

Более сложным кинетическим закономерностям подчиняется реакция между Pu(VI) и CH₃CHNOH. В этом случае кинетическое уравнение имеет вид;

$$-\frac{d[\text{Pu(IV)}]}{dt} = k_2 \frac{[\text{Pu(IV)}]^2 [\text{CH}_3\text{CHNOH}]^{1,1}}{[\text{Pu(III)}][\text{HNO}_3]^{2,2}}$$

где $k_2 = 25,3 \pm 1,9$ моль/л^{1,1}·мин^{1,1} при 19,5 °С, а $E_2 = 87,7 \pm 9,8$ кДж/моль.

Ацетальдоксим устойчив в растворах HNO₃ при сравнительно низкой кислотности ([HNO₃] <~ 4 моль/л при 35 °С). Однако, при повышении концентрации HNO₃ и температуры достигаются “критические” условия, при которых происходит быстрое образование азотистой кислоты и быстрое окисление ацетальдоксима. Исследована кинетика реакции между CH₃CHNOH и HNO₂ в “докритических” условиях и между CH₃CHNOH и HNO₃ в “критических” условиях. Скорости этих реакций описываются уравнениями:

$$-d[\text{CH}_3\text{CHNOH}]/dt = k_3[\text{CH}_3\text{CHNOH}][\text{HNO}_2][\text{HNO}_3],$$

где $k_3 = 830 \pm 80$ л²/моль²·мин при 13 °С и

$$-d[\text{CH}_3\text{CHNOH}]/dt = k_4[\text{CH}_3\text{CHNOH}][\text{HNO}_2][\text{HNO}_3]^{1,5},$$

где $k_4 = (1,82 \pm 0,14) \cdot 10^{-7}$ л^{1,5}/моль^{1,5}·мин при 35,5 °С.

Новые элементы и нейтронно-обогащенные радионуклиды в ядерной химии

Ю.Ц. Оганесян, С.Н. Дмитриев, М.Г. Иткис
ОИЯИ, ЛЯР им. Г.Н. Флерова, г. Дубна, Московская обл.

RU0210311

Результаты проведенных в 1999-2000 гг. в ЛЯР ОИЯИ экспериментов по синтезу сверхтяжелых элементов в реакциях слияния ядер ⁴⁸Ca с ²⁴⁸Cm, ²⁴⁴Pu, ²⁴²Pu и ²³⁸U указывают на существенное повышение стабильности нуклидов с Z=108-116 и N=175-170. Наблюдаемые цепочки распада отдельных атомов СТЭ состоят из α-распадов и оканчиваются спонтанным делением.

Относительно большие периоды полураспада получаемых в реакциях с ⁴⁸Ca изотопов 108-114 элементов открывают уникальные возможности для исследования их химических свойств, Вопрос, насколько они являются гомологами Os-Pb и в какой степени на их химических свойствах сказывается релятивистский эффект электронных оболочек тяжелого атома, остается одной из фундаментальных проблем современной химии.

В качестве одного из первоприоритетных экспериментов по химии СТЭ планируется исследование ²⁴⁴Pu (⁴⁸Ca, xn) реакции. Получаемая на циклотроне У 400 ЛЯР энергия ионов ⁴⁸Ca позволяет одновременно реализовать 3n- и 4n-каналы реакции. Сечения образования изотопов 114 элемента составляют единицы pb (10⁻³⁶ см²), эффективная толщина мишени ²⁴⁴Pu 1-1,5 мг/см². Ключевыми вопросами являются разработка эффективной методики сепарации и транспорта продуктов реакции, а также создание мишенного блока, обеспечивающего прием мишенью пучка ионов ⁴⁸Ca с интенсивностью не менее 6·10¹² с⁻¹. Оптимистические оценки позволяют ожидать получения 1 нуклида в 1-2 сутки, то есть чувствительность химических экспериментов может быть в 10-20 раз выше, чем физических. Для отработки методик и в экспериментах с ²⁴⁴Pu в качестве “реперной” планируется использовать ¹⁴⁴Sm(⁴⁸Ca, xn) реакцию, в которой в 4n и 6n каналах образуются короткоживущие гомологи 114 и 112 элементов (¹⁸⁸Pb, ¹⁸⁶Pb и ¹⁸⁴Hg, ¹⁸²Hg).

Другой перспективной задачей ядерной физики и ядерной химии является изучение ядерных реакций с использованием ускоренных радиоактивных ядер. Особый интерес для получения радиоактивных пучков представляют нейтронноизбыточные ядра ^{132}Sn и $^{142-145}\text{Xe}$. Их получение в рамках проекта DIUDs будет реализовано в реакции фотоделения ^{238}U гамма-квантами. Предварительные эксперименты на компактном ускорителе электронов – микротроне МТ-25 показали, что при облучении 10 г ^{238}U гамма-квантами (энергия электронов 25 МэВ, ток 20 мкА) выход ^{132}Sn может достигать $\approx 2 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$, что сравнимо или выше, чем в реакциях деления ^{238}U протонами (600 МэВ) или дейтонами (130 МэВ). Период полураспада ^{132}Sn составляет 39,7 секунд и ключевым будет являться создание эффективных on-line методик быстрого выделения ^{132}Sn из мишени и его отделения от радионуклидов-изобар ^{132}Sb и ^{132}Te .

Радиохимические методы аналитического контроля в ядерно-топливном цикле

В.С. Руденко, В.И. Астафуров, Н.Ф. Мухортов, В.Д. Беляев
ГНЦ РФ “ВНИИНМ им. А.А.Бочвара”, Москва;
АО “Институт аналитических исследований”, Москва;
СХК, г. Северск, Томская обл.

RU0210312

На различных стадиях ядерно-топливного цикла (переработка руд, получение ядерного топлива и оружейных материалов, переработка отработавшего топлива и радиоактивных отходов) используется большой арсенал радиохимических методов анализа. Эти методы применяют для оценки выгорания ядерного топлива, определения содержания U, Np, Pu и ^{90}Sr в растворах отработавшего топлива и производственных отходах, определения как примесей Tc, Np и Pu в уране, так и многих техногенных радионуклидов в сбросах и выбросах предприятий и объектах окружающей среды.

Для выделения и очистки определяемых радионуклидов из анализируемых проб обычно используют экстракционные и хроматографические методы. Широкое распространение в аналитической радиохимии получили “твердые экстрагенты” (твэксы), представляющие собой гранулированный пористый полимер, импрегнированный экстрагентом. Массовое содержание экстрагента в твэксе может превышать 50%.

Выделенные радионуклиды измеряют методами α - и β -счета, α -, β - и γ -спектрометрии. При высокой активности раствора используют погружные детекторы.

Содержание трития в сбросных и природных водах определяют β -спектрометрическим методом. Измерения проводят после электролитического обогащения проб воды, предварительно очищенных дистилляцией.

Определение ^{90}Sr в продуктах остекловывания высокоактивных отходов основано на его сорбционном выделении с последующим измерением β -активности на низкофоновом радиометре. Предел обнаружения 0,1 Бк в пробе.

Для определения содержания ^{237}Np в растворах отработавшего топлива используется сочетание методов изотопного разбавления, экстракционной хроматографии и γ -спектрометрии. В качестве источника реперного нуклида ^{239}Np применяют материнский нуклид ^{243}Am . При содержании ^{237}Np в пробе 1-200 мкг относительная погрешность определения составляет от 30 до 6%.

Определение ^{239}Pu в продуктах переработки отработавшего топлива основано на сочетании методов экстракционной хроматографии и α -спектрометрии. Предел обнаруже-