтверждается уменьшением K_d при сорбции из бутекса, содержащего 0,4 M HClO₄ до 10. Полагают, что процесс сорбции описывается реакцией:



где б — органическая фаза (бутекс), и — фаза ионита.

По данным В. М. Михайлова (1961 г.), Pu(IV) способен сорбироваться на сильноосновных анионитах из растворов трибутилфосфата в четыреххлористом углероде, содержащих 10—20% ТБФ; 0,25—0,6 M HNO₃ и $1,2 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-2}$ M Pu(IV). Плутоний поглощается на 99,3—99,8% 0,5 г анионита дауэкс-1×4 (Cl⁻-форма, диаметр зерен 0,1 мм) из 10—12 мл раствора при времени контактирования 120—250 час. Сорбция на дауэкс-2×8 проходит на 99,0—99,5%. Для анионита АВ-17 эта величина составляет ~95%. Этот прием, по-видимому, может быть использован для концентрирования плутония.

Комбинированный ионный обмен

В некоторых работах [600, 669, 711] сообщается об очистке плутония при помощи следующих друг за другом ионообменных процессов на катионите и анионите.

Айкен [265] считает эффективной технологическую схему очистки плутония, основанную на сорбции Pu(IV) из нитратных растворов сначала на анионите, а затем, после десорбции плутония гидроксиламином, на катионите. Возможен еще один анионообменный цикл. Этот прием был использован Ватанабе [711] для выделения плутония из облученного урана.

Сиккланд [669] предложил несколько другой вариант отделения микроколичеств плутония от урана и осколочных элементов.

Раствор облученного урана, содержащего 0,19 М U (VI), 0,1 М NaNO₂ (для стабилизации Pu (IV)) и 0,5 М HNO₃, пропускают через небольшую колонку катионита дауэкс-50 (H⁺-форма, 200—250 меш) со скоростью 0,4 мл/мин·см². Уран и натрий десорбируют раствором 2 М HCl. Pu(IV) и часть продуктов деления элюируют 5 М HCl. Элюат, содержащий плутоний, упаривают до кислотности раствора > 8 М. Из этого раствора производят сорбцию Pu(IV) на колонке анионита дауэкс-1 (Cl-форма, 100—140 меш) и промывают ионит конц. HCl. В результате десорбции плутония разбавленным раствором HCl или смесью конц. HCl и NH₄J получают радиохимически чистый плутоний с выходом 99%.

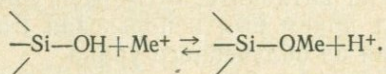
Прево и Реньо [600] описали лабораторные исследования выделения плутония из раствора, содержащего 2—10 г/л Pu(III) (стабилизированного сульфаминовой кислотой), 0,5 г/л U(VI); 30—40% Fe(III) (от количества плутония), 0,5—0,7 М HNO₃ и Zr⁹⁵ — Nb⁹⁵. Метод включает три ионообменных цикла. Первый цикл состоит в сорбции плутония, урана, железа и части Zr—Nb на катионите С50. Десорбцию плутония и других элементов производят 5 М HCl, а полученный элюат направляют на колонку заполненную анионитом А300D, для поглощения урана и железа, (второй цикл). Прошедший через колонку раствор, содержащий Pu(III), обрабатывают нитритом натрия для окисления Pu(III) до Pu(IV), доводят его кислотность до 7 М HCl и сорбируют Pu(IV) на второй анионообменной колонке. После промывания ионита раствором 7 М HCl Pu (IV) десорбируют раствором 0,7 М HCl (третий цикл). Достиженные суммарные коэффициенты очистки от примесей составляют: >2000 (U), >700 (Fe) ~ 100 (Zr — Nb).

Отделение плутония на неорганических сорбентах

За последнее время обращено внимание на сорбционные и обменные свойства труднорастворимых неорганических соединений (гидроокисей, окислов и фосфатов) элементов IV—VI групп периодической системы. Некоторые общие сведения по использованию неорганических сорбентов приводятся в работах [30, 124, 391, 706]. Но для плутония большинство публикаций носит слишком конспективный характер.

В качестве сорбентов для отделения плутония испытывались SiO₂, TiO₂, Nb₂O₅, MnO₂, ZrO₂, CaF₂, фосфаты и пирофосфаты циркония, смешанные соединения типа кремнийфосфата циркония.

Арланд и сотр. [263, 264] рассматривают силикагель как катионообменник слабокислотного типа



Силикагель насыщали ионами водорода путем двойной обработки образцов SiO₂ марки «Кево» (100—200 и 50—100 меш) рас-

творами 5 М НСl или 5 М ННО₃ при 80—90° С. Затем его промывали водой и сушили 20 час. при 100° С.

Было найдено, что коэффициенты распределения ионов различных элементов между гелем и раствором сильно увеличиваются с ростом рН. При одинаковой кислотности сорбция уменьшается в ряду: Zr(IV) > U(IV) ≈ Pu(IV) > U(VI) > Ca ≈ Ba ≈ Na. Скорость сорбции зависит от заряда иона: для Pu⁴⁺, U⁴⁺ она медленнее, чем для UO₂²⁺, Ca²⁺ и Na⁺. Авторы работ [263, 264] показали, что K_d Pu(IV) при концентрации ННО₃, равной 0,1 М, значительно выше, чем в растворах 0,5 М ННО₃. Раствор 4,5 М ННО₃ количественно вымывает Pu(IV), а цирконий сорбируется силикагелем из этой среды. Zr(IV) удерживается сорбентом при промывании его 5 М ННО₃. Различия в поведении Pu(IV) и Zr(IV) достаточны для разделения этих элементов. U(VI) не сорбируется из 0,1 М ННО₃, но поглощается из слабокислых растворов (рН ~ 3).

Выделение урана и плутония из 100 мл раствора 4 М ННО₃, содержащего 9,17 ммоль/л циркония, $2,39 \cdot 10^{-3}$ ммоль/л плутония (IV) и 199 ммоль/л урана (VI), проводят по следующей методике.

Пропускают раствор через колонку (100×1 см), заполненную силикагелем (100—200 меш), со скоростью 3,5 мл/час·см² для сорбции циркония. Сорбент промывают 4 М ННО₃ для полного удаления из колонки U(VI) и Pu(IV). Затем вымывают цирконий 0,1 М раствором Н₂С₂О₄. Объединенный раствор после сорбции циркония и промывания силикагеля, содержащий уран и плутоний, выпаривают досуха и объем раствора доводят до 100 мл так, чтобы кислотность раствора была ~0,1 М. Пропускают полученный раствор через колонку, Pu(IV) сорбируется при этом. U(VI) проходит в фильтрат и полностью удаляется из колонки при промывании ее 0,1 М ННО₃ (вместе с ураном вымываются редкоземельные элементы). Pu(IV) элюируют раствором 4,5 М ННО₃.

Подобная методика была применена теми же авторами для выделения плутония из облученного урана с той разницей, что стадия сорбции Pu(IV) из 0,1 М ННО₃, десорбции его 4,5 М ННО₃ и упаривания элюата досуха была повторена трижды. В процессе упаривания четырехвалентный плутоний, по-видимому, частично окисляется, и обработка остатка нитритом натрия не оказалась достаточной для перевода плутония полностью в форму Pu(IV). В связи с этим выход элемента в результате трехстадийной сорбции не превышал 50%. Коэффициенты очистки конечного продукта от γ- и β-активности составляли $5,4 \cdot 10^3$ и $2,65 \cdot 10^4$ соответственно. При условии сохранения плутония в четырехвалентном состоянии выход его должен превышать 99%.

Битон [292] проводил сорбцию Pu(IV) на брикетированной двуокиси титана из сернокислого раствора с рН ~ 3,5. Полнота его отделения от осколочной активности зависит от способа приготовления брикетов. Лучшими качествами обладает смесь 95% гидратированной TiO₂ и 5% слюды, прокаленная при 900—

1000° С в течение 1 часа. Сорбент, полученный при 600—800° С, проявляет меньшую селективность сорбции. Рекомендуется проводить сорбцию плутония на TiO_2 после катионообменной очистки на амберлите-IR.

По другим данным [373], TiO_2 может сорбировать из кислого раствора продукты деления, оставляя Pu(VI) в растворе.

Маддок и Буф [526] сообщают о применении в качестве сорбента фторида кальция, полученного спеканием при 800° С. Плутоний в азотнокислом растворе облученного урана окисляют до Pu(VI) бихроматом калия и сорбируют продукты деления на CaF_2 . Прошедший через колонку раствор обрабатывают SO_2 для восстановления Pu(VI) и сорбируют Pu(IV) и Pu(III) на второй колонке с CaF_2 . Плутоний десорбируют насыщенным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ или 10—20%-ным раствором Na_2CO_3 . Для подавления растворения сорбента в питающий раствор перед сорбцией вводят растворимые соли кальция.

Представляет интерес работа по использованию в качестве сорбента двуокиси марганца [370]. MnO_2 готовилась добавлением сульфата марганца (101,4 г $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 1,0 л воды) к раствору перманганата (63,2 г KMnO_4 в 5 л воды). После фильтрования осадок был промыт сначала горячей водой для удаления ионов водорода, а затем раствором 3 М HNO_3 и снова водой. Профильтрованный осадок высушивали в течение 20 час. при 110° С. Затем MnO_2 кипятили 5 мин. в 3 М HNO_3 , после чего кипячение прекращали добавлением холодной воды. Осадок фильтровали, промывали водой и сушили 80 час. при 110° С.

В работе использовалась фракция MnO_2 100—140 меш. Она содержала небольшое количество более мелких частиц, которые легко удаляются декантацией при промывании сорбента водой. Двуокись марганца помещали в колонку объемом 2 мл и промывали сначала 50 мл 1 М HNO_3 , а затем водой до удаления ионов водорода. Емкость MnO_2 по цирконию составляет 24 ± 1 мг/г (в расчете на сухую двуокись).

В той же работе были проведены опыты по сорбции индикаторных количеств UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , Pu^{4+} , Zr^{95} — Nb^{95} , Ru^{106} , Sr^{90} — Y^{90} и Cs^{137} — Ba^{137} . Порции раствора 100—200 мкл (0,001 М по HNO_3) вносили в верхнюю часть колонки и промывали MnO_2 азотной кислотой различной концентрации со скоростью 3 мл/мин · см². Микрограммовые количества U(VI) и Pu(VI) элюируются на 98,5—100% ~ 10 мл 0,1—1 М HNO_3 . Zr^{95} и Nb^{95} вымываются на сотые доли процента 1—5 М HNO_3 . Десорбция Ru^{106} возрастает от 0,2 до 7—17% с увеличением кислотности от 0,1 до 5 М HNO_3 . Cs^{137} и Ba^{137} не вымываются 1 М HNO_3 . В меньшей степени удерживаются сорбентом Sr^{90} и Y^{90} . Суммарный коэффициент очистки Pu(VI) и U(VI) от Zr^{95} , Nb^{95} , Ru^{106} и Cs^{137} составляет ~ 130, если вымывание урана и плутония из колонки производить 10—20 мл 0,1 М HNO_3 .

Несколько работ посвящено использованию сорбционных свойств соединений циркония: фосфата [311, 622], пирофосфата [682] и фосфорсиликатов [313, 572].

По данным Науманна [572], смешанный гель гидроокиси циркония и кремневой кислоты проявляет свойства катионита с хорошей емкостью, но мало устойчив к действию кислот. Стабилизация смеси обработкой ее фосфорной кислотой помогла устранить этот недостаток.

Гель, полученный добавлением аммиака к слабокислному раствору Na_2SiO_3 и ZrOCl_2 , обрабатывают смесью разбавленных HNO_3 и H_3PO_4 , благодаря чему образуется фосфатсодержащий сорбент. Свойства сорбента мало зависят от условий сушки. Продукт состава $\text{SiO}_2 : \text{ZrO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 4 : 1 : 0,8$ обладает свойствами сильноосновного катионита с емкостью 2,5 мг-экв/г. Он не изменяет своих характеристик после обработки $\sim 6 \text{ M HNO}_3$ и проявляет удовлетворительную воспроизводимость обменных свойств. Опыты по разделению плутония, урана и осколочных элементов проводились на колонке размером $12,0 \times 0,03 \text{ см}$, заполненной сорбентом с диаметром зерен 0,06—0,1 мм.

Навеску 10 мг облученного металлического урана растворяют в 2 M HNO_3 или в смеси 2 M HNO_3 и 0,01 M H_3PO_4 , и раствор пропускают через колонку. В первых порциях фильтрата содержится U(VI) и большинство продуктов деления. Pu (IV) задерживается сорбентом и десорбируется раствором 7 M HNO_3 . Очистка плутония заметно улучшается в присутствии H_3PO_4 .

Коэффициент очистки от суммы осколочных элементов достигает $0,5 \cdot 10^3$ и от урана превышает 10^4 . Основной β -активной примесью в плутониевой фракции является Cs^{137} . Хорошее разделение достигнуто также для смеси 10 мг урана, 0,1 мг церия и 0,005 мг плутония в 4 мл 2 M HNO_3 . Количественное вымывание плутония потребовало $\sim 10 \text{ мл}$ 7 M HNO_3 . Подобная методика используется в работе [313].

Сорбционные и обменные свойства неорганических соединений в значительной степени зависят от способа их приготовления. Они обладают рядом преимуществ перед ионообменниками на органической основе: относительно высокой устойчивостью к действию интенсивной γ -радиации и высокой температуры.

К недостаткам большинства неорганических сорбентов следует отнести их сравнительно малые емкости, низкие скорости сорбции и неустойчивость к продолжительному воздействию концентрированных растворов минеральных кислот.

Распределительная хроматография

Методы распределительной хроматографии имеют много общего с экстракционными методами разделения элементов.

Распределительно-хроматографическое экстрагирование осуществляется на специальных колонках, заполненных пористым

носителем (силикагель, бумажная масса и тому подобные химически стойкие вещества). Часть носителя пропитывается чистым растворителем (называемым неподвижным), который не должен вымываться при пропускании через колонку несмешивающегося с ним подвижного растворителя. Этот слой носителя называют очистительным слоем. Другая часть носителя (распределительный слой) пропитывается неподвижным растворителем, содержащим анализируемую смесь, и вносится в верхнюю часть колонки, если подвижный растворитель протекает сверху, или в нижнюю часть, если пропускание его осуществляется снизу вверх. При пропускании подвижного растворителя происходит тем более быстрое извлечение компонентов смеси, чем ниже их коэффициенты распределения между неподвижным и подвижным растворителями*.

Распределительная хроматография на силикагеле

Наибольшее распространение получили методы, использующие в качестве носителя силикагель. Другие носители не нашли применения, видимо, из-за очень низких скоростей процесса. Теоретические основы этого метода и принципы расчета эффективности колонок разработаны Марковым и др. [156, стр. 106]. Ими же изучены возможности применения распределительной хроматографии для очистки плутония от урана и других сопутствующих примесей. Высокая экстрагируемость $Pu(IV)$ и $Pu(VI)$ из азотнокислых водных растворов кислород- и фосфорсодержащими органическими растворителями позволяет добиться отделения плутония от Fe, Cr, Al, Mn, щелочных, щелочноземельных и лантанидных элементов. Для разделения плутония и урана используется низкая экстрагируемость $Pu(III)$ по сравнению с $U(VI)$.

Большое значение придается приготовлению и качеству силикагеля и способу заполнения колонки. Получение брикетированного силикагеля в лабораторных условиях описано достаточно подробно в работах [9, стр. 334; 156, стр. 111—118].

По мнению Маркова [156, стр. 119], может быть использован также крупнопористый силикагель Воскресенского завода. Перед употреблением его дробят, отмывают от примесей сначала горячей смесью HNO_3 и HCl , а затем 5—10%-ным раствором пере-

* Обычно в качестве неподвижного растворителя используют водные растворы, а подвижной фазой служит органический растворитель — диэтиловый эфир, три-*n*-бутилфосфат и т. п. Соответствующее выражение для коэффициента распределения имеет вид:

$$K_d = \frac{\text{концентрация компонента в неподвижной (водной) фазе}}{\text{концентрация компонента в подвижной (органической) фазе}}$$

гнанной HNO_3 с добавлением H_2O_2 до исчезновения реакции на Ti^{4+} , Fe^{3+} и Cl^- . Затем силикагель промывают водой, выдерживают 1,5—2 часа в 2—2,5%-ном растворе NH_4OH и высушивают при 100—150° С. Сухой силикагель прокалывают в течение 30—60 мин. при 400—450° С для удаления органических веществ и в горячем виде расфасовывают в банки с хорошо притертыми пробками. Особенно важно, чтобы именно сухая поверхность силикагеля была обработана таким неподвижным растворителем, который обеспечивает наилучшие условия разделения. Употребление влажного силикагеля снижает эффективность процесса. Обычно пропитывание сухого силикагеля неподвижным растворителем производят из расчета 1 мл раствора на 3 мл сорбента (крупнопористый, брикетированный, с размером зерен ~0,5 мм). Через 1—2 мин. после смешения силикагель восстанавливает сыпучесть. После загрузки колонки силикагелем (очистительный и распределительный слой) через нее пропускают подвижную фазу. Такой же способ пропитывания и заполнения колонки применил Цветиканн [369].

Хульгрен и Хеффнер [238] пользуются упрощенной техникой приготовления носителя и колонки. Силикагель для хроматографии (50—100 меш) перед использованием выдерживают ~2 час. в горячей 5 М HNO_3 , промывают 8—10 раз водой и высушивают в течение 24 час. при 110° С до тех пор, пока содержание воды не снизится до 4—5%. Перед работой колонку заполняют силикагелем и водой, затем пропускают неподвижную водную фазу, избыток которой вытесняют подвижным органическим растворителем.

Способ снаряжения колонки, использованный Марковым, представляется более надежным.

Размеры колонки и объем подвижного растворителя, необходимые для разделения двух или более веществ, могут быть рассчитаны, исходя из значений их коэффициентов распределения [156, стр. 113]. Найдено, что с увеличением внешней поверхности пористого носителя и уменьшением скорости протекания подвижной фазы возрастает концентрационный максимум выходной кривой элемента и снижается необходимый для количественного извлечения объем растворителя.

Различают методы окислительного и восстановительного хроматографирования плутония. Первый из них основан на извлечении $\text{Pu}(\text{IV})$ и $\text{Pu}(\text{VI})$ в фазу подвижного растворителя и сорбции элементов, имеющих большие K_d . Во втором случае, наоборот, плутоний в виде $\text{Pu}(\text{III})$ задерживается в неподвижной водной фазе, а такие элементы, как $\text{U}(\text{VI})$, удаляются подвижным растворителем. Иногда становится необходимым последовательное использование обоих методов.

Ниже приводится окислительный вариант (В. К. Марков, 1956 г.) для выделения микрограммовых количеств плутония из

раствора, содержащего 0,1—0,5 мг/л плутония и до 0,5 г/л U, Cr, Fe, Ca, Al, Mg и Mn. Раствор содержал значительную γ - и β -активность.

Порцию анализируемого раствора 0,2 мл обрабатывают 2—3 каплями конц. HNO_3 и выпаривают досуха. К сухому остатку добавляют несколько кристаллов KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 0,3 мл раствора 0,15 M HNO_3 , насыщенного NH_4NO_3 . Раствор нагревают на водяной бане 3—5 мин. для окисления плутония до Pu(VI) и смешивают с 1—1,5 см³ сухого брикетированного крупнопористого силикагеля (зерна диаметром 0,5 мм). После перенесения пропитанного силикагеля в колонку размером 20×0,8 см обмывают стакан небольшим объемом неподвижного растворителя (насыщенный раствор NH_4NO_3 в 0,15 M HNO_3). Пропитывают этим раствором 0,5 см³ силикагеля и также переносят в колонку. Таким образом, получают распределительный слой. Очистительный слой готовят смачиванием 3 см³ такого же силикагеля 1 мл неподвижного растворителя. Поскольку подвижную фазу — диэтиловый эфир пропускают снизу вверх (для лучшего удаления воздуха из колонки), распределительный слой помещают в нижнюю часть колонки, а очистительный — в ее верхнюю часть. Слой силикагеля в колонке закрепляют с обеих сторон тампонами из стеклянной ваты. Диэтиловый эфир, обработанный смесью 10 M NH_4NO_3 и 0,15 M HNO_3 , подают через трубку, соединенную с нижней частью колонки при помощи шлифа. Подвижную фазу в количестве 30 мл пропускают со скоростью ~1 мл/мин. Вместе с плутонием в эфир переходит уран.

Плутоний определяют радиометрическим методом с ошибкой не более +5%, так как вклад урана в измеряемую α -активность невелик. Метод позволяет удалить осколочные элементы более чем на 99,5%.

Этот же прием Марков и сотрудники рекомендуют для выделения плутония из растворов при анализе сплавов Pu—U ; Pu—U—Al.

Радиометрическое определение плутония после его выделения из образцов с содержанием урана ~0,1 г/л и плутония ~1 мкг/л будет гораздо менее точным и требует введения поправки на α -счет урана, концентрация которого может быть найдена независимым (например, фотометрическим) методом.

Для анализа растворов с большим отношением U : Pu требуется проводить восстановительное хроматографирование.

К 0,5 мл раствора 0,5 M HNO_3 , насыщенного NH_4NO_3 , добавляют 0,1 мл 3 M $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HNO}_3$ и 0,1 мл 10%-ного раствора FeSO_4 . После перемешивания смеси пропитывают ею 2—2,3 см³ сухого силикагеля (очистительный слой), который помещают в колонку. 0,5—5 мл анализируемого азотнокислого раствора упаривают досуха и остаток смешивают с 2—3 мл подкисленного диэтилового эфира. Органический экстракт переносят в колонку и фильтруют. Сорбент промывают 2—3 раза порциями диэтилового эфира по 3 мл. В процессе протекания раствора плутоний восстанавливается до Pu(III) и переходит в фазу неподвижного растворителя, а уран полностью остается в эфирной фазе. Сорбированный Pu(III) вымывают 10 мл подогретого раствора 2—2,5 M HNO_3 .

Разделение урана, плутония и примесей возможно лишь комбинированием окислительного и восстановительного циклов. Схема включает окислительную стадию, на которой в неподвижном растворителе задерживаются неэкстрагирующиеся в эфир при-

меси, и восстановительную стадию, на которой происходит разделение урана и плутония. Большие возможности окислительно-восстановительной схемы могут быть проиллюстрированы на примере глубокой очистки больших количеств Np^{237} и Pu^{239} ($\text{Np} : \text{Pu} \approx 6$) от америция, урана, железа и алюминия. В результате первого (восстановительного) цикла происходит почти полное разделение U(VI) и Np(IV) , так как в первых порциях экстрагента — диэтилового эфира обнаруживается только уран, а в последующих — нептуний. Содержание плутония, сорбированного на колонке в виде Pu(III) , уменьшается в нептуниевой фракции почти в 2000 раз по сравнению с первоначальным соотношением. Повторная очистка нептуния тем же способом позволяет получить продукт, не содержащий даже следов плутония (α -спектрограмма не показала присутствия Pu^{239}). Сорбированный силикагелем Pu(III) , а также другие элементы десорбировали подогретой $\sim 2,5 \text{ M HNO}_3$ и, после окисления Pu(III) до Pu(VI) перманганатом калия, проводили цикл окислительного экстрагирования Pu(VI) , в результате которого Am(III) и Fe(III) остались на силикагеле.

Хультгрэн и Хеффнер [238] применили метод распределительной хроматографии для выделения плутония и урана из 30%-ного раствора ТБФ в керосине.

Силикагель (50—100 меш) помещают в колонку (25,7×2,2 см) и пропускают через нее раствор, содержащий 1 г/л Fe(II) , 0,3 M $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HNO}_3$ и 0,1 M HNO_3 , который служит неподвижной водной фазой. При пропускании органического раствора, содержащего 79,3 г/л урана, 22,3 мкг/л плутония, 0,049 M HNO_3 , плутоний сорбируется на силикагеле. Уран почти нацело остается в органической фазе и полностью удаляется из колонки дополнительным пропуском 400 мл раствора ТБФ, содержащего 0,021 M HNO_3 . Pu(III) десорбируют 500 мл 0,98 M HNO_3 . Содержание его в элюате составляет $97,7 \pm 0,5\%$ от первоначального. Коэффициенты очистки плутония от радиоактивных изотопов циркония и рутения составляют 100 и 14 соответственно.

Для слабокислых трибутилфосфатных растворов, содержащих 0,05 M HNO_3 и в 80—100 раз меньше урана, чем в предыдущем примере, испытывался вариант метода, при котором неподвижная водная фаза (0,1 M HNO_3) не содержала восстановителей. Уран вымывали 880 мл раствора ТБФ, содержащего 0,026 M HNO_3 , а плутоний — 780 мл раствора ТБФ, содержащего 0,18 M HNO_3 . Основная масса рутения ($\sim 70\%$) задерживалась на силикагеле и удалялась только 0,95 M HNO_3 . Плутониевая фракция содержала $\sim 7\%$ от первоначального количества Ru^{106} — Rh^{106} .

Теми же авторами [238] показана возможность разделения граммовых количеств урана и микрограммовых количеств плутония, основанного на слабой экстрагируемости Pu(IV) очень слабокислыми (0,005 M по HNO_3) растворами ТБФ. Это позволяет сначала вымывать уран, а затем, при подкислении ТБФ, и плутоний. Коэффициент очистки плутония от Zr^{95} достигает 100.

В другой работе Хеффнер и Хультгрэн [439] сообщили о методе отделения плутония от урана при помощи подвижной фазы — дибутилового эфира этиленгликоля или его смеси с керосином (3:1). Как и предыдущий метод, он основан на сравнительно малой экстрагируемости Pu(IV) органическим растворителем с концентрацией $\text{HNO}_3 \sim 0,35 \text{ M}$. Для извлечения плутония применяют новую порцию экстрагента, содержащего 1 M HNO_3 .

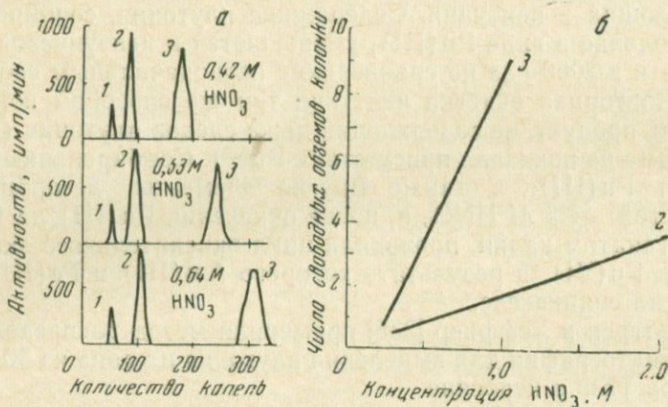


Рис. 115. Положение пиков вымывания ионов плутония в зависимости от концентрации (а, б) и объема азотной кислоты (а). Неподвижная фаза — ТБФ

1 — Pu(III) и полимерный Pu(IV); 2 — Pu(VI); 3 — Pu(IV)

В работе [369] описан метод очистки Pu(IV), Pu(VI) и U(VI) от осколочных элементов (Zr^{95} — Nb^{95}) с использованием в качестве элюента азотнокислого раствора метилизобутилкетона. Цирконий и ниобий задерживаются силикагелем, но выходящий из колонки продукт оказывается загрязненным рутением.

Гвоздзь и Сикерски [437] провели разделение валентных форм плутония, используя в качестве неподвижной фазы ТБФ. Вымывающим раствором служила 0,5—1 M HNO_3 . Около 0,3 г носителя — диатомита (инфузорная земля), предварительно обработанного дихлорметилсилианом, а затем 0,18 мл ТБФ, помещают в колонку размером $11 \times 0,3 \text{ см}$. Сверху в колонку вводят 0,02—0,04 мл кислого раствора, содержащего $\sim 25 \text{ мг/л}$ плутония, и промывают ее 0,5—1 M HNO_3 . При меньшей кислотности пики вымывания Pu(IV), Pu(III) и Pu(VI) расположены слишком близко друг к другу, а при большей разделению продолжается слишком длительное время и пики очень размыты (см. рис. 115). Скорость протекания кислоты составляет $\sim 4 \text{ капли/мин}$. В первую очередь вымывается Pu(III), причем положение его пика не меняется с увеличением кислотности. Следующим десорбируется

Pu(VI), кривая вымывания которого мало зависит от кислотности элюента. Последним выходит из колонки Pu(IV). Десорбция его происходит тем позже, чем выше концентрация HNO_3 в элюенте. Было замечено, что часть Pu(IV), находящаяся в виде полимера, извлекается вместе с трехвалентным плутонием. В той же работе показана возможность отделения плутония от больших количеств урана ($\text{U}:\text{Pu}=10^6$) при пропускании через колонку смеси 3 M HNO_3 и 0,05 M NH_2OH . Pu(III) вымывается сразу же после протекания одного свободного колоночного объема, а уран оказывается в элюате только после протекания шести объемов.

Бумажная хроматография

Метод распределительной хроматографии плутония на целлюлозных колонках не применяется, по всей вероятности, из-за длительности процесса и больших расходов экстрагента, хотя имеется ряд работ, посвященных выделению урана этим методом [9, стр. 331]. Некоторое внимание в литературе уделяется методам хроматографии на бумаге. Этот метод прост и позволяет разделить очень малые количества веществ (порядка долей микрограмма). Небольшая порция анализируемого водного раствора наносится на бумажную полосу около одного ее конца и высушивается. Затем конец полосы, пропитанной раствором, помещают в сосуд с подвижным растворителем, который, продвигаясь вдоль полосы, увлекает за собой разделяемые вещества.

Они движутся с различными скоростями в соответствии с их коэффициентами распределения. Скорости характеризуются величиной R_f (хроматографическая подвижность), которая представляет собой отношение смещения концентрационного максимума вещества к смещению за это же время фронта растворителя. Считается, что если R_f двух компонентов смеси разнятся более, чем на 0,1, они могут быть разделены, а области их концентрирования локализованы.

Более детально теория бумажно-хроматографического разделения актинидных элементов развита в работе Келлера [489].

Проявление соответствующих областей осуществляется радиометрически или путем цветных реакций со специфическими реагентами. Количественное определение элемента может быть проведено также любым другим высокочувствительным методом после извлечения его из занимаемой зоны.

Отделение плутония методом бумажной хроматографии редко может конкурировать с многочисленными быстрыми методами, поскольку время, необходимое для его проведения, может иногда достигать 20 час. и более. Этот метод полезен, когда доступны очень малые объемы раствора с низкой концентрацией веществ, которые не могут быть проанализированы радиометрически или фотометрически без разделения. В связи с этим известные

работы в области бумажной хроматографии посвящены или разделению микроколичеств валентных форм плутония, или отделению плутония от других актинидных элементов.

Коуэн и Формен [362] исследовали поведение Pu(III), Pu(IV) и Pu(VI) в процессе элюирования их смесями спирта (*n*-бутиловый и *n*-амиловый) с HCl и этилацетата с HCl. Различия величин R_f пар ионов достаточны для четкого их разделения. Методика разделения смеси Pu(IV) и Pu(VI) состоит в следующем.

Порцию 0,005—0,05 мл кислого раствора плутония (до 100 мкг в пробе) микропипеткой равномерно наносят на конец бумажной полосы («Ватман» № 1) шириной ~2,5 см. Бумагу высушивают в течение 1 часа и конец ее с нанесенным веществом погружают в сосуд, содержащий *n*-бутиловый или *n*-амиловый спирты, насыщенные 3 М HCl. Элюирование проводят в плотно закрытом цилиндре в течение 16 час. (перемещение фронта растворителя составляет ~30 см). Величины R_f для бутаноловой смеси равны: Pu(IV) — 0,09; Pu(VI) — 0,31; для амиловой смеси: 0,01 и 0,17 соответственно. Радиометрическому определению состава смеси предшествует реэкстракция компонентов разбавленной HNO₃, либо мокрое (или сухое) сжигание.

Для разделения Pu(III) и Pu(IV) те же авторы применяют смесь этилацетата с 11 М HCl (объемное отношение 7 : 3). Соответствующие R_f равны 0,10 и 0,79. Время анализа сокращается до 5 час.; фронт растворителя перемещается на 15 см.

Метод Коуэна и Формена не позволяет проявить отдельно зоны трех валентных состояний плутония.

Клане [341] сумел четко разграничить на бумажной полосе «Ватман» № 1 зоны Pu(III), Pu(IV), Pu(VI) и Am(III), используя смеси бутилового спирта с 3—10 М HCl (1 : 1). Измеренные им в указанном интервале кислотности величины R_f позволяют подобрать условия разделения смесей, содержащих, кроме того, U(IV) и U(VI).

Келлер [489] подобрал условия хроматографирования смесей ионов актинидов на бумаге № 20436 «Шлейхер и Шюльль». Им было достигнуто разделение U(VI), U(IV) и Pu(III), а также U(VI), Np(VI) и Pu(III) в процессе элюирования их смесями метанола (этанол, *n*-пропанол и *n*-бутанола) с соляной кислотой в отношении 1 : 1. Четкое разграничение зон элементов было получено для двух препаратов, содержащих Ac(III), Th(IV), Am(III), Pu(IV), а также U(VI), Am(III) и Pu(IV) при элюировании смесью метанол-азотная кислота (1 : 1). Продолжительность анализа составляет от 10 до 24 час. в зависимости от природы органического компонента элюента.

Глава VI

АНАЛИЗ ПРЕПАРАТОВ ПЛУТОНИЯ И СПЛАВОВ

В зависимости от характера объекта, концентрации элементов и требований точности для анализа используют радиометрические, спектральные и физико-химические методы.

Первые из них являются наиболее чувствительными. Радиометрические методы применяются для определения продуктов деления в плутониевом горючем, а также нептуния и америция в чистом плутонии. В каждом случае требуется высокая степень очистки от плутония, которая достигается химическими приемами.

Спектральные методы применяют главным образом для анализа примесей в металлическом плутонии и его двуокиси. Разработка этих методов наталкивается на специфические трудности, связанные с тем, что спектр самого плутония чрезвычайно сложен. Это часто делает невозможным непосредственное определение элементов, на аналитические линии которых налагаются мешающие линии плутония. Способы устранения этих помех будут кратко рассмотрены ниже.

Физико-химические (спектрофотометрические, полярографические и т. п.) методы применяют как для более точного определения отдельных примесей в чистом плутонии, так и для анализа сплавов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ЧИСТЫХ ПРЕПАРАТАХ ПЛУТОНИЯ

Спектральные методы

Эти методы обычно используют для одновременного анализа металлического плутония и его соединений на многие элементы. Один из них [412, 739] не требует отделения плутония. На анализ поступает небольшая порция раствора (общее количество плу-

тония 0,05—0,1 мг). Определение проводят при помощи искрового источника и медных электродов. Чувствительность определения Be, Cr, Cu, Fe, Mg, Si, Ti, Al, Pb, Ba, Ni, Sr, Zr и La невысока и составляет 0,01—0,03%. Ошибка составляет ± 10 —15%. Метод применяется главным образом для определения труднолетучих примесей.

Низкая чувствительность этого метода обусловлена фоном спектрограммы, который создает плутоний. Повышение чувствительности может быть достигнуто приемами физического обогащения.

Методы фракционной дистилляции основаны на использовании более высокой упругости паров примесей по сравнению с основой — окисью плутония. Эти методы совмещают процессы возгонки примесей и возбуждения их спектров. При этом используются вещества — носители, способствующие стабилизации дуги.

В методе Скрибнера [547, 643] в качестве носителя используется Ga_2O_3 (4 вес. % по отношению к навеске двуокиси плутония в 100 мг, поступающей на анализ). Считается [98], что при поступлении паров носителя в зону разряда временно увеличивается концентрация примесей в плазме разряда вследствие того, что в стабильно горящей дуге замедлен процесс диффузионного и конвективного уноса определяемых примесей. Это способствует увеличению концентрации примесей и интенсивности их линий.

В другом методе фракционной дистилляции [480a] в качестве носителя используется NaF. Для анализа берут 0,5 мг плутония в виде нитратного раствора, который смешивают с 0,8 мг NaF непосредственно в кратере графитового электрода. После выпаривания досуха производят возбуждение в дуге переменного тока. Вследствие небольшого размера анализируемого образца чувствительность метода невелика по сравнению с методом, использующим окись галлия. К достоинствам его следует отнести простоту подготовки образцов и быстроту анализа.

Проведение перечисленных выше спектральных методов связано с большой опасностью для обслуживающего персонала вследствие высокой токсичности аэрозолей плутония.

Несомненными преимуществами обладает метод испарения, предложенный Зайделем и сотр. [18, 97, 98, 98a, 99]. Авторы этих работ добились полного разделения процессов испарения примесей и возбуждения их спектров. Для отделения от основы было использовано испарение в вакууме, а не в воздухе. Испарение в вакууме обеспечивает плотную структуру слоя примесей, конденсирующихся на торце медного охлаждаемого капсюля, что ведет к увеличению точности и чувствительности анализа, а также уменьшает опасность случайных загрязнений проб и проникновения радиоактивности в рабочее помещение. Медный

капслюль служит электродом при проведении спектрального анализа.

Образец металлического плутония 10—50 мг превращают в двуокись нагреванием в муфельной печи. Температуру повышают медленно во избежание возгорания пробы. Полученную двуокись помещают в предварительно прокаленный графитовый тигель, который устанавливают в небольшую графитовую печь. Медный капслюль устанавливают строго над тиглем. Затем включают вакуум. При достижении разряжения $\sim 0,01$ мм рт. ст. включают ток нагревательной печи и медленно поднимают температуру до 1800°C (температуру контролируют при помощи пирометра). При этой температуре за 1 мин. возгоняется $\sim 0,001\%$ пробы плутония.

Нагревание до 1900°C приводит к заметному увеличению испарения плутония. При 1800°C проба выдерживает 2 мин. Степень конденсации примесей на капслюль составляет 85—98%. Медный капслюль переносят в камеру для возбуждения спектров проб. Съемку спектров примесей обычно проводят одновременно при помощи трех приборов (ИСП-51, ИСП-22 и КС-55), что позволяет определять 15—16 элементов. На те же пластинки фотографируют и спектры эталонов. Время экспозиции составляет 10 сек. при следующих параметрах искрового генератора ИГ-2: емкость 0,012 мкф, индуктивность 0,15 мГн, ток 2а, межэлектродное расстояние 2 мм.

В работе [97] показано, что при приготовлении эталонов иногда возможна замена PuO_2 в качестве основы эталонов двуокисью тория.

При помощи этого метода определяют Li, Be, В, Mn, Cr, Na, K, Zn, Fe, Co, Ni, Cu и некоторые другие элементы с чувствительностью от $2 \cdot 10^{-3}\%$ (для Fe) до $1 \cdot 10^{-5}\%$ (для Li, Be, В, Mn и Cr). Сравнение методов фракционной дистилляции и испарения показывает, что по большинству примесей чувствительность метода испарения выше в 5—10 раз. Средняя квадратичная ошибка единичного определения примесей в плутонии методом испарения составляет ± 15 —20%.

Методы Скрибнера и Зайделя не применимы для определения труднолетучих элементов: Th, Zr, редкоземельных и других элементов.

С целью повышения чувствительности спектрального определения примесей в плутонии разработаны методы предварительного химического отделения плутония и концентрирования примесей (экстракционные, ионообменные и осадительные методы). Для определения Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, K, La, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr и Zn применяют экстракцию купфероната плутония смесью эфира с хлороформом [547]. Известен также метод трехстадийного экстракционного выделения примесей.

0,1 мл раствора, содержащего 50 мг/мл плутония в 6 N HCl, помещают в мерную пробирку на 1 мл. Добавляют 1 каплю 0,5 M раствора гидроксил-амина и раствор нагревают до ярко-голубой окраски. В пробирку вносят 0,5 мл гексона и пробирку встряхивают 2 мин. Органическую фазу анализируют по методу медной искры. Оставшийся водный раствор, содержащий Pu(III), встряхивают в течение 2 мин. с 0,5 мл 0,5 M раствора ТТА в гексоне. В органический слой переходят цирконий и гафний. Водную фазу подкисляют HNO₃ до 6 N, дважды экстрагируют Pu(IV) в течение 2 мин. 0,5 мл 0,5 M раствора ТТА в гексоне. В оставшейся водной фазе, направляемой на спектральный анализ, находятся щелочные, щелочноземельные и редкоземельные элементы: В, Al, Co, Ni, Pb, Sc, Th и U. Другие элементы переходят в органическую фазу на первой стадии экстракции.

Броди и сотр. [316] применили сорбцию Pu(IV) на анионите для отделения его от большого числа элементов.

Навеску 0,2 г металлического плутония растворяют в полиэтиленовом стакане емкостью 250 мл в 15 мл 12 M HCl в присутствии 1 мл конц. HNO₃ (для перевода плутония в Pu(IV)). Раствор пропускают через полиэтиленовую колонку диаметром 10 мм и высотой 200 мм, наполовину заполненную анионитом дауэкс-1×10 (200—400 меш). Предварительно колонку промывают конц. HCl. Примеси вымывают из колонки сначала двумя объемами, равными свободному объему колонки, 12 M HCl, затем по одному объему 11, 10, 9, 8, 7, 6 и 5 M HCl. В объединенном элюате присутствуют Al, В, Be, Mg, Ca, Cr, Cu, K, Zn, Mn, Na, Ni, Pb и Ti. Затем пропускают пять объемов 8 M HNO₃. Это позволяет элюировать Fe, Co, Mo, Ga, Zn и Cd, которые образуют устойчивые хлоридные комплексы и задерживаются анионитом. Перед анализом раствор упаривают досуха для удаления HNO₃ и остаток растворяют в 1 мл 6 M HCl. Определение примесей проводят по методу медной искры.

Для отделения примесей от плутония может быть также использован метод сорбции плутония на сильноосновных анионитах из азотнокислых растворов.

Применение методов химического обогащения обеспечивает увеличение чувствительности определения большинства примесей по сравнению с методами фракционной дистилляции и испарения.

Химические методы

Водород

Для определения водорода применяют вакуумную плавку в «железной» или «платиновой» ванне [690]. Одновременно проводят анализ на азот и кислород.

Бор

Спектрофотометрическое определение бора принципиально не отличается от метода, применяемого для определения бора в уране [9]. Из слабокислого раствора образца этгоняют метилборат. Бор определяют фотометрическим методом по реакции с куркумином. Ошибка определения составляет ±3 отн. % при содержании 1 мкг бора.

длиной до четверти длины окружности делаются тонким напильником или надфелем и постепенно сходят на нет. Этот кран также смазывают минимальным количеством вакуумной смазки или масла типа апезон. Кран прочно и неподвижно монтируют на крышке термостата. Выходная трубка этого крана и входная трубка поглотительного змеевика (рис. 116, 1) до узкого сопла имеют минимальный объем (0,3—0,5 мл) для достижения равномерного хода пузырьков в змеевике 1.

5. Змеевик, содержащий 4 мл 0,01—0,002 *N* раствора Ва(ОН)₂, имеет в нижней части расширение, в которое впаяны два электрода из черной платины. Движение пузырьков газа по змеевику одновременно вызывает непрерывную циркуляцию раствора. Верхняя выходная часть змеевика закрыта

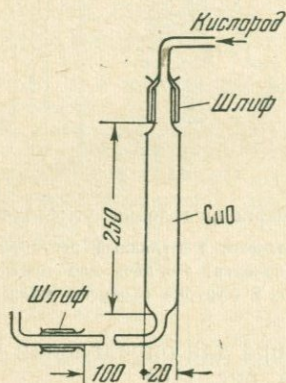


Рис. 117. Трубка с окисью меди для очистки кислорода

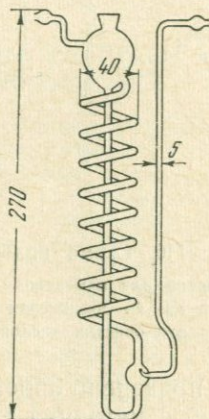


Рис. 118. Змеевик для очистки кислорода

трубкой с натронной известью для предотвращения попадания СО₂ из воздуха. При первоначальной регулировке прибора полезно на выходе из этой трубки присоединить небольшой реометр, рассчитанный на скорость газа ~10—15 мл/мин. Змеевик-поглотитель погружают до половины верхнего шарика в водяной термостат (25±0,1°С).

6. В случае, если металл содержит серу, между краном 2 и трубкой 5 помещают шариковый поглотитель с 0,01 *N* раствором J₂ для улавливания соединений серы и трубку с твердым КJ для улавливания паров иода.

7. Измерение электропроводности раствора Ва(ОН)₂ производится по обычной схеме мостика Уитстона. Удобным прибором является кондуктометр конструкции Гусева и Сентюрнина [76], позволяющий измерять сопротивление раствора с точностью ±0,1%. Более громоздкой является установка, включающая звуковой генератор типа ЗГ-2 и электронный осциллограф типа ЭО-4 или ЭО-5 в качестве нуль-инструмента. Питание мостика осуществляется переменным током частотой 1000 гц. Определение проводят следующим образом. Лодочку с навеской помещают в левую часть трубки для сжигания, но не близко к шлифу; включают печь 10 с трубкой 9, заполненной окисью меди. Печь 6 отодвигают вправо до конца и включают. Соединяют все части прибора и пускают кислород со скоростью 10—15 мл/мин. Проверяют герметичность прибора. Вся регулировка скорости газа производится краном 2. Через 20 мин. продувания всего прибора при температуре в печи с окисью меди 600—700°С отключают змеевик-поглотитель (не прерывая тока газа) и запол-

няют его 4,0 мл 0,01—0,02 N Ва(ОН)₂. Заполнение змеевика раствором Ва(ОН)₂ производится из микробюретки с длинным оттянутым концом. Кончик бюретки при вливании раствора входит в нижнюю расширенную часть змеевика, так как в противном случае образуется воздушный пузырь, удалить который трудно.

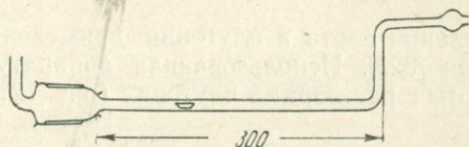


Рис. 119. Кварцевая трубка с лодочкой для сжигания навески

После заполнения змеевик вновь присоединяют к прибору и при продувании кислородом устанавливают начальную величину электропроводности раствора Ва(ОН)₂. Измерения производят несколько раз через 3—5 мин., пока полученные значения электропроводности не станут постоянными.

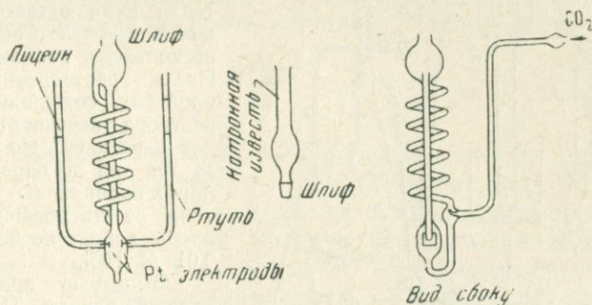


Рис. 120. Циркуляционный змеевик для поглощения СО₂ и измерения электропроводности

Вслед за этим печь 6 надвигается на лодочку. Температура печи для сжигания поддерживается все время ~900°С. Через 0,5—1 мин. происходит вспышка и через 1—2 мин. осциллограф (или гальванометр) начинает регистрировать изменение концентрации раствора Ва(ОН)₂. Выделение и поглощение СО₂ считается законченным при достижении постоянства измерений в течение не менее 10 мин. Содержание углерода вычисляют по формуле:

$$\% \text{ C} = \frac{\Delta\lambda \cdot 4,31 \cdot v \cdot 6 \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

где $\Delta\lambda$ — разность между начальной и конечной электропроводностью; 4,31 — соотношение между удельной электропроводностью и нормальностью раствора Ва(ОН)₂ (при концентрациях 0,01—0,002 N эта величина постоянна); v — объем раствора Ва(ОН)₂, мл; 6 — $1/2$ атомного веса углерода; m — навеска, г.

При $v = 4$ мл формула принимает следующий вид:

$$\% \text{ C} = \frac{\Delta\lambda \cdot 10,3}{m}.$$

Чувствительность метода — несколько микрограммов углерода; точность при содержании $\sim 0,1\%$ углерода около ± 3 отн. %.

Азот

Для определения азота в плутонии применен классический метод Кьельдаля [328]. Используемая аппаратура учитывает специфику работы с растворами плутония (рис. 121).

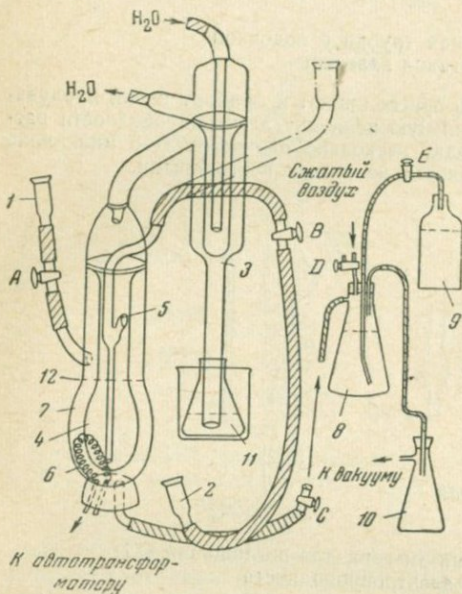


Рис. 121. Схема аппарата для отгонки азота

1 — воронка для воды; 2 — воронка для раствора образца; 3 — холодильник; 4 — внутренняя колба; 5 — ввод пара; 6 — нагреватель; 7 — парогенератор; 8 — сосуд для отработанной жидкости на 2 л; 9 — запасной сосуд для отработанной жидкости; 10 — ловушка; 11 — приемная коническая колба на 25 мл; 12 — уровни; A, B, C, D, E — краны из тефлона

(всего 25 мл). Краны A и B закрывают и под холодильник 3 помещают коническую колбу 11 емкостью 25 мл, в которую добавляют 5 мл 2%-ной H_3BO_3 и 3 капли смешанного индикатора (40 мг метилового красного и 60 мг бромкрезолового зеленого в 100 мл спирта). Выходной конец холодильника расположен ниже уровня жидкости в приемной колбе. Затем включают автотрансформатор и начинают перегонку. После того как будет собрано 10 мл дистиллята (на это требуется ~ 15 мин.), колбу опускают и холодильнику дают промыться в течение 2 мин. Колбу переносят в вытяжной шкаф и титруют 0,01 N раствором HCl до изменения цвета от голубого до розово-желтого. Затем удаляют раствор из перегонного аппарата. Открывают кран C,

Навеску металла растворяют в перчаточном боксе, который за день до этого освобождают от реагентов, содержащих азот. Отвешивают $\sim 0,5$ г металла и растворяют в 20%-ной перегнанной HCl в пробирке на 40 мл. Нерастворимый остаток растворяют при нагревании путем добавления нескольких порций 30%-ной H_2O_2 . Если остается небольшой остаток, его обрабатывают несколькими каплями 1 M HF. После растворения образца пробирку, содержащую ~ 5 мл раствора, переносят в аппарат для перегонки. Не ранее, чем за два дня до определения аппарат пропаривают до тех пор, пока на титрование холостой пробы пойдет не более 0,06 мл 0,01 M HCl.

Открывают краны A и B; кран C закрыт. Через воронку 1 заливают дистиллированную воду в парогенератор 7 до уровня 12. Кран A оставляют открытым. Пользуясь пипеткой со шприцем, при помощи воронки 2, помещенной в верхнее положение, переносят образец из пробирки в колбу 4. Дважды ополаскивают пробирку и пипетку водой (всего 7 мл).

В колбу добавляют 9 мл 50%-ного раствора NaOH и доводят водой до уровня 12

кран *D* открывают на воздух, краны *A*, *B* и *E* оставляют закрытыми и включают вакуум. Регулируя отверстие крана *D*, перекачивают раствор из парогенератора 7 в сосуд 8. После тщательного ополаскивания аппарата водой и отсасывания закрывают кран *C*. Аппарат готов к следующему определению. Отработанные растворы переносят в запасной сосуд 9 при помощи сжатого воздуха. Для каждой серии анализов необходимо проводить холостые опыты и определение азота в стандартных образцах. В качестве стандарта удобно применять раствор, содержащий 25—100 мкг азота в виде NH_4Cl в 5 мл 6 *M* перегнанной HCl . После растворения образца одно определение занимает 1 человеко-час.

Расчет проводят по формуле:

$$\text{мкг N} = \frac{(v_1 - v_2) \cdot M \cdot A \cdot 10^3}{G}$$

где v_1 — объем стандартного раствора HCl , пошедший на титрование образца, мл; v_2 — объем стандартного раствора HCl , пошедший на титрование холостой пробы, мл; M — молярность стандартного раствора HCl ; A — атомный вес азота (14,007); G — навеска металла, г.

Погрешность метода равна ± 5 мкг азота. Низший предел определения содержания азота в навеске 0,5 г составляет 5—10 мкг.

Фтор

Метод определения фтора [397] заключается в паровой дистилляции HF из сернокислого раствора пробы при 150°C и титровании его нитратом тория при рН 3,2 в присутствии индикатора. Перед возгонкой основную массу плутония отделяют осаждением в виде сульфата. Этот метод, по всей видимости, мало чем отличается от метода, применяемого для определения фтора в азотнокислых растворах уранила [700]. В последнем случае титрование проводят в присутствии солянокислого гидроксилamina, который добавляют для разрушения окислов азота. Ниже приведена методика анализа растворов урана на содержание фтора.

Реагенты. Растворы H_2SO_4 (1:1), NaOH (40 г/л) и солянокислого гидроксилamina (250 г/л).

Раствор индикатора хром азурола *S* (0,2 г/л), который перед употреблением фильтруют.

Монохлоруксусный буферный раствор (0,24 *M*). Нейтрализуют 50 мл монохлоруксусной кислоты (22,4%) раствором NaOH (200 г/л) по фенолфталеину. Затем к раствору добавляют 50 мл монохлоруксусной кислоты и разбавляют водой до 1 л. Доводят рН до $3,0 \pm 0,05$ при помощи растворов NaOH и монохлоруксусной кислоты.

Раствор HNO_3 , не содержащий нитрит-ионов. Выпаривают 200 мл химически чистой HNO_3 (уд. вес 1,42) до 100 мл. Охлаждают и разбавляют водой до объема 200 мл.

Стандартный раствор фторида. Переносят 2—3 г NaF в платиновую чашку, сушат при 110°C в течение 30 мин. и охлаждают в эксикаторе. Растворяют 1,105 г NaF в воде и разбавляют до 500 мл в мерной колбе (концентрация фтора в растворе 1000 мкг/мл). Разбавленный стандартный раствор с содержанием 10 мкг/мл фтора готовят разбавлением 10 мл раствора, содержащего 1000 мкг/мл фтора, до 1000 мл.

Стандартный раствор 0,001 *N* $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. Титр раствора проверяют следую-

шим образом. Отбирают порции стандартного раствора фторида, содержащие 0, 5, 10, 20, 30 и 50 $\mu\text{г}$ фтора в шесть колб емкостью 150 мл, содержащих 4 мл раствора NaOH (40 г/л) и 0,2 мл раствора $\text{N}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (250 г/л). В каждой колбе объем доводят водой до 40 мл. Доводят pH до $3,0 \pm 0,05$ раствором HNO_3 (без NO_2^-) по pH-метру. К каждому раствору добавляют по 1,0 мл буферного раствора и 2 мл раствора индикатора. Сначала титруют раствор, не содержащий фторида, 0,001 N раствором $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ до появления

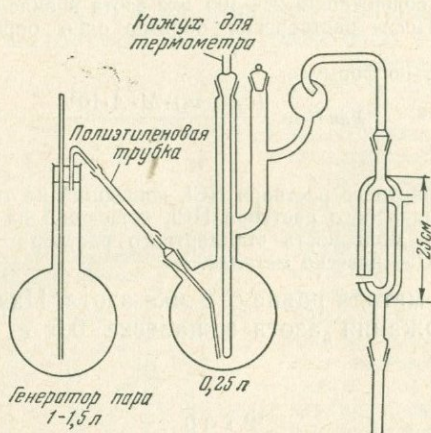


Рис. 122. Аппарат для отгонки фтора

красно-пурпурной окраски. Далее титруют оставшиеся растворы до такого же изменения цвета, как и в холостом опыте (на титрование пошло v_2, v_3, v_4, v_5, v_6 мл). Рассчитывают титр раствора нитрата тория по фтору ($\mu\text{г}/\text{мл}$), пользуясь выражением

$$F = \frac{115}{(v_2 + v_3 + v_4 + v_5 + v_6 - 5b)},$$

где b — объем раствора тория, пошедший на титрование холостой пробы.

Методика. Собирают установку для дистилляции (рис. 122). Помещают 50 мл H_2SO_4 (1 : 1) в колбу на 250 мл, нагревают до 150°C и пропаривают в течение 15 мин. при 150°C . В пропаренную колбу добавляют 50 мл H_2SO_4 (1 : 1) и порцию анализируемого раствора (для урана — азотнокислый раствор, для плутония — раствор после осаждения сульфата). В высокий стакан на 250 мл отмеряют 20 мл раствора NaOH (40 г/л) и ставят под отводную трубку конденсатора так, чтобы она была погружена в раствор. Нагревают содержимое колбы до 150°C и пропускают пар через установку. Температуру поддерживают в пределах $148-152^\circ\text{C}$ и пар пропускают до тех пор, пока не наберется 200 мл дистиллята. К нему добавляют 1 мл раствора $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (250 г/л), смесь переносят в мерную колбу на 250 мл, доводят до метки водой и перемешивают. Отбирают 50 мл полученного раствора в высокий стакан на 150 мл и доводят pH до $3,0 \pm 0,05$, используя растворы HNO_3 (без NO_2^-) и NaOH. Добавляют 1,0 мл буферного раствора и 2 мл раствора индикатора (последний добавляют непосредственно перед титрованием). Все указанные операции проводят для холостой пробы и титруют сначала дистиллят холостой пробы, а затем дистиллят анализируемой пробы.

В образцах плутония, содержащих $(1-15) \cdot 10^{-4}\%$ фтора, определяется $\sim 87\%$ фтора. Точность при надежности 95% составляет $\pm 6,5 \cdot 10^{-5}\%$.

Кремний

Холт [468] разработал дистилляционно-колориметрический метод определения кремния в плутонии, основанный на возгонке тетрафторида кремния и измерении интенсивности окраски силикомолибденовой кислоты.

Схема перегонной установки показана на рис. 123. Сосуд для перегонки ² изготавливают целиком из платины (диаметр 2,25 см, длина 10 см, объем 25 мл, отводные трубки диаметром ~0,6 см). Тепло подводится равномерно ко всему сосуду, за исключением отводящих трубок, при помощи горячего воздуха от «тепловой пушки» с регулируемым электронагревателем. Температуру воздуха поддерживают в пределах 170—280° С. Цилиндрическая часть ⁴ «пушки» удлинена и имеет в верхней части прорезь размером 0,8×3,3 см для того, чтобы опустить отводящую трубку дистилляционного сосуда в положение, показанное на рис. 123. Дистилляционный сосуд соединяют с емкостью ⁶, содержащей раствор реагента. Через систему при помощи вакуума просасывают воздух. Сосуды ⁴ и ⁶ прикрепляют к штативу (на рис. 123 не показан), который может опускаться или поднимать перегонный сосуд в «тепловой пушке». На штативе устанавливается также трубчатая печь (диаметром 3,1 см и длиной 10 см), рассчитанная на температуру 300° С. Она служит для нагревания стакана платинового сосуда перед перегонкой, для растворения образца и для обработки раствора хлорной кислотой.

Ниже описаны приготовление растворов и порядок выполнения операций.

Растворы реагентов. Поглощительный раствор. Смешивают 200 мл водного насыщенного раствора борной кислоты с 40 мл 10%-ного раствора молибденовой кислоты и разбавляют до 1 л. Для приготовления 10%-ного раствора молибденовой кислоты 25 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 200 мл воды, смешивают полученный раствор с 20 мл конц. H_2SO_4 и разбавляют до 250 мл.

Смесь фтористоводородной и азотной кислот. Смешивают 5 мл 50%-ного раствора HF с 25 мл конц. HNO_3 .

Смесь серной и винной кислот. Смешивают 125 мл конц. H_2SO_4 и раствор винной кислоты (8 г) и разбавляют водой до 500 мл.

Восстановительный раствор. Растворяют 0,1 г 1-амино-2-нафтол-4-сульфоновой кислоты и 0,4 г NaOH в 25 мл воды; к раствору добавляют 5,4 г NaHSO_3 и разбавляют смесь до 50 мл.

Методика. Около 0,3 г металлического плутония помещают в стакан перегонного сосуда и последовательно добавляют 1 мл 10%-ного раствора HCl, 2 мл HClO_4 (1:1) и 4 мл 72%-ной HClO_4 . Погружают частично стакан в трубчатую печь и осторожно нагревают для полного разложения образца.

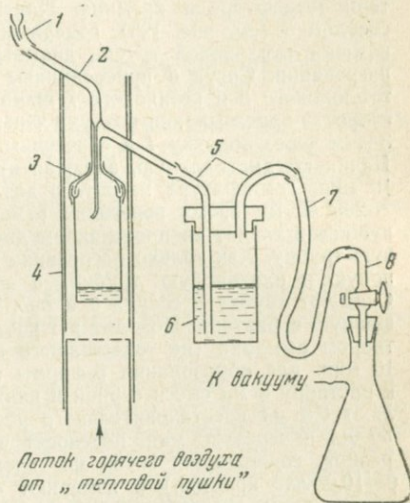


Рис. 123. Установка для отгонки кремния

1 — воронка; 2 — платиновый дистилляционный сосуд с отводными трубками; 3 — колпачок из алюминиевой фольги; 4 — удлинитель ствола «тепловой пушки»; 5 — тефлоновые трубки; 6 — приемный сосуд из полупрозрачного пластика; 7 — резиновая трубка; 8 — тефлоновый кран

Затем опускают его в печь почти полностью, нагревают до обильного выделения паров хлорной кислоты, вынимают стакан и охлаждают до комнатной температуры. Помещают платиновую крышку с отводными трубками на стакан и тщательно обертывают место соединения кусочком алюминиевой фольги размером $7,5 \times 12,5$ см для предотвращения движения воздуха через зазор между крышкой и стаканом. Подвешивают перегонный сосуд на проволоке из нержавеющей стали внутри цилиндра «тепловой пушки» в положении, показанном на рис. 123. Остающийся зазор в прорези цилиндра между отводящей трубкой и цилиндром заделывают небольшим кусочком алюминиевой фольги, чтобы исключить попадание внутрь цилиндра холодного воздуха, который может вызвать преждевременную конденсацию паров в перегонном сосуде и потери тетрафторида кремния. Платиновую отводящую трубку соединяют с сосудом 6 (см. рис. 123), содержащим 25 мл поглотительного раствора, при помощи тефлоновой трубки диаметром 0,6 см. Соединение их проводят при нагревании. Сосуд 6 присоединяют к вакуумному устройству посредством тефлонового 5 и резинового 7 шлангов. При помощи крана 8 устанавливают скорость просасывания воздуха через перегонную систему, равную 150 мл/мин. Затем через воронку 1 в перегонный сосуд вводят 0,3 мл смеси HNO_3 и HF . Начинают дистилляцию, включая «тепловую пушку» при помощи таймера на 10 мин. Температура нагретого воздуха в верхней части цилиндра «пушки» $\sim 200^\circ \text{C}$. Во время перегонки отмечают показания термометра в «тепловой пушке» и следят за протеканием дистиллята через просвечивающую тефлоновую трубку. Как только нагревание прекратится, разъединяют сначала тефлоновую и платиновую трубки, а затем тефлоновую и резиновую трубки. Снимают трубку с сосуда 6 и ополаскивают водой тефлоновую трубку, опущенную в раствор. Доводят pH раствора до 1,2—1,3 концентрированным раствором аммиака (не содержащего кремния). Раствор выстаивают в течение 10 мин. для образования β -формы силикомolibденовой кислоты. Добавляют к раствору 5 мл смеси серной и винной кислот, перемешивают и сразу добавляют 0,8 мл восстановительного раствора. Затем разбавляют раствор до 50 мл и через 20 мин. переносят в кювету (с толщиной слоя 1 см для образцов, содержащих 0—50 мкг кремния, и 5 см для образцов, содержащих 0—10,0 мкг кремния) и измеряют оптическую плотность (D) при 815 мкм против воды. Из найденной величины D вычитают значение $D_{\text{хол}}$, определенное для холостого опыта, и рассчитывают концентрацию кремния по уравнению:

$$C = \frac{(D - D_{\text{хол}})}{D_{\text{станд}} \cdot W},$$

где C — концентрация кремния, мкг/г плутония; $D_{\text{станд}}$ — оптическая плотность, соответствующая 1 мкг кремния в 50 мл фотометрируемого раствора (средняя величина, полученная при фотометрировании стандартных растворов кремния с различной концентрацией); W — навеска образца плутония, г.

Средняя ошибка определения 5—30 мкг кремния в образцах плутония весом $\sim 0,3$ г составляет $\pm 0,8$ мкг.

Установлено значительное влияние концентрации HClO_4 , HF и HNO_3 на полноту выделения и точность определения кремния.

В работе [680] сообщают о возможности применения описанного выше метода для определения кремния в количествах 25—100 мкг на 1 г плутония. Плутоний предварительно отделяют осаждением фторида плутония(III). Фторид-ион связывают перед фотометрированием добавлением AlCl_3 .

На стр. 400 описан метод определения железа с *o*-фенантролином. Этот метод [409, 474] может быть применен к анализу чистого плутония без отделения его при содержании железа не менее 0,01%. При более низких концентрациях железа необходимо отделение плутония, которое проводят методами экстракции или анионного обмена.

Никель

Определение никеля проводят после предварительного отделения его от плутония ионообменным методом [406]. Солянокислый раствор, содержащий миллиграммовые количества плутония и микрограммовые количества никеля, пропускают через колонку с катионитом амберлит IR-120 (30—60 меш) в H^+ -форме и сорбированный никель селективно вымывают раствором цианистого калия. Никель определяют фотометрически по реакции с диметилглиоксимом.

Тейлор [690a] применил α -фурилдиоксим для экстракции никеля из растворов плутония в хлороформ и фотометрирования комплекса в органической фазе при 435 мкм.

Аликвотную часть слабокислого раствора (рН не менее 1), содержащую 1—20 мкг никеля, помещают в делительную воронку на 50 мл. Добавляют 0,05 мл 1 *N* раствора $K_2Cr_2O_7$, 5 мл 10%-ного раствора цитрата натрия, 0,06 мл 1%-ного раствора α -фурилдиоксима в 50%-ном этаноле и 0,5 мл раствора NH_4OH (уд. вес 0,88). Экстрагируют никель тремя порциями хлороформа по 7 мл (при каждой экстракции производят 200 встряхиваний воронки). Объединенную органическую фазу переносят в мерную колбу на 25 мл и доводят хлороформом до метки. Немедленно измеряют оптическую плотность раствора в кюветках с толщиной слоя 4 см при 435 мкм. По этой же методике проводят холостой опыт. Калибровочную кривую строят, применяя ту же методику для стандартных растворов никеля в серной кислоте с содержанием 5, 10, 15 и 20 мкг никеля в пробе.

Цирконий

Спектрографическое определение циркония (до $2 \cdot 10^{-3}\%$) проводят после отделения плутония анионообменным методом [500], подобным методу Броди и сотр. [316] (см. стр. 382).

50 мг металлического плутония осторожно растворяют в 1 мл конц. HCl . Добавляют 0,1 мл раствора кобальта в 4 *M* HNO_3 с концентрацией 0,01% (внутренний стандарт), 1 каплю 0,1 *M* HF и 1 мл конц. HNO_3 . Раствор выпаривают, добавляют 1 мл 7,2 *M* HNO_3 и пропускают через колонку дауэкс-1×4 (50—100 меш) диаметром 6 мм и длиной 10 см, предварительно обработанную 6 мл 7,2 *M* HNO_3 . Колонку промывают 6 мл 7,2 *M* HNO_3 . Объединенный раствор выпаривают, растворяют в 0,5 мл HCl и по 0,1 мл полученного раствора переносят в графитовые электроды для последующего спектрального анализа по методу искры.

Точность для единичного определения составляет $\pm 17\%$ при 95%-ной надежности.

Ниобий и тантал

Для обоих элементов описаны методы их определения в плутониевых сплавах по реакции с гидрохиноном (см. стр. 404 и 412). Этот прием может быть использован для анализа чистого плутония, так как метод позволяет определять $\geq 0,008\%$ ниобия и тантала [714, 715].

Молибден

Чувствительная реакция молибдена с хлораниловой кислотой [713] используется для определения его в сплавах с плутонием (см. стр. 405). Этот же метод может быть применен для анализа чистого плутония на молибден.

Вольфрам

Вольфрам в плутонии определяют колориметрически (П. И. Палей и Р. Ю. Дебердеева, 1951 г.). Плутоний переводят в трехвалентную форму обработкой сильноокислого раствора плутония в HCl 5%-ным раствором SnCl_2 при нагревании. Охлаждают и добавляют равный объем 5%-ного раствора KCNS , оставляют стоять 2 часа, после чего вольфрам экстрагируют в виде тиосульфатного комплекса двумя порциями эфира (3 и 2 мл), предварительно обработанного смесью растворов SnCl_2 и KCNS . Органические фазы колориметрируют в колориметре Дюбоска с синим светофильтром, используя стандартную шкалу. Метод позволяет определять 0,005—0,1% вольфрама с точностью ± 5 отн. %. Железо и уран не мешают при равных и меньших количествах. В присутствии молибдена получают завышенные результаты.

Лантан

Метод определения лантана в образцах плутония [294] состоит в осаждении лантана в виде фторида из растворов, содержащих плутоний в шестивалентной форме. На последней стадии очистки осаждают 8-оксихинолилат лантана, осадок растворяют в разбавленной HCl и фотометрируют при 365 мкм.

Анализируемый образец металлического плутония, содержащий около 50 мг плутония и 25—200 мкг лантана, помещают в кварцевую пробирку (12×100 мм). Для предотвращения разбрызгивания раствора пробирку опускают в воду и добавляют 0,4 мл 70%-ной HClO_4 . В случае анализа азотно-солянокислых растворов к порции раствора (не более 5 мл) приливают 0,4 мл 70%-ной HClO_4 и выпаривают до объема $\sim 0,5$ мл. После растворения (или упаривания) пробирку с раствором помещают в специальный нагревательный блок из алюминия, имеющий отверстия для пробирок и рассчитанный на температуру до 225°С. Окисление плутония при 225°С продолжают в течение 10 мин. * Затем вынимают пробирку из блока, охлаждают раствор

* При анализе жидких образцов со значительной концентрацией сульфат-иона окисление хлорной кислотой протекает медленно. Поэтому в качестве окислителя применяют персульфат аммония.

до комнатной температуры и добавляют 3 мл воды, ополаскивая тем самым внутренние стенки пробирки. Растворяют остаток при перемешивании платиновой палочкой и оставляют ее в пробирке. По платиновой палочке постепенно вводят в раствор, 0,4—0,8 мл конц. HF (раствор HF не должен попадать на стенки пробирки). Раствор перемешивают, а палочку обмывают несколькими каплями 1 N HF и удаляют из пробирки. Через 10 мин. смесь центрифугируют на максимальной скорости в течение 5 мин. Осторожно удаляют раствор, в пробирку добавляют 1—2 мл 1 N HF, перемешивают содержимое, обмывают мешалку и смесь снова центрифугируют. К осадку добавляют 0,3 мл 70%-ной HClO₄ и нагревают пробирку в нагревательном блоке при 225°С в течение 7—8 мин. Пары кислоты выделяются в течение последних 3—4 мин. Пробирку охлаждают до комнатной температуры, ополаскивают ее внутренней поверхностью 0,5 мл воды и центрифугируют. Раствор переносят в другую такую же кварцевую пробирку. Первую пробирку последовательно 3 раза ополаскивают по 0,7—0,8 мл воды, и промывные воды вливают во вторую пробирку. Добавляют 100 мг (NH₄)₂S₂O₈, 2 капли 0,05%-ного раствора тимолового голубого и растворяют при помешивании платиновой палочкой. Раствор нейтрализуют добавлением сначала 1,5 N, а затем 0,15 N раствора NH₄OH (конечный объем раствора не должен превышать 5 мл). Обмывают мешалку несколькими каплями воды, раствор нагревают при 85°С 15—20 мин. и затем осторожно по платиновой палочке вливают в пробирку 0,4 мл конц. HF. Смесь перемешивают, а мешалку обмывают несколькими каплями HF и вынимают из пробирки. Через 10 мин. смесь центрифугируют, раствор удаляют, осадок промывают 1—2 мл 1 N HF и промывные воды отбрасывают. Осадок растворяют в 0,3—0,4 мл 70%-ной HClO₄ при 225°С, как описано выше. Внутреннюю поверхность пробирки ополаскивают 1,5—2,0 мл воды и к полученному раствору приливают 0,5 мл 1%-ного раствора 8-оксихинолина в 2 N CH₃COOH. Затем при помешивании нейтрализуют 1,5 N раствором NH₄OH.

Точка нейтрализации достигается при заметном пожелтении раствора и выпадении осадка лантана. Добавляют еще несколько капель раствора аммиака и смесь перемешивают. Мешалку ополаскивают водой и удаляют из пробирки. Раствор с осадком нагревают 2 мин. на кипящей водяной бане и оставляют стоять в течение 1 часа. Смесь фильтруют через стеклянный фильтр средней пористости, пробирку ополаскивают минимальным объемом воды и промывные воды также пропускают через фильтр. Конец фильтрующей воронки вытирают, после чего воронку с осадком укрепляют на сосуде для отсасывания, в который помещена мерная колба на 10 мл. Пробирку ополаскивают несколькими миллилитрами 0,1 N HCl и раствор сливают в воронку. Осторожно включают вакуум, и раствор собирают в мерную колбу. Воронку снова обмывают 0,1 N HCl. Общий объем добавленного раствора HCl составляет 8—9 мл. Раствор в мерной колбе доводят до метки 0,1 N HCl, перемешивают и фотометрируют в кювете с толщиной слоя 1 см при 365 мк относительно воды.

Содержание лантана в образце находят по калибровочной кривой, которую снимают следующим образом. Растворяют образцы металлического плутония высокой чистоты (99,9%) весом 50 мг в 0,4 мл 70%-ной HClO₄ в кварцевых пробирках. К каждому раствору добавляют точное количество стандартного раствора нитрата лантана и обрабатывают по методике, которая описана выше. По найденным оптическим плотностям строят калибровочную кривую. Содержание лантана в стандартном растворе определяют осаждением 8-оксихинолината лантана из ацетатного раствора. 8-Оксихинолинат лантана высаливают при 130°С (фактор пересчета составляет 0,2433).

При анализе образцов, содержащих до 100 мг плутония, проводят три осаждения фторида лантана из окисленного раствора.

Среднее отклонение для 15 определений в образцах, содержащих 50 мг плутония и 40—220 мкг лантана, составляет ±3 мкг.

Метод опробован на относительно чистых препаратах плутония. Се(IV), Ам(III), Th(IV) и т. п. осаждаются вместе с лантаном и мешают его определению.

Торий

Спектральное определение тория проводят после его отделения от плутония. Эта операция основана на осаждении бензолсульфината тория $\text{Th}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_4$. Трехвалентный плутоний не осаждается данным реагентом (П. Н. Палей и М. С. Милюкова, 1951 г.). В качестве носителя для тория применяли цирконий.

К 5 мл анализируемого азотнокислого раствора (0,2 М) прибавляют раствор носителя (2 мг циркония). Через раствор в течение 10 мин. пропускают сернистый газ и оставляют на 15—20 мин. Затем к раствору добавляют 0,4—0,5 мл 15%-ного водного раствора бензолсульфината натрия. Смесь перемешивают и через 10—15 мин. центрифугируют. Осадок дважды промывают по 1 мл бидистиллированной воды и растворяют в конц. HNO_3 . Раствор упаривают несколько раз с конц. HNO_3 для разрушения органических веществ. Затем раствор упаривают досуха с конц. HCl и остаток растворяют в 1 мл 1%-ного раствора HCl . По 4 капли ($\sim 0,25$ мл) полученного раствора наносят на медные электроды и проводят спектрографическое определение тория, используя для тория линию 2832,32 Å. Цирконий (линии 2833,908 и 2834,395 Å) служит элементом сравнения.

Чувствительность метода равна 0,003%, погрешность составляет $\pm 10\%$. Метод позволяет определять 10—300 мкг тория в 25—100 мг плутония.

Уран

Уран в плутонии определяют главным образом люминесцентным методом. Известные методы отличаются друг от друга способом отделения плутония и некоторых гасителей. Бьюкенен и сотр. [328] анализировали образцы с содержанием урана 10^{-5} — $10^{-4}\%$. Метод предусматривает предварительное отделение U(VI) из восстановленного водного раствора экстракцией 30%-ным раствором ТБФ в бензоле.

Реагенты. 2 М раствор сульфамината железа (II). 21 г сульфаминовой кислоты растворяют в 30 мл воды, нагретой до $\sim 100^\circ\text{C}$, и добавляют 5,5 г порошка металлического железа. После растворения железа фильтруют и разбавляют до 50 мл водой. Реагент стабилен в течение 5—6 дней при хранении на холоду.

30%-ный раствор ТБФ в бензоле. Трибутилфосфат предварительно промывают насыщенным раствором Na_2CO_3 , а затем водой. Растворяют очищенный ТБФ в бензоле. Перед использованием растворитель встряхивают с равным объемом смеси растворов сульфамината железа и 1 N HNO_3 (1:15).

Методика. Растворяют навеску металла в 20%-ной переганной HCl с добавлением 30%-ного раствора H_2O_2 и 1 N HF , если остается нерастворимый остаток. Порцию раствора, содержащую ~ 5 мг плутония, переносят микропипеткой в центрифужную пробирку на 15 мл и выпаривают досуха под лампой. Остаток растворяют в 5 каплях 1 N HNO_3 , к раствору добавляют 5 ка-

пель раствора сульфамината железа (II) и оставляют стоять на 5 мин. В пробирку вносят 30 капель раствора ТБФ и проводят экстрагирование в течение 10 мин. Перемешивание осуществляют путем засасывания и выталкивания жидкости (органической и водной) через пипетку, помещенную в пробирку, при помощи насоса. Водную фазу удаляют, органическую фазу промывают пять раз по 8 капель 1 N HNO₃ и 2 капли раствора сульфамината железа (II) на одну промывку. В последнюю порцию не вводят сульфаминат железа, так как железо является гасителем флуоресценции урана. Органическую фазу упаривают до 1 мл. Порции органического раствора по 100 мкл помещают на таблетки флюса (98% NaF и 2% LiF), находящиеся на платиновых тарелочках (диаметром 1,26 см), высушивают под лампой в течение 20 мин. Таблетки плавят, охлаждают и флуориметрируют (может быть использован прибор ЛЮФ-57). Для сравнения готовят стандарты, прибавляя к таблетке 100 мкл раствора урана с концентрацией 2 мкг/мл.

Данным методом находят 85—95% урана с погрешностью ~10%.

Боуз и Формен [301] для флуориметрического определения урана в растворах, содержащих 0,001—0,005 моль/л плутония, 0,02—0,03 моль/л железа и 0,01 моль/л алюминия, рекомендуют предварительное анионообменное отделение этих элементов.

Реагенты. Растворы 11 M HCl, содержащей 7% HJ, и 4 M HCl, содержащей 7% HJ. Из раствора HJ, служащего для приготовления смесей, иод удаляют пропусканием кислоты через колонку (20×0,6 см) деацидита FF в Cl⁻ форме. Предварительно основная масса иода может быть удалена встряхиванием HJ с несколькими граммами анионита в колбе. Раствор 11 M HCl, содержащий 7% HJ, готовят непосредственно перед использованием.

Хроматографическая колонка (10×0,4 см) снабжена сверху резервуаром на 10 мл. 0,5 г воздушно-сухого анионита деацидита FF (60—80 меш) помещают в колонку, переводят в Cl⁻ форму и обрабатывают 11 M HCl непосредственно перед пропусканием анализируемого раствора.

При длительном использовании колонки иод накапливается на ионите. Для удаления иода колонку промывают раствором NaOH. Лучше, однако, заменить ионит в колонке.

Методика. В резервуар колонки помещают 2 мл раствора 11 M HCl, содержащего 7% HJ и 1 мл анализируемого солянокислого раствора, перемешивают и пропускают через колонку со скоростью 0,4 мл/мин. Колонку промывают 1 мл раствора 11 M по HCl и 7% по HJ, а затем 2 мл раствора 4 M HCl, содержащего 7% HJ, с той же скоростью. Уран вымывают 4 мл 0,1 M HCl, со скоростью 0,4 мл/мин. Элюат делят на две равные части. Каждую порцию помещают в платиновую капсулу, к одной из них добавляют стандартный раствор урана (0,2 мкг). Содержимое капсул выпаривают досуха под инфракрасной лампой, а затем сплавляют при 850±20°С с 0,6 г флюса (90% NaHCO₃ и 10% NaF) в течение 5 мин. Охлаждают 5 мин, и измеряют флуоресценцию на флуориметре «Harwell 1080 А». Периодически проводят по этой же методике холостые опыты в отсутствие урана и вводят поправку в измеряемые величины (обычно поправка составляет ~0,1 мкг/мл урана).

Растворы со значительно меньшим содержанием плутония, а также железа и алюминия могут быть проанализированы без отделения урана от этих элементов. Однако необходимо вводить поправки на гашение свечения урана [10]. Различные аспекты флуориметрии разбираются в книге [9, стр. 143].

Np^{237} определяют α -спектрометрическим методом после экстракционного отделения от плутония [328].

Растворяют навеску металла в 6 М НСl. Нерастворенный остаток обрабатывают 30%-ной H_2O_2 и небольшим количеством 1 М HF. Добавляют конц. НСl до 12 М и отбирают в делительную воронку аликвотную часть, содержащую ~250 мг плутония. Добавляют гидрохинон до концентрации 0,1 М и осторожно перемешивают в течение 30 мин. Затем прибавляют КJ до концентрации 0,1 М и оставляют на 30 мин. Экстрагируют Np(IV) равным объемом (~10 мл) 0,5 М раствора моно-(2-этилгексил)ортофосфорной кислоты в толуоле в течение 30 сек. Pu(III) остается в водной фазе. Органический слой промывают 10—20 раз порциями по 25 мл свежеприготовленного (не более чем за 2 часа до употребления) раствора 12 М НСl, содержащего 0,1 М гидрохинона. Аликвотную часть органической фазы наносят на платиновый диск, высушивают, прокаливают и измеряют α -активность на α -анализаторе при 4,8 Мэв.

Метод позволяет определять до $10^{-4}\%$ нептуния в плутонии. Выход нептуния составляет ~90%.

А. С. Храмова и В. А. Михайлов (1962 г.) разработали фотометрический метод определения нептуния в плутонии при содержании $>0,003\%$.

Предварительно проводят 3-кратную экстракцию Pu(IV) из 0,5—1 М HNO_3 , содержащей 4,5 М NaNO_3 с добавкой нитрата, 20%-ным раствором диэтиламинового эфира метилфосфорной кислоты (ДАМФК) в четыреххлористом углероде. Np(V) , стабилизированный нитритом натрия, остается в водной фазе. Водную фазу промывают четыреххлористым углеродом, подкисляют HNO_3 до ~5 М и обрабатывают избытком гидразина на кипящей водяной бане 30 мин. для перевода Np(V) в Np(IV) . После охлаждения в раствор добавляют небольшое количество раствора мочевины (200 г/л), раствор арсеназо III (1,5 г/л) и воды с тем, чтобы конечный раствор содержал ~2 г/л мочевины, 30 мг/л арсеназо III и 3 М HNO_3 . Если количество плутония в водной фазе в 30—200 раз превышает содержание нептуния, в раствор вводят 50 мг аскорбиновой кислоты. Аналогично проводят анализ в параллельной пробе с добавлением известного количества нептуния (поскольку потери элемента при экстракции составляют ~50%) и холостой опыт на имитаторе, не содержащем нептуния. Фотометрирование всех трех растворов проводят на спектрофотометре СФ-4 или СФ-10 при 665 и 750 мкм в кюветках с толщиной слоя 2 см. Первой длине волны отвечает максимум поглощения комплекса нептуния (IV) с арсеназо III, при второй длине волны определяют так называемый фон светорассеяния.

Количество нептуния в образце находят по формуле:

$$n = \frac{\Delta D_{\text{ан}} - \Delta D_0}{\Delta D_{\text{доб}} - \Delta D_{\text{ан}}} \cdot m,$$

где n — количество нептуния, мкг, m — добавленное количество нептуния, мкг; $\Delta D_{\text{ан}}$ — разность оптических плотностей анализируемого раствора при 665 и 750 мкм; $\Delta D_{\text{доб}}$ — та же разность для раствора с добавкой нептуния; ΔD_0 — та же разность для холостого опыта.

Метод позволяет определять 0,2—1,0 мкг нептуния в пробе с точностью ± 20 —30 отн. %.

Возможно присутствие в фотометрируемом растворе урана (2:1), плутония (до 200:1), лантана (300:1), железа (300:1), никеля и хрома (1000:1), больших количеств алюминия и марганца.

Микрограммовые количества нептуния в плутонии определяют методом *квадратно-волновой полярографии* после экстракции нептуния 2-теноилтрифторацетоном [671]. Полярографирование проводят на ртутном капельном электроде в присутствии ЭДТА при pH 5,5—6,5. Пик волны наблюдается при —0,8 в. Можно использовать метод добавок или калибровочную кривую.

Чувствительность метода 0,4 мкг/мл нептуния. При полярографировании раствора, содержащего 50 мкг/мл Np (IV), допустимо присутствие 50 мкг/мл U(VI), 10 мкг/мл Cu(II), Pb(II) и Cd(II), 50 мкг/мл Pu(IV) и 200 мкг/мл Fe(II). Обычно ошибка определения при содержании 0,003% нептуния в металлическом плутонии составляет $\pm 10\%$. При содержании нептуния $\approx 0,05\%$ ошибка не превышает $\pm 3\%$.

Америций

Am²⁴¹ в плутонии определяют радиометрическим методом. Для отделения от плутония применяют различные осадительные и ионообменные методы в зависимости от того, какие радиоактивные элементы находятся в плутонии.

Бьюкенен и сотр. [328] находили содержание Am²⁴¹ по разнице α -активности с энергией 5,5 Мэв (Am²⁴¹ + Pu²³⁸) до и после отделения америция от плутония.

К порции солянокислого раствора 25 мкл добавляют HCl и HNO₃ до 12 M и 0,1 M соответственно. Полученный раствор пропускают через колонку (6×0,6 см) анионита AG 1×10 (200—400 меш, Cl⁻-форма), которую предварительно промывают смесью 12 M HCl и 0,1 M HNO₃, со скоростью 1—2 мл/мин. Колонку промывают 12—20 мл такой же смеси. Америций проходит через колонку. Плутоний десорбируют 1 M HCl и элюат доводят до такого объема, чтобы получить $(2 \div 3) \cdot 10^4$ расп/мин в 25 мкл раствора. Указанное количество раствора помещают на платиновый диск для определения активности с энергией 5,5 Мэв на 256-канальном α -анализаторе. Таким образом находят содержание Pu²³⁸. Сумму Am²⁴¹ и Pu²³⁸ определяют тем же методом до разделения америция и плутония. По разности находят долю америция.

Для образцов, содержащих $\approx 0,01$ вес. % Am²⁴¹, погрешность определения составляет $\pm 10\%$.

Описаны методы определения Am²⁴¹ в Pu²³⁹ по энергии α -излучения при содержании его 0,032—3,6%. Показана возможность определения малых количеств Am²⁴¹ ($>0,001\%$) по энергии γ -излучения [534].

Отделение америция от плутония возможно также путем осаждения первого на носителе — фториде церия из окислительной среды [180, стр. 48].

Порцию раствора с общей α -активностью $\sim 1 \cdot 10^6$ расп/мин переносят в коническую центрифужную пробирку емкостью 3 мл и разбавляют 2 М HNO_3 до 2 мл. Пробирку нагревают на водяной бане 15 мин. при 85—95°С. Добавляют 0,25 мл 0,1 М раствора сульфата церия (IV) в 1 М H_2SO_4 и выдерживают в течение 15 мин. при той же температуре. Охлаждают до комнатной температуры и добавляют $\sim 0,5$ мл 27 М HF *. Осадок выстаивают 5 мин., затем центрифугируют и отделяют раствор. К осадку добавляют 1 каплю 0,05 М раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 3 капли 0,1 М раствора $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$ и 2 мл 2 М HNO_3 . Перемешивают до растворения осадка. Для переосаждения фторида церия добавляют 10 капель 27 М HF *. Через 5 мин. центрифугируют и отделяют раствор. Осадок промывают три раза раствором 1 М HNO_3 и 1 М HF *. Осадок взбалтывают с несколькими каплями промывной жидкости и переносят на платиновую мишень для радиометрических измерений.

АНАЛИЗ СПЛАВОВ

Ниже будут рассмотрены методы определения металлов, входящих в состав сплавов плутония. Некоторые из них настолько чувствительны, что могут быть применены для определения этих элементов, присутствующих в чистом плутонии в качестве примесей. Плутоний, как компонент этих сплавов, обычно определяют спектрофотометрически по светопоглощению $\text{Pu}(\text{III})$ в солянокислом растворе. Для определения плутония применяют также потенциметрическое титрование $\text{Pu}(\text{III})$ сульфатом церия (IV), радиометрический и кулонометрические методы.

А л ю м и н и й

Содержание алюминия в сплавах с плутонием определяют фотометрическим (по реакциям с 8-оксихинолином или алюминоном), весовым (в виде 8-оксихинолината) или объемным (титрование раствора 8-оксихинолината алюминия бромом или комплексонометрическое титрование) методами [551]. Все они требуют предварительного отделения от плутония, которое удобнее всего проводить анионообменными методами. Фотометрическое [4] и весовое [114, стр. 342] определения менее точны и более громоздки по сравнению с объемными. Предпочтительнее комплексонометрический метод.

Навеску сплава, содержащую ~ 5 мг алюминия, растворяют в 2 мл 8 М HCl . Затем осторожно добавляют 2 мл конц. HNO_3 для окисления плутония до $\text{Pu}(\text{IV})$, конец которого определяют по прекращению газовой выделения и осветлению раствора, окрашенного в интенсивно коричневый цвет. Раствор переносят в колонку (35×2,2 см) с анионитом дауэкс-1×4 (50—100 меш, Cl^- -форма), предварительно обработанного 8 М HCl , и пропускают со скоростью 2 мл/мин. Колонку промывают 60 мл 8 М HCl . К элюату добавляют 5,00 мл 0,1 М раствора комплексона III, 2 капли 0,1%-ного раствора индикатора — бромкрезолового зеленого и тщательно нейтрализуют 12 N раствором NaOH до перехода окраски из желтой в синюю (рН 4—5). Затем к раствору добавляют 5 мл кислого буферного раствора (растворяют в воде 108,9 г

* Растворы HF предварительно обрабатывают бихроматом калия для окисления примесей и хранят в платиновой посуде.

CH_3COONa и 23 мл конц. CH_3COOH и доводят до объема 1 л), 5 капель 0,2%-ного раствора индикатора — ксиленолового оранжевого и титруют 0,02 *M* раствором $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ до появления пурпурной окраски. (Водный раствор цинка готовят растворением соли в воде с добавлением 2—3 капель 8 *M* HCl для предотвращения гидролиза. Титр раствора устанавливают при помощи 0,1 *M* раствора комплексона III с индикатором ксиленоловым оранжевым).

Содержание алюминия находят по формуле:

$$\text{мг Al} = 26,98 (a - b),$$

где *a* — количество цинка, эквивалентное добавленному количеству раствора комплексона III, мг-экв; *b* — количество цинка, пошедшее на титрование, мг-экв.

Метод не позволяет отделять алюминий от $\text{Cr}(\text{III})$ и Ni . $\text{Cr}(\text{III})$ может быть окислен до хромата. Никель мешает определению алюминия в количествах более 0,3 мг в пробе и может быть удален осаждением диметилглиоксимом.

Погрешность определения алюминия в имитаторах, содержащих 1% алюминия, составляет около $\pm 2,0$ отн.%. Такие же результаты получены титрованием 8-оксинолината алюминия.

Титан

Метод [294а] основан на измерении светопоглощения пероксидного комплекса титана при 410 мк после отделения раствора от осадка пероксида плутония.

Навеску сплава, содержащую не более 50 мг плутония и 50—500 мкг титана, помещают в пробирку (13×100 мм) и добавляют 0,25 мл 70%-ной HClO_4 так, чтобы не смочить стекло около открытого конца пробирки. Закрывают пробирку пробкой и охлаждают. После растворения образца открывают пробку (если заметны нерастворившиеся частицы, пробирку нагревают при 140° С в течение 10 мин.).

К полученному раствору добавляют 1 мл 1,5 *N* H_2SO_4 и несколько капель 0,1%-ного раствора Aeosol. Затем прибавляют смесь 1 мл 1,5 *N* H_2SO_4 и 1 мл 30%-ного раствора H_2O_2 и интенсивно перемешивают. Пробирку снова закрывают пробкой и, закрепив ее под углом 30°, оставляют на ночь. Удаляют пробку и центрифугируют в течение нескольких минут при максимальной скорости. Немедленно отсасывают прозрачный маточник в мерную колбу на 10 мл. В пробирку добавляют 1,5—2,0 мл промывного раствора (смесь 95 мл 1,5 *N* H_2SO_4 и 5 мл 30%-ной H_2O_2) и тщательно перемешивают пластмассовой палочкой. Ополаскивают палочку несколькими каплями промывной жидкости и содержимое центрифугируют при максимальной скорости 30 сек. Промывную жидкость отсасывают в ту же колбу на 10 мл. Промывку осадка пероксида проводят еще два раза, но так, чтобы общий объем раствора не превысил 10 мл. Промывным раствором доводят объем до метки. Переносит большую часть раствора в сухую пробирку (13×100 мм) и центрифугируют для окончательного отделения частичек пероксида плутония. Осторожно декантируют раствор и фотометрируют в кювете с толщиной слоя 1 см при 410 мк относительно 1,5 *N* H_2SO_4 .

Для построения калибровочной кривой приготавливают искусственные смеси чистого (99,9%) плутония и сульфата титана (IV).

Определению титана не мешают миллиграммовые количества урана. В присутствии урана получают завышенные данные. Ниобий также сильно мешает. Метод применен для анализа

двойных сплавов с содержанием 0,1—1,0% титана. Стандартное отклонение составляет ± 2 мкг при содержании 50—500 мкг титана в пробе.

Железо

Уотербери и сотр. [159, 718] разработали спектрофотометрические методы определения ряда элементов, в том числе железа, в искусственных сплавах, состав которых соответствует 10%-ному выгоранию плутония в реакторе на быстрых нейтронах. Такие искусственные смеси готовили растворением стабильных изотопов в расплаве, содержащем 9,5 атомн. % железа или 12 атомн. % кобальта.

Растворение сплавов в кислотах проводили двумя способами.

Первый из них заключается в обработке сплава при повышенной температуре и давлении. Навеску 1—2 г сплава помещают в кварцевую трубку с внутренним диаметром 10 мм и длиной ~ 30 см. Добавляют 7 мл 12 М HCl, 4 капли 70%-ной HClO₄, после чего трубку тщательно запаивают и помещают в стальной кожух (рис. 124). Прежде чем завинтить крышку трубки,

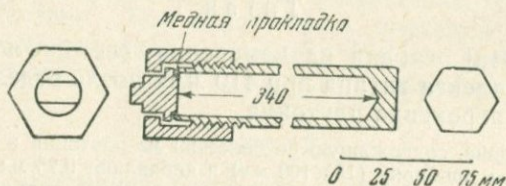


Рис. 124. Стальной кожух для защиты запаиванной трубки

в нее помещают рассчитанное количество сухого льда, чтобы частично уравновесить давление внутри и снаружи кварцевой трубки. Затем трубку нагревают при 300—325° С в течение 2 час. Этот метод удобен при растворении образцов, содержащих заметные количества двуокиси плутония.

Второй, чаще используемый метод состоит в обработке навески избытком концентрированной HCl в кварцевом дистилляторе. Избыток кислоты и воды удаляют выпариванием, затем добавляют ~ 10 мл 60%-ной HClO₄ и кипятят смесь, медленно пропуская через нее воздух. Погон, содержащий четырехокись рутения, проходит через воздушный холодильник и собирается в ловушке с 3 М раствором NaOH. Для растворения пробы весом 1—2 г требуется ~ 40 мин. Если образец содержит большие количества двуокиси плутония, растворение не бывает полным. В этом случае смесь центрифугируют, а остаток растворяют нагреванием с HF, HNO₃ и H₂SO₄.

Железо определяют в виде комплекса железа (II) с *o*-фенантролином [409, 474]. Плутоний предварительно переводят в трехвалентную форму.

К порции раствора, содержащей 2—40 мкг железа и не более 50 мг плутония, добавляют 1 мл 25%-ного раствора солянокислого гидроксилamina. Через час к восстановленному раствору приливают 1 мл 20%-ного раствора CH₃COONa и 1 мл 0,5%-ного раствора *o*-фенантролина. Раствор разбавляют до 10 мл и через 1 час фотометрируют.

Погрешность определения 1—2%.

Если отношение $Pu : Fe$ превышает 1000, следует вводить поправку на поглощение $Pu(III)$. Для этого определяют оптическую плотность раствора, полученного растворением образца указанным выше способом и содержащего все реагенты, кроме *o*-фенантролина. Кроме того, железо может быть отделено экстракцией $Fe(III)$ гексоном из раствора 6 М HCl или осаждением плутония в виде оксалата.

Кобальт

Кобальт в тройных сплавах с плутонием и церием определяют по реакции с нитрозо-R-солью после отделения плутония сорбцией на анионите [595].

Навеску сплава помещают в стакан, заливают водой и осторожно прибавляют конц. HCl . Нагревают под стеклом до прекращения реакции, кипятят несколько минут и к охлажденному раствору приливают равный объем конц. HNO_3 . Раствор пропускают через колонку (7×0,6 см); заполненную анионитом деацитит FF (100—200 меш) и предварительно промытую 8 М HNO_3 , со скоростью 5—6 *капель/мин.* Кобальт почти не сорбируется, а церий вымывается при пропускании 80 мл 8 М HNO_3 со скоростью 10—12 *капель/мин.* В объединенном растворе после прохождения колонки определяют кобальт и церий.

Порцию раствора, содержащую 100—300 *мкг* кобальта, разбавляют водой до 10 мл и приливают 30 мл 0,2%-ного раствора нитрозо-R-соли и 10 мл 50%-ного раствора CH_3COONa . Полученный раствор кипятят 3 мин., прибавляют 3 мл конц. HNO_3 , снова кипятят 15 мин. и охлаждают. Объем доводят водой до 100 мл и фотометрируют при 510 *ммк* относительно раствора сравнения.

Определению кобальта не мешает присутствие 14-кратных количеств церия.

Метод, предложенный Крессиным [цит. по 718], не требует отделения плутония. Он основан на измерении светопоглощения $Co(II)$ в солянокислом ацетоновом растворе. Было показано, что спектр светопоглощения $Co(II)$ имеет максимум при 665 *ммк*, совпадающий с максимумом поглощения $Pu(III)$. В то же время коэффициенты молярного погашения $Pu(III)$ при 665 и 785 *ммк* равны, а светопоглощения у $Co(II)$ при 785 *ммк* не наблюдается. Разница оптических плотностей растворов плутония (III) при 665 и 785 *ммк* обусловлена светопоглощением $Co(II)$ при 665 *ммк*. Этот прием был применен для анализа искусственных сплавов плутония и кобальта, содержащих 0,5—3,0% кобальта и стабильные изотопы элементов — продуктов деления.

После растворения образца (см. стр. 400) отбирают порцию раствора, содержащую 3—18 *мг* кобальта. Добавляют 0,2 мл 70%-ной $HClO_4$ и выпаривают почти досуха. Добавляют 4 мл 25%-ного раствора $NH_2OH \cdot HCl$ и нагревают 15 мин. Прибавляют 5 мл 12 М HCl , разбавляют ацетоном до 25 мл и фотометрируют при 665 и 785 *ммк*. По разнице оптических плотностей при 665 и 785 *ммк* при помощи калибровочной кривой определяют содержание кобальта.

Погрешность не превышает $\pm 1,5\%$. Анализ трех проб может быть выполнен в течение часа. Продукты деления, присутствующие в весовых количествах (Mo, Ce, Ru, Zr, La), не мешают определению.

Можно проводить фотометрирование Co(II) в том же растворе при 695 мкм, т. е. в области, где светопоглощение Pu(III) мало и не требуется вводить поправку на его присутствие. Точность в этом случае несколько ниже.

Цирконий

Бьюкенен и сотр. [327] разработали спектрофотометрический метод определения циркония с ализаринсульфонатом натрия в сплавах плутония и урана, применяемых в качестве реакторного горючего. Эти сплавы имели следующий состав: 20—40% Pu, 50—75% U, 0,05—4,5% Zr, 1,25—6,0% Mo, 1,25—6,0% Ru, 0,25—0,9% Rh и 0,7—2,5% Pd. Цирконий и другие долгоживущие осколочные элементы накапливаются в сплавах в результате процессов деления и не удаляются полностью при проведении пирометаллургической регенерации горючего.

Навеску образца в несколько миллиграммов растворяют в 6 M HCl с добавлением 30%-ной H_2O_2 . Иногда для полного растворения добавляют 1—2 капли 1 M HF. Полученный раствор разбавляют до подходящего объема и в пробирку отбирают порцию, содержащую 40—100 мкг циркония. Затем в пробирку добавляют конц. HNO_3 до кислотности 10 M. Перед проведением анионообменного отделения циркония от плутония раствор оставляют на ночь. Колонку размером $6 \times 0,6$ см заполняют анионитом AG-1 \times 10 (типа дауэкс-1 \times 10) зернения 200—400 меш. Слой анионита обрабатывают порциями по 5 мл 10 M HNO_3 и воды, причем последний раз промывают 10 M HNO_3 . Общий объем промывной жидкости составляет 25—30 мл. Анализируемый раствор пропускают через колонку со скоростью 1—2 мл/мин и сразу же промывают колонку 25—30 мл 10 M HNO_3 со скоростью 6 мл/мин (используя вакуум). В элюате содержится весь цирконий, а также некоторое количество плутония. Плутоний не мешает определению циркония, если его содержание в циркониевой фракции не превышает 60 мкг. Количество плутония находят радиометрическим методом (определяют содержание суммы Pu^{239} , Pu^{240} и Am^{241} ; последний изотоп — дочерний Pu^{241}). Затем раствор упаривают до объема ξ —10 мл, охлаждают и добавляют 5 капель 70%-ной $HClO_4$. Раствор нагревают в течение 5 мин. для удаления рутения, после чего охлаждают. Если при растворении образца добавляют HF, раствор упаривают досуха, так как следы HF препятствуют образованию окраски. К остатку приливают 0,2 мл конц. HNO_3 и смесь кипятят с обратным холодильником ~ 30 мин. для полного растворения циркония. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу на 25 мл и разбавляют до 15 мл водой. В колбу добавляют 5 мл 0,0125%-ного водного раствора ализаринсульфоната натрия и перемешивают. Затем доводят объем до метки водой, перемешивают и оставляют стоять в течение 1,5 часа. Раствор фотометрируют в кювете с толщиной слоя 1 см при 520 мкм на спектрофотометре Бекмана (модель В) относительно 0,12 M HNO_3 , содержащей реagent.

Плутоний не влияет на величину оптической плотности при 520 мкм до концентрации 60 мкг в 25 мл раствора. При более высоких концентрациях плутония оптическая плотность падает.

В этом случае при определении циркония необходимо вводить поправку на плутоний по предварительно снятой кривой зависимости величины $мкгZr/D$ от содержания плутония (в $мкг$). Рн, Мо и Pd не мешают при содержании в фотометрируемом растворе, не превышающем количество циркония. Уран не мешает даже при соотношении $U : Zr = 2000 : 1$. Концентрация HNO_3 не должна превышать 0,15 М. Ошибка определения при этих условиях не более 3 отн. %.

Другой спектрофотометрический метод определения циркония заключается в отделении циркония от $Pu(III)$ осаждением *n*-бромоминдальной кислотой и последующем фотометрировании комплекса циркония с хлораниловой кислотой [310а, 718]. Метод рекомендуется для анализа сплавов с содержанием циркония 0,01—1,0 %.

Образец сплава растворяют по методике, которая приведена выше (см. стр. 400). Аликвотную часть раствора, содержащую не более 10 $мкг$ циркония, переносят в центрифужную пробирку на 15 $мл$ и разбавляют водой до 3 $мл$. Пользуясь конц. HCl , создают кислотность 1—2 *N*. Добавляют 2 $мл$ 10%-ного раствора солянокислого гидроксиламина и нагревают на кипящей водяной бане 30 мин. К теплomu раствору добавляют 5 $мл$ раствора *n*-бромоминдальной кислоты (2,0 г реагента растворяют в 100 $мл$ теплой воды). Полученный раствор нагревают 30 мин. на кипящей водяной бане и охлаждают до комнатной температуры. Смывают стенки пробирки 8—12 каплями раствора Aerosol (5%-ный водной раствор) и смесь центрифугируют 5 мин. Раствор над осадком отсасывают. Осадок промывают 3 каплями раствора Aerosol в смеси с 2—3 $мл$ воды, центрифугируют и раствор снова отсасывают. К промытому осадку добавляют 7 капель 70%-ной $HClO_4$ и 2 капли конц. HNO_3 . Пробирку нагревают в тепловом блоке до 200° С и оставляют при этой температуре 3—5 мин. для разрушения органического вещества. Охлажденный раствор разбавляют до 3 $мл$ водой, добавляют 2 $мл$ раствора гидроксиламина и нагревают 5 мин. на кипящей водяной бане. Добавляют 5 $мл$ раствора *n*-бромоминдальной кислоты и нагревают на кипящей водяной бане еще в течение 30 мин. Охлаждают, центрифугируют и промывают осадок, как описано выше. К осадку добавляют 3 капли 70%-ной $HClO_4$ и 2 капли конц. HNO_3 и растворяют его описанным выше способом.

Раствор переносят при помощи 2 М $HClO_4$ в мерную колбу на 25 $мл$ и доводят до метки той же кислотой. В мерную колбу на 100 $мл$ добавляют 3,00 $мл$ раствора хлораниловой кислоты (приготовление реагента идентично описанному на стр. 406) и доводят до метки анализируемым раствором из колбы на 25 $мл$. Измеряют светопоглощение при 350 $мкм$ в кюветках с толщиной слоя 1 $см$ против раствора, полученного разбавлением 3,00 $мл$ стандартного раствора хлораниловой кислоты при помощи 2 М $HClO_4$ до 10 $мл$. Калибровочную кривую строят по стандартным растворам циркония, как описано выше.

Если количество циркония в пробе меньше 20 $мкг$, для увеличения чувствительности определения раствор *n*-бромоминдальята циркония после второго осаждения переносят сразу в мерную колбу на 10 $мл$, содержащую 3,00 $мл$ раствора хлораниловой кислоты (минуя стадию разбавления в колбе на 25 $мл$). При содержании циркония в пробе более 80 $мкг$ из колбы на 25 $мл$ отбирают аликвотную часть и проводят фотометрическое определение.

При содержании в пробе 25 $мкг$ циркония и более среднее отклонение для 20 анализов составляет 2,7%. Определению не

мешают 20-кратные количества Al, As, Bi, Cd, Ce, Cr, Co, Cu, Pb, Mg, Mn, Mo, Hg, Nb, Ni, Ag, Sr, Sn, Ti, V и Zn. 1000-кратные количества урана занижают результаты на 5—7%. Гафний, осаждаемый *n*-бромоминдалевой кислотой, мешает определению.

Ниобий

Ниобий в плутонии и его сплавах определяют колориметрически по реакции с гидрохиноном в сернокислой среде. Предварительно ниобий экстрагируют гексоном из смеси 6,3 М H₂SO₄ и 1,6 М HF [715].

Реагенты. Раствор гидрохинона (55 мг/мл). Растворяют 5,5 г гидрохинона в конц. H₂SO₄ в мерной колбе на 100 мл. Раствор помещают в микробюретку Коха на 5 мл, к верхней части которой и отверстию резервуара присоединяют трубки с силикагелем для поглощения влаги.

Стандартный раствор ниобия. Точно отвешивают ~0,3 г чистого металлического ниобия (с содержанием тантала менее 0,1%) и помещают в платиновую чашку на 50 мл, содержащую несколько миллилитров HNO₃ (1:1). Добавляют 10 мл H₂SO₄ и по каплям HF так, чтобы реакция протекала достаточно медленно. После растворения выпаривают раствор до появления обильных паров H₂SO₄, и охлажденный раствор переносят в мерную колбу на 100 мл (нерастворимый остаток обрабатывают 10 мл 4 М HF). Чашку обмывают водой, которую также вливают в колбу и доводят объем до метки. Раствор перемешивают и переносят в полиэтиленовую склянку. 10 мл этого исходного раствора разбавляют до 100 мл водой для приготовления раствора с концентрацией 0,3 мг/мл ниобия.

Методика. Навеску сплава помещают в центрифужную пробирку и добавляют 2—3 мл воды. По каплям добавляют конц. HCl, следя, чтобы реакция не была бурной. После прекращения выделения водорода пробирку нагревают. Смесь центрифугируют, раствор переносят в мерную колбу, а остаток помещают в платиновую чашку, где его обрабатывают концентрированными растворами HF, HNO₃ и H₂SO₄. Смесь выпаривают до появления обильных паров H₂SO₄. Если остаток полностью растворим в воде, его также переносят в мерную колбу. В противном случае его обрабатывают 2 каплями конц. HF в смеси с 1—2 мл воды при нагревании. Раствор добавляют в мерную колбу. Если растворение все же неполное, остаток сплавляют со смесью NaNO₃ и NaOH (см. стр. 406).

Порцию раствора, содержащую 25—1000 мкг ниобия и не более 300 мкг плутония, помещают в платиновую чашку, добавляют конц. H₂SO₄ до объема 3,5 мл и раствор выпаривают до выделения обильных паров H₂SO₄. Переносят раствор в экстрактор (см. стр. 406), обмывают чашку 2 мл воды и также переносят в экстрактор. Раствор охлаждают в ледяной бане, промывают платиновую чашку 4 мл 4 М HF, а затем 0,5 мл воды. Эти растворы добавляют в экстрактор. Туда же прибавляют 10 мл гексона и смесь перемешивают 5 мин. После разделения слоев отбирают две порции органической фазы по 3 мл и переносят в платиновые чашки на 30 мл, куда предварительно внесено по 2—3 капли 5 N NaOH*. Смесь медленно выпаривают досуха под инфракрасной лампой при помешивании, затем чашку охлаждают и добавляют 10 капель воды и 5 капель 48%-ной HF. Добавляют 2—3 мл конц. H₂SO₄ и раствор выпаривают под лампой до выделения обильных паров H₂SO₄. Раствор охлаждают, добавляют 5—10 мг кристаллического (NH₄)₂S₂O₈ и нагревают на электроплитке, пока не прекратится выделение газов. Повторяют обработку пер-

* В присутствии миллиграммовых количеств Au, Ir, Pt, Mn, Ti, V и Mo проводят повторную экстракцию.

сульфатом, пока не обесцветится сернокислый раствор. Затем нагревают раствор до выделения обильных паров H_2SO_4 в течение 3—5 мин. Чашку охлаждают и раствор переносят в сухую мерную колбу на 10 мл, используя небольшие порции H_2SO_4 для обмывания чашки. Общий объем не должен быть более 7,0 мл. Раствор охлаждают и из бюретки добавляют 3,0 мл раствора гидрохинона и доводят объем до метки конц. H_2SO_4 . Измеряют оптическую плотность ($D_{ан}$) раствора при 410 мкм в кювете с толщиной слоя 1 см относительно гидрохинона (3,0 мл раствора реагента и 7,0 мл H_2SO_4). Для введения поправки на холостой опыт раствор H_2SO_4 проводят через весь ход анализа и определяют $D_{хол}$. Также определяют $D_{станд}$ используя стандартный раствор ниобия. Для нахождения всех трех величин D на анализ отбирают одинаковые объемы органических фаз. Вычисление содержания ниобия в пробе проводят по формуле:

$$Nb (мг) = \frac{a (D_{ан} - D_{хол})}{D_{станд} - D_{хол}},$$

где a — содержание ниобия в стандартной пробе, мг.

При содержании ниобия в пробе 300—600 мкг определению не мешают U, Pu, Na (до 500 : 1), Al, Bi, Cd, Ce, Cr(III); Cu, Fe, Pb, Mg, Hg, Nd, Ni, Ru, Tl, Ag, Sr, Sn, Zp и Zr (до 30 : 1) и Ti (7 : 1). В присутствии 20—30-кратных количеств Au, Ir, Mn, Pt, Ti и V и 4—6-кратных количеств молибдена проводят повторную экстракцию. Мешающее влияние Cr (VI) может быть уменьшено добавлением HCl перед выпариванием с H_2SO_4 . Тантал и молибден сильно мешают определению. Вода оказывает заметное влияние на величину оптической плотности: в присутствии 1 мг воды на 10 мл раствора D уменьшается на 0,1%. При содержании в пробе 1 мг фосфат-иона оптическая плотность уменьшается на 0,07%. Необходимо тщательно следить за тем, чтобы кислотность водного раствора перед экстракцией составляла 6—6,3 M по H_2SO_4 и 1,6 M по HF. В противном случае сильно снижается эффективность экстракции ниобия. При соблюдении указанных условий находят 99,9% ниобия со стандартным отклонением $\pm 2,0\%$. Для анализа 15—20 растворенных образцов требуется 1 день. Этот же метод применен для определения 0,03 вес.% ниобия в сплавах с плутонием и другими элементами (Ce, Ru, Zr и т. д.), имитирующими состав плутония после длительного облучения [718].

Молибден

Метод определения микрограммовых количеств молибдена в плутонии и его соединениях [713] заключается в экстрагировании молибдена метилизобутилкетонем (гексоном) из смешанного раствора 6 M HCl и 0,4 M HF и в измерении светопоглощения молибденового комплекса с хлораниловой кислотой в водном реэкстракте.

Реагенты. Хлораниловая кислота. Растворяют 8 г хлораниловой кислоты в 1 л кипящей воды и горячий раствор фильтруют. Дважды обрабатывают фильтрат при 50°С порциями бензола по 200 мл. Органические фракции отбрасывают, а водную фазу охлаждают в ледяной воде. Выпавшие красные кристаллы фильтруют и промывают на фильтре трижды порциями воды по 10 мл. Кристаллы сушат при 115°С. Растворяют 90 мг хлораниловой кислоты в 100 мл воды.

Гексон. К раствору, содержащему 20 мл воды, 20 мл конц. HCl и 5 мл 4 М HF, добавляют ~100 мл гексона. Смесь перемешивают в течение 10—15 мин. и после отстаивания разделяют фазы. Приготовленная таким образом органическая фаза может быть использована в течение одного дня.

Стандартный раствор молибдена. Растворяют взвешенное количество чистого металлического молибдена в царской водке и выпаривают раствор досуха. К остатку добавляют несколько миллилитров воды и 1 мл концентрированного раствора NH₄OH и снова выпаривают досуха. Переносят остаток с водой в мерную колбу и доводят до метки водой. Из этого раствора могут быть приготовлены разбавлением водой растворы с любым меньшим содержанием молибдена.

Методика. В центрифужную пробирку к взвешенному образцу металлического плутония или его сплава приливают сначала немного воды, а затем постепенно конц. HCl. Таким путем предотвращается вспенивание и разбрызгивание раствора. После того как прекратится выделение водорода, пробирку нагревают для полного растворения образца, раствор переносят

в мерную колбу и доводят до метки раствором HCl. Порцию этого раствора (не более 4 мл), содержащую 10—100 мкг молибдена, переносят в прибор для экстракции (рис. 125, а). Доводят объем водой до 4 мл и добавляют 5 мл конц. HCl и 1 мл 4 М HF.

Если растворение первоначального образца в соляной кислоте протекает неполностью, остаток обрабатывают HF, HNO₃ и H₂SO₄ при нагревании до появления обильных паров H₂SO₄. Остаток растворяют в воде и переносят в ту же мерную колбу. В случае неполного растворения остаток переносят в золотой тигель и сплавляют со смесью 0,1—0,5 г NaOH и 0,2—1,0 г NaNO₃ (в зависимости от количества остатка). Плав растворяют в воде, раствор подкисляют HCl, переносят в мерную колбу и доводят до метки водой. После такой обработки требуемую для анализа порцию обрабатывают в платиновой чашке несколькими каплями конц. H₂SO₄ и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 4 мл воды с добавлением 5 мл HCl и 1 мл 4 М HF. Полученный раствор переносят в прибор для экстракции. В связи с тем, что экстрагирование молибдена должно производиться из раствора, содержащего 6 М HCl и 0,4 М HF, такое же выпаривание с серной кислотой проводят, если для анализа необходима порция объемом более 4 мл или если в растворенном образце неизвестна концентрация HCl.

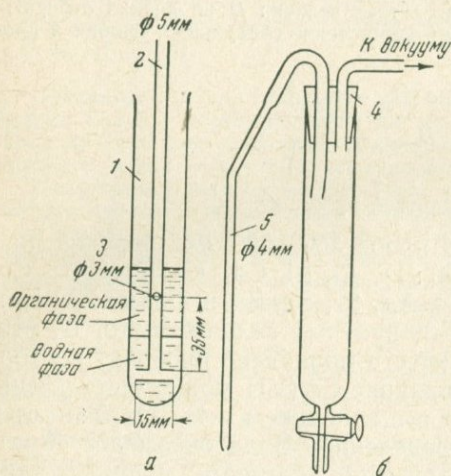


Рис. 125. Схема экстрактора (а) и реэкстрактора (б)

- 1 — пробирка (диаметр 25 мм, длина 150 мм);
 2 — стеклянная полая мешалка; 3 — отверстие;
 4 — резиновая пробка; 5 — трубка

В экстрактор прибавляют 10 мл гексона и смесь перемешивают в течение 5 мин. После разделения слоев осторожно отсасывают органическую фазу в прибор для реэкстракции (рис. 125, б). Стенки экстрактора обмывают 5 мл гексона без перемешивания и переносят эту промывную жидкость в реэкстрактор. Затем водную фазу дважды обрабатывают порциями гексона по 5 мл при перемешивании, и каждый раз осторожно удаляют органическую фазу в реэкстрактор. К объединенному органическому раствору прибавляют 5—8 мл воды, перемешивают смесь 3—5 мин. и сливают через кран водную фазу в платиновую чашку. Обрабатывают слой гексона еще два раза порциями воды по 5 мл и оба раза сливают реэкстракт в платиновую чашку. Реэкстракт выпаривают досуха под инфракрасной лампой. К остатку добавляют 5—6 капель конц. HCl и ~1 мл воды и снова выпаривают. Остаток смачивают 2 каплями конц. HCl и переносят количественно при помощи воды и 5 мл 0,2 M раствора NaOH в мерную колбу на 25 мл. Нагревают раствор в колбе под лампой в течение 30 мин. для коагуляции гидроокисей (например, гидроокиси железа). Смесь охлаждают, доводят до метки водой и фильтруют через бумажный фильтр «Ватман» № 42 в сухую колбу. Переносят 20 мл фильтрата в платиновую чашку и выпаривают досуха под лампой. Для образцов, содержащих более 100 мкг молибдена, отбирают меньший объем фильтрата. Остаток растворяют в 3 мл воды, раствор осторожно подкисляют HCl и снова выпаривают досуха. Остаток переносят при помощи 2 M HClO₄ в мерную колбу на 10 мл и доводят объем до метки хлорной кислотой. Переносят по крайней мере 3 мл этого раствора в кювету и измеряют оптическую плотность D_1 при 350 мкм относительно 2 M HClO₄. Добавляют 3,00 мл раствора хлораниловой кислоты к раствору, остающемуся в мерной колбе на 10 мл, и доводят до метки раствором, находящимся в кювете. Измеряют оптическую плотность D_2 этого раствора при 350 мкм относительно раствора реагента (3,00 мл раствора хлораниловой кислоты и 7,00 мл 2 M HClO₄). Вычисляют вклад в оптическую плотность за счет молибдена (D_{Mo}), умножая D_2 на 10/7 и вычитая из полученной величины D_1 .

Проводят экстракцию и все последующие операции с 10 мл «холостого» раствора с концентрацией 6 M HCl и 0,4 M HF. Вносят поправку $D_{хол}$ в найденную величину D_{Mo} .

Предварительно снимают калибровочную кривую следующим образом. Выпаривают досуха в платиновых чашках порции раствора с известным содержанием молибдена с добавлением 2—3 капель конц. HCl. Остатки переносят количественно раствором 2 M HClO₄ в мерные колбы на 10 мл, содержащие 3,00 мл раствора хлораниловой кислоты, доводят объемы до меток раствором 2 M HClO₄ и фотометрируют относительно раствора реагента (3,00 мл раствора хлораниловой кислоты и 7,00 мл 2 M HClO₄). Искомую концентрацию молибдена находят по снятой таким образом калибровочной кривой.

Окраска комплекса устойчива в течение нескольких часов (по истечении 15 час. было замечено небольшое увеличение оптической плотности). Многие элементы (Fe, Zr, U(VI), Bi, Sn, Cr(VI), V и W) оказывают сильное мешающее влияние на измерение окраски молибденового комплекса. Меньше помехи за счет Mn(II), Ti, Ni, Pb, Al и некоторых других элементов. При проведении полной методики лишь Sn, Bi и W следуют вместе с молибденом и мешают определению. Метод проведен на искусственных смесях. Стандартное отклонение для 32 определений составляет в среднем 1,6%.

Такой же метод применен для определения молибдена в сплавах плутония с рядом элементов, имитирующих состав плутония после облучения в реакторе [718].

Филлипс и сотр. [596] описали методы анализа тройных сплавов плутония, урана и молибдена (14,7% Mo, 0—85,3% Pu, 0—85,3% U). Определение молибдена проводят спектрофотометрическим методом по окраске роданидного комплекса без отделения урана и плутония.

Навеску сплава, содержащую не менее 10 мг молибдена, обрабатывают 20 мл 6M HCl и оставляют стоять до прекращения реакции. Затем добавляют 20 мл конц. HNO₃ и смесь осторожно нагревают 1 час. Добавляют 7 мл конц. HClO₄ и нагревают 1 час. В случае неполного растворения добавляют 0,1 мл конц. HF, нагревают еще 1 час и, наконец, кипятят для удаления HCl, HF и основной массы HNO₃. При этом нельзя допускать, чтобы обильные пары HClO₄ выделялись в течение длительного времени из-за опасности осаждения окиси молибдена. Раствор разбавляют до 30 мл, отфильтровывают и доводят до метки водой в колбе на 50 мл. 5 мл полученного раствора упаривают с 10 мл конц. H₂SO₄ для удаления HNO₃, охлаждают и разбавляют до 25,0 мл. Отбирают в две мерные колбы на 50 мл по 5 мл этого раствора, туда же последовательно вводят 20 мл 6,4N H₂SO₄, 5 мл 0,2M Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O, 1 мл HClO₄ (уд. вес 1,54), 5 мл 1,5 M NH₄CNS, 5 мл 0,5M SnCl₂ и доводят до метки водой. Раствор сравнения, содержащий известное, но несколько меньшее количество молибдена, готовят таким же образом, используя стандартный раствор молибдена. Растворы оставляют стоять в течение 10 мин. и фотометрируют при 500 мкм на спектрофотометре (ширина щели 0,06 мм).

Уран (до 250-кратных количеств) и плутоний (до 15-кратных количеств) не влияют на определение молибдена. Ошибка для искусственных смесей не превышает ± 2 отн. %.

Рутений

Определение рутения (~1,3%) в искусственных сплавах плутония с кобальтом (или железом), содержащих стабильные изотопы элементов — продуктов деления, основано на измерении светопоглощения хлоридного комплекса Ru(IV) при 485 мкм ($\epsilon_{485} \approx 5300$) [718]. Подготовка пробы к анализу меняется в зависимости от состава растворенного образца.

После растворения сплава (см. стр. 400) растворы обрабатывают SO₂ для восстановления рутения до Ru(III), затем количественно окисляют его до Ru(IV) в 6 M HCl хлором. Подчинение закону Бера наблюдается до концентрации рутения 15 мкг/мл. Этот прием неприменим для анализа растворов, содержащих большие количества нитрат-иона и железа. В этом случае применяют предварительную отгонку рутения из раствора, не содержащего нитрат-ионов, и поглощение его 3 M раствором NaOH (см. стр. 400). Раствор разбавляют до известного объема, отбирают порцию, содержащую 25—400 мкг рутения, добавляют к ней 10 мл 12 M HCl, доводят до 25 мл и нагревают на кипящей водяной бане в течение 20 мин. Раствор охлаждают и измеряют оптическую плотность при 485 мкм.

Спектры светопоглощения Ru(IV), полученного двумя указанными способами, идентичны. Для 16 определений 70—280 мкг рутения после дистилляции отклонения от среднего составляют

0,9%. На результатах не сказываются колебания объемов 3 M NaOH и 12 M HCl на величину до ± 1 мл. Ни один из продуктов деления не мешает определению.

Родий и платина

Для определения родия и платины в сплавах этих элементов с плутонием Смит [678] применил метод Айрса и сотр. [281], основанный на образовании окрашенных соединений этих элементов с двухвалентным оловом.

Спектры светопоглощения родия и платины характеризуются максимумами при 470 и 399 мкм соответственно. В измеренные величины оптических плотностей при этих длинах волн вводят поправки за счет светопоглощения Pu(III). При этих длинах волн светопоглощение Pu(III) незначительно. Концентрацию плутония определяют по его светопоглощению при 665 мкм.

Для построения калибровочных кривых используют стандартные растворы родия и платины.

Стандартный раствор родия. Навеску ~ 100 мг чистой родиевой фольги и смесь 4 мл 12 M HCl и 5 капель 16 M HNO₃ помещают в толстостенную пробирку из боросиликатного стекла (объем раствора не должен быть больше половины объема пробирки). Пробирку запаивают, помещают в предохранительную стальную гильзу (см. стр. 400) и нагревают при 200° C в течение 4 час. Затем ее охлаждают, открывают и раствор переносят в мерную колбу на 100 мл. Пробирку ополаскивают водой, которую также переносят в колбу. Доводят объем колбы до метки водой.

Стандартный раствор платины. Растворяют навеску ~ 100 мг платиновой фольги в царской водке. Выпаривают раствор досуха на паровой бане и остаток растворяют в 10 мл 6M HCl. Повторяют операции выпаривания и растворения три раза. Конечный остаток растворяют в воде и переносят раствор в мерную колбу на 100 мл.

Раствор двухвалентного олова (1M). Растворяют 22,6 г SnCl₂ · 2H₂O в 21 мл 12 M HCl, переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки водой. Раствор готовят каждую неделю.

Методика. Сплавы с родием и платиной, содержащие до 5% каждого элемента, обрабатывают следующим образом. Переносят навеску не более 100 мг сплава в толстостенную тщательно отожженную пробирку из боросиликатного стекла. Медленно добавляют 4 мл 12 M HCl и после того, как реакция закончится, 2 капли 72%-ной HClO₄ (общий объем не должен превышать половины объема пробирки). Пробирку запаивают, используя кислородную горелку, и отжигают спай в газовом пламени. Помещают пробирку в стальной патрон и добавляют 40 г твердого CO₂ (см. стр. 400). Немедленно завинчивают крышку патрона и затягивают для предотвращения утечки CO₂. Проверяют плотность завинчивания патрона погружением его в воду. Патрон нагревают в печи при $\sim 300^\circ$ C в течение 3 час. Вынимают патрон, охлаждают до комнатной температуры и извлекают пробирку. Если образец полностью растворен, раствор охлаждают при помощи твердого CO₂ и открывают. Переносят раствор в колбу на 50 мл, ополаскивают пробирку водой, которую также сливают в колбу. Выпаривают раствор на кипящей водяной бане до ~ 5 мл. Раствор переносят в мерную колбу на 10 мл, если общее содержание родия и платины не превышает 200 мкг. В противном случае отбирают меньший объем или предварительно делают соответствующее разбавление. Добавляют 1 мл 12 M HCl и 1 мл 1M раствора SnCl₂. Колбу помещают на кипящую водяную баню,

нагревают 1 час, охлаждают и доливают до метки водой. Через 1 час фотометрируют раствор при 399, 470 и 665 мкм в кювете с толщиной слоя 1 см относительно раствора реагентов. Вклад плутония в светопоглощение при 470 и 399 мкм находят по уравнениям:

$$D_{\text{Pu}(470)} = 0,216 \cdot D_{\text{Pu}(665)} - 0,004,$$

$$D_{\text{Pu}(399)} = 0,157 \cdot D_{\text{Pu}(665)} - 0,004.$$

Вычисленные величины вычитают из экспериментально найденных оптических плотностей при 470 и 399 мкм:

$$D_{470} - D_{\text{Pu}(470)} = D_{\text{Rh+Pt}(470)},$$

$$D_{399} - D_{\text{Pu}(399)} = D_{\text{Rh+Pt}(399)}.$$

Для нахождения концентраций родия и платины предварительно определяют удельные оптические плотности a этих элементов при обеих длинах волн. Для этого несколько порций разного объема стандартных растворов родия и платины порознь обрабатывают соляной кислотой и хлоридом олова так же, как и анализируемые образцы, измеряют оптические плотности каждого раствора и строят калибровочные кривые для каждого элемента при 470 и 399 мкм. Из этих кривых находят величины a , которые представляют собой наклон калибровочных кривых или отношение оптической плотности к концентрации. Концентрации родия и платины вычисляют из уравнений:

$$C_{\text{Rh}} = \frac{a_4 \cdot D_{\text{Rh+Pt}(470)} - a_2 \cdot D_{\text{Rh+Pt}(399)}}{a_1 \cdot a_4 - a_2 \cdot a_3},$$

$$C_{\text{Pt}} = \frac{a_1 \cdot D_{\text{Rh+Pt}(399)} - a_3 \cdot D_{\text{Rh+Pt}(470)}}{a_1 \cdot a_4 - a_2 \cdot a_3},$$

где a_1 и a_2 — удельные оптические плотности, соответственно, родия и платины при 470 мкм; a_3 и a_4 — удельные оптические плотности родия и платины при 399 мкм.

Данный метод был проверен на имитирующих растворах с концентрацией родия и платины 5—14 мкг/мл и плутония — 10 мг/мл, а также на тройных сплавах Pu—Rh—Pt, содержащих 4—5 вес. % родия и платины. Стандартное отклонение около ± 2 отн. %. Определению указанных элементов мешают Ru, Pd, Os, Au и Cг. Метод позволяет определять Rh и Pt в присутствии 15-кратных количеств Zg и U.

Церий

В результате длительного облучения плутония быстрыми нейтронами накапливаются значительные количества продуктов деления, в том числе церия. В искусственных сплавах, состав которых отвечает 10%-ному выгоранию плутония, церий (до 0,74 вес. %) определяют по собственной окраске Ce(IV) [718]. Растворение таких сплавов описано выше (см. стр. 400).

Отбирают порцию раствора, содержащую 50 мг плутония, и разбавляют ее до 10 мл 1N раствором H_2SO_4 . Окисляют плутоний до шестивалентного состояния персульфатом в присутствии ионов Ag^+ , добавляют раствор носи-

теля — лантана (1 мг) и 0,5 мл 48%-ной HF. Осадок центрифугируют и промывают 2 мл 1 M HF. Затем к осадку добавляют 0,1 мл 18 M H_2SO_4 и нагревают при 200°С в течение 20 мин. Добавляют 1 мл N H_2SO_4 , 0,2 мл 0,25%-ного раствора $AgNO_3$ и 1 мл 2,4%-ного раствора $(NH_4)_2S_2O_8$. Раствор нагревают на кипящей водяной бане, охлаждают, разбавляют до 10 мл и фотометрируют при 320 мкм. Для определения вклада в измеренную величину посторонних ионов к раствору добавляют 2 капли 3%-ного раствора H_2O_2 , при этом Ce(IV) восстанавливается до Ce(III), и снова измеряют оптическую плотность при 320 мкм.

При содержании 0,01% церия в плутонии погрешность составляет 5%, при содержании его 0,3% — около 1%. Определения малых количеств церия (менее 0,1%) в кювете с толщиной слоя 10 см проводят со значительно большей точностью, чем в кюветах с толщиной слоя 1 см. Определение возможно в присутствии 12-кратных количеств Mo, Zr, Ru; 24-кратных количеств Nd; 36-кратных количеств Co, Ta, Fe и 44-кратных количеств K. Большие количества рутения удаляют упариванием с хлорной кислотой.

Церий в тройных сплавах с плутонием и кобальтом определяют окислительным титрованием Ce (III) перманганатом после ионообменного отделения плутония [595]*.

Порцию раствора, содержащую не менее 25 мг церия, после отделения плутония на анионите упаривают до 5 мл. Добавляют 10 мл 0,5%-ного раствора H_2SO_3 , разбавляют водой до 50 мл и кипятят 15 мин. Охлажденный раствор переносят в фотометрическую кювету, добавляют 100 мл 11%-ного раствора $K_4P_2O_7$, доводят pH до 5,5—7 раствором HNO_3 или NH_4OH и титруют 0,02 N раствором $KMnO_4$ (светофильтр Ильфорд 604).

Метод позволяет определять 6—90 мг церия в присутствии 2-кратных количеств кобальта.

Лантан и церий

Эти элементы в сплавах с плутонием, железом и другими металлами — продуктами деления (2,5% Fe; 0,7% Ce; 1,3% La; 0,7% Mo; 1,3% Ru и 0,8% Zr) определяют спектрографически после отделения плутония [307].

К порции раствора после растворения сплава (см. стр. 400), содержащей по 40—100 мкг лантана и церия, добавляют 1 мг европия в качестве соосаждителя (он же служит внутренним стандартом для спектрального анализа). Раствор сильно нагревают с 1—3 M $HClO_4$ для окисления плутония до Pu (VI) и осаждают церий, лантан и европий добавлением HF. Осадок растворяют в конц. $HClO_4$ и раствор упаривают досуха для удаления избытка кислоты. Остаток растворяют в HCl , порции полученного раствора наносят на медные электроды и проводят спектральное определение по методу искры.

Точность определения $\pm 6\%$. Чувствительность определения лантана составляет 5 мкг при содержании плутония до 100 мг, чувствительность определения церия вдвое меньше.

* О растворении сплава и анионообменном отделении плутония см. стр. 401.

Определение тантала (0,01—2%) в сплавах с плутонием [714] проводят по методике, близкой к описанной выше для ниобия.

Стандартный раствор тантала (0,6 мг/г). Точно отвешивают ~0,1 г чистого металлического тантала (содержание ниобия не превышает 0,1% по весу) и переносят в платиновую чашку на 50 мл. Добавляют 4 мл воды и 2 мл конц. HNO_3 . По каплям добавляют HF, предупреждая бурную реакцию, до полного растворения металла. Осторожно добавляют 35 мл конц. H_2SO_4 и выпаривают раствор до обильных паров H_2SO_4 . Раствор переносят во взвешенную стеклянную колбу с притертой пробкой, обмывают чашку и доводят объем до 100 мл конц. H_2SO_4 . Взвешивают колбу с содержимым и рассчитывают концентрацию тантала (в мг/г).

Методика. Помещают в платиновую чашку порцию раствора сплава (растворение сплава см. стр. 404), содержащего 0,025—3,0 мг тантала. Добавляют конц. H_2SO_4 до объема раствора ~3,3 мл и выпаривают под нагревательной лампой или на электроплитке до выделения обильных паров H_2SO_4 . Раствор переносят в экстрактор (конструкция экстрактора описана на стр. 406). Обмывают чашку 5 мл воды, которую также переносят в экстрактор и охлаждают раствор. Обмывают чашку 1 мл 4 М HF и 1 мл воды, которые добавляют к раствору в экстракторе. Раствор снова охлаждают, добавляют 10,0 мл гексона и смесь перемешивают в течение 5 мин. После разделения слоев отбирают 8 мл органической фазы в платиновую чашку емкостью 30 мл, содержащую 3 капли 5 N NaOH. Для образцов, содержащих более 0,5 мг тантала, отбирают две порции по 2 мл для проведения параллельного анализа. Медленно выпаривают смеси досуха под нагревательной лампой при помешивании. После охлаждения добавляют 10 капель воды и затем осторожно 5 капель конц. HF. (Для образцов, содержащих миллиграммовые количества титана и молибдена, добавляют 3,5 мл конц. H_2SO_4 , выпаривают до паров H_2SO_4 и проводят повторную экстракцию, как описано выше.) Добавляют 2—3 мл H_2SO_4 и выпаривают до выделения паров H_2SO_4 под лампой. Раствор охлаждают, добавляют 5—10 мг кристаллического $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и нагревают на электроплитке до прекращения выделения газов. Повторяют обработку персульфатом до обесцветивания сернистого раствора. Нагревают раствор 3—5 мин. при выделении обильных паров H_2SO_4 . Чашку охлаждают, переносят раствор в мерную колбу на 10 мл, используя небольшие порции конц. H_2SO_4 для ополаскивания чашки. Общий объем раствора и промывных вод не должен превышать 7,0 мл. После охлаждения раствора до комнатной температуры в колбу добавляют из бюретки 3,0 мл раствора гидрохинона в конц. H_2SO_4 , содержащего 55 мг/мл (о приготовлении и хранении раствора реагента см. стр. 404). Раствор доводят до метки H_2SO_4 и измеряют оптическую плотность $D_{\text{ан}}$ в кювете с толщиной слоя 1 см при 375 мкм относительно раствора реагента (3,00 мл раствора гидрохинона и 7,00 мл H_2SO_4). Аналогично анализируют холодную пробу раствора H_2SO_4 ($D_{\text{хол}}$) и стандартную пробу ($D_{\text{станд}}$). Во всех трех анализах после экстракции отбирают одинаковые объемы органической фазы. Содержание тантала находят по формуле:

$$\text{Ta (мг)} = \frac{a \cdot (D_{\text{ан}} - D_{\text{хол}})}{D_{\text{станд}} - D_{\text{хол}}},$$

где a — содержание тантала в стандартной пробе, мг.

Метод позволяет определять 1 мг тантала в присутствии в анализируемой пробе Na, K, U(VI), Pu(III) или Pu(IV) (до 100 : 1); Al, Cr(III), Sr, V(V), Tl(I), Co или Fe(III) (до 40 : 1);

W, Ce, Zr, Ru(IV) или Au (до 3 : 1). Молибден экстрагируется вместе с танталом, титан также частично (~0,5%) переходит в органическую фазу. Оба эти элемента реагируют с гидрохиноном. При проведении двух экстракционных циклов определению 1 мг тантала не мешают 30 мг молибдена или 100 мг титана. Ниобий экстрагируется на 60—70%. При 10-кратном избытке ниобия и двойной экстракции наблюдается завышение результатов анализа на 10—15%. 1 мг воды в 10 мл раствора занижает результаты на 0,0019%, 1 мг PO_4^{3-} — на 0,024%, 1 мг F^- — на 6%.

Погрешность определения при соблюдении указанных предосторожностей составляет ± 2 отн. %.

Уран

Определение урана в сплавах с плутонием проводят спектрофотометрически по светопоглощению уранилсульфата в 4 N H_2SO_4 при 430 мкм [596]. Помехи за счет Pu(III), Pu(IV) и Pu(VI) вынуждают проводить предварительное разделение этих элементов. Для отделения урана от плутония рекомендуют сорбировать Pu(IV) в виде нитратного комплекса на сильноосновном анионите. Уран при этом проходит через колонку и может быть определен спектрофотометрически в сульфатном растворе.

Аналогично определяют уран в тройных сплавах с плутонием и молибденом [596, 410].

Для разделения урана и плутония применяют также экстракционные методы. Одним из эффективных приемов является экстрагирование Pu(IV) 0,5 M раствором ТТА в ксилоле (стр. 334). Уран, остающийся в водной фазе, после разрушения органических веществ упариванием с H_2SO_4 или HClO_4 и восстановлением U(VI) до U(IV) на свинцовом редукторе [359a] определяют титриметрически. Могут быть использованы методы прямого и обратного титрования. Хорошие результаты получают при прямом титровании U(IV) сульфатом церия(IV) с индикаторами ферроином (при повышенной температуре) или медьфталоцианинтетрасульфокислотой (при комнатной температуре) [9, стр. 92], а также при титровании избытка Ce(IV) раствором сульфата железа(II) с индикатором ферроином.

Уран(VI) определяют полярографическим методом в 2 M растворе солянокислого гидроксилamina (плутоний находится в форме Pu(III) с ошибкой менее ± 2 отн. % при весовом соотношении Pu : U $\leq 3 \cdot 10^3$ [679].

Г. И. Журавлев (1961 г.) определял уран в сплавах с плутонием (9—13% U от суммы Pu и U) спектрографически методом конденсированной искры на спектрографе с высокой дисперсией. Плутоний служил в качестве внутреннего стандарта. Были использованы градуировочные графики, построенные для каждой из трех пар линий (Å): 1) U 3932,026 и Pu 3931,3; 2) U 4090,135 и

Pu 4103,7; 3) U 4241,669 и Pu 4229,7. Все три графика имели примерно равные наклоны. Для улучшения точности и надежности анализа целесообразно проводить определение одновременно по трем графикам. Ошибка определения составляет ± 2 отн. %.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ В ОБЛУЧЕННОМ ПЛУТОНИИ

В ряде работ [187, 361, 364] подробно описан систематический радиохимический анализ облученных материалов. Ниже кратко описаны методы определения отдельных долгоживущих изотопов с относительно большим выходом, в каждом из которых применяются различные приемы первоначальной очистки от плутония.

Филлипс и Дженкинс [594] рекомендуют групповое отделение негазообразных продуктов деления (кроме циркония и ниобия, не отделяющихся полностью) посредством сорбции Pu(IV) из растворов 7 M HNO₃ на сильноосновном анионите деацит FF (см. стр. 359). Плутоний сорбируется более, чем на 99,9%. Sr, Mo, Ru, Te, J, Cs, Ba и редкоземельные элементы проходят через колонку анионита на 98—100%. Элюат поступает на радиохимический анализ.

При определении выхода какого-либо изотопа — продукта деления необходимо учитывать время, прошедшее с момента окончания облучения. Кроме того, следует так расставить химические операции во времени, чтобы другие изотопы этого же элемента минимально влияли на точность радиометрических измерений. Примеры таких расчетов даны в работе [187]. После растворения образца в раствор вводят определенное количество (обычно 10—50 мг) носителя — стабильных изотопов выделяемого элемента. Выделение и очистка радиоактивного продукта с носителем эффективны только при условии полного изотопного обмена между радиоактивными и стабильными изотопами. Это в первую очередь относится к элементам с переменной валентностью (Mo, Ru, J и Ce).

Процесс выделения должен обеспечить коэффициент очистки от α -активности не менее $1 \cdot 10^6$ и посторонней β - и γ -активности не менее $1 \cdot 10^5$.

Конечная стадия выделения заключается в получении препарата в форме, пригодной для количественного определения выхода. Выход не должен быть менее 50%.

Стронций

Sr⁸⁹ (период полураспада 53 дня) и Sr⁹¹ (период полураспада 9,7 часа) образуются из короткоживущих β -активных изотопов брома, криптона и рубидия. При анализе на Sr⁸⁹ вскрытие

облученной пробы производят через 30 мин. после окончания облучения, для того чтобы распались материнские изотопы брома и криптона.

Метод очистки, предложенный советскими авторами [187, стр. 63], состоит в первоначальном осаждении сульфатов стронция и бария из слабого солянокислого раствора, содержащего 0,5% H_2SO_4 . Для полноты осаждения обязательно добавляют спирт (50%). Дальнейшая очистка заключается сначала в переведении сульфатов в карбонаты, растворении последних в 2 М HCl , нейтрализации раствора и осаждении хромата бария из уксуснокислого буферного раствора. Затем из фильтрата, содержащего стронций, осаждают карбонат, растворяют его в соляной кислоте, добавляют носитель — барий и снова проводят операции, начиная с осаждения хромата бария. Для отделения Sr^{91} от следов плутония проводят пять осаждений гидроокиси железа. Для лучшего удаления Y^{91} проводят осаждение $Y(OH)_3$. Маточные растворы после осаждения гидроокисей и промывные жидкости подкисляют HCl , упаривают до небольшого объема и осаждают сульфат стронция при добавлении 5%-ной H_2SO_4 и равного объема спирта. Осадок промывают, сушат, прокаливают при $600^\circ C$, взвешивают и измеряют β -активность.

Химический выход $SrSO_4$ составляет 60—75%. Коэффициент очистки равен $3 \cdot 10^6$. Продолжительность анализа 10 час.

При определении Sr^{89} выделение его из раствора пробы производят через 2,5 часа (для полного превращения Rb^{89} в Sr^{89}). Измерения β -активности производят через 7 дней (за это время Sr^{91} распадается).

Sr^{91} определяют сразу же после очистки с учетом времени, которое прошло с момента последнего осаждения дочернего изотопа Y^{91} .

По другому методу [159] проводят осаждение нитрата стронция из концентрированного раствора HNO_3 . Дальнейшая очистка состоит в многократном осаждении гидроокиси железа. На конечной стадии осаждают оксалат стронция. Химический выход достигает 60—70%. Стандартная ошибка определения равна 4 отн. %.

Цирконий

Изотопы Zr^{95} ($T_{1/2} = 65$ дней) и Zr^{97} ($T_{1/2} = 17$ час.) образуются из короткоживущих изотопов криптона, рубидия, стронция и иттрия [213]. Выделение Zr^{95} следует производить не ранее, чем через 1,75 часа после окончания облучения (это время равно десяти периодам полураспада материнского Y^{95}). Выделение и очистку Zr^{97} следует проводить сразу после облучения.

Метод Толмачева и сотр. [187, стр. 58] заключается в осаждении малорастворимых фторцирконата бария и фениларсоната циркония. В работе используется также способность циркония образовывать растворимые фторидные комплексы.

Сначала дважды проводят осаждение фторидов плутония и других элементов под действием HF . Затем при помощи насыщенного раствора $Ba(NO_3)_2$ осаждают $BaZrF_6$. Осадок растворяют в борной кислоте с добавлением HNO_3 , после чего барий отделяют осаждением $BaSO_4$. Из фильтрата на холоду про-

водят двойное осаждение $Zr(OH)_4$ при помощи 30%-ного раствора KOH . Гидроокиси растворяют в HCl и дважды осаждают фениларсонат циркония, каждый раз переводя его в гидроокись обработкой $NaOH$. Гидроокись циркония растворяют в 6 N HNO_3 , добавляют лантан и проводят одно осаждение LaF_3 и ряд последовательных осадений $BaZrF_6$ и $Zr(OH)_4$. При определении Zr^{95} последнее осаждение $BaZrF_6$ должно быть проведено не раньше, чем через 12 дней после окончания облучения (этого времени достаточно для полного распада Zr^{97}). Фторцирконат бария переводят в гидроокись, растворяют его в HCl и осаждают фениларсонат циркония. На конечной стадии его переводят в гидроокись, которую сушат и прокаливают до ZrO_2 .

Измерение β -активности Zr^{95} следует проводить не позже, чем через 28 час. после отделения дочернего Nb^{95} (в этом случае вклад активности за счет Nb^{95} составляет $\sim 2\%$).

Химический выход составляет 65—70%. Коэффициент очистки от ниобия равен $\sim 3 \cdot 10^5$, от суммы осколков деления $\sim 1 \cdot 10^7$.

Другой метод [543] основан на многократном осаждении циркония *n*-бромоминдальной кислотой. Плутоний, переведенный в трехвалентную форму, этим реагентом не осаждается.

К солянокислому раствору плутония добавляют носители — цирконий, цезий и теллур. В первую очередь осаждают элементарный теллур из 3 M HCl под действием SO_2 . Из фильтрата, подкисленного HCl , проводят осаждение бромоминдалея циркония. После перевода последнего в гидроокись и растворения ее в HCl повторяют осаждение теллура, бромоминдалея и гидроокиси циркония. Из раствора вновь осаждают бромоминдалея циркония. Осадок фильтруют, промывают водой, спиртом и эфиром, высушивают при $110^\circ C$, взвешивают и проводят измерения.

Четыре определения могут быть проведены одновременно за 4—5 час. Химический выход составляет $\sim 75\%$. Ошибка определения $\pm 2,3$ отн. %.

Ниобий

Изотоп ниобия — Nb^{95} ($T_{1/2} = 38,7$ дня) является дочерним изотопом Zr^{95} .

Один из методов выделения Nb^{95} [544, 563] заключается в следующем.

Осаждают ниобиевую кислоту из раствора 8 M HNO_3 , содержащего $NaBrO_3$ и соответствующие носители — ниобий, цирконий и теллур. Осадок растворяют в насыщенном растворе щавелевой кислоты, добавляют HCl до 1 M и осаждают некоторые радиоизотопы на носителе — сульфиде меди. Затем производят отделение радиоактивного теллура с носителем после восстановления его до элементарного состояния под действием SO_2 из 3 M HCl . Из фильтрата опять осаждают ниобиевую кислоту, осадок растворяют в концентрированном растворе H_2SO_4 в присутствии конц. HF . Из этого раствора производят экстракцию ниобия трибутилфосфатом. Органический слой обрабатывают концентрированным раствором гидроокиси аммония и петролейным эфиром для осаждения ниобиевой кислоты. Осадок высушивают, прокаливают до окиси ниобия при $800^\circ C$, затем взмучивают с водой, фильтруют, промывают этанолом и эфиром, высушивают в вакууме и взвешивают. Измерения активности производят через 7,5 дня после отделения от материнского изотопа Zr^{95} .

Выход ниобия колеблется в пределах 60—80%. Стандартное отклонение для единичного определения составляет ± 3 отн.%. Четыре одновременных определения занимают около 4 час.

Молибден

Наиболее долгоживущий изотоп молибдена — Mo^{99} имеет период полураспада 67,2 часа. Выделение его из раствора должно производиться не ранее, чем через 4,5 часа. За это время распадаются Mo^{101} и Mo^{102} , имеющие периоды полураспада 14,6 и 11,0 мин. соответственно.

Метод Венедиктовой, Родионовой и Толмачева [187, стр. 28] состоит в осаждении малорастворимых молибдата свинца и α -бензоинноксимата молибдена. Поскольку $\text{Pu}(\text{IV})$ также частично осаждается, видимо, в форме молибдата, предварительно проводят осаждение гидроокиси плутония(IV) едким натром (но не NH_4OH или KOH) или осаждение фторидов плутония(III) и (IV).

Фильтрат, не содержащий фторид-ионов, подкисляют до $\sim 0,5$ M HNO_3 и осаждают α -бензоинноксимат молибдена в присутствии щавелевой кислоты для удержания в растворе ниобия. Осадок обрабатывают концентрированными растворами HNO_3 и HClO_4 для удаления дочернего технеция и органических веществ. Остаток растворяют в концентрированном растворе щелочи, добавляют железо и осаждают его гидроокись. Проводят эту операцию еще раз. После подкисления фильтрата проводят осаждение α -бензоинноксимата, а затем два осаждения гидроокиси железа (время последнего осаждения записывают, так как оно является моментом отделения дочернего технеция). Фильтрат нейтрализуют, добавляют уксусную кислоту и ацетат аммония и осаждают PbMoO_4 добавлением ацетата свинца. Осадок растворяют в HNO_3 и повторяют осаждение молибдата свинца. Осадок промывают, прокаливают при 600°C и взвешивают.

Химический выход составляет 75% (молибден добавляют в количестве не менее 80 мг в расчете на молибдат свинца). На все операции затрачивается не более 8 час. Коэффициент очистки от суммы осколков равен $1 \cdot 10^6$.

Активность Mo^{99} измеряют в состоянии равновесия с Tc^{99} *, имеющего период полураспада 6 час. Первые измерения активности производят через 17,5 часа после отделения дочернего технеция, а по истечении двух периодов полураспада Mo^{99} они должны быть прекращены.

Кратко описан ионообменный метод выделения молибдена [159]. На конечной стадии также применяют осаждение молибдата свинца.

Выделение короткоживущего изотопа Ru^{105} , имеющего период полураспада 4,5 часа, следует начинать через час после распада материнских Mo^{105} и Tc^{105} . Выделение долгоживущих изотопов Ru^{103} ($T_{1/2} = 42,5$ дня) и Ru^{106} ($T_{1/2} = 290$ дней) производят через 4 дня после окончания облучения (за это время активность Ru^{105} уменьшается до незначительной величины).

Метод Венедиктовой и др. [187, стр. 81], так же как и другие методы [159; 361, стр. 1549], основан на возгонке рутения в виде четырехоксида.

В раствор перед перегонкой добавляют носитель — рутений, KJ, KBr, висмутат натрия, конц. H_3PO_4 (для того, чтобы не улетучился молибден). При нагревании до $80^\circ C$ в течение 1 часа иод и бром окисляются до JO_3^- и BrO_3^- и остаются в растворе. Затем температуру в перегонном аппарате доводят до $200^\circ C$ и отгоняют RuO_4 . Поглощение производят в приемнике с 6 M раствором NaOH. После подкисления раствора рутений осаждают сероводородом. Если осаждение происходит плохо, раствор подщелачивают и снова пропускают сероводород. Затем подкисляют и снова пропускают сероводород. Сульфид рутения обрабатывают конц. HCl и H_2O_2 . Полученный раствор снова подвергают перегонке из раствора, содержащего висмутат натрия, H_3PO_4 и $HClO_4$. Щелочной раствор рутения из приемника обрабатывают этанолом при кипячении.

Выпавшую четырехокись рутения растворяют в конц. HCl и восстанавливают рутений до металла при помощи металлического магния. Осадок рутения центрифугируют, промывают HCl, спиртом и эфиром и высушивают при $120^\circ C$.

Химический выход рутения достигает 70%; нижний предел коэффициента очистки равен $1 \cdot 10^4$.

Измерение β -активности Ru^{105} производят сразу после окончания очистки. Для поглощения излучений дочернего родия и Ru^{103} применяют алюминиевый фильтр (300 мг/см^2). Определение активности Ru^{106} производят по активности дочернего Rh^{106} в состоянии равновесия с применением алюминиевого фильтра (300 мг/см^2) для поглощения активности Ru^{103} .

Другой метод определения [544] основан на экстрагировании RuO_4 четыреххлористым углеродом.

К раствору облученного плутония добавляют носители — рутений и цирконий, окисляют рутений гипохлоритом натрия в щелочной среде и дважды экстрагируют RuO_4 четыреххлористым углеродом при pH 4. Из объединенной органической фазы рутений реэкстрагируют щелочным раствором $NaHSO_3$. Химический выход рутения определяют спектрофотометрически (см. стр. 408). Для радиометрических измерений порцию раствора обрабатывают спиртом в щелочной среде, полученную гидроокись фильтруют, промывают и высушивают при $110^\circ C$.

Иод не экстрагируется при указанных условиях. Выход рутения $\sim 95\%$. Стандартное отклонение единичного определения составляет $\pm 1\%$. Четыре определения могут быть выполнены за 3 часа, включая время (1 час), необходимое для окисления и изотопного обмена.

Описан метод определения радиоактивного родия — Rh^{105} с периодом полураспада 36,5 часа [544], дочернего Ru^{105} .

Первоначально из 1 М HCl осаждают иодид палладия. Затем из фильтрата осаждают иодид родия (осаждение из $\sim 6,5$ М HCl). Осадок дважды обрабатывают 72%-ной HClO_4 при нагревании для разрушения иодида и отгонки рутения. Затем родий сорбируют из разбавленного раствора HClO_4 на катионите дауэкс-50 \times 2 и вымывают горячей 3 М HCl . Элюат слегка подкисляют и осаждают двойной нитрит калия и родия. Осадок растворяют в царской водке и пересаждают нитрит, который является весовой формой после высушивания при 110°C .

Химический выход составляет $\sim 70\%$. Стандартное отклонение единичного определения равно 4% для β - и 3% для γ -измерений; четыре образца могут быть проанализированы за 4 часа.

Теллур

Изотоп теллура — Te^{132} ($T_{1/2} = 77,7$ часа) образуется из Sb^{132} ($T_{1/2} = 5$ мин.) и распадается до J^{132} ($T_{1/2} = 2,4$ часа).

Один из методов [159] заключается в осаждении теллура при пропускании двуокиси серы через раствор HBr . После растворения теллура в азотной кислоте проводят осаждение гидроокиси железа. Повторяют осаждение теллура и гидроокиси железа и на конечной стадии снова осаждают теллур. Осадок промывают, сушат при 110°C , взвешивают и после достижения равновесия с J^{132} измеряют его γ -активность.

В другом методе [187, стр. 75], примененном для анализа образцов облученного урана, Te^{132} определяют по дочернему J^{132} .

Сначала раствор пробы упаривают досуха с конц. HBr для удаления SeBr_4 и нитратов, мешающих восстановлению теллура до металла. Эту операцию проводят трижды. После растворения остатка в 3 М HCl производят осаждение теллура сернистым газом. Осадок растворяют в конц. HNO_3 , выпаривают досуха, растворяют в HCl и снова проводят осаждение теллура (с этого момента начинает накапливаться J^{132}). Осадок центрифугируют, промывают водой и спиртом, высушивают при 110°C .

Отвешивают порцию выделенного теллура и растворяют в HNO_3 при нагревании. Раствор после разбавления водой оставляют на 12 час. (за это время наступает равновесие между Te^{132} и J^{132}). Раствор нейтрализуют насыщенным раствором Na_2CO_3 до растворения выпавшего осадка H_2TeO_3 и добавляют избыток соды, растворы KJ и NaClO для окисления J^- до JO_4^- . Раствор подкисляют HNO_3 , восстанавливают JO_4^- до J_2 солянокислым гидросиламином и иод экстрагируют CCl_4 . Проводят еще две экстракции. Время этих операций должно быть минимальным: оно определяет момент отделения иода от материнского теллура. Органическую фазу обрабатывают раствором NaHSO_3 до обесцвечивания обеих фаз. Проводят еще три экстракции иода после обработки водных растворов конц. HNO_3 и нитратом натрия, каждый раз реэкстрагируя иод Na_2SO_3 . На последней стадии из водного раствора осаждают AgJ ; осадок обрабатывают при нагревании HNO_3 (1:1), центрифугируют, промывают водой и спиртом, высушивают при 110°C .

Время, прошедшее после отделения J^{132} от материнского Te^{132} до начала измерения, должно быть минимальным.

Цезий

При облучении плутония образуются Cs^{136} ($T_{1/2} = 13,7$ дня) и долгоживущий изотоп Cs^{137} ($T_{1/2} = 33$ года).

На первой стадии производят осаждение кремнийвольфрамата цезия $Cs_8SiW_{12}O_{42}$ [159; 361, стр. 1642] из ~ 6 М НСl добавлением кремнийвольфрамовой кислоты. После отстаивания в течение ночи осадок центрифугируют и растворяют в 6 М растворе NaOH. Раствор обрабатывают 70%-ной $HClO_4$ при нагревании. После разбавления осадок SiO_2 и вольфрамовой кислоты удаляют, а фильтрат упаривают до выделения паров $HClO_4$. Осаждают цезий в виде $CsClO_4$ добавлением трех объемов абсолютного спирта. Осадок отделяют, растворяют в воде и осаждают гидроокись железа при помощи 6 М NH_4OH . К фильтрату снова добавляют железо и осаждают его гидроокись. К фильтрату добавляют NaOH и упаривают, затем подкисляют 70%-ной $HClO_4$ и снова осаждают $CsClO_4$. Осадок сушат при $110^\circ C$, взвешивают и измеряют его γ -активность. Приблизительно 90% ее обусловлено излучением Cs^{136} , остальное — Cs^{137} (при условии, что проба выдерживалась не более одного месяца).

Выход составляет $\sim 70\%$; стандартная ошибка единичного определения равна 2%.

Барий

Изотопы бария, кроме Ba^{140} ($T_{1/2} = 12,8$ дня), имеют небольшой период полураспада. Выделение бария из раствора следует проводить через 6 час. после облучения.

В методе Венедиктовой и др. [187, стр. 37] первоначальное отделение плутония производится путем осаждения сульфата бария из $\sim 0,5\%$ -ного раствора H_2SO_4 . После обработки сульфата содой при нагревании осадок растворяют в НСl и сначала проводят двойное осаждение гидроокиси железа, а затем 6-кратное осаждение гидроокиси лантана (время последнего осаждения записывают). Затем проводят осаждение хромата бария из уксуснокислого буферного раствора (в раствор перед осаждением добавляют неактивный стронций). Еще дважды осаждают барий (третий раз без добавки стронция). Осадок промывают водой, прокаливают при $600^\circ C$ и измеряют β -излучение Ba^{140} в равновесии с La^{140} (первые измерения проводят не раньше, чем через 12,8 дня после последнего отделения лантана).

Можно определять Ba^{140} по активности дочернего La^{140} ($T_{1/2} = 40$ час.). Для этого навеску очищенного хромата бария после накопления лантана растворяют в НСl и из раствора 0,3 М НСl осаждают оксалат лантана добавлением насыщенного раствора $H_2C_2O_4$. Оксалат переводят в гидроокись обработкой КОН при нагревании. Затем осадок растворяют в HNO_3 и осаждают $La(OH)_3$ в присутствии неактивного бария. Проводят еще два осаждения гидроокиси лантана, причем последнее без добавления бария. На последней стадии осаждают оксалат лантана. Его промывают, высушивают, сжигают и прокаливают при $1000^\circ C$ до La_2O_3 .

Химический выход лантана составляет 80%.

Выделение бария можно производить путем трех последовательных осадений хлорида бария из смеси соляной кислоты и эфира (4 : 1) [159]. Затем производят осаждение гидроокиси же-

леза. Окончательно барий осаждают в виде сульфата. Выход составляет 60—70%. Коэффициент очистки от α -активности составляет $1 \cdot 10^6$.

Церий

Выделение Ce^{144} ($T_{1/2} = 282$ дня) рекомендуют производить через 290—300 дней после облучения, когда распадутся Ce^{141} ($T_{1/2} = 33,1$ дня) и Ce^{143} ($T_{1/2} = 33$ часа) [187, стр. 24] и другие изотопы редкоземельных элементов. Ce^{143} определяют по активности дочернего Pr^{143} (см. ниже).

Первоначальное отделение плутония удобно проводить путем сорбции его на сильноосновном анионите из 7—8 М HNO_3 [159]. Через колонку проходят почти все продукты деления. Выделение и очистка церия могут быть основаны на экстрагировании его (после окисления броматом натрия) гексоном (4-метил-2-пентаононом) с последующей реэкстракцией разбавленной перекисью водорода. На последней стадии дважды проводят осаждение оксалата. Выход церия при выделении составляет 70—80%.

Выделение церия из смеси осколков деления (после отделения плутония) может быть проведено по методу Болдбриджа и Хьюма [361, стр. 1693].

Из раствора, содержащего носители — церий, лантан и цирконий, сначала осаждают фториды. Осадок растворяют в H_3BO_3 и HNO_3 . После окисления церия броматом натрия из ~ 4 М HNO_3 осаждают $\text{Ce}(\text{JO}_3)_4$. Осадок растворяют в смеси HCl , HNO_3 и H_2O_2 и снова осаждают иодат добавлением KBrO_3 . Осаждение иодата повторяют еще раз. Из восстановленного раствора осаждают иодат циркония, увлекающий весь активный цирконий. Из фильтрата осаждают $\text{Ce}(\text{OH})_3$, осадок растворяют в HCl и через раствор пропускают SO_2 для восстановления JO_3^- до J^- . Из раствора снова осаждают гидроокись, а затем оксалат церия, который служит весовой формой.

Празеодим и неодим

Выделение этих элементов рекомендуют проводить методами ионного обмена [159, 544].

На первой стадии плутоний переводят в форму $\text{Pu}(\text{III})$ обработкой гидроксиламином. Раствор выпаривают досуха и остаток растворяют в 5 М растворе NH_4CNS . При пропускании этого раствора через сильноосновной анионит дауэкс-1 плутоний и америций сорбируются, а редкоземельные элементы проходят через колонку. Лантаниды затем очищают осаждением гидроокисей, 2-кратным осаждением фторидов и гидроокисей. Гидроокиси растворяют в разбавленной HClO_4 и раствор пропускают через катионит дауэкс-50. При промывании ионита 1М раствором молочной кислоты (рН 3,15) происходит разделение редкоземельных элементов. Осаждение оксалатов из отдельных фракций элюата позволяет судить об отделении празеодима и неодима (проводят также γ -спектрометрический анализ). Фракции, содержащие Nd^{147} и Pr^{143} , объединяют, переосаждают оксалаты, высушивают и измеряют γ -активность Nd^{147} и β -активность Pr^{143} .

Химический выход не превышает 30—50%. Стандартное отклонение единичного определения для каждого элемента составляет $\pm 3\%$.

Для радиометрического определения америция в облученном нейтронами плутоний проводят отделение америция от радиоактивных элементов осаждением фторидов и гидроокисей, а также ионообменными методами [325].

Образец растворяют в HCl, отбирают порцию раствора, содержащую 1 мг плутония, добавляют 1 мг лантана в качестве носителя и осаждают гидроокиси аммиаком (осадок захватывает америций, плутоний и редкоземельные продукты деления). Осадок растворяют в HNO₃, добавляют 4 капли 0,1 M раствора церия (IV) и раствор нагревают 10 мин. для окисления плутония до Pu(VI). Охлаждают и прибавляют 3 капли 20 M HF (америций и редкоземельные элементы осаждаются). Осадок растворяют в HNO₃ с добавлением капли насыщенного раствора борной кислоты и снова осаждают гидроокиси аммиаком. Осадок растворяют в минимальном количестве конц. HNO₃. Раствор с кислотностью 0,3—0,5 N пропускают через колонку (19×0,5 см), заполненную катионитом дауэкс-50×4 (200—400 меш) в H⁺-форме. Колонку промывают 5%-ным раствором NH₄NO₃ с рН 2,30 до тех пор, пока рН элюата не достигнет 2,30. Сорбированные элементы затем селективно вымывают 5%-ным раствором NH₄NO₃ с рН 2,30, насыщенным ЭДТА. Сначала вымывается цирконий, плутоний, итрий и америций (вместе с гадолинием и европием). В последующих фракциях обнаруживается самарий, прометий и неодим, а празеодим, церий и лантан остаются на катионите. Гадолиний и европий не мешают радиометрическому определению америция.

В образцах с содержанием ~0,25 мкг америция на 1 мг плутония в среднем находят 97,0—98,6% америция со стандартным отклонением 2,4—3,8%.

Вследствие загрязнения фракции америция короткоживущей γ -активностью образец перед анализом «охлаждают» в течение 2 дней.

В работе [701] сообщают о возможности эффективного отделения америция и кюрия от плутония путем экстракции последнего в виде Pu(IV) раствором триоктилфосфинокиси в циклогексане.

Комплексные соединения плутония в водных растворах

Катион	Анион	Реакция комплексобразования	Ионная сила μ	Константа	Литература	
Pu ³⁺	Cl ⁻	Pu ³⁺ + Cl ⁻ = PuCl ²⁺	0,5	1,72	[710]	
			1,0	0,67	[186]	
	NO ₃ ⁻	Pu ³⁺ + NO ₃ ⁻ = PuNO ₃ ²⁺	—	5,9	[252]	
		Pu ³⁺ + 2NO ₃ ⁻ = Pu(NO ₃) ₂ ⁺	—	14,3	[252]	
		Pu ³⁺ + 3NO ₃ ⁻ = Pu(NO ₃) ₃ ⁰	—	14,4	[252]	
	SO ₄ ²⁻	Pu ³⁺ + SO ₄ ²⁻ = PuSO ₄ ⁺	—	10	[186]	
		Pu ³⁺ + 2SO ₄ ²⁻ = Pu(SO ₄) ₂ ⁻	—	50	[186]	
	C ₂ O ₄ ²⁻	Pu ³⁺ + 2C ₂ O ₄ ²⁻ = Pu(C ₂ O ₄) ₂ ⁻	—	2,0 · 10 ⁹	[54]	
			—	1,4 · 10 ⁹	[55]	
	Pu		Pu ³⁺ + 3C ₂ O ₄ ²⁻ = Pu(C ₂ O ₄) ₃ ³⁻	—	2,4 · 10 ⁹	[54,56]
			—	4,5 · 10 ¹⁰	[227]	
		Pu ³⁺ + 4C ₂ O ₄ ²⁻ = Pu(C ₂ O ₄) ₄ ⁵⁻	—	8,3 · 10 ⁹	[54,56]	
			—	4,2 · 10 ¹¹	[227]	
		Pu ³⁺ + 4HC ₂ O ₄ ⁻ = Pu(HC ₂ O ₄) ₄ ⁻	1,0	9,1 · 10 ¹⁰	[55]	
γ ⁴⁻ *		Pu ³⁺ + Hγ ³⁻ = PuHγ ⁰	1,0	1,6 · 10 ⁹	[165,59]	
	Pu ³⁺ + γ ⁴⁻ = Puγ ⁻	1,0	2,3 · 10 ¹⁷	[4]		
		—	3,5 · 10 ¹⁵	П. Н. Палей, Л. Куча, 1957 г.		
Pu ³⁺	C ₆ H ₅ H ₇ ³⁻ (цитрат-ион)	Pu ³⁺ + 3C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻ = Pu(C ₆ H ₅ O ₇) ₃ ⁶⁻	1,0	1 · 10 ¹¹	А. П. Виноговодов, Ю. И. Грызин, 1952 г.	
		Pu ³⁺ + 6C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻ = Pu(C ₄ H ₄ O ₆) ₆ ⁹⁻	1,0	5 · 10 ¹⁵		
Pu ⁴⁺	Cl ⁻	Pu ⁴⁺ + Cl ⁻ = PuCl ³⁺	1,0	1,38	[186]	
			1,0	2,10	[603]	
			2,0	1,26	[605]	
			4,0	1,4	[433]	
				0,8	[105]	
			Pu ⁴⁺ + 2Cl ⁻ = PuCl ₂ ²⁺	4,0	1,2	[433]
				—	0,3	[105]
			Pu ⁴⁺ + 3Cl ⁻ = PuCl ₃ ⁺	4,0	0,1	[433]
	NO ₃ ⁻	Pu ⁴⁺ + NO ₃ ⁻ = PuNO ₃ ³⁺	1,0	3,48	[611]	
			2,0	2,9	[461]	
				4,0	5,5	[433]
				6,0	4,7	[3, гл. 9]
	Pu(NO ₃) ₃ ³⁺ + NO ₃ ⁻ = Pu(NO ₃) ₂ ²⁺	6,0	0,96	[3, гл. 9]		
	Pu ⁴⁺ + 2NO ₃ ⁻ = Pu(NO ₃) ₂ ²⁺	4,0	23,5	[433]		

Катион	Анион	Реакция комплексообразования	Ионная сила μ	Константа	Литература
Pu ⁴⁺	NO ₃ ⁻	$\text{Pu}(\text{NO}_3)_2^{2+} + \text{NO}_3^- = \text{Pu}(\text{NO}_3)_3^+$	6,0	0,33	[3, гл. 9]
		$\text{Pu}^{4+} + 3\text{NO}_3^- = \text{Pu}(\text{NO}_3)_3^+$	4,0	15 ± 10	[433]
		$[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_{8-n}(\text{NO}_3)_n]^{4-n} + \text{NO}_3^- =$ $= [\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_{8-(n+1)}(\text{NO}_3)_{n+1}]^{4-(n+1)} +$ $+ \text{H}_2\text{O}; n=0 \div 5$	—	—	[149, 623, 626]
	F ⁻	$\text{Pu}^{4+} + \text{F}^- = \text{PuF}^{3+}$	1,0	1,7 · 10 ⁴	[203, стр. 337]
			2,0	1,0 · 10 ⁴	[203, стр. 337]
	CH ₃ COO ⁻ (Ac ⁻)	$\text{Pu}^{4+} + \text{Ac}^- = \text{PuAc}^{3+}$	0,1	2 · 10 ⁵	[663a]
		$\text{Pu}^{4+} + 2\text{Ac}^- = \text{PuAc}_2^{2+}$	0,1	1 · 10 ⁹	[663a]
		$\text{Pu}^{4+} + 3\text{Ac}^- = \text{PuAc}_3^+$	0,1	8 · 10 ¹³	[663a]
		$\text{Pu}^{4+} + 4\text{Ac}^- = \text{PuAc}_4^0$	0,1	2 · 10 ¹⁸	[663a]
		$\text{Pu}^{4+} + 5\text{Ac}^- = \text{PuAc}_5^-$	0,1	4 · 10 ²⁵	[663a]
	SO ₄ ²⁻	$\text{Pu}^{4+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{PuSO}_4^{2+}$	1,0	4,6 · 10 ³	[611]
			2,33	(3,02 ± ± 0,4) · 10 ²	[157]
		$\text{Pu}^{4+} + \text{HSO}_4^- = \text{PuSO}_4^{2+} + \text{H}^+$	0,5	9,45	[157]
		$\text{Pu}^{4+} + 2\text{HSO}_4^- = \text{Pu}(\text{SO}_4)_2^0 + 2\text{H}^+$	0,5	20,0	[157]
		$\text{Pu}^{4+} + 3\text{HSO}_4^- = \text{Pu}(\text{SO}_4)_3^{2-} + 3\text{H}^+$	0,5	1,25 · 10 ⁷	[157]
		$[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_{8-n}(\text{SO}_4)_n]^{4-2n} + \text{SO}_4^{2-} =$ $= [\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_{8-(n+1)}(\text{SO}_4)_{n+1}]^{2-2n} +$ $+ \text{H}_2\text{O}, \text{ где } n=0 \div 7$	—	—	[150]
			1,0	3,6 · 10 ⁸	[57, 167]
	C ₂ O ₄ ²⁻	$\text{Pu}^{4+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2+}$	1,0	8,3 · 10 ¹⁶	[57, 167]
		$\text{Pu}^{4+} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^0$	1,0	2,5 · 10 ²³	[57, 167]
		$\text{Pu}^{4+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$	1,0	3,1 · 10 ²⁷	[57, 167]
$\text{Pu}^{4+} + 4\text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$		—	3,0 · 10 ²⁷	[227]	
HPO ₄ ²⁻	$\text{Pu}^{4+} + \text{HPO}_4^{2-} = \text{Pu}(\text{HPO}_4)^{2+}$	—	8,3 · 10 ¹²	[84]	
	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{HPO}_4^{2-} = \text{Pu}(\text{HPO}_4)_2^0$	—	5,6 · 10 ²³	[84]	
	$\text{Pu}^{4+} + 3\text{HPO}_4^{2-} = \text{Pu}(\text{HPO}_4)_3^{2-}$	—	2,7 · 10 ³³	[84]	
	$\text{Pu}^{4+} + 4\text{HPO}_4^{2-} = \text{Pu}(\text{HPO}_4)_4^{4-}$	—	1,7 · 10 ⁴³	[84]	
HPO ₄ ³⁻	$\text{Pu}^{4+} + 5\text{HPO}_4^{2-} = \text{Pu}(\text{HPO}_4)_5^{6-}$	—	1,1 · 10 ⁵²	[84]	
CO ₃ ²⁻	$\text{Pu}^{4+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{Pu}(\text{CO}_3)^{2+}$	10,0	9,1 · 10 ⁴⁶	[167]	
H ₂ O ₂	$2\text{Pu}^{4+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} =$ $= \text{Pu}(\text{OO})(\text{OH})\text{Pu}^{6+} + 3\text{H}^+$ (коричневый комплекс)	0,5	8,8 · 10 ⁶	[353]	

Катион	Анион	Реакция комплексобразования	Ионная сила μ	Константа	Литература	
Pu ⁴⁺	H ₂ O ₂	2Pu ⁴⁺ + 2H ₂ O ₂ = Pu(OO) ₂ Pu ⁴⁺ + 4H ⁺ (красный комплекс)	0,5	6,3 · 10 ⁸	[352]	
	γ ⁴⁻ *	Pu ⁴⁺ + γ ⁴⁻ = Puγ ⁰	0,1	1,58 · 10 ²⁴	[407]	
				—	1,4 · 10 ²⁶	[110]
				—	1,38 · 10 ²⁵	[241, стр. 47]
			Pu ⁴⁺ + OH ⁻ + γ ⁴⁻ = Pu(OH)γ ⁻	—	2,9 · 10 ¹⁷	[407]
	C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻ (цитрат-ион)	Pu ⁴⁺ + 4C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻ = Pu(C ₆ H ₅ O ₇) ₄ ⁸⁻	1,0	1,7 · 10 ²⁷	А. П. Ви- ноградов, Ю. И. Грызин, 1951 г. То же	
		C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻ (тарtrat-ион)	Pu ⁴⁺ + 6C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻ = Pu(C ₄ H ₄ O ₆) ₆ ⁸⁻	1,0	2,0 · 10 ³¹	
	AcAc ⁻ **	Pu ⁴⁺ + AcAc ⁻ = Pu(AcAc) ³⁺	0,1	3,16 · 10 ¹⁰	[60]	
		Pu(AcAc) ₂ ²⁺ + AcAc ⁻ = Pu(AcAc) ₃ ⁺	0,1	1,58 · 10 ⁹	[60]	
		Pu(AcAc) ₃ ⁺ + AcAc ⁻ = Pu(AcAc) ₄ ⁰	0,1	2,51 · 10 ⁸	[60]	
Pu(AcAc) ₄ ⁰ + AcAc ⁻ = Pu(AcAc) ₅ ⁻		0,1	1,0 · 10 ⁶	[60]		
PuO ₂ ⁺	Cl ⁻	PuO ₂ ⁺ + Cl ⁻ = PuO ₂ Cl ⁰	0,05	0,67	[603]	
	C ₂ O ₄ ²⁻	PuO ₂ ⁺ + C ₂ O ₄ ²⁻ = PuO ₂ C ₂ O ₄ ⁻	0,05	3,3 · 10 ⁴	[60, стр. 79]	
		PuO ₂ ⁺ + 2C ₂ O ₄ ²⁻ = PuO ₂ (C ₂ O ₄) ₂ ³⁻	0,05	2,4 · 10 ⁷	[60, стр. 79]	
	γ ⁴⁻ *	PuO ₂ ⁺ + γ ⁴⁻ = PuO ₂ γ ³⁻	0,05	1,5 · 10 ¹⁰	[60, стр. 98]	
PuO ₂ ²⁺	NO ₃ ⁻	PuO ₂ ²⁺ + NO ₃ ⁻ = PuO ₂ NO ₃ ⁺	—	72	[126]	
		PuO ₂ NO ₃ ⁺ + NO ₃ ⁻ = PuO ₂ (NO ₃) ₂ ⁰	—	36	[126]	
	Cl ⁻	PuO ₂ ²⁺ + Cl ⁻ = PuO ₂ Cl ⁺	—	1,25	[578]	
				2,0	0,56	[612]
				1,0	0,73	[603]
		PuO ₂ ²⁺ + 2Cl ⁻ = PuO ₂ Cl ₂ ⁰	—	0,35	[578]	
	CH ₃ COO ⁻ (Ac ⁻)	PuO ₂ ²⁺ + Ac ⁻ = PuO ₂ Ac ⁺	—	1,9 · 10 ³	[60, стр. 98]	
		PuO ₂ ²⁺ + 2Ac ⁻ = PuO ₂ Ac ₂ ⁰	—	2,0 · 10 ⁶	[60, стр. 98]	
		PuO ₂ ²⁺ + 3Ac ⁻ = PuO ₂ Ac ₃ ⁻	—	2,3 · 10 ⁷	[60, стр. 98]	
	C ₂ O ₄ ²⁻	PuO ₂ ²⁺ + C ₂ O ₄ ²⁻ = PuO ₂ C ₂ O ₄ ⁰	1,0	4,3 · 10 ⁶	[51]	
PuO ₂ ²⁺ + 2C ₂ O ₄ ²⁻ = PuO ₂ (C ₂ O ₄) ₂ ²⁻		1,0	3,0 · 10 ¹¹	[51]		
γ ⁴⁻ *	PuO ₂ ²⁺ + γ ⁴⁻ = PuO ₂ γ ²⁻	—	1,75 · 10 ¹⁶	[407]		

* γ⁴⁻ — анион этилендиаминтетрауксусной кислоты.

** AcAc⁻ — [CH₃-CO-CH₂-CO-CH₃]⁻.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адамович Л. В., Диденко Р. С. Ученые записки ХГУ, 54, 189 (1954).
2. Адамский Н. М., Карпачева С. М., Мельников И. М., Розен А. М. Радиохимия, 2, 13 (1960).
3. Актиниды. Под ред. Сиборга Г. Т. и Каца Дж. Дж. М., ИЛ, 1955.
4. Алексеевский Е. В., Гольц Р. К., Мусакин А. П. Количественный анализ. Л.—М., Госхимиздат, 1948, стр. 390.
5. Аленчикова И. Ф., Зайцев Л. Л., Липис Л. В., Фомин В. В., Чеботарев Н. Т. Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.). Доклады советских ученых, т. 4. М., Атомиздат, 1959, стр. 157.
6. Аленчикова И. Ф., Липис Л. В., Николаев Н. С. Атомная энергия, 10, 592 (1961).
7. Алимарин И. П., Аликберов С. С. Зав. лаб., 23, 658 (1957).
8. Алимарин И. П., Козель Л. З. Сб. «Химия редких элементов», т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1957, стр. 114.
9. Аналитическая химия урана. М., Изд-во АН СССР, 1962.
10. Аналитическая химия урана и тория. Перев. с англ. под ред. Палея П. Н. М., ИЛ, 1956.
11. Арон П. М. Атомная энергия, 5, 183 (1958).
12. Артюхин П. И., Гельман А. Д., Медведовский В. И. Докл. АН СССР, 120, 98 (1958).
13. Артюхин П. И., Медведовский В. И., Гельман А. Д. Ж. неорг. химии, 4, 1324 (1959).
14. Артюхин П. И., Медведовский В. И., Гельман А. Д. Радиохимия, 1, 131 (1959).
15. Бабко А. К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев, Изд-во АН УССР, 1956.
16. Баранов В. И. Радиометрия. М., Изд-во АН СССР, 1956.
17. Бах Н. А., Медведовский В. И., Сараева В. В. Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.). Доклады советских ученых, т. 4. М., Атомиздат, 1959, стр. 229.
18. Беляев Ю. И., Зайдель А. Н. Ж. аналит. химии, 12, 30 (1957).
19. Бентли В. К., Даймонд Х., Филдс П. Р., Фридмен А. М., Гиндлер Дж. Е., Хесс Д. К., Хьюзенга Дж. Р., Ингрэм М. Г., Джеффи А. Х., Магнуссон Л. Б., Мэннинг В. М., Мек Дж. Ф., Пайл Дж. Л., Шеблум Р., Стивенс К. М., Студьер М. Х. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 7. М., Госхимиздат, 1958, стр. 323.
20. Бейкер Р. Д., Лири Дж. А. Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.), Доклады иностранных ученых, т. 5. М., Атомиздат, 1959, стр. 154.

21. Блейк К. А., Бейс К. Ф., Браун К. Б., Коулмен К. Ф., Уайт Дж. Б. То же, т. 7, стр. 393.
22. Боброва В. Н. Радиохимия, 2, 364 (1960).
23. Боброва В. Н. Радиохимия, 2, 500 (1960).
24. Бофе Л. Д., Стивенсон Ф. Р., Роллефсон Г. К. Патент США 2860949; цит. по РЖМет., 1960, 7525п.
25. Бочвар А. А., Конобеевский С. Т., Займовский А. С., Сергеев Г. Я., Кутайцев В. И., Правдюк Н. Ф., Левитский Б. М. Атомная энергия, 5, 5 (1958).
26. Бочвар А. А., Конобеевский С. Т., Кутайцев В. И., Меньшикова Т. А., Чеботарев Н. Т. Атомная энергия, 5, 303 (1958).
27. Бочвар А. А., Конобеевский С. Т., Кутайцев В. И., Меньшикова Т. С., Чеботарев Н. И. Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.), Доклады советских ученых, т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 376.
28. Браун К. Б., Коулмен К. Ф., Кроуз Д. Дж., Блейк К. А., Район А. Д. Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.), Доклады иностранных ученых, т. 7. М., Атомиздат, 1959, стр. 324.
29. Браунс Р. Дж., Шнейдер Р. А. То же, т. 5, стр. 384.
30. Бреслер С. Е. Успехи химии, 29, 993 (1960).
31. Брюс Ф. Р. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 7. М., Госхимиздат, 1958, стр. 127.
32. Будаев И. В., Вольский А. Н. Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.), Доклады советских ученых, т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 285.
33. Бэгли К. Плутоний и его сплавы. М., Атомиздат, 1958.
34. Вдовенко В. М. Химия урана и трансурановых элементов. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1960.
35. Вдовенко В. М. Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.), Доклады советских ученых, т. 4. М., Атомиздат, 1959, стр. 41.
36. Вдовенко В. М., Ковалева Т. В. Сборник работ по радиохимии. Изд. ЛГУ, 1959, стр. 44.
37. Вдовенко В. М., Ковальская М. П. Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.), Доклады советских ученых, т. 4. М., Атомиздат, 1959, стр. 34.
38. Вдовенко В. М., Липовский А. А., Кузина М. Г. Радиохимия, 2, 301 (1960).
39. Вдовенко В. М., Липовский А. А., Кузина М. Г. Радиохимия, 2, 307 (1960).
40. Вдовенко В. М., Липовский А. А., Никитина С. А. Радиохимия, 3, 396 (1961).
41. Вильсон А. С. Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.), Доклады иностранных ученых, т. 5. М., Атомиздат, 1959, стр. 219.
42. Воден В. Г., Никитина Г. П., Пушленков М. Ф. Радиохимия, 1, 121 (1959).
43. Вольский А. Н., Вяткина Н. В., Зверева Н. П., Кальцман И. Л., Пособило Т. С. Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.), Доклады советских ученых, т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 542.
44. Вяземский В. О., Ломоносов И. И., Писаревский А. Н., Протопопов Х. В., Рузин В. А., Тетерин Е. Д. Сцинтилляционный метод в радиометрии. М., Атомиздат, 1961.
45. Гаврилов К. А., Мясоедов Б. Ф., Хлебников Г. И. Радиохимия, 3, 62 (1961).

46. Гайсинский М. Н. Ядерная химия и ее приложения. М., ИЛ, 1961.
47. Галкин Н. П., Пономарев Л. А., Шишков Ю. Д. Гексафторид плутония, его получение и свойства. М., Атомиздат, 1961.
48. Гарвей Б. Г., Гил Г. Г., Мэддок А. Г., Роули Э. Л. Химия изотопов, сб. 2. М., ИЛ, 1948.
49. Гельман А. Д., Артюхин И. П., Москвин А. И. Ж. неорган. химии, 4, 1332 (1959).
50. Гельман А. Д., Драбкина Л. Е. Ж. неорган. химии, 3, 1105 (1958).
51. Гельман А. Д., Драбкина Л. Е., Москвин А. И. Ж. неорган. химии, 3, 1546 (1958).
52. Гельман А. Д., Зайцев Л. М. Ж. неорган. химии, 3, 1304 (1958).
53. Гельман А. Д., Зайцев Л. М. Ж. неорган. химии, 3, 1551 (1958).
54. Гельман А. Д., Маторина Н. Н., Москвин А. И. Атомная энергия, 3, 308 (1957).
55. Гельман А. Д., Маторина Н. Н., Москвин А. И. Атомная энергия, 4, 52 (1958).
56. Гельман А. Д., Маторина Н. Н., Москвин А. И. Докл. АН СССР, 117, 88 (1957).
57. Гельман А. Д., Москвин А. И. Докл. АН СССР, 118, 493 (1958).
58. Гельман А. Д., Москвин А. И. Атомная энергия, 3, 314 (1957).
59. Гельман А. Д., Москвин А. И., Артюхин П. И. Атомная энергия, 7, 162 (1959).
60. Гельман А. Д., Москвин А. И., Зайцев Л. М., Мефодьева М. П. Комплексные соединения трансураниевых элементов. М., Изд-во АН СССР, 1961.
61. Гельман А. Д., Москвин А. И., Зайцева В. П. Радиохимия, 4, 154 (1962).
62. Гельман А. Д., Сохина Л. П. Ж. неорган. химии, 3, 1100 (1958).
63. Гельферих Х. Иониты. М., ИЛ, 1962.
64. Гольдин Л. Л., Третьяков Е. Ф. Изв. АН СССР, серия физич., 20, 859 (1956).
65. Гольдшмидт Б., Реньо П., Прево И. Химия ядерного горючего. М., Госхимиздат, 1956, стр. 127.
66. Гольдшмидт Б., Реньо П., Прево И. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 9. М., Госхимиздат, 1958, стр. 606.
67. Гофман, Кенник, Уол. Патент США 2871251; цит. по РЖМет., 1960, 7527п.
68. Гребенщикова В. И., Боброва В. Н. Радиохимия, 3, 544 (1961).
69. Гребенщикова В. И., Брызгалова Р. В. Радиохимия, 2, 264 (1960).
70. Гребенщикова В. И., Брызгалова Р. В., Чернявская Н. Б., Боброва В. Н. Радиохимия, 1, 11 (1959).
71. Гребенщикова В. И., Чернявская Н. Б. Ж. неорган. химии, 3, 38 (1958).
72. Гребенщикова В. И., Чернявская Н. Б. Ж. неорган. химии, 4, 941 (1959).
73. Гребенщикова В. И., Чернявская Н. Б. Радиохимия, 4, 232 (1962).
74. Гребенщикова В. И., Чернявская Н. Б. Радиохимия, 3, 650 (1961).
75. Гусев Н. И., Палей П. Н., Сентюрин И. Г., Скляренко И. С. Ж. аналит. химии, 14, 606 (1959).
76. Гусев Н. И., Сентюрин И. Г. Авт. свид. СССР 133257; Передовой научно-технический опыт. Приборы для химических, электрохимических и физико-химических исследований, вып. 8. М., Изд-во ЦИТЭИН, 1960.
77. Гусев Н. И., Сентюрин И. Г., Скляренко И. С. Передовой научно-технический и производственный опыт. Применение радиоактивных изотопов и ядерных излучений в промышленности, вып. 8, М., Изд-во ЦИТЭИН, 1961.

78. Даймонд Р. М., Так Д. Г. Экстракция неорганических соединений. М., Атомиздат, 1962.
79. Дедов В. Б., Косяков Н. Н. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 7. М., Госхимиздат, 1958, стр. 452.
80. Дейвис Х. М., Гартон Ф. Дж., Шалгоский Х. И., Дженкинс Е. Н., Милнер Г. В. Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.), Доклады иностранных ученых, т. 5. М., Атомиздат, 1959, стр. 400.
81. Дейчман Э. Н., Тананаев И. В. Радиохимия, 4, 66 (1962).
82. Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии. М., ИЛ, 1957, гл. X.
83. Деноткина Р. Г., Москвин А. И., Шевченко В. Б. Ж. неорганической химии, 5, 806 (1960).
84. Деноткина Р. Г., Москвин А. И., Шевченко В. Б. Ж. неорганической химии, 5, 1509 (1960).
85. Деноткина Р. Г., Шевченко В. Б. Ж. неорганической химии, 6, 1476 (1961).
86. Желепов Б. С., Иванов Р. Б., Кривохатский А. С., Недовесов В. Г. Радиохимия, 4, 619 (1962).
87. Докучаев А. П. Атомная энергия, 6, 74 (1959).
88. Драбкина Л. Е. Ж. неорганической химии, 3, 1109 (1958).
89. Драбкина Л. Е. Радиохимия, 2, 377 (1960).
90. Драбкина Л. Е., Гельман А. Д. Радиохимия, 1, 137 (1959).
91. Драбкина Л. Е., Москвин А. И., Гельман А. Д. Ж. неорганической химии, 3, 1934 (1958).
92. Дрезер Д. Л., Кошленд Д. Е., Томпсон С. Г., Уиллард Д. Е. Патент США 2907631; цит. по РЖМет., 1960, 28657п.
93. Друин В. А., Перельгин В. П., Хлебников Г. И. Ж. экспериментальной физики, 40, 1296 (1961).
94. Ермаков А. Н., Беляева В. К., Маров И. Н., Чмутова М. К. Ж. неорганической химии, 4, 493 (1959).
95. Жернов В. С., Мамиконян С. В. Новые радиометрические и спектрометрические приборы. М., Атомиздат, 1960.
96. Заграй В. Д., Сельченков Л. И. Радиохимия, 4, 181 (1962).
97. Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И., Липис Л. В., Тараканов В. М. Оптика и спектроскопия, 3, 16 (1957).
98. Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И., Липис Л. В., Чайка М. П. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. М.—Л., Физматгиз, 1960.
- 98а. Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И., Липис Л. В., Чайка М. П. Ж. аналитической химии, 12, 17 (1957).
99. Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И., Липис Л. В., Чайка М. П., Беляев Ю. И. Ж. аналитической химии, 11, 21 (1956).
100. Звягинцев О. Е., Судариков Б. Н. Ж. неорганической химии, 3, 975 (1958).
101. Зильберман Я. И. Основы химической технологии искусственных радиоактивных элементов. М., Атомиздат, 1961, стр. 28.
102. Золотов Ю. А., Алимарин И. П. Радиохимия, 4, 272 (1962).
103. Золотов Ю. А., Нишанов Д. Радиохимия, 4, 241 (1962).
104. Кабанова О. Л. Ж. неорганической химии, 6, 786 (1961).
105. Кабанова О. Л., Палей П. Н. Ж. неорганической химии, 5, 31 (1960).
106. Каллер Ф. Л., Бланко Р. Е. Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.). Избранные доклады иностранных ученых, т. 5. М., Атомиздат, 1959, стр. 5.
107. Каман Г. Д., Болтис Ж. Г. Патент США 2863719; цит. по РЖМет., 1960, 2719п.
108. Картушова Р. Е., Руденко Т. И., Фомин В. В. Атомная энергия, 5, 24 (1958).

109. Клыгин А. Е., Павлова В. К. Ж. неорган. химии, 6, 1050 (1961).
110. Клыгин А. Е., Смирнова Н. Д., Никольская Н. А. Ж. неорган. химии, 4, 2766 (1959).
111. Коулмен К. Ф., Браун К. Б., Мур Дж. Г., Аллен К. А. Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.), Избранные доклады иностранных ученых, т. 7. М., Атомиздат, 1959, стр. 352.
112. Колодни М. Патент США 2893928; цит. по РЖМет., 1960, 12344п.
113. Кольтгоф И. М., Лингейм Д. Д. Полярография. М., Госхимиздат, 1948.
114. Кольтгоф И. М., Сендэл Е. Б. Количественный анализ. М., Госхимиздат, 1948.
115. Конобеевский С. Т. Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии. Заседание Отделения химических наук. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 362.
116. Конобеевский С. Т., Займовский А. С., Левитский Б. М., Сокурский Ю. Н., Чеботарев Н. И., Бобков Ю. В., Егоров П. П., Николаев Г. Н., Иванов А. А. Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.). Доклады советских ученых, т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 396.
117. Коффинберри А. С., Эллиnger Ф. Х. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 9. М., Госхимиздат, 1958, стр. 174.
118. Коффинберри А. С., Шонфельд Ф. В., Креймер Е. М., Майнер У. Н., Эллиnger Ф. Х. Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.). Избранные доклады иностранных ученых, т. 6. М., Атомиздат, 1959, стр. 157.
119. Кравцов В. А. Успехи физ. наук, 78, 65 (1962).
120. Краус К. А. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 7. М., Госхимиздат, 1958, стр. 304.
121. Краус К. А. То же, т. 7, стр. 245.
122. Краус К. А., Нельсон Ф. То же, т. 7, стр. 144.
123. Краус К. А., Нельсон Ф. Химия ядерного горючего. М., Госхимиздат, 1956, стр. 353.
124. Краус К. А., Филлипс Х. О., Карлсон Т. А., Джонсон Дж. С. Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.). Избранные доклады иностранных ученых, т. 5. М., Атомиздат, 1959, стр. 252.
125. Кривинская М. Е., Никольский В. Д., Пожарский Б. Г. Радиохимия, 1, 554 (1959).
126. Кривинская М. Е., Никольский В. Д., Пожарский Б. Г., Застенкер Е. Е. Радиохимия, 1, 548 (1959).
127. Кривинская М. Е., Никольский В. Д., Пожарский Б. Г., Застенкер Е. Е. Радиохимия, 1, 562 (1959).
128. Крюкова Т. А., Сияякова С. И., Арефьева Т. В. Полярографический анализ. М., Госхимиздат, 1959.
129. Кузнецов В. И. Докл. АН СССР, 31, 895 (1941).
130. Кузнецов В. И. Ж. аналит. химии, 14, 7 (1959).
131. Кузнецов В. И. Труды Комиссии по аналит. химии, 11, 13 (1960).
132. Кузнецов В. И. Труды по химии и химической технологии (Горьковский ун-т), вып. 3, 559 (1960).
133. Кузнецов В. И. Успехи химии, 21, 175 (1952).
134. Кузнецов В. И. Успехи химии, 23, 654 (1954).
135. Кузнецов В. И., Акимова Т. Г. Атомная энергия, 8, 148 (1960).
136. Кузнецов В. И., Акимова Т. Г. Радиохимия, 2, 357 (1960).

137. Кузнецов В. И., Большакова Л. И. Ж. аналит. химии, 15, 523 (1960).
138. Кузнецов В. И., Саввин С. Б. Радиохимия, 3, 79 (1961).
139. Куллер Ф. Л. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 9. М., Госхимиздат, 1958, стр. 571.
140. Куллер Ф. Л. Химия ядерного горючего. М., Госхимиздат, 1956, стр. 258.
141. Куллер Ф. Л., Брюс Ф. Р. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 9. М., Госхимиздат, 1958, стр. 597.
142. Купер В. Р., Уоллинг М. Т. Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.), Доклады иностранных ученых, т. 5. М., Атомиздат, 1959, стр. 103.
143. Курчатов Б. В., Гребенщикова В. И., Чернявская Н. Б., Яковлев Г. Н. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 7. М., Госхимиздат, 1958, стр. 393.
144. Лавроский С. То же, т. 9, стр. 707.
145. Лавроский С. Химия ядерного горючего. М., Госхимиздат, 1956, стр. 152.
146. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954.
147. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М., Физматгиз, 1959.
148. Липис Л. В., Пожарский Б. Г., Пожарская М. Е., Фомин В. В. Ж. неорган. химии, 5, 2190 (1960).
149. Липис Л. В., Пожарский Б. Г., Фомин В. В. Ж. структ. химии, 1, 135 (1960).
150. Липис Л. В., Пожарский Б. Г., Фомин В. В. Ж. структ. химии, 1, 417 (1960).
151. Липовский А. А., Чернявская Н. Б. Ж. неорган. химии, 4, 2244 (1959).
152. Маддок А. Г., Смит Ф. Патент США 2863892; цит. по РЖМет., 1960, 2718п.
153. Маккей Х. А. Химия ядерного горючего. М., Госхимиздат, 1956, стр. 496.
154. Малы Я., Пека И., Талаш М., Тымпл М. Радиохимия, 3, 195 (1961).
155. Маргулис У. Я. Защита от действия проникающей радиации. М., Атомиздат, 1961.
156. Марков В. К., Виноградов А. В., Елинсон С. В., Клыгин А. Е., Моисеев И. В. Уран, методы его определения. М., Атомиздат, 1960.
157. Маров И. Н., Чмутова М. К. Ж. неорган. химии, 6, 2664 (1961).
158. Методы определения радиоактивных элементов в минеральном сырье. М., Гостеолтехиздат, 1958.
159. Мец К. Ф., Матлак Г. М., Уотербери Г. Р. Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.). Избранные доклады иностранных ученых, т. 5. М., Атомиздат, 1959, стр. 393.
160. Мечелник Ф. То же, стр. 414.
161. Моисеев И. В., Бородина Н. Н., Цветкова В. Г. Ж. неорган. химии, 6, 543 (1961).
162. Моисеенко Э. И., Розен А. М. Радиохимия, 2, 274 (1960).
163. Мэндлберг К. И., Рей Х. К., Херст Р., Лонг Г., Дейвис Д., Фрэнсис К. Е. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 7. М., Госхимиздат, 1958, стр. 458.
164. Москвин А. И. Радиохимия, 1, 430 (1959).

165. Москвин А. И., Артюхин П. А. Ж. неорган. химии, 4, 591 (1959).
166. Москвин А. И., Гельман А. Д. Ж. неорган. химии, 3, 456 (1958).
167. Москвин А. И., Гельман А. Д. Ж. неорган. химии, 3, 962 (1958).
168. Москвин А. И., Гельман А. Д. Ж. неорган. химии, 5, 1013 (1960).
169. Москвин А. И., Зайцева В. П. Радиохимия, 4, 73 (1962).
170. Наст Р., Краккай Т. Успехи химии, 5, 583 (1953).
171. Небель Д. Доклад на Конгрессе по аналитической химии. Будапешт, 24—29 апреля 1961 г.
172. Немодрук А. А., Новиков Ю. П., Лукин А. М., Калинина И. Д. Ж. аналит. химии, 16, 292 (1961).
173. Немодрук А. А., Новиков Ю. П., Лукин А. М., Калинина И. Д. Ж. аналит. химии, 16, 180 (1961).
174. Никитин Б. А. Избранные труды. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1956.
175. Николаев А. В. Хим. наука и промышленность, 1, 548 (1954).
176. Никольский Б. П. Сб. «Хроматография». Под ред. Никольского Б. П. Изд. ЛГУ, 1956.
177. Никольский В. Д., Пожарская М. Е., Пожарский Б. Г. Радиохимия, 2, 320 (1960).
178. Палей П. Н. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 8. М., Металлургиздат, 1958, стр. 268.
179. Палей П. Н., Чжан Вень-цин. Ж. аналит. химии, 15, 598 (1960).
180. Паннемен Р., Кинен Т. Радиохимия америкии и кюррия. М., ИЛ, 1961.
181. Попов Н. И. Атомная энергия, 6, 71 (1959).
182. Попов Н. И., Медведовский В. И., Бах Н. А. Атомная энергия, 4, 154 (1958).
183. Попов Н. И., Медведовский В. И., Бах Н. А. Атомная энергия, 4, 159 (1958).
184. Попов М. М., Иванов М. И. Атомная энергия, 2, 360 (1957).
185. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М., ИЛ, 1960.
186. Рабидо С. В., Аспрей Л. Б., Кинан Т. К., Ньютон Т. В. Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.). Избранные доклады иностранных ученых, т. 5. М., Атомиздат, 1959, стр. 274.
187. Радиохимический анализ продуктов деления. Под ред. Толмачева Ю. М. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1960.
188. Риттер Д. М. Патент США 2868619; цит. по РЖМет., 1960, 5245п.
189. Робертс Л. Е. Дж., Рассел Л. Е., Эдвик А. Г., Уолтер А. Дж., Рэнд М. Х. Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.). Доклады иностранных ученых, т. 5. М., Атомиздат, 1959, стр. 336.
190. Розен А. М. Атомная энергия, 2, 445 (1957).
191. Розен А. М. Сб. «Экстракция», вып. 1. Под ред. Зефинова А. П. и Сенявина М. М. М., Атомиздат, 1962, стр. 6.
192. Розен А. М., Моисеенко Э. И. То же, вып. 2, стр. 235.
193. Розен А. М., Моисеенко Э. И. Ж. неорган. химии, 4, 1209 (1959).
194. Рябчиков Д. И., Беляева В. К., Ермаков А. Н. Ж. аналит. химии, 11, 658 (1956).
195. Рябчиков Д. И., Сенявин М. М., Филиппова К. В. Ж. аналит. химии, 8, 220 (1953).
196. Рябчиков Д. И., Цитович И. К. Ионообменные смолы и их применение. М., Изд-во АН СССР, 1962.
197. Саввин С. Б. Докл. АН СССР, 127, 1231 (1959).
198. Самарцева Г. И. Атомная энергия, 8, 324 (1960).
199. Самуэльсон О. Применение ионного обмена в аналитической химии. М., ИЛ, 1955.
200. Санитарные правила работы с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений. М., Атомиздат, 1960.

201. Сауков А. А. Радиоактивные элементы Земли. М., Атомиздат, 1961.
202. Сиборг Г. Т. Атомная энергия, 6, 21 (1959).
203. Сиборг Г. Т., Кац Дж. Дж. Химия актинидных элементов. М., Атомиздат, 1960.
204. Синицына Г. С., Фадеев С. А., Суходолов Г. М. Радиохимия, 1, 295 (1959).
205. Скляренко И. С. Ж. аналит. химии (в печати).
206. Скляренко И. С., Чубукова Т. М. Ж. аналит. химии, 18 (1963).
207. Скляренко И. С., Чубукова Т. М. Ж. аналит. химии, 15, 706 (1960).
208. Соловкин А. С., Иванцов А. И., Ренард Э. В. Ж. неорганической химии, 4, 2826 (1959).
209. Сохина Л. П., Гельман А. Д. Ж. неорганической химии, 5, 1013 (1960).
210. Старик И. Е., Ратнер А. П., Пасвик М. А., Гинзбург Ф. Л. Геохимия, 2, 142 (1957).
211. Старик И. Е., Ратнер А. П., Пасвик М. А., Гинзбург Ф. Л. Радиохимия, 1, 545 (1959).
212. Стаутек Р. В., Даффилд Р. Б., Патент США 2856261; цит. по РЖМет., 1960, 5247п.
213. Стейнберг Е. Р., Гленденин Л. Е. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 7. М., Госхимиздат, 1958, стр. 11.
214. Стюнкель Г. Б., Якимец Е. М. Зав. лаб., 24, 23 (1958).
215. Тараян В. М. Меркуроредуктометрия. Изд. Ереванского ун-та, 1958.
216. Тимашев В. Г., Петров К. А., Родионов А. В., Баландина В. В., Волкова А. А., Елькина А. В., Нагнибеда З. И. Сб. «Экстракция», вып. 1. Под ред. А. П. Зефирова и М. М. Сенявина. М., Атомиздат, 1962, стр. 88.
217. Томлинсон Р. Е. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 9. М., Госхимиздат, 1958, стр. 628.
218. Томпсон С. Г., Муча М. Л. Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.). Избранные доклады иностранных ученых, т. 5. М., Атомиздат, 1959, стр. 290.
219. Тростянская Е. Б. Труды Комиссии по аналит. химии, 6, 215 (1955).
220. Уолдрон М. В., Гарстон Дж., Ли Дж. А., Мардон П. К., Марлас Дж. А. К., Пул Д. М., Уильямсон Г. К. Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.). Избранные доклады иностранных ученых, т. 6. М., Атомиздат, 1959, ст. 142.
221. Уэйнстон Б., Малл Д. Г. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 7. М., Госхимиздат, 1958, стр. 462.
222. Уэйсман С. Д., Перлман М. Л., Липкин Д. Пат. США 2908563; цит. по РЖМет., 1960, 28656п.
223. Фиппс Т. Е., Серс Г., Зейферт Р. Л., Симпсон О. К. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 7. М., Госхимиздат, 1958, стр. 468.
224. Флейнери Дж. Р. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 9. М., Госхимиздат, 1958, стр. 648.
225. Флетчер Дж. М. То же, стр. 565.
226. Фомин В. В. Химия экстракционных процессов. М., Атомиздат, 1960.
227. Фомин В. В., Воробьев С. П., Андреева М. А. Атомная энергия, 4, 57 (1958).
228. Фомин В. В., Майорова Е. П. Ж. неорганической химии, 3, 1937 (1958).

229. Фрид С., Захариазен В. Х. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 7. М., Госхимиздат, 1958, стр. 292.
230. Хайд Э. Химия ядерного горючего. М., Госхимиздат, 1956, стр. 393.
231. Хайд И., Сиборг Г. Трансурановые элементы. М., ИЛ, 1959.
232. Хан О. Прикладная радиохимия. М., Госхимиздат, 1947.
233. Хауэлс Г. Р., Хьюз Т. Г., Маккей Д. Р., Сэддингтон К. Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.). Избранные доклады иностранных ученых, т. 5. М., Атомиздат, 1959, стр. 69.
234. Хеффнер Е., Нильссон Г., Хультгрэн А. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 9. М., Госхимиздат, 1958, стр. 613.
235. Хлебников Г. И., Дергунов Е. П. Атомная энергия, 4, 376 (1958).
236. Хлопин В. Г. Труды Радиового ин-та, 4, 34 (1938).
237. Холи К. Е., Мульфорд Р. Н. Р., Губер Е. Дж., Хед Е. А., Эллигер Ф. Х., Бьорклунд К. В. Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.). Избранные доклады иностранных ученых, т. 6. М., Атомиздат, 1959, стр. 273.
238. Хультгрэн А., Хеффнер Е. То же, т. 5, стр. 225.
239. Цалетка Р., Лапицкий А. В. Успехи химии, 29, 1489 (1960).
240. Черняев И. И., Головня В. А., Эллерт Г. В. Ж. неорган. химии, 1, 2726 (1956).
241. Чжан Вень-цин. Кандидатская диссертация. М., Ин-т геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР, 1960.
242. Чмутова М. К., Петрухин О. М., Золотов Ю. А. Ж. неорган. химии, 18, 588 (1963).
243. Шарлов Л. Э. Анализ минерального сырья. М.—Л., ОНТИ, 1936, стр. 164.
244. Шведов В. П., Стрижов С. Г., Чин Цзе-хоу. Радиохимия, 1, 622 (1959).
245. Швецов И. Н., Воробьев А. М. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 7. М., Госхимиздат, 1958, стр. 375.
246. Шевченко В. Б., Жданов Ю. Ф. Радиохимия, 3, 676 (1961).
247. Шевченко В. Б., Повицкий Н. С., Соловкин А. С. Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.). Доклады советских ученых, т. 4. М., Атомиздат, 1959, стр. 28.
248. Шевченко В. Б., Смелов В. С. Атомная энергия, 5, 542 (1958).
249. Шевченко В. Б., Смелов В. С. Атомная энергия, 6, 140 (1959).
250. Шевченко В. Б., Соловкин А. С., Кириллов Л. М., Иванов А. И. Радиохимия, 3, 503 (1961).
251. Шевченко В. Б., Соловкин А. С., Шилин И. В., Кириллов Л. М., Родионов А. В., Баландина В. В. Радиохимия, 2, 281 (1960).
252. Шевченко В. Б., Тимошев В. Г., Волкова А. А. Атомная энергия, 6, 426 (1959).
253. Шевченко В. Б., Федоров И. А. Радиохимия, 2, 6 (1960).
254. Шевченко В. Б., Шмидт В. С., Межов Э. А. Ж. неорган. химии, 5, 1911 (1960).
255. Шрайбер Г. Биофизическая радиология. М., Атомиздат, 1960.
256. Яковлев Г. Н., Горбенко-Германов Д. С. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 7. М., Госхимиздат, 1958, стр. 378.
257. Яковлев Г. Н., Дергунов Е. П., Реформатский И. А., Делов В. Б. То же, стр. 75.

258. Яковлев Г. Н., Чулков П. М., Дедов В. Б., Косяков В. Н., Соболев Ю. П. Атомная энергия, **1**, 131 (1956).
259. Яцмирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1959.
260. Abraham B. M., Brody V. B., Davidson N. R., Hagemann F., Karle G., Katz J. J., Wolf M. J. The Transuranium Elements. Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, **14B**, paper 6.7 (1949).
261. Abraham B. M., Davidson N. R. То же, paper 6.10 (1949).
262. Abraham B. M., Davidson N. R., Westrum E. E. То же, paper 6.18 (1949).
263. Ahrland S., Grenthe I., Noren B. Acta Chem. Scand., **14**, 1059 (1960).
264. Ahrland S., Grenthe I., Noren B. Acta chem. Scand., **14**, 1077 (1960).
265. Aikin A. M. Chem. Eng. Progress, **53**, 82 (1957).
266. Alcock K., Best G. F., Hesford E., McKay H. A. C. J. Inorg. Nucl. Chem., **6**, 328 (1958).
267. Alcock K., Grimley S. S., Healy T. V., Kennedy J., McKay H. A. C. Trans. Faraday Soc., **52**, 39 (1956).
268. Allen K. A. J. Phys. Chem., **60**, 239 (1956).
269. Allen K. A. J. Phys. Chem., **60**, 943 (1956).
270. Anderson H. H. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy, Ser., Div. IV, **14B**, paper 6.2 (1949).
271. Anderson H. H. То же, paper 6.9 (1949).
272. Anderson H. H. То же, paper 6—14 (1949).
273. Anderson H. H. То же, paper 6.15 (1949).
274. Anderson H. H. То же, paper 6.16 (1949).
275. Anderson H. H. То же, paper 6.17 (1949).
276. Anderson H. H. То же, paper 6.19 (1949).
277. Anderson H. H. То же, paper 6.21 (1949).
278. Anderson H. H. То же, paper 6.220 (1949).
279. Anderson H. H., Asprey L. B. USA Patent 2924506; цит. по Nucl. Sci. Abstr., **15**, 24800 (1961).
280. Arselin F., Faugeras P., Grison E. Compt. rend., **242**, 1996 (1956).
281. Ayres G. H., Tuffly B. L., Forrester J. S. Anal. Chem., **27**, 1742 (1955).
282. Bagnall K. W., Deane A. M., Markin T. L., Robinson P. S., Stewart M. A. A. J. Chem. Soc., **1961**, 1611.
283. Bagnall K. W., Markin T. L., Robertson D. S., Robinson P. S., Stewart M. A. A. R. C. T. C. (p-128). At. En. R. E. N° 14730 (1960); цит. по Nucl. Sci. Abstr., **14**, 14730 (1960).
284. Balhis J. H. USA Patent 2992888; цит. по Nucl. Sci. Abstr., **15**, 22384 (1961).
285. Ball J. G., Lee J. A., Mardon P. G., Robertson J. A. L. Mem. sci. rev. met., **57**, 49 (1960).
286. Ball J. G., Lord W. B. H. J. Institute Metals, **86**, 369 (1958).
287. Ball J. G., Robertson J. A. L., Mardon P., Lee J. A., Adams E. T. Nature, **173**, 535 (1954).
288. Barker F. Nucl. Sci. Abstr., **14**, 10460 (1960).
289. Barker G. C., Genkins I. L. Analyst, **77**, 685 (1952).
290. Barrick I. G., Manion I. P., USA Patent 2996352; цит. по Nucl. Sci. Abstr., **15**, 24800 (1961).
291. Beaton R. H. USA Patent 2942939; цит. по Nucl. Sci., Abstr., **14**, 25575 (1960).
292. Beaton R. H. USA Patent 2990243; цит. по Chem. Abstr., **55**, 25535 (1961).
293. Berg M. van der, Klinkenberg P. F. A. Physica, **20**, 462 (1954).
294. Bergstresser K. S. Anal. chem., **30**, 1630 (1958).
- 294a. Bergstresser K. S. Anal. chem., **29**, 532 (1957).
295. Bernal J. D., Fowler R. H., J. Chem. Phys., **1**, 515 (1933).

296. Best G. F., Hesford E., McKay H. A. C. Цит. по Chem. Abstr., 55, 15088 (1961).
297. Best G. F., McKay H. A. C., Woodgate P. R. J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 315 (1957).
298. Betts R. H., Leigh R. M. Canad. Res., 28, 514 (1950).
299. Blaedel W., Kight H. Anal. Chem., 26, 741 (1954).
300. Blumenthal B., Brodsky M. B. Plutonium, 1960. London, Cleaver — Hume Press. Ltd, 1961, p. 171.
301. Boase D. G., Foreman J. K. Talanta, 8, 187 (1961).
302. Boase D. G., Foreman G. K., Drummond J. L., Talanta, 9, 53 (1962).
303. Boaz H. E. Nucl. Sci. Abstr., 10, 2295 (1956).
304. Bock R., Bock E. Naturwissenschaft, 36, 344 (1949).
305. Boomen G. L. Anal. Chem., 29, 213 (1957).
306. Boomen G. L., Holbrook W. B., Rein J. E. Anal. Chem., 29, 219 (1957).
307. Boyes G. W., Ir. Ramsay J. B., Phelps R. T. Talanta, 6, 209 (1960).
308. Brett N. H., Russell L. E. Plutonium, 1960. London, Cleaver — Hume Press. Ltd., 1961, p. 397.
309. Brewer L. Chem. Rev., 52, 1 (1953).
310. Brewer L., Bromley L., Gilles P., Lofgren N. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, 14B, paper 6.40 (1949).
- 310a. Bricker C. E., Waterbury G. R. Anal. Chem., 29, 558 (1957).
311. Britain Patent 826910; цит. по Nucl. Sci. Abstr., 14, 8513 (1960).
312. Britain Patent 847647; цит. по Nucl. Sci. Abstr., 14, 25495 (1960).
313. Britain Patent 852501; цит. по Chem. Abstr., 55, 10137 (1961).
314. Britain Patent 855853; цит. по Nucl. Sci. Abstr., 15, 8912 (1961).
315. Britain Patent 862352 (1961).
316. Brody J. K., Faris J. P., Buchanan R. F. Anal. chem., 30, 1909 (1958).
317. Brothers J. H., Hart R. G., Mathers W. G. J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 85 (1958).
318. Brown F., George G. G., Green D. E., Watt W. D. J. Inorg. Nucl. Chem., 13, 192 (1960).
319. Brown F., Ockenden H. M., Welch G. A. J. Chem. Soc., 1955, 3932.
320. Brown F., Ockenden H. M., Welch G. A. J. Chem. Soc., 1955, 4196.
321. Browne C. I., Hoffman D. C., Crane W. T., Balagha J. P., Higgins G. H., Bornes J. W., Hoff R. W., Smith H. L., Mize J. P., Bunker M. E. J. Inorg. Nucl. Chem., 1, 254 (1955).
322. Bruce F. R. Progress in Nucl. Energy, Ser. III, vol. 2. London, Pergamon Press, 1958, p. 363.
323. Brunstad A. Ind. Eng. Chem., 51, 38 (1959); Химия и хим. технология, серия неорганической химии, 1, 117 (1959).
324. Brunstad A. Chem. Abstr., 51, 1770 (1957).
325. Вубернак J., Lew M., Matlack G. Talanta, 6, 167 (1960).
326. Buchanan R. F., Faris J. P. Radioisotopes in the physical sciences and industry, 2, 361 (Intern. At. Energy, Agency, Vienna) (1962).
327. Buchanan R. F., Hughes J. P., Bloomquist C. A. A. Talanta, 6, 100 (1960).
328. Buchanan R. F., Hughes J. P., Hines J. J., Bloomquist C. A. A. Talanta, 6, 173 (1960).
329. Bunce G. L. РЖХим., 1959, 7964.
330. Bunney L. R., Ballou N. E., Pascual J., Foty S. Anal. chem., 31, 324 (1959).
331. Burger L. Z. J. Phys. Chem., 62, 590 (1958).
332. Butler J. P., Lounsbury M., Merritt J. S. Can. J. Chem., 34, 253 (1956).
333. Caldwell C. E., Grill L. F., Kurtz R. G., Miner F. G., Moody N. E. Anal. Chem., 34, 346 (1962).
334. Campbell W. M. Nucleonics, 14, 92 (1956).

335. Campbell M. H. Chem. Abstr., 56, 158c (1962).
336. Carleson G. Svensk. Kem. tidskr., 70, 55 (1958).
337. Carleson G. Proc. UN Inter. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd., Geneva, 1958; цит. по Chem. Abstr., 54, 23217 (1960).
338. Carson W. N. Cr., Vanderwater G. W., Gile H. S. Anal. chem., 29, 1417 (1957).
339. Chamberlein O., Forwell G. W., Segu E. Phys. Rev., 94, 1561 (1954).
340. Choppin G. R., Chatham-Strode A. J. Inorg. Nucl. Chem., 15, 377 (1960).
341. Clanet F. J. Chromatography, 6, 85 (1961).
342. Cohen D. J. Inorg. Nucl. Chem., 18, 207 (1961).
343. Cohen D. J. Inorg. Nucl. Chem., 18, 211 (1961).
344. Coleman J. S., Penneman R. A., Keenan T. K., La Mar L. E., Armstrong D. E., Asprey L. B. J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 327 (1956).
345. Connick R. E. J. Am. Chem. Soc., 71, 1528 (1949).
346. Connick R. E., Gofman J. W., McVey W. H., Sheline G. E. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, 14B, paper 3.14 (1949).
347. Connick R. E., Kasha M., McVey W. H., Sheline G. E. То же, paper 3.15 (1949).
348. Connick R. E., Kasha M., McVey W. H., Sheline G. E. То же, paper 4.20 (1949).
349. Connick R. E., McVey W. H. То же, paper 3.4 (1949).
350. Connick R. E., McVey W. H. То же, paper 3.9 (1949).
351. Connick R. E., McVey W. H. То же, paper 3.10 (1949).
352. Connick R. E., McVey W. H. То же, paper 4.12 (1949).
353. Connick R. E., McVey W. H. J. Am. Chem. Soc., 71, 1534 (1949).
354. Connick R. E., McVey W. H. J. Am. Chem. Soc., 73, 1798 (1951).
355. Connick R. E., McVey W. H. J. Am. Chem. Soc., 74, 1341 (1952).
356. Connick R. E., McVey W. H. J. Am. Chem. Soc., 75, 474 (1953).
357. Connick R. E., McVey W. H., Sheline G. E. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy, Ser., Div. IV, 14B, paper 3.12 (1949).
358. Cook A. O. То же, paper 3.5 (1949).
359. Cook G. P., Foremen J. K., Kemp E. F. Anal. chim. acta, 19, 174 (1958).
- 359a. Cooke W. D., Hazel F., Mac Nabb W. M. Anal. chim. acta, 3, 656 (1949).
360. Cooper G. H, Talanta, 6, 154 (1960).
361. Coryell C. D., Sugarman N. Radiochemical Studies: The Fission Products, Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, 9 (1951).
362. Cowan M. R., Foreman J. K. Chem. Industry, 1954, 1583.
363. Croucher Don T., Roof R. B. Acta Cryst., 12, 942 (1959).
364. Crouch E. A. C., Cook C. B. J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 223 (1956).
365. Cunningham J. G., Miles C. L. J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 54 (1956).
366. Cunningham B. B., Smith C., Dixon J. S. USA Patent 2545606; цит. по Chem. Abstr., 45, 6508 (1951).
367. Cunningham B. B., Werner L. R. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy Ser., Div., IV, 14B, paper 1.8 (1949).
368. Cunningham B., Werner L. B. J. Amer. Chem. Soc., 71, 1521 (1949).
369. Cvjeticanin D. JENER Rep., N° 57 (1958); цит. по РЖХИМ., 1959, 26999.
370. Cvjeticanin D., Cvjeticanin N. JENER Rept., N° 54, Kjeller (1958).
371. Dalton G. C. United Kingdom Atomic Energy Authority, Production Group, Rept 284 (w) (1962).
372. Davidson N. R., Hagemann F., Hyde E. K., Katz J. J., Sheft J. The Transuranium Elements, Nat Nucl. Energy, Ser., Div. IV, 14B, paper 6.8 (1949).

373. Davies T. H. USA Patent 2992889; цит. по Nucl. Sci. Abstr., 15, 22385 (1961).
374. Dawson J. K. J. Chem. Soc., 1954, 3393.
375. Dawson J. K. Ministry of Supply, Hurwell, Berks (Eng). At. Energy Research Estab., Unclassified C/R 861, 26 (1952); цит. по Chem. Abstr., 46, 10991 (1952).
376. Dawson J. K., Elliott R. M., Hurst R., Truswell A. E. J. Chem. Soc., 1954, 558.
377. Delahay P., Mamontov G. Anal. chem., 27, 478 (1955).
378. Dempsey E., Kay A. E. J. Inst. Metals, 86, 8, 379 (1958).
379. Diamond H., Barnes R. F. Phys. Rev., 101, 1064 (1956).
380. Diamond R. M., Street K., Ir. Seaborg G. T. J. Am. Chem. Soc., 76, 1461 (1954).
381. Dixon J. S., Smith C. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, 14B, paper 6.39 (1949).
382. Dizdar Z. I. Den Boer D. H. W. J. Inorg. Nucl. chem., 3, 923 (1956).
383. Dizdar Z., Tal O., Kajnuajn J. Bull. Inst. Nucl. Sci (Belgrad), 7, 43 (1957).
384. Doerner H., Hoskins W. J. Amer. Chem. Soc., 47, 675 (1955).
385. Dreeben A. B. Nucl. Sci. Abstr., 10, 4198 (1956).
386. Drummond J. L., McDonald B. J., Ockenden H. M., Welch G. A. J. Chem. Soc., 1957, 4785.
387. Drummond J. L., Welch G. A. J. Chem. Soc., 1956, 2565.
388. Drummond J. L., Welch G. A. J. Chem. Soc., 1957, 3781.
389. Drummond J. L., Welch G. A. J. Chem. Soc., 1958, 3210.
390. Dukes E. K. J. Am. Chem. Soc., 82, 9 (1960).
391. Duwell E. J., Shepard J. W. J. Phys. chem., 63, 2044 (1959).
392. Engelkemier D. W., Fields P. B., Fried S., Pyle G. L., Stevens C. M., Asprey L. B., Browne C. I., Smith H. L., Spence R. W., J. Inorg. Nucl. Chem., 1, 345 (1955).
393. Engelkemier D. W., Fields P. B., Huizenga I. R. Phys. Rev., 90, 6 (1953).
394. Faris B. F. USA Patent 2931701; цит. по Nucl. Sci. Abstr., 14, 21609 (1960).
395. Faris B. F., Olson C. M. USA Patent 2991150; цит. по Nucl. Sci. Abstr., 15, 22380 (1961).
396. Faris B. F., Strassel H. K. Цит. по РЖХим., 1962, 12К35.
397. Ferguson W. S., Newell D. M. Nucl. Sci. Abstr., 15, 1950 (1961).
398. Ferrett D. G., Milner G. W. C. Analyst, 80, 132 (1955).
399. Ferrett D. G., Milner G. W. C. Analyst, 81, 193 (1956).
400. Ferrett D. G., Milner G. W. C. J. Chem. Soc., 1956, 1186.
401. Ferrett D. G., Milner G. W. C., Shalgosky H. L., Slee L. G. Analyst, 81, 506 (1956).
402. Fields P. R., Studier M. H., Friedman A. M., Diamond H., Sjoblom R., Sellar P. A. J. Inorg. Nucl. chem., 1, 262 (1955).
403. Fitch F., Russell D. USA Patent 2852338; цит. по РЖХим, 1960, 2722.
404. Fletcher G. M. Progr. Nucl. En., 3, 105 (1956).
405. Florin A. E., Tannebaum J. R., Lemons J. F. J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 368 (1956).
406. Foreman J. K., Appleton W. T. Nucl. Sci. Abstr., 14, 19451 (1960).
407. Foreman J. K., Smith T. D. J. Chem. Soc., 1957, 1752.
408. Foreman J. K., Smith T. D. J. Chem. Soc., 1957, 1758.
409. Fortune W. B., Mellon M. G. Ind. End. chem., Anal. Ed., 14, 869 (1942).
410. Foster E., Phillips G. цит. по Chem. Abstr., 55, 16267 (1961).
411. Forwell G. W., Roberts J. E., Wahla C. Phys. Rev., 94, 363 (1954).
412. Fred M., Nactrieb R., Tompkins F. J. Opt. Soc. Am., 37, 279 (1947).
413. Fred M., Tompkins F. J. Opt. Soc. Am., 44, 824 (1954).

414. French Patent 1220061; цит. по Nucl. Sci. Abstr., **15**, 14366 (1961).
415. Fried S. USA Patent 2860948; цит. по РЖХИМ., **1960**, 5243.
416. Fried S., Davidson N. R. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, **14B**, paper 6.11 (1949).
417. Fried S., Davidson N. R. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, **14B**, paper 15.5 (1949).
418. Fried S., Davidson N. R. J. Am. Chem. Soc., **70**, 3539 (1948).
419. Fried S., Westrum E. F., Baumbach H. L. Jr., Kirk P. J. J. Inorg. Nucl. Chem., **5**, 192 (1957).
420. Fried J. Symposium on Rare Metals, pp. 386—401, Indian Institute of Metals, 1957; цит. Waldron M. B. Contemporary Physics, **2**, 385 (1961).
421. Fries B. A. USA Patent 2926067; цит. по Nucl. Sci. Abstr., **14**, 15719 (1960).
422. Fritz J. S., Carralda B. B., Karraker S. K. Anal. Chem., **33**, 882 (1962).
423. Fudge A. J., Wood A. G., Ваннман M. F. Nucl. Sci. Abstr., **14**, 18851 (1960).
424. Garner C. S., Bonner N. A., Seaborg G. T. J. Am. Chem. Soc., **70**, 3453 (1948).
425. Gevantman D. H., Kraus K. A. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, **14B**, paper 4.16 (1949).
426. Chiorso A., James R. A., Morgan O. O., Seaborg G. T. Phys. Rev., **78**, 427 (1950).
427. Gierst L. Anal. chim. acta, **15**, 262 (1956).
428. Gierst L., Juliard A. J. Phys. Chem. **57**, 701 (1953).
429. Gierst L., Mechelynck Ph. Anal. chim. acta, **12**, 79 (1955).
430. Gluckauf E., McKay H. A. C. Nature, **165**, 594 (1950).
431. Goeckerman R. H. USA Patent 2967395; цит. по Nucl. Sci. Abstr., **15**, 13016 (1961).
432. Gordon C. L., Schlecht W. G., Wichers E. J. Research Nat. Bur. Standards, **33**, 457 (1944).
433. Grenth L., Noren B. Acta chem. Scand., **14**, 2216 (1960).
434. Griffin P. M., McNally J. R. Jr. J. Opt. Soc. Am., **45**, 63 (1955).
435. Grison E. Progress in Nuclear Energy, Ser. V, vol. 2. London, Pergamon Press, 1959, p. 91.
436. Groh H. J. цит. по Nucl. Sci. Abstr., **15**, 14346 (1961).
437. Gwozdz R., Siekierski S. Nukleonika, **5**, 671 (1960).
438. Ter Haaz K., Bazen J. Anal. chim. acta, **9**, 235 (1953).
439. Haeffner E., Hultgren A. Nucl. Sci. Eng., **3**, 372 (1958).
440. Hagemann F. J. Am. Chem. Soc., **72**, 768 (1950).
441. Hagemann F., Abraham B. M., Davidson N. R., Katz J. J., Sheft J. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, **14B**, paper 6.170 (1949).
442. Hahn O., Strassman F. Naturwissenschaft, **30**, 256 (1942).
443. Hall G. R., Herniman P. D. J. Chem. Soc., **1954**, 2214.
444. Hamaker J. W., Koch C. W. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy, Ser., Div. IV, **14B**, paper 6.92 (1949).
445. Hamm R. E. Anal. Chem., **30**, 350 (1958).
446. Hampson D. C., Bennett G. A., Chellew N. R. Nucl. Sci. Engng., **6**, 501 (1959).
447. Handshuh G. W. Chem. Abstr., **55**, 14093 (1961).
448. Hardy C. O. Progress in Nucl. Energy, Ser. III, vol. 2. London, Pergamon Press, 1958, p. 357.
449. Hart R. G., Bigham C. B., Lounsbury M. Talanta, **6**, 94 (1960).
450. Harvey G. B. Nucleonics, **2**, 30 (1948).
451. Harvey B. G., Heal H. G., Maddock A. G., Rowley E. L. J. Chem. Soc., **1947**, 1010.

452. Heal H. G. USA Patent 2925322; цит. по Nucl. Sci. Abstr., **14**, 15717 (1960).
453. Healy T. V., McKay H. A. C. Trans. Faraday Soc., **52**, 633 (1956).
454. Helly M. V., Gardner A. W. J. Inorg. Nucl. Chem., **7**, 245 (1958).
455. Helbig W. Chemische Technik, **13**, 514 (1961).
456. Helbig W. Z. Anal. Chem., **182**, 15 (1961).
457. Helbig W. Z. anal. Chem., **182**, 19 (1961).
458. Helbig W. Z. anal. Chem., **182**, 84 (1961).
459. Hill J. D. Nature, **186**, 304 (1960).
460. Hindman J. C. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy, Ser., Div. IV, **14B**, paper 4.4 (1949).
461. Hindman J. C. То же, paper 4.5 (1949).
462. Hindman J. C. То же, paper 4.7 (1949).
463. Hindman J. C., Amer D. P. То же, paper 4.2 (1949).
464. Hindman J. C., Kraus K. A., Howland J. J., Cunningham B. B. То же, paper 3.2 (1949).
465. Hoffman D. C. Progress in Nucl. Energy, Ser. IX, vol. 2. London, Pergamon Press, 1961, p. 157.
466. Hoffman D. C., Ford G. P., Lawrence F. O. J. Inorg. Nucl. Chem., **5**, 6 (1957).
467. Hollander J. M., Perlman J., Seaborg G. T. Rev. Mod. Phys., **25**, 469 (1953).
468. Holt B. D. Anal. Chem., **32**, 124 (1960).
469. Horner D. E., Coleman C. F. Nucl. Sci. Abstr., **15**, 11055 (1961).
470. Horton C. T., Ward B. J., Plutonium, 1960. London, Cleaver-Hume Press Ltd, 1961, p. 499.
471. Howland J. J., Jr., Hidman J. C., Kraus K. A. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, **14B**, paper 3.3 (1949).
472. Hoefford D. L., Scott B. F. То же, paper 16.1 (1949).
473. Hulet E. K., Gutmacher R. G., Coops M. S. J. Inorg. Nucl. Chem., **17**, 350 (1961).
474. Hummel F. C., Willard H. H. Ind. End. Chem., Anal. Ed., **10**, 13 (1938).
475. Hunter G. J., Chenley R. B. At. Energy Research Estab. (Gr. Brit.) A. M., 19,5 (1959); цит. по Chem. Abstr., **54**, 307 (1960).
476. Hurst R., Hall G. R. Analyst, **77**, 790 (1952).
477. Jackson N., Short J. F. A. E. R. E., N M444 (1959); цит. по РЖХим., **1960**, 47007.
478. James R. A., Florin A. E., Hopkins H. H. Jr., Ghiorso A. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, **14B**, paper 22.8 (1949).
- 478a. James R. A., Thompson S. G. USA Patent 2863892; цит. по РЖХим., **1960**, 2721.
479. Jenkins E. N. J. Inorg. Nucl. Chem., **13**, 323 (1960).
480. Jenkins J. L., McKay H. A. Trans. Faraday Soc., **50**, 107 (1954).
- 480a. Johnson A. J., Vejvoda E. Anal. Chem., **31**, 1643 (1959).
481. Jorgensen C. K. J. Chem. Phys., **23**, 399 (1955).
482. Jette E. R. J. Chem. Phys., **23**, 365 (1955).
483. Kabanova O. L., Danuschenkovу M. A., Paley P. N. Anal. chim. acta, **22**, 66 (1960).
484. Kambara R. Bull. Chem. Soc., Japan, **27**, 523, 527, 529 (1954).
485. Kasha M., Sheline G. E. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, **14B**, paper 3.14 (1949).
486. Kasha M. То же, paper 3.100 (1949).
487. Katz J. J., Gruen D. M. J. Am. Chem. Soc., **71**, 2106 (1949).
488. Keder W. E., Sheppard J. C., Wilson A. S. J. Inorg. Nucl. Chem., **12**, 327 (1960).
489. Keller C. J. Chromatography, **7**, 535 (1961).

490. Keley M. T., Jones H. C., Fisher D. E. *Anal. Chem.*, **31**, 488, 956 (1959).
491. Keley M. T., Jones H. C., Fisher D. E. *Talanta*, **6**, 185 (1960).
492. Kennedy J. W., Seaborg G. T., Segre E., Wahl A. C. *Phys. Rev.*, **70**, 555 (1946).
493. Kennedy J. W., Seaborg G. T., Segre E., Wahl A. C. The Transuranium Elements, *Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV*, **14B**, paper 1.2 (1949).
494. Kiess C. C., Humphreys C. J., Laun D. D. J. *Research Nat. Bur. Standards*, **37**, 57 (1946); *J. Opt. Soc. Am.*, **36**, 357, (1961).
495. King E. L. The Transuranium Elements, *Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV*, **14 B**, paper 17.4 (1949).
496. Knoch W. *Naturforsch.*, **16a**, 525 (1961); цит. по *Nucl. Sci. Abstr.*, **15**, 24911 (1961).
497. Knoch W., Sinder R. Z. *Electrochem.*, **64**, 1020 (1960).
498. Roy Ko. *Nucleonics*, **15**, 71 (1957).
499. Roy Ko. *Anal. Chem.*, **28**, 274 (1956).
500. Roy Ko. *Appl. Spectroscopy*, **13**, 10 (1959).
501. Koch C. W. The Transuranium Elements, *Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV*, **14B**, paper 17.4 (1949).
502. Kohman T. P., *J. Chem. Educ.* **38**, 73 (1961).
503. Koshland M. E., Fries A. *Nucl. Sci. Abstr.*, **10**, 5182 (1956).
504. Koshland D. E., Kroner J. C., Spector L. The Transuranium Elements, *Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV*, **14B**, paper 6.6 (1949).
505. Koshland D. E., Willand J. E. USA Patent 2995419; цит. по *Nucl. Sci. Abstr.*, **15**, 24916 (1961).
506. Koyama K. *Anal. Chem.*, **34**, 523 (1960).
507. Kraus K. A. The Transuranium Elements, *Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV*, **14B**, paper 3.16 (1949).
508. Kraus K. A. То же, paper 3.17 (1949).
509. Kraus K. A. То же, paper 4.17 (1949).
510. Kraus K. A., Dam J. R. То же, paper 4.14 (1949).
511. Kraus K. A., Dam J. R. То же, paper 4.15 (1949).
512. Kraus K. A., Dam J. D. То же, paper 4.18 (1949).
513. Kraus K. A., Moore G. E. То же, paper 4.19 (1949).
514. Kraus K. A., Nelson F. J. *Am. Chem. Soc.*, **72**, 3901 (1950).
515. Kraus K. A., Nelson F., Moore G. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3979 (1955).
516. Lamb C. E. *Talanta*, **6**, 20 (1960).
517. Langer A., Stevenson D. P. *Ind. Engin. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 770 (1942).
518. Larsen R. P., Seils C. A. *Anal. Chem.*, **32**, 1863 (1960).
519. Seary J. A., Morgan A. N., Maranan W. J. *Indust. Eng. Chem.*, **51**, 105 (1959).
520. Lee J. A., Hall R. O. A. J. *Less. Common Metals*, **1**, 356 (1959).
521. Levine C. A., Seaborg W. T. J. *Amer. Chem. Soc.*, **73**, 3278 (1951).
522. Lingane G. G. *Anal. chim. acta*, **2**, 584 (1948).
523. Lingane G. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1916 (1945).
524. Lord W. B. H. *Nature*, **173**, 534 (1954).
525. Lord W. B. H., Waldron M. B., *J. Inst. Metals*, **86**, 385 (1958).
526. Maddock A. G., Booth H. USA Patent 2952511; цит. по *Chem. Abstr.*, **55**, 2302 (1961).
527. Maeck W. J., Booman G. L., Kussy M. E., Rein J. E. *Anal. Chem.*, **32**, 1874 (1960).
528. Maeck W. J., Booman G. L., Kussy M. E., Rein J. E. *Anal. Chem.*, **33**, 1775 (1961).
529. Maeck W. J., Kussy M. E., Morgan T. D., Rein J. E., Lang M. T. *Nucleonics*, **20**, N 5, 80 (1962).

530. Magnusson L. B. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, **14B**, paper 15.11 (1949).
531. Magnusson L. B., LaChapelle T. J. To же, paper 1.7 (1949).
532. Magnusson L. B., Thompson S. G., Seaborg G. T. Phys. Rev., **78**, 363 (1950).
533. Mainland E. W. Ind. Engng. Chem., **53**, № 9, 685 (1961).
534. Maly J., Kurzweilova H., Lenk R., Reka I. Collect. Czechosl. Chem. Comm., **25**, 1383 (1960).
535. Mandleberg C. J., Rae H. K., Hurst R., Song G., Davies D., Francis K. E. J. Inorg. Nucl. Chem., **2**, 358 (1956).
536. Markin T. L., McKay H. A. C. J. Inorg. Nucl. Chem., **7**, 298 (1958).
537. McDonald B. J., Fardon J. B. J. Chem. Soc., **1956**, 781.
538. McKay H. A. C., Nairn J. S., Waldron M. B. Proc. of the Second Inter. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, vol. 28, p. 299, United Nations, New York, 1958.
539. McKenzie D. E. Can. J. Chem., **34**, 749 (1956).
540. McLane C. K., Dixon J. S., Hindman J. C. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, **14B**, paper 4.3 (1949).
541. McMillan E. M., Abelson P. H. Phys. Rev., **57**, 1185 (1940).
542. McNally J. R., Jr. J. Opt. Soc. Am., **45**, 901 (1955).
543. Meadows J. W., Matlack G. M. Anal. chem., **32**, 1607 (1960).
544. Meadows J. W. T., Matlack G. M., Nelson G. B. Talanta, **6**, 246 (1960).
545. Meggers W. F., Fred M., Tomkins F. S. J. Research Nat. Bur. Standards, **58**, 297 (1957).
546. Merz E. Z. Anal. Chem., **166**, 417 (1959).
547. Metz C. F. Anal. Chem., **29**, 1748 (1957).
548. Metz C. F., Waterbury G. R. Talanta, **6**, 149 (1960).
549. Muller H. W., Brouns R. J. Anal. Chem., **24**, 536 (1952).
550. Milner C. W. C., Woodhead J. L. Analyst, **81**, 427 (1956).
551. Miner F. J., Degrazio R. P., Forrey C. R. Jr., Jones T. C. Anal. chim. acta, **22**, 214 (1960).
552. Mitchell R. F. Anal. Chem., **32**, 326 (1960).
553. Monk R. G. Anal. Abstr., **5**, 1511 (1958).
554. Mooney C. L., Lacharisen W. H. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, **14B**, paper 20.1 (1949).
555. Moore F. L. Anal. Chem., **28**, 997 (1956).
556. Moore F. L. Anal. Chem., **29**, 941 (1957).
557. Moore F. L. Anal. Chem., **30**, 908 (1958).
558. Moore F. L. Anal. Chem., **30**, 1368 (1958).
559. Moore F. L. Anal. Chem., **32**, 1075 (1960).
560. Moore G. E., Kraus K. A. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy, Ser., Div. IV, **14B**, paper 4.22 (1949).
561. Moore F. L., Hudgens J. E. Anal. Chem., **29**, 1767 (1957).
562. Moore F. L., Smith G. W. Nucleonics, **13**, 66 (1955).
563. Morris D. F., Scargill D. Anal. chim. acta, **14**, 57 (1956).
564. Morrison G. H. Anal. Chem., **22**, 1388 (1950).
565. Morrison G. H., Freiser H. Anal. Chem., **30**, 632 (1958).
566. Morrison G. H., Freiser H. Solvent Extraction in Analytical Chemistry, Wiley, New York, 1957.
567. Mulay L. N., Selwood P. W. J. Am. Chem. Soc., **76**, 6207 (1954).
568. Mulford R. N. R., Sturdy G. E. J. Am. Chem. Soc., **77**, 3449 (1955).
569. Mulford R. N. R., Sturdy G. E. J. Am. Chem. Soc., **78**, 3897 (1956).
570. Mullins L. J., Leary J. A., Bjorklund C. W. USA At. Energy Comm., LAMS 2441 (1960); цит. по Chem. Abstr., **55**, 3240 (1961).
571. Myers M. N. Nucl. Sci. Abstr., **14**, 16680 (1960).
572. Naumann D. Z. Chem., **1**, 247 (1961).
573. Nebel D. Chemische Technik, **13**, 522 (1961).

- 573a. Nebel D., Schwabe K. Z. Phys. Chem., 220, 240 (1962).
574. Nebel E., Nebel D. Kernenergie, 4, 15 (1961).
575. Newton T. W. J. Phys. Chem., 62, 943 (1958).
576. Newton T. W. J. Phys. Chem., 63, 1493 (1959).
577. Newton T. W., Baker F. B. J. Phys. Chem., 60, 1417 (1956).
578. Newton T. W., Baker F. B. J. Phys. Chem., 61, 934 (1957).
579. Newton T. W., Cowan H. D. J. Phys. Chem., 64, 244 (1960).
580. Newton T. W., Rabideau S. W. J. Phys. Chem., 63, 365 (1959).
581. Nicholls C. M., Wells J., Spence R. Canadian Patent 613891; цит. по Nucl. Sci. Abstr., 15, 20804 (1961).
582. Ockenden D. W., Welch G. A. J. Chem. Soc., 1956, 3359.
583. Orleman E. F., Brody B. B. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, 14B, paper 3.1 (1949).
584. Osborn G. H. Analyst, 73, 381 (1948).
585. Parker G. W., Lantz P. M., Martin W. J. XVI Congress Intern. de Chim. Pure et Appl., Paris 1957. Sect. de Chim. Minerale, S. Ed. E. S., Paris, 1958, p. 395.
586. Pasternak A. Nukleonika, 6, 113 (1961).
587. Patton R. L. The Transuranium Elements, Nat. Energy Ser., Div. IV, 14B, paper 6.33 (1949).
588. Patton R. L. То же, paper 6.37 (1949).
589. Patton K. L. То же, paper 6.38 (1949).
590. Peppard D. F., Studier M. H., Gergel M. V., Mason G. W., Sil-livan J. C., Mech J. F. J. Am. Chem. Soc., 73, 2529 (1951).
591. Perlman J., Thompson S. G., Cunningham B. B. USA Patent 2990245; цит. по РЖМет, 1962, 612006.
592. Pietri C. E., Baglio J. A. Talanta, 6, 159 (1960).
593. Phillips G. Analyst, 83, 75 (1958).
594. Phillips G., Jenkins E. N. J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 220 (1957).
595. Phillips G., Foster E. AERE, N R2878 (1959); цит. по РЖХим, 1960, 30538.
596. Phillips G., Woodhead J., Jenkins E. N. Anal. chim. acta, 19, 229 (1958).
597. Phipps T. E., Sears G. W., Simpson O. C. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, 14B, paper 6.1b (1949).
598. Phipps T. E., Sears G. W., Siefert R. L., Simpson O. C. То же, paper 6.1a (1949).
599. Powell R. Analyst, 83, 252 (1958).
600. Prevout I., Regnaut P. Progress Nucl. Energy, Ser. III, vol. 2. London, Pergamon Press, 1958, p. 337.
601. Purkayastha B. C. Nucleonics, 3, № 6, 2 (1948).
602. Rabideau S. W. J. Am. Chem. Soc., 75, 798 (1953).
603. Rabideau S. W. J. Am. Chem. Soc., 78, 2705 (1956).
604. Rabideau S. W. J. Am. Chem. Soc., 79, 3675 (1957).
605. Rabideau S. W. J. Phys. Chem., 64, 1491 (1960).
606. Rabideau S. W., Cowan H. D. J. Am. Chem. Soc., 77, 6145 (1955).
607. Rabideau S. W., Kline R. J. J. Inorg. Nucl. Chem., 14, 91 (1960).
608. Rabideau S. W., Kline R. J. J. Phys. Chem., 63, 1502 (1959).
609. Rabideau S. W., Kline R. J. J. Phys. Chem., 64, 193 (1960).
610. Rabideau S. W., Kline R. J. J. Phys. Chem., 64, 680 (1960).
611. Rabideau S. W., Lemons J. F. J. Am. Chem. Soc., 73, 2895 (1951).
612. Rabideau S. W., Masters B. J. J. Phys. Chem., 65, 1256 (1961).
613. Rainey R. H. USAEC, Rept. № 59-12-95 (1959).
614. Rasmussen M. J., Hopkins H. H. Ind. Eng. Chem., 53, 453 (1961).
615. Reas W. H. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, 14B, paper 4.9 (1949).
616. Reilley C. N., Everett G. W., Johns R. Anal. Chem., 27, 483 (1955).
617. Ritter D. M., Black R. P. S. Britain Patent 860458; цит. по Nucl. Sci. Abstr., 15, 11094 (1961).

618. Rollier M. A. Gazz. chim. ital. **84**, 649 (1954); Z. anal. Chem., **147**, 138 (1955).
619. Rost G. A. Anal. Chem., **33**, 738 (1961).
620. Runnalls O. S. C. Can. J. Chem., **34**, 133 (1956).
621. Runnalls L. J. C. Progress in nuclear energy, ser. V, vol. 2. London, Pergamon Press, 1959, p. 98.
622. Russell E. R., Adamson A. S., Schubert J., Boyd G. E. USA Patent 2859093 (1959).
623. Ryan J. L. J. Phys. Chem., **64**, 1378 (1960).
624. Ryan J. L. J. Phys. Chem., **65**, 1099 (1961).
625. Ryan J. L. J. Phys. Chem., **65**, 1856 (1961).
626. Ryan J. L., Wheelwright E. S. Ind. Eng. Chem., **51**, 60 (1959).
627. Ryan J. L., Wheelwright E. J. Second United Nations. Intern. Conf on the Peaceful Uses of At. Energy, Geneva, 1958, Report № 1915, USA.
628. Rydberg J. Acta Chim. Scand., **9**, 1252 (1955).
629. Rydberg J. Acta Chim. Scand., **11**, 201 (1957).
630. Rydberg J. Arkiv för Kemi, **9**, 109 (1955).
631. Rydberg J. J. Inorg. Nucl. Chem., **5**, 79 (1957).
632. Rydberg J. Bernstrom B. Acta Chem. Scand., **11**, 86 (1957).
633. Rydberg J., Sillen L. G. Acta Chem. Scand., **9**, 1241 (1955).
634. Sackman J. F. Plutonium, 1960, London, Cleaver-Hume Press, Ltd., 1961, p. 222.
635. Sanchez E. Bol. radioactividad., **24**, 42 (1951); цит. по Chem. Abstr., **47**, 67856 (1953).
636. Sandenaw T. A. Phys. and Chem. solids, **16**, 325 (1960).
637. Sanders S. M. цит. по Nucl. Sci. Abstr., **10**, 4012 (1956).
638. Savvin S. B., Muk A. A. Bull. Inst. Nucl. Sci., «Boris Kidrich», **12**, № 259, okt. (1961).
639. Schlyter R., Sillen L. G. Acta Chem. Scand., **4**, 1323 (1950).
640. Schonfeld F. W., Cramer E. M., Miner W. N., Ellinger F. H., Coffinberry A. S. Progress in Nucl. Energy, Ser. V, vol. 2. London, Pergamon Press, 1959, p. 579.
641. Scott F. A., Peekema R. M. Progress in Nucl. Energy, Ser. IX, vol. 1. London, Pergamon Press, 1959, p. 64; Second United Nations Intern. Conf. on the Peaceful Uses of At. Energy, Geneva, 1958, Rep. 914.
642. Scott F. A., Peekema R. M. Talanta, **6**, 196 (1960).
643. Scribner B., Mullin H. J. Res. of Nat. Bureau of Stands., **37**, 379 (1946).
644. Schwendiman L. C., Healy J. Progress in Nucl. Energy, Ser. IX, vol. 1. London, Pergamon Press, 1959, p. 357.
645. Seaborg G. T. Chem. Eng. News, **23**, 2190 (1945).
646. Seaborg G. T. Nucleonics, **5**, № 5, 16 (1949).
647. Seaborg G. T. The Transuranium Elements, New Haven, Yale University, Press, 1958.
648. Seaborg G. T. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, **14B**, paper 21.1 (1949).
649. Seaborg G. T. USA Patent 2990242; цит. по Nucl. Sci. Abstr., **15**, 19478 (1961).
650. Seaborg G. T., Blaedel W. J., Walling M. T. USA Patent 2950166 (1960).
651. Seaborg G. T., James R. A., Morgan L. O. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, **14B**, paper 22.1 (1949).
652. Seaborg G. T., James R. A., Ghiorso A. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, **14B**, paper 22.2 (1949).
653. Seaborg G. T., McMillan E., Kennedy J. W. Phys. Rev., **69**, 366 (1946).
654. Seaborg G. T., McMillan E. M., Kennedy J. W., Wahl A. C. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, **14B**, paper 1.1a (1949).

655. Seaborg G. T., Perlman I. J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1571 (1948).
656. Seaborg G. T., Perlman J. Rev. Mod. Phys., **20**, 585 (1948).
657. Seaborg G. T., Perlman J. The Transuranium Elements. Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, **14B**, paper 1.3 (1949).
658. Seaborg G. T., Thompson S. G. USA Patent 2950163; цит. по Nucl. Sci. Abstr., **14**, 25582 (1960).
659. Seaborg G. T., Wahl A. C. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, **14B**, paper 1.6 (1949).
660. Seaborg G. T., Wahl A. C., Kennedy J. W. Phys. Rev., **69**, 367 (1946).
661. Seaborg G. T., Wahl A. C., Kennedy J. W. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, **14B**, paper 1.1b (1949).
662. Seaborg G. T., Wahl A. C., Kennedy J. W. То же, paper 1.4 (1949).
663. Segre E., Weigand G. Phys. Rev., **94**, 157 (1954).
- 663a. Schwabe K., Nebel D. Z. phys. Chem., **220**, 339 (1962).
664. Schults W. D. Chem. Abstr., **55**, 13176 (1961).
665. Schults W. D. Anal. Chem., **33**, 15 (1961).
666. Siddall T. H. J. Am. Chem. Soc., **81**, 4176 (1954).
667. Siddall T. H. J. Inorg. Nucl. Chem., **13**, 151 (1960).
668. Siddall T. H. J. Phys. Chem., **64**, 1863 (1960).
669. Sikkeland T. JENER, Rept. № 38 (1955); цит. по Chem. Abstr., **50**, 5421 (1956).
670. Sikkeland T., Haaland G. JENER. Rept. № 46, Kjeller (1956).
671. Snee L. J., Phillips G., Jenkins E. N. Analyst, **84**, 596 (1959).
672. Smales A. A., Airey J. L., Walton G. N., Brooks R. Atomic Energy Research Establ. C/R 533, 1955; цит. по Chem. Abstr., **50**, 9490 (1956).
673. Smith C. S. Metal Progress, **65**, 81 (1954).
674. Smith C. S. Phys. Rev., **94**, 1068 (1954).
675. Smith G. F. J. Chem. Educ., **7**, 2948 (1930).
676. Smith G. F. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **6**, 229 (1934).
677. Smith H. L. J. Inorg. Nucl. Chem., **17**, 178 (1961).
678. Smith M. E. Anal. Chem., **30**, 912 (1958).
679. Smith M. E. Цит. по Nucl. Sci. Abstr., **14**, 21396 (1960).
680. Smith M. E. Цит. по Nucl. Sci. Abstr., **14**, 17814 (1960).
681. Steindler M. J., Steidl D. V., Steunenberg R. K. Nucl. Sci. Engng., **6**, № 4, 333 (1959).
682. Stoughton R. W. USA Patent 2970035; цит. по Chem. Abstr., **55**, 11131 (1961).
683. Street K. Jr., Seaborg G. T. J. Am. Chem. Soc., **72**, 2790 (1950).
684. Street K. Jr., Seaborg G. T. J. Am. Chem. Soc., **72**, 2792 (1950).
685. Strominger D., Hollander J. M., Seaborg G. T. Rev. Mod. Phys., **30**, 823 (1958).
686. Studier M. H., Fields P. R., Sellers P. H., Friedman A. M., Stevens C. M., Mech J. F., Diamond H., Sedlet J., Huizenga J. R. Phys. Rev., **93**, 1433 (1954).
687. Studier M. H., Huizenga J. R. Phys. Rev., **96**, 545 (1954).
688. Sullivan J. C., Pyle G. Z., Studier M. H., Fields P. R., Manning W. M. Phys. Rev., **83**, 1267 (1951).
689. Taube M. J. Inorg. Nucl. Chem., **12**, 174 (1959).
- 689a. Taube M. Nukleonika, **5**, 531 (1960).
690. Taylor R. E. Anal. chim. acta, **21**, 549 (1959).
- 690a. Taylor C. G. Analyst, **81**, 369 (1956).
691. Thompson S. G., Muller D. R., James R. A. USA Patent 2989367; цит. по Nucl. Sci. Abstr., **15**, 19473 (1961).
692. Thompson S. G., Gjiorsso A., Seaborg G. T. Phys. Rev., **80**, 781 (1950).
693. Thompson S. G., Street K. Jr., Gjiorsso A., Seaborg G. T. Phys. Rev., **80**, 790 (1950).

694. Thompson S. G., Street K. Jr., Ghiorso A., Reynolds F. Z. *Phys. Rev.*, **80**, 1108 (1950).
695. Thompson S. G., Street K. Jr., Ghirso A., Reynolds F. Z. *Phys. Rev.*, **84**, 165 (1951).
696. Tober F. W. Second United Nations Intern. Conf. on the Peaceful Uses of At. Energy, Geneva, 1958, Report N 520, USA.
697. Trentinon M., Chesne A. *Цит. по Nucl. Sci. Abstr.*, **15**, 2695 (1961).
698. Tuck D. G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **6**, 252 (1958).
- 698a. Tuck D. G., Welch G. A. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 302 (1959).
699. Umezawa H. *J. Atomic Energy Soc.*, **2**, 478 (1960); *Nucl. Sci. Abstr.*, **14**, 24209 (1960).
700. UKAEA, PG Report 212(S), (1961).
701. UKAEA, PG. Report 280(W), (1961).
702. UKAEA, PG. Report 290(M), (1962).
703. UKAEA, PG. Report 297(W), (1962).
704. UKAEA, PG. Report 300/(W), (1962).
705. UKAEA, PG. Report 309(W), (1962).
706. Van R. Smit J., Robb W., Jacobs J. J. *Nucleonics*, **17**, 116 (1959).
707. Voigt A., Kant A., Sleight N., Hein R., Wright J., Wolter F., Brown H. The Transuranium Elements, *Nat. Nucl. Energy, Ser., Div. IV*, **14B**, paper 3.8 (1949).
708. Voigt A., Sleight N., Heine R., Wright J. То же, paper 15.9 (1949).
709. Wahl C. USA Patent 2994579 (1961).
710. Ward M., Welch G. A. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 395 (1956).
711. Watanabe K. *J. At. Energy Soc.*, Japan, **3**, 497 (1961).
712. Waterbury G. R. *Anal. Chem.*, **31**, 1138 (1959).
713. Waterbury G. R., Bricker C. E. *Anal. Chem.*, **29**, 129 (1957).
714. Waterbury G. R., Bricker C. E. *Anal. Chem.*, **29**, 1474 (1957).
715. Waterbury G. R., Brieker C. E. *Anal. Chem.*, **30**, 1007 (1958).
716. Waterbury G. R., Douglss R. M., Metz C. F. *Anal. Chem.*, **33**, 1018 (1961).
717. Waterbury G. R., Metz C. F. *Anal. Chem.*, **31**, 1144 (1959).
718. Waterbury G. R., Metz C. F. *Talanta*, **6**, 237 (1960).
719. Weaver B., Horner D. E. *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 260 (1960).
720. Wehner P., Hindman J. C. *J. Am. Soc.*, **72**, 3911 (1950).
721. Weinstock B., Malm J. G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 380 (1956).
722. Weinstock B., Weaver E. E., Malm J. G. *Inorg. Nucl. Chem.*, **11**, 104 (1959).
723. Weiss H. V., Shipman W. H. *Anal. Chem.*, **33**, 37 (1961).
724. Welton G. N., Furby E., Owen V. *Цит. по РЖХим*, **1959**, 22447.
725. Wendlandt W. W. *Anal. Chem.*, **28**, 499 (1956).
726. Westrum E. F. The Transuranium Elements, *Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV*, **14B**, paper 6.57 (1949).
727. Westrum E. F. Jr., Hindman J. C., Greenlee R. То же, paper 22.80 (1949).
728. Westrum E. F., Wallmann J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3530 (1951).
729. Winchester R. S., Maraman W. J. Second United Nations, Intern. Conf. on the Peaceful Uses of At. Energy, Geneva, 1958, Report № 530, USA.
730. Wise E. N. *Nucl. Sci. Abstr.*, **10**, 8776 (1956).
731. Wish L. *Anal. Chem.*, **31**, 326 (1959).
732. Zachariasen W. H. *Acta Cryst.*, **2**, 388 (1949).
733. Zachariasen W. H. *Acta Cryst.*, **5**, 17 (1952).
734. Zachariasen W. H. The Transuranium Elements, *Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV*, **14B**, paper 20.2 (1949).
735. Zachariasen W. H. То же, paper 20.4 (1949).
736. Zachariasen W. H. То же, paper 20.5 (1949).
737. Zachariasen W. H. То же, paper 20.6 (1949).
738. Zachariasen W. H. То же, paper 20.7 (1949).
739. Zotov G., Fowler C. *At. En. Canada, Chalk River Project*, № 208 (1955).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Актинидная теория 13
- Актинидно-уранидная группа элементов 16—20
- Амперометрическое титрование плутония (IV) 197—212
- Анализ сплавов плутония на алюминий 398
железо 400
кобальт 401
лантан и церий 411
молибден 405
ниобий 404
родий и платину 409
рутений 408
тантал 412
титан 399
уран 413
церий 410
цирконий 402
- Боксы для работы с плутонием 115—120
- Валентные состояния плутония в растворах 13
- Вольтамперометрия плутония при постоянной силе тока 247
- Восстановление плутония (IV)
ванадием (III) 61
водородом 60
гидразином 60
гидроксиламином 59
гидрохиноном 60
железом (II) 60, 61
иодид-ионами 61
металлами и их амальгамами 63, 181, 183, 189, 192, 238
оловом (II) 61
перекисью водорода 63
сернистым газом 59, 60, 181, 195, 242
- титаном (III) 62, 181, 185, 240
ураном (IV) 62
хромом (II) 181, 185, 187
электролитическое 79, 188
плутония (VI) до плутония (V) азотистой кислотой 66
гидроксиламином 67
иодид-ионами 66
перекисью водорода 66
электролитическое 80
плутония (VI) до плутония (III) и (IV)
ванадием (III) 76
гидразином 74
гидроксиламином 73
железом (II) 73
иодид-ионами 66, 74
оксалат-ионами 74
оловом (II) 75
ронгалитом 74
ураном (IV) 76
ферроцианид-ионами, 73
цинком 76
электролитическое 79
этилендиаминтетраацетатом 74
- Выделение плутония из костей животных 273
мочи 134, 278, 284
облученного урана, методами ионного обмена 354, 367, 368
сорбцией на неорганических сорбентах 369—371
соосаждения 265, 266, 273, 276, 282
экстракции 210
урановых руд 277, 280
- Высаливатели 304
влияние на коэффициент распределений 316
- Гидролиз ионов плутония (III) 30
плутония (IV) 30
плутония (V) 35
плутония (VI) 36

- Двойные соединения плутония 26
- Двуокись плутония, растворение 107, 192, 197
- Деполимеризация плутония (IV) 34
- Диспропорционирование плутония (IV) 54
плутония (V) 56
- Изотопы плутония 8, 10
- Колориметрическое и спектрофотометрическое определение плутония по собственному светопоглощению
плутония (III) 152
плутония (IV) 156
плутония (VI) 157
смеси валентных форм 158
- при помощи цветных твердофазных реакций 177
с ализарином 176
с арсеназо I 169
с арсеназо II 170
с арсеназо III 170
с родамином ЗБ 177
с тороном I 165
с тороном II 168
с хлорофлороном 169
с хлорфосфозо 174
- Комплексные соединения плутония (III)
карбонатные 39
нитратные 39, 423
оксалатные 39, 423
сульфатные 39, 23
с триоксиглutarовой кислотой 40
тарtratные 40, 423
хлоридные 38, 423
цитратные 40, 423
этилендиаминтетраацетатные, 39, 423
- плутония (IV)
ацетатные 42, 424
карбонатные 45, 425
нитратные 41, 424
оксалатные 44, 424
пероксидные 46, 425
с арсеназо I, II и III 48
с тороном I 49
с триоксиглutarовой кислотой 47
сульфатные 44, 424
тарtratные 44, 425
фосфатные 45, 424
хлоридные 40, 423
цитратные 46, 425
- этилендиаминтетраацетатные 47, 425
плутония (V)
оксалатные 50, 425
хлоридные 50, 425
этилендиаминтетраацетатные 50, 425
плутония (VI)
ацетатные 51, 425
нитратные 51, 425
оксалатные 51, 426
хлоридные 51, 425
- Константы гидролиза
плутония (III) 30
плутония (IV) 31
плутония (V) 35
плутония (VI) 37
комплексообразования 423—425
- Кулонометрическое определение плутония
при заданном потенциале 215
в азотнокислом, солянокислом и цитратном растворах 222
в присутствии железа 227
в хлорнокислых растворах 225
с генерацией вспомогательного реагента 234
при заданной силе тока 237
с генерацией железа (II) 238, 239
с генерацией церия (IV) 238—240
- Кулонометры 225—227
принцип действия 221
- Металлический плутоний 23
анализ 182, 189, 191, 202, 206
двойные соединения 26
методы получения 23
отношение к другим металлам 26
растворение в кислотах 25, 181
189, 191, 202
расфасовка и хранение, 118
сплавы 27
твердые растворы 26
физические свойства 24
химические свойства 25
электрополирование 201
- Механизм действия высаливателей 304
окислительно - восстановительного процесса 58
соосаждения микрокомпонента 264
плутония с органическими соосаждителями 285

Носители для соосаждения индикаторных количеств плутония 268

Окисление

плутония (III) до плутония (IV)

бромат-ионами 65

иодат-ионами 65

кислородом 64

нитрат-ионами 64

нитрит-ионами 64

электролитическое 79

плутония (IV) и (III) до плутония (VI)

броматом калия 71

висмутатом натрия 68

гипохлоритом 71

двуокисью свинца 71

нитрат- и нитрит-ионами 72

озоном 70

перманганатом 69

персульфатом 68

серебром (II) 67, 278

хлорной кислотой 71

хромом (VI) 68

церием (IV) 69

электролитическое 80

плутония (V) до плутония (VI) 67, 80

Окислительно-восстановительные потенциалы ионов плутония 52

Определение плутония

качественное 121

количественное 123

Определение плутония в

двуокиси 196, 209

металле 182, 189, 191, 202, 206

моче 134, 135

облученном уране 210, 266

сплавах 398

Определение плутония методами

весовыми 252 (см. также Осаждение плутония)

колориметрическими и спектрофотометрическими 149 (см. также Колориметрическое и спектрофотометрическое определение плутония)

кулонометрическими 215 (см. также Кулонометрическое определение плутония)

полярографическими 240 (см. также Полярографическое определение плутония)

радиометрическими 123

аппаратура 143

препараты плутония

измерение 139

методы приготовления 126

(см. также Приготовление

α -препаратов плутония)

эталонные 128

титриметрическими 178 (см. также

Титриметрическое определение плутония)

Определение продуктов деления в облученном плутонии

америдий 422

барий 420

молибден 417

ниобий 416

празеодим и неодим 421

родий 419

рутений 418

стронций 414

теллур 419

цезий 420

цирконий 415

Осаждение плутония в виде

бензолсульфината 261

гидроокиси 253

иодата 257

купфероната 259

оксалатов 258

8-оксихинолината 260

пероксидов 254

из кислых растворов 254

из карбонатных растворов 255

в присутствии комплексона III 256

салнцилатов 262

фениларсоната 261

Отделение плутония

индикаторных количеств соосаждением с

арсенатом висмута 274

гидроокисями 278

двойным селенатом лагана и калия 272

двойным сульфатом лантана и калия 268

иодатом свинца 282

карбонатами щелочных металлов 282

натрийуриилацетатом 280

оксалатом лантана 281

органическими соосаждителями 285

родизонатом калия 284

сульфатом калия 272

фениларсонатом циркония 280

фитинатом циркония 283

фосфатом висмута 272

фосфатом циркония 275

фторидом лантана 275

осаждением в виде

- ацетилацетоната 302
бензолсульфината 299
гидроокисей 289
иодатов 292
натрийплутонилтриацетата 302
м-нитробензоата 301
оксалатов 298
8-оксихинолината 299
пероксидов 290
фениларсонатов 301
ферроцианида 295
фитината 296
фосфата 296
фторидов 294
хроматографическими методами 350
(см. также Хроматографические
методы выделения плутония)
экстракцией 303 (см. также Эк-
тракционное отделение плутония)
- Плутоний**
валентные состояния 13
изотопный состав 8, 10
нахождение в природе 12
соединения 85 (см. также Соедине-
ния плутония)
токсические свойства 115
электронная структура 14, 22
- Полимеризация ионов плутония (IV)**
31
Полярнографическое определение
плутония
квадратно-волновым методом 244
на вращающемся дисковом электро-
де 242
на ртутном электроде в
ацетатных растворах 251
оксалатных растворах 249
растворах масляной, молочной и
яблочной кислот 251
тарtratных растворах 250
цитратных растворах 249
щелочных растворах 251
- Потенциметрическое титрование**
плутония (III) 184, 188, 192
плутония (IV) 206
- Приготовление α -препаратов плуто-**
ния методами
возгонки 136
выпаривания растворов 127
осаждения на носителе 137
электролитического осаждения 130
ядерных эмульсий 148
- Примеси в плутонии, определение**
спектральное 379
химическое 382
азота 386
- амерция 397
бора 382
водорода 382
вольфрама 392
железа 391
кремния 389
лантана 392
молибдена 392
нептуния 396
никеля 391
ниобия и тантала 392
тория 394
углерода 383
урана 394
фтора 387
циркония 391
- Продукты деления в облученном плу-**
тонии 414
- Радиолиз 81**
продукты 81, 83
- Растворимость соединений плутония**
бензолсульфината 101
гидроокиси 89
иодатов 90, 213
купфероната 100
молибдата 95
натрийплутонилтриацетата 105
нитратов 85
оксалатов 95, 98
8-оксихинолината 98
пероксида 89
салицилатов 102
сульфата 86
фениларсоната 104
ферро- и ферри-цианидов 94
финината 103
фосфатов 93, 94
фторидов 91, 92, 295
- Реакции ионов плутония**
окислительно-восстановительные 57,
178
под действием α - и γ -излучений 81
твердофазные 177
цветные с органическими реагента-
ми 122
- Соединения плутония**
ацетилацетонат 105
бензолсульфинат 100
галогениды 108
гидриды 113
гидроокиси 87
иодаты 90
жарбиды 114
комплексные 38 (см. также Комп-
лексные соединения плутония)
купферонат 99

- метанитробензоат 105
 молибдат 95
 натрийплутонилтриацетат 104
 нитраты 85
 нитрид 114
 окислы 105
 оксалаты 95
 8-оксихинолилат 98
 пероксид 89
 пирогаллат 105
 салицилаты 101
 сульфаты 86
 сульфиды 114
 термическое разложение (см. также Термическое разложение соединений плутония)
 ферро- и ферри-цианиды 94
 фитинат 103
 фосфаты 93
 фториды 91
- Сорбенты
 аниониты 356
 катиониты 351
 силикагель, 368
 примесей 379
- Спектральные методы определения примесей 379
- Спектры поглощения плутония в водных растворах 29, 151, 156
 органических растворах 162, 163
- Стабильность валентных форм плутония в растворах 83
- Термическое разложение соединений плутония
 бензолсульфината 101
 гидроокисей 88
 иодата 90
 купфероната 100
 нитрата 85
 оксалатов 97
 8-оксихинолината 99
 сульфата 87
 фениларсоната 104
 фитината 103
- Титриметрическое определение плутония
 комплексонометрическое титрование
 плутония (III) 205
 плутония (IV) 206
- Окислительно-восстановительное титрование плутония (III)
 бихроматом калия 188
 ванадатом аммония 192
 перманганатом калия 194
 сульфатом церия (IV) 181
- Окислительно-восстановительное титрование плутония (IV)
 иодометрическое 196
 меркурометрическое 196
 перманганатом калия 194
- Окислительно-восстановительное титрование плутония (VI)
 железом (II) 197
- титрование по методу осаждения иодатом 212
 гексацианоферроатом 215
- Токсические свойства плутония 115
- Уран, определение в плутонии 394
 сплавах 413
- Фильтры вентиляционные 117
- Хроматографические методы выделения плутония
 распределительная хроматография 371
 на бумаге 377
 на силикагеле 372
- сорбция на анионитах из азотнокислых растворов 356
 бутекса 367
 растворов трибутилфосфата 367
 сернокислых растворов 366
 солянокислых растворов 362
- сорбция на катионитах в зависимости от марки смолы 352
 природы кислоты 352
 температуры 352
- сорбция на неорганических сорбентах 368
- Экстракционные методы отделения плутония реагентами аминами
 первичными 341
 вторичными 342
 третичными 343
 аммониевыми четвертичными солями 347
- N-бензоилфенилгидроксиламином 338
 в виде бензолсульфината 327
 в виде купфероната 335
 дибутилкарбитолом 326
 β,β'-дибутоксиэтиловым эфиром 313
 диэтилкетонном 316
 метилхизобутилкетонном 314
 теноилтрифторацетонном 331
 трибутилфосфатом 317

фосфорорганическими соединениями 328	трансактиниевых элементов 14
эфирами 306	Электрополирование металлического плутония 201
Электролитическое осаждение плутония 130	Ячейки
Электронные структуры плутония 14, 22	для электролиза 78
	кулонометрические 221, 224, 226, 229

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редколлегии	3
Предисловие	5
Глава I. Общие сведения о плутонии	7
Изотопы и их свойства	12
Нахождение в природе	13
Валентные состояния, электронная конфигурация и положение в периодической системе	13
Глава II. Химико-аналитическая характеристика плутония и его соединений	23
Металлический плутоний, его получение и свойства	23
Поведение ионов плутония в водных растворах	28
Гидролиз	30
Комплексообразование	38
Потенциалы	52
Равновесия	54
Действие окислителей и восстановителей	57
Реакции под действием собственного альфа- и внешнего гамма-излучений	81
Устойчивость валентных форм в растворах	83
Соединения, выделяемые из водных растворов	85
Соединения, получаемые сухим путем	105
Токсические свойства плутония и приемы работы	115
Глава III. Качественное определение плутония	121
Глава IV. Количественное определение плутония	123
Радиометрический метод	123
Колориметрические и спектрофотометрические методы	149
Методы, основанные на светопоглощении в водных растворах неорганических кислот	151
Методы, основанные на реакциях с бесцветными и слабоокрашенными органическими реагентами в органических растворах	160
Методы, основанные на реакциях с интенсивно окрашенными органическими реагентами	164
Методы, основанные на цветных твердофазных реакциях	177
Титриметрические методы	178
Окислительно-восстановительное титрование	178
Комплексонометрическое титрование	204
Титрование по методу осаждения	212
Электрохимические методы	215
Кулонометрическое определение плутония	215
Полнотитриметрическое определение плутония	240
Подграфическое определение плутония	252
Весовые методы	252

Глава V. Методы отделения плутония от сопутствующих элементов	263
Отделение осаждением неорганическими и органическими реагентами	263
Соосаждение индикаторных количеств	263
Осаждение весовых количеств	288
Экстракционное отделение плутония	303
Экстракция плутония в виде молекулярных соединений с экстрагентом	306
Экстракция плутония в виде внутрикомплексных соединений	330
Экстракция в виде солей комплексных анионов плутония с органическими катионами	340
Хроматографическое отделение плутония	350
Ионообменная хроматография	350
Отделение плутония на неорганических сорбентах	368
Распределительная хроматография	371
Глава VI. Анализ препаратов плутония и сплавов	379
Определение примесей в чистых препаратах плутония	379
Спектральные методы	379
Химические методы	382
Анализ сплавов	398
Определение продуктов деления в облученном плутонии	414
Приложение. Комплексные соединения плутония в водных растворах	423
Литература	426
Предметный указатель	447

Маргарита Степановна Милукова, Николай Иванович Гусев,
Игорь Георгиевич Сентюрин, Игорь Сергеевич Скляренко

Аналитическая химия плутония

Утверждено к печати
Институтом геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Редактор А. В. Давыдов
Технические редакторы Ю. В. Рыкина, И. Н. Дорохина

Слано в набор 27/VIII 1965 г. Подписано к печати 27/XI 1965 г.
Формат 60×90^{1/16}; Печ. л. 28,5. Уч.-изд. л. 29,5. Тираж 3400 экз.
Т-15723. Изд. № 429. Тип. зак. № 5845.

Цена 1 руб. 92 коп.

Издательство «Наука»,
Москва, К-62, Подосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука»,
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
40	3 св.	$O_6]^{9-}$	$O_6]_6]^{9-}$
87	13 св.	10 мг/мл	10 мг/л
88	11 св.	90 мг/мл	90 мг/л
»	8 св.	5,9 мг/мл	1,1 мг/л
103	16 св.	приводит к уменьшению веса, связанному с постепенным удале-	кривой указывает на отсутствие весовых форм для этого соеди-
152	15 св.	при 410 ммк	при 470 ммк
164	19 св.	5,0 — 30 мг/мл	5,0 — 30 мг/л
165	24 св.	Pu (VI)	Pu (IV)
182	5 св.	Pu (IV)	Pu (III)
195	6 св.	до Pu (VI)	до Pu (IV)
206	1 св.	конц. HCl	HCl
219	20 св.	последней	последних
235	2 св.	по 1 мг	по 1 мл
245	8 св.	$\Delta E-$	$E-$
262	16 св.	плутония (IV)	плутония (III)
»	10 св.	плутония (III)	плутония (IV)
314	12 св.	HN_3	HNO_3
316	16 св.	Pu (IV) заключается	Pu (VI) заключается
»	15 св.	Pu (IV) образовывать	Pu (VI) образовывать
344	Табл. 48, заголовков	Pu (IV)	Pu (VI)
371	18 св.	0,03 см	0,3 см
398	8 св.	$Zr(NO_3)_2$	$ZrO(NO_3)_2$

10249

10249