

Совместное использование экстракционной технологии и жидкосцинтилляционной спектрометрии в современном радионуклидном анализе

Показаны возможности и преимущества использования экстракционного выделения радионуклидов из объектов окружающей среды и технологических проб в сочетании с современными методами жидкосцинтилляционной спектрометрии. Приведены основные проблемы экстракционной технологии, возникшие в современных условиях. Проанализирована возможность использования коммерчески доступных в настоящее время реагентов для приготовления жидких органических экстрагентов и соответствующих сцинтилляционных коктейлей, пригодных для жидкосцинтилляционного анализа с использованием спектрометрического программного обеспечения (СПО) «SpectraDec/LiquidMaster». Показаны результаты тестирования модельных радионуклидных смесей при совместном использовании экстракционной технологии и жидкосцинтилляционной спектрометрии, а также примеры анализа реальных проб.

Ключевые слова:

жидкосцинтилляционная спектрометрия, сцинтилляционный коктейль, жидкостно-жидкостная экстракция, органические экстрагенты, определение радионуклидов.

**Ю.Н.Гончар, Н.О.Гудыменко,
И.А.Каширин, В.А.Гудыменко,
С.В.Малиновский**

ООО «ГИЦ ПВ», Москва

Альфа-излучающие радионуклиды обладают высокой токсичностью, поэтому их качественное и количественное определение в объектах окружающей среды и технологических объектах является одной из важнейших задач радиационного контроля и радиоэкологического мониторинга. В настоящее время жидкосцинтилляционная спектрометрия (ЖСС) в сочетании с современными методами разделения и концентрирования занимает одно из ведущих мест в системе аналитических исследований ввиду высокой эффективности регистрации практически всех видов излучения. Для α -излучения, в отличие от традиционной полупроводниковой α -спектрометрии, она приближается к 100%.

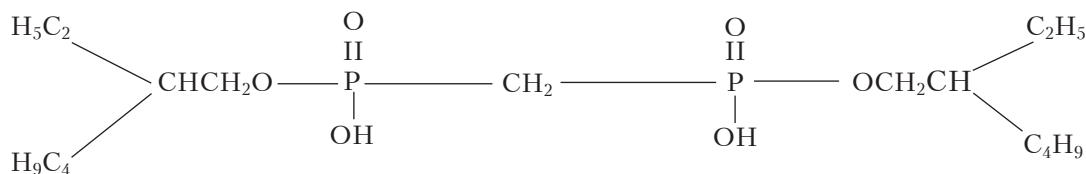
При этом подготовка счетных образцов для ЖС- α -спектрометрии, основанная на избирательном извлечении групп радиоизотопов из сложных смесей с помощью специфических жидкостных экстрагентов, намного быстрее и дешевле традиционных методов пробоподготовки, применяемых в полупроводниковой α -спектрометрии.

Среди основных недостатков ЖС метода можно отметить существенно худшее разрешение α -пиков в ЖС-спектре по сравнению с полупроводниковой спектрометрией и относительно больший фон. Низкое разрешение сцинтилляционных α -пиков обусловлено как самой природой взаимодействия сильно ионизирующих α -частиц с молекулами растворителя и сцинтиллятора, так и традиционными методами подготовки счетного образца (внесение водной пробы или кислотной вытяжки), приводящими к сильному тушению и, соответственно, ухудшению разрешения.

Из радионуклидной смеси можно селективно извлечь изотопы либо специфическим экстрагирующим сцинтилляционным коктейлем (например, «RADAEX», «STRONEX», «ALPHAEX», «URAEX», «THOREX», «POLEX», «RADONEX» фирмы «ETRAC» (OAK RIDGE, USA)), либо в органическую фазу экстрагента, которая может совмещаться с готовыми коммерчески доступными сцинтилляционными коктейлями. Это позволяет избавиться от водной (кислотной) фазы и, соответственно, приводит к значительному уменьшению тушения и улучшению разрешения [1-2].

К сожалению, вышеупомянутые экстрактивные сцинтилляционные коктейли фирмы «ETRAC», которые позволяли селективно выделять из соответствующих сред изотопы радия, стронция, урана, тория, плутония, полония, в настоящее время недоступны [3].

Наиболее перспективными, на наш взгляд, также представлялись экстрагенты нового поколения, обладающие необычайно высокой экстракционной способностью по отношению к большинству металлов, одним из которых, несомненно, является P',P'-ди-(2-этилгексил) метандифосфорная кислота (DIPEX) производства фирмы «Eichrom Industries, Inc.» (Darien, Illinois, USA):



Этот реагент создан сравнительно недавно (в конце 90-х гг. прошлого века), но уже успел приобрести известность как один из самых эффективных сорбентов для извлечения актинидов. Его отличительной особенностью является возможность извлекать из соответствующих сред не только 3- 6-валентные радионуклиды, но также и 2-валентные, такие как Sr, Pb, Ra.

В табл.1 приведены результаты тестирования экстракционных свойств DIPEX, проведенного авторами ранее. К сожалению, этот уникальный экстрагент, наряду с реагентами фирмы «ETRAC», сейчас недоступен.

К настоящему времени коммерчески доступны на российском рынке следующие экстрагенты:

- трибутилфосфат (ТБФ, ТВР);
- триоктилфосфиноксид (ТОФО, ТОРО);
- октилфенил-N,N-диизобутилкарбоамилметилфосфиноксид (СМРО);
- ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (D₂ЭГФК, HDEHP);

- риизооктиламин (ТиОА, TiOA);
- три-н-октиламин (ТОА);
- 2-теноилтрифторацетон (ТТА) и др.

В работе представлены результаты исследования экстракционных свойств этих реагентов применительно к жидкостинтиляционному анализу с использованием спектрометрического программного обеспечения (СПО) «SpectraDec/LiquidMaster». Измерения проводились на ЖС-спектрометре TriCarb-4810TR.

Табл.1. Экстракция радионуклидов 0,2 М раствором DIPEX из растворов HCl.

Р/Н	Кислотность среды (%) / извлечения радионуклида							
	0,001 М	0,01 М	0,1 М	1,0 М	2,0 М	3,0 М	6,0 М	12,0 М
²³⁸ U	100	100	100	100	100	96	96	-
²³⁴ Th	100	100	100	100	100	96	96	84
²⁴² Pu	100	100	100	100	100	100	100	93
²⁴⁴ Cm(III)	94	90	97	97	97	98	96	96
¹⁴⁸ Gd(III)	99	99	99	99	95	99	95	95
⁵⁵ Fe(III)	90	92	97	93	92	88	92	91
⁹⁰ Y(III)	93	88	100	88	95	86	82	87
⁹⁰ Sr(II)	93	94	100	12	5	2	2	2
²¹⁰ Pb(II)	94	95	94	25	2	н. д.	-	н. д.
²²⁶ Ra(II)	93	95	93	25	2,5	н. д.	-	н. д.

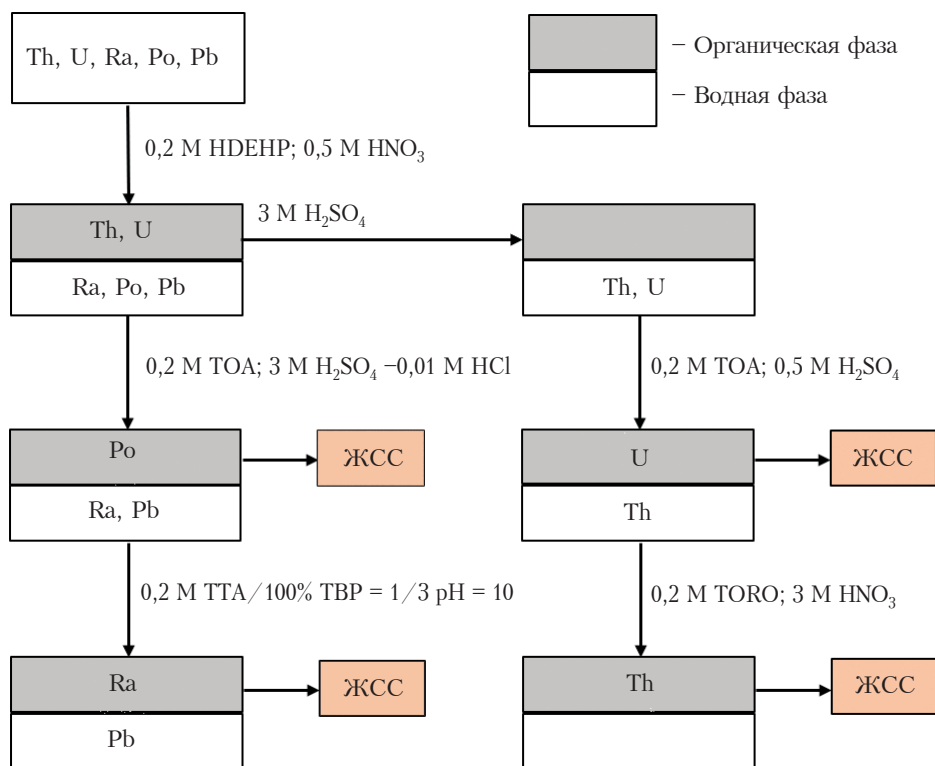


Рис.1. Схема использования экстракционной технологии и ЖС спектрометрии для определения радионуклидов природного происхождения.

Экстракционная технология в ЖС-анализе

Известно, что применение экстрагентов с последующим смешением со сцинтилляционными коктейлями по-разному сказывается на тушении счетного образца. Так, например, ТВР и ТОРО практически не изменяют тушения в системе. По сравнению с ними другие фосфоросодержащие экстрагенты СМРО и НДЕНР уже обладают тушащим эффектом, но не очень сильным. Азотсодержащие TiOA и TOA вызывают относительно высокое тушение, но могут быть использованы в низких концентрациях. Серосодержащий реагент ТТА вызывает очень сильное тушение в системе и поэтому этот экстрагент не рекомендован для совмещения со сцинтилляционными коктейлями.

Экстрагенты тестировались на модельных смесях радионуклидов с известной активностью. В работе использованы 0,2 М растворы реагентов в толуоле.

Рис.2.

Смесь №1.
Экстракция изотопов U 0,2 М раствором TOA из раствора 0,5 М H_2SO_4 . Изотоп ^{232}U добавлен в смесь в качестве трассера химического выхода.

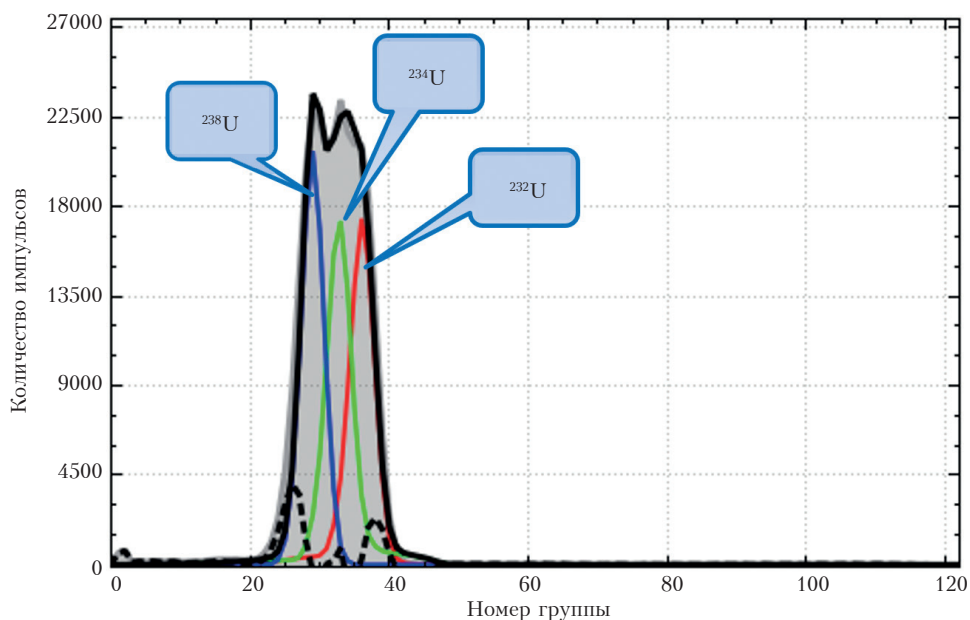
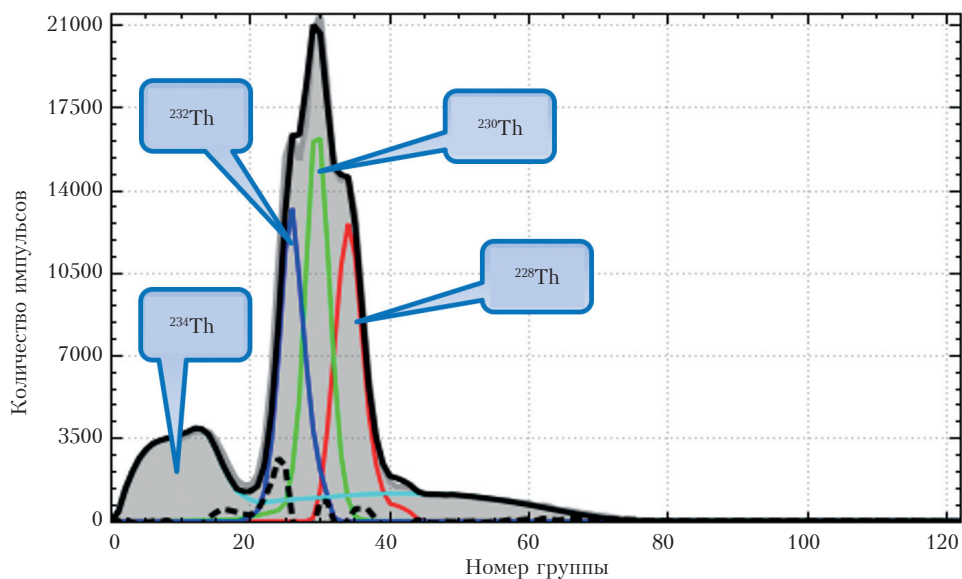


Рис.3.

Смесь №1.
Экстракция изотопов Th 0,2 М раствором ТОРО из раствора 3 М HNO_3 .



Для приготовления модельной смеси №1 использовались растворы природных радионуклидов, а также растворы ^{133}Ba и ^{232}U в качестве трассеров для определения химического выхода экстрагированных изотопов. В модельную смесь №2 вошли природный ^{235}U и техногенные $^{239,241}\text{Pu}$ и ^{241}Am .

Экстракционное выделение природных радионуклидов

На рис.1 представлена разработанная схема последовательного экстракционного выделения из одной пробы природных радионуклидов. На рис.2–6 представлены ЖС спектры отдельных радионуклидных фракций и их обработка СПО «SpectraDec/LiquidMaster» после экстракционных выделений из смеси №1 в соответствии с представленной схемой 1.

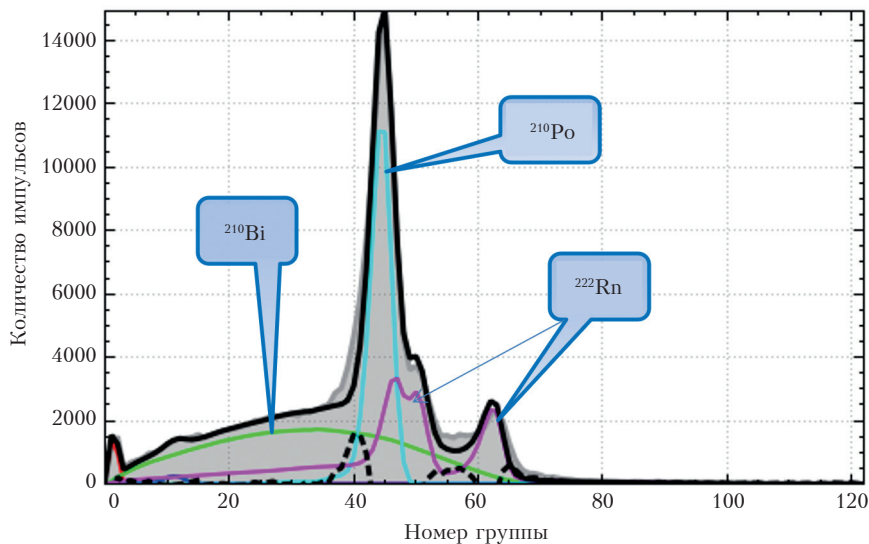


Рис. 4.
Смесь №1.
Экстракция
 ^{210}Po 0,2 М
раствором
ТОРО
из раствора
3 М H_2SO_4 –
0,01 М HCl .

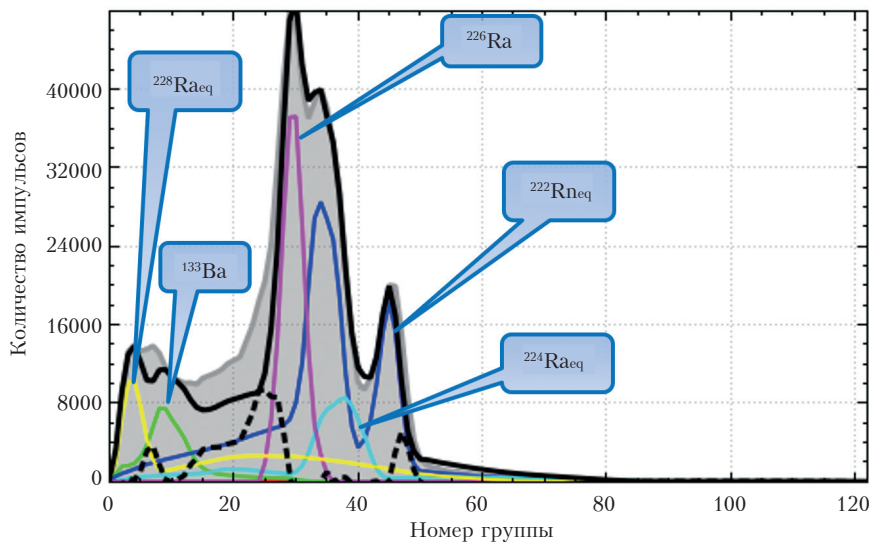


Рис. 5.
Смесь №1.
Экстракция
изотопов Ra
смесью 0,2 М
ТТА/100%
ТВФ=1:3
из аммиачного
буфера pH≈10.
 ^{133}Ba использо-
ван в качестве
трассера
химического
выхода.

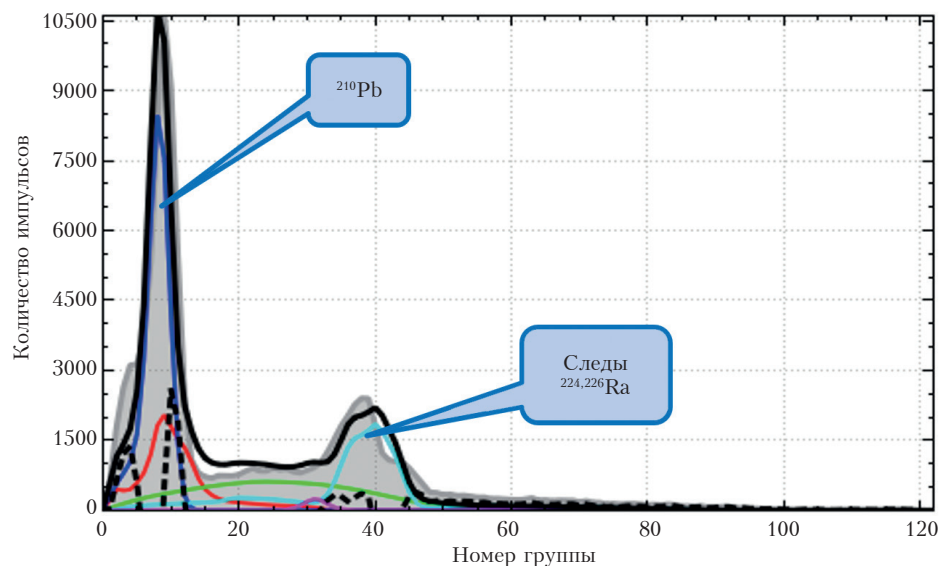


Рис.6.
Смесь № 1.
Остаток
после экстрак-
ции изотопов
Ra и нейтра-
лизации
раствора
до pH≈2.

Экстракционное выделение техногенных радионуклидов

Если в пробе возможно присутствие не только радионуклидов природного происхождения, но также и техногенного (например, изотопов Pu, Am, Sr, Cs и др.), то анализ проводят в соответствии со схемой, представленной на рис.7.

В схему экстракционного выделения природных радионуклидов (рис.1) были внесены изменения. Для разделения 4-валентных U и Pu, имеющих одинаковое сродство к экстрагенту HDEHP, было сначала проведено восстановление изотопов Pu до 3-валентного состояния (аскорбиновая кислота, 1 г/л), затем выделяли U с помощью HDEHP (как на схеме 1), после этого окисляли Pu до 4-валентной степени окисления (NaNO₂, 1 г/л) и далее Pu окончательно экстрагировали HDEHP. ²⁴¹Am оставался в кислотной фракции остатка. Также в остатке определяются другие (I–III-валентные) техногенные радионуклиды (Sr, Cs, и др.), которые могут быть удовлетворительно определены с помощью программы «SpectraDec/LiquidMaster».

Табл.2. Результаты тестирования модельных радионуклидных смесей с помощью совместного использования экстракционной технологии и ЖСС.

№№	Состав смеси	Найденная активность, Бк	Известная активность, Бк
Смесь 1	¹³³ Ba	5,5 ± 0,8	5,4 ± 0,5
	²¹⁰ Pb	5,3 ± 0,7	6,0 ± 0,6
	²¹⁰ Po	5,5 ± 0,5	5,0 ± 0,5
	²²⁴ Ra _{равн.}	8,0 ± 2,0	9,8 ± 0,5
	²²⁶ Ra	16,0 ± 1,8	16,2 ± 1,0
	²²⁸ Ra _{равн.}	8,0 ± 2,0	9,8 ± 0,5
	²³² U	7,3 ± 0,9	9,7 ± 1,0
	²³⁴ U	7,6 ± 0,8 (10,0 ± 1,0)*	9,8 ± 0,5
	²³⁸ U _{равн.}	7,9 ± 0,8 (10,5 ± 1,0)*	11,2 ± 0,5
	²²⁸ Th	9,0 ± 0,9	9,8 ± 0,5
	²³⁰ Th	10,4 ± 1,0	11,0 ± 0,5
	²³² Th _{равн.}	9,0 ± 0,9	9,8 ± 0,5
	²³⁴ Th	10,0 ± 1,0	11,2 ± 0,5
Смесь 2	²³⁵ U _{равн.}	21,0 ± 2,0	25,0 ± 1,3
	²³⁹ Pu	20,0 ± 2,0 (+1,8 _{проск})	24,0 ± 1,2
	²⁴¹ Pu	300 ± 30 (+38 _{проск})	380 ± 30
	²⁴¹ Am	28,0 ± 2,8	31,0 ± 1,5

Примечание: * – Активность с учетом химического выхода по ²³²U

Обнаруженный проскок ($\approx 10\%$) изотопов Pu во фракцию U может быть обусловлен недостаточным временем процесса восстановления плутония. Несмотря на это обстоятельство, такой подход может быть применен для разделения изотопов Pu и U с помощью одного экстрагента HDEHP при оптимизации процессов восстановления/окисления. На рис.8–10 представлены ЖС спектры отдельных радионуклидных фракций и их обработка СПО «SpectraDec/LiquidMaster» после экстракционных выделений из смеси №2 в соответствии с представленной схемой 7.

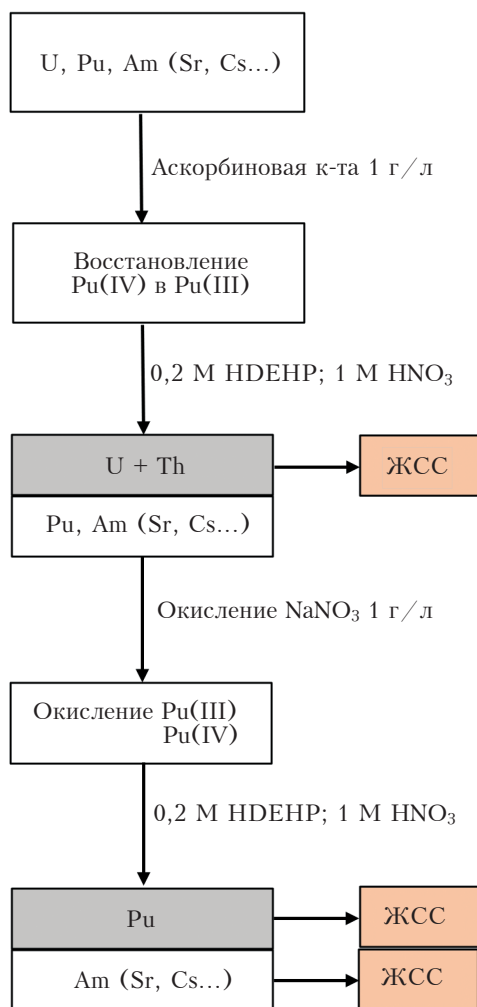


Рис.7. Схема экстракционного разделения радионуклидов природного и техногенного происхождения с применением ЖС спектрометрии.

Исключением являлся недоступный сейчас реагент DIPEX, который позволял экстрагировать изотопы радия из 0,01–0,1 М растворов HCl с высоким химическим выходом (до 95%) и образовывать при смешении со сцинтилляционным коктейлем счетные образцы с удовлетворительным тушением для проведения жидкосцинтилляционного спектрометрического анализа. Радий способен количественно экстрагироваться смесью ТТА и ТБФ в четыреххлористом углероде.

Результаты анализа модельных смесей

В табл.2 приведены результаты анализа модельных смесей.

Согласно полученным данным, при применении разработанной схемы экстракционных технологий химический выход выделения изотопов составил 85–96%.

Тестирование на реальных пробах

В рамках работы также проведено тестирование предложенной методологии на ряде реальных проб. На рис.11–14 приведены ЖС спектры выделенных радионуклидных фракций и их обработка СПО «SpectraDec/LiquidMaster».

Экстракционное выделение радия

Несмотря на значительные преимущества, экстракционный метод не получил должного распространения в аналитической и препаративной химии радия, поскольку радий, являясь представителем щелочноземельных элементов, исключительно трудно переходит в органическую фазу. В большинстве описанных в литературе случаев применения экстракционных методов для отделения радия от различных элементов производится экстракция в органическую фазу именно отделяемых элементов, а не радия. Радий не экстрагируется

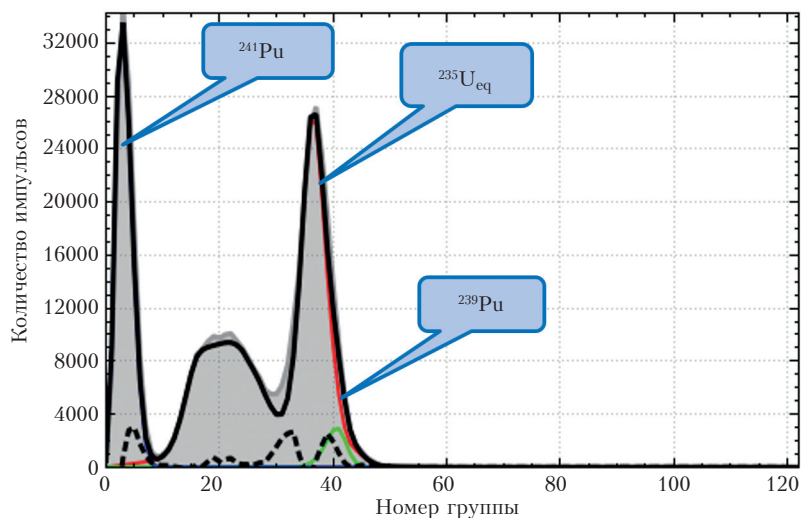


Рис.8. Смесь №2. Экстракция изотопов U 0,2 М раствором HDEHP из 0,5 М HNO_3 (+1 г/л аскорбиновая кислота) + проскок изотопов Pu после восстановления ($\approx 10\%$).

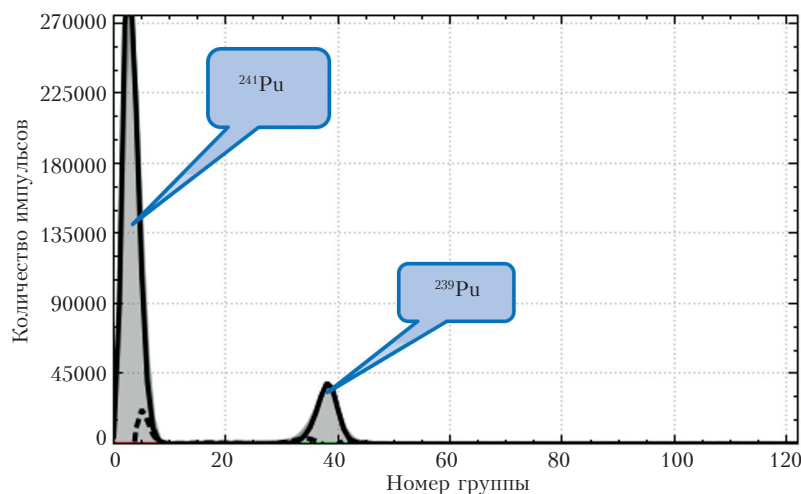


Рис.9. Смесь №2. Экстракция изотопов Pu после окисления (NaNO_2 1 г/л) 0,2 М раствором HDEHP из 0,5 М HNO_3 .

К сожалению, при смешении со сцинтилляционным коктейлем получаемый счетный образец очень сильно затушен и не может быть удовлетворительно охарактеризован после измерения на ЖС спектрометрах.

Авторами предложен способ экстракционного извлечения изотопов радия из умеренно щелочных растворов ($\text{pH} \approx 10$) смесью 0,2 М ТТА и 100% ТБФ в соотношении 1:3. Радий при этих условиях практически количественно экстрагируется в органическую среду. Смешение этой органической фазы с разработанным ранее сцинтилляционным коктейлем на основе толуола (без тритона [1]) приводит к умеренно затушенному счетному образцу, который может быть измерен на ЖСС и успешно обработан СПО «SpectraDec/LiquidMaster».

Такой подход применим для слабоминерализованных водных проб и требует применения трассеров химического выхода радия, например ^{133}Ba . В ряде случаев более обоснован способ нахождения изотопов радия в водном остатке после выполнения всех экстракционных выделений других радионуклидов.

Рис.10. Смесь № 2. Кислотный остаток после экстракции изотопов Рн 0,2 М раствором НДЕНР из 0,5 М HNO_3 .

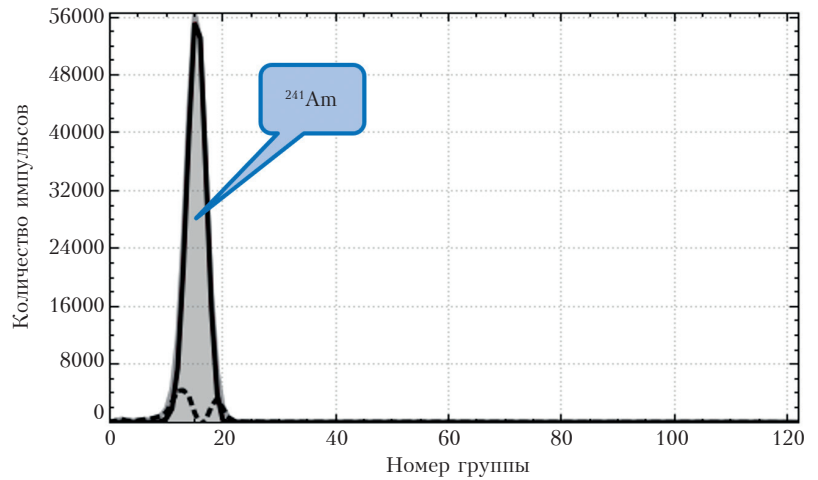


Рис.11. Экстракция изотопов U 0,2 М раствором НДЕНР из пробы воды № 26151. Найдено $A_{U-234} = 1,0 \pm 0,1$ Бк/л; $A_{U-238} = 1,06 \pm 0,11$ Бк/л.

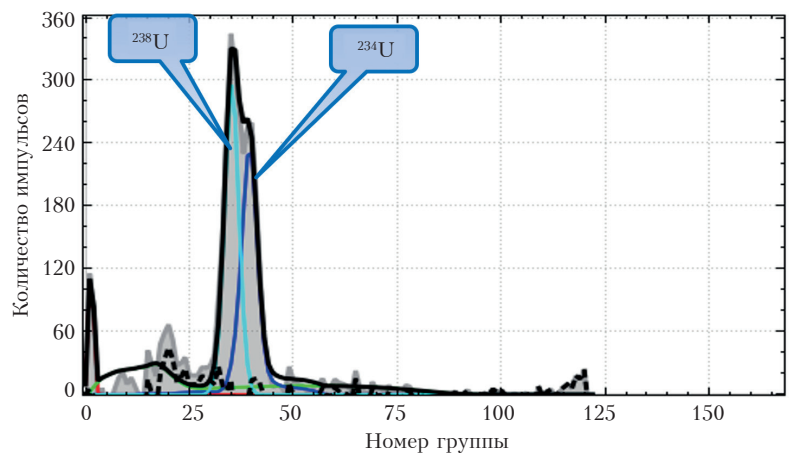
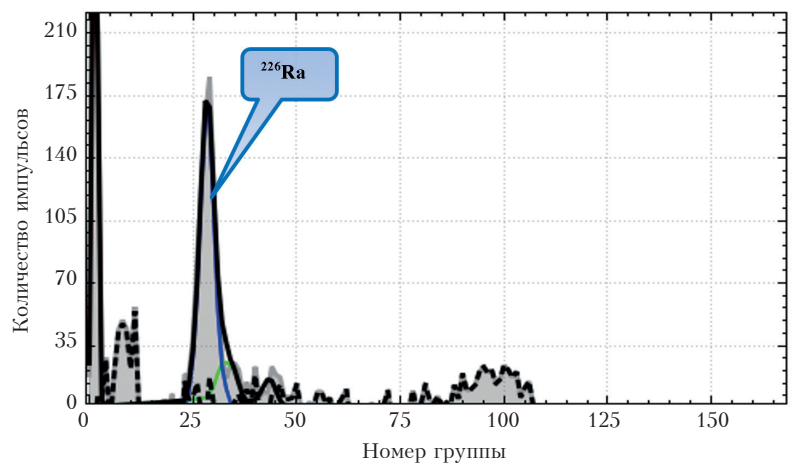


Рис.12. Водный остаток пробы № 26151 после экстракции из нее изотопов урана. Найдено $A_{Ra-226} = 0,62 \pm 0,07$ Бк/л.



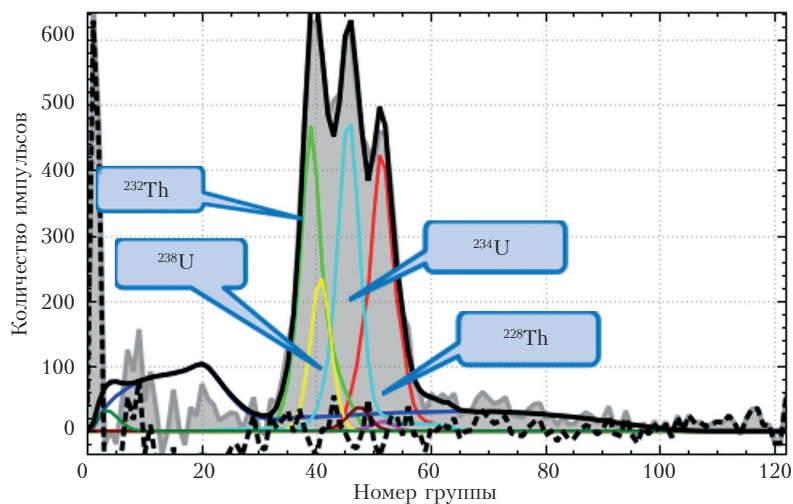


Рис.13. Проба почвы № 31611. Экстракция изотопов U и Th 0,2 М раствором НДЕНР из 0,5 М HNO_3 . Найдено: $A_{\text{Th-228}} = 13,8 \pm 1,4$ Бк/л; $A_{\text{Th-232}} = 15,0 \pm 2,5$ Бк/л; $A_{\text{U-234}} = 13,5 \pm 1,4$ Бк/л; $A_{\text{U-238}} = 5,5 \pm 1,0$ Бк/л.

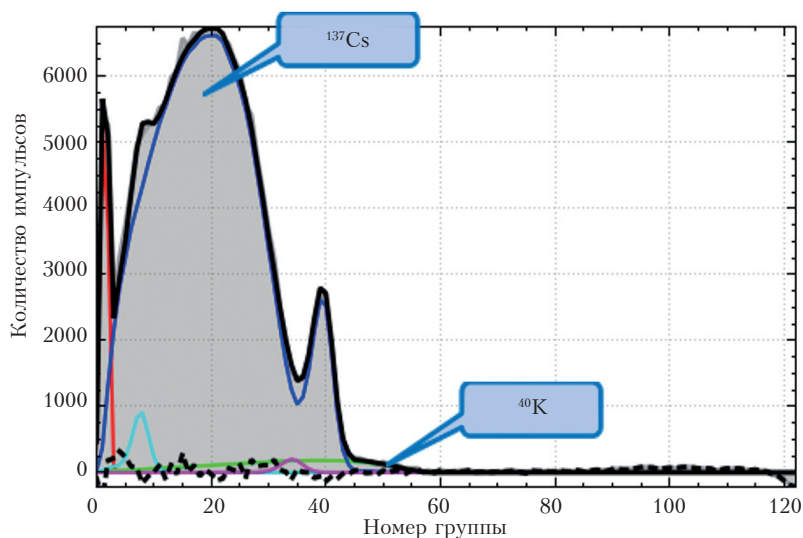


Рис.14. Проба почвы № 31611. Остаток после экстракции. Найдено: $A_{\text{Cs-137}} = 847 \pm 60$ Бк/л; $A_{\text{K-40}} = 100 \pm 10$ Бк/л.

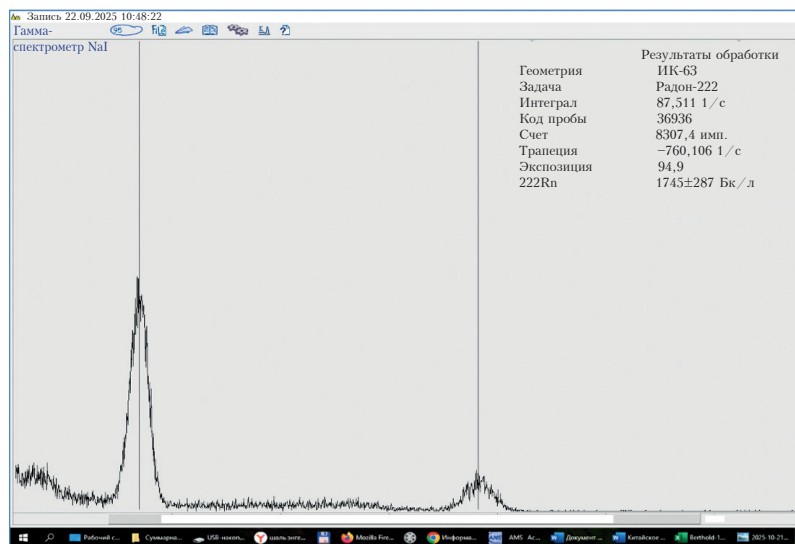


Рис.15. Барботирование воды, сорбция радона на активированный уголь, измерение на гамма-спектрометре «Прогресс-гамма», ПО – «Прогресс-5». Найдено: $A_{\text{Rn-222}} = 1745 \pm 287$ Бк/л.

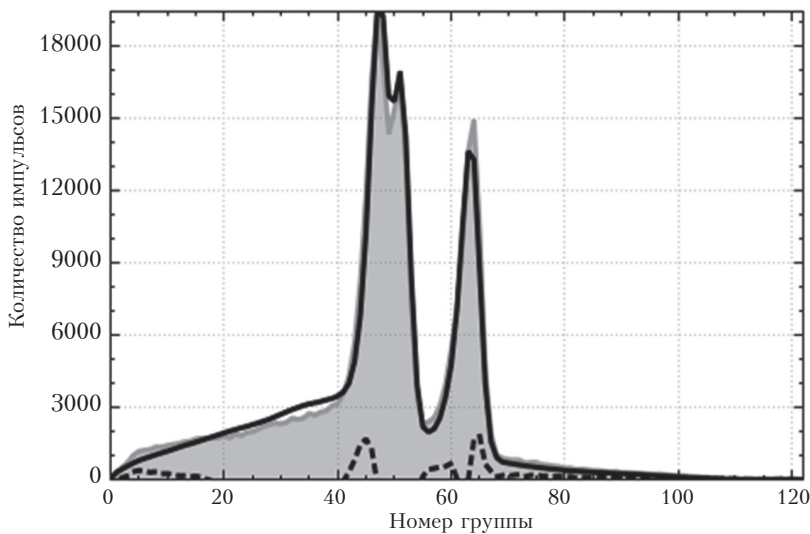


Рис.16. Экстракция радона из водной пробы коктейлем, содержащем толуол, ППО и ПОПОП. Найдено: $A_{Rn-222} = 1800 \pm 200$ Бк/л.

Определение радона. Сравнение гамма- и ЖС спектрометрии

Для определения радона в воде в настоящее время используются преимущественно два метода: гамма-спектрометрический и с помощью ЖС спектрометрии.

В первом методе проводится сорбция радона на активированный уголь путем барботирования водной пробы с последующим измерением на гамма-спектрометре.

Для ЖС спектрометрии радон экстрагируется из водной пробы в сцинтилляционный коктейль на основе толуола, либо экстрагируется толуолом, который затем совмещается с любым коммерчески доступным сцинтилляционным коктейлем. На рис.15–16 приведены γ - и ЖС спектры радона и ДПР, полученные разными методами из одной водной пробы.

Полученные результаты свидетельствуют о правомерности использования любого из этих методов в зависимости от аттестованных в лаборатории методик.

Выводы

В настоящее время жидкосцинтилляционная спектрометрия (ЖСС) в сочетании с обработкой спектров на СПО «SpectraDec/LiquidMaster» является одним из наиболее перспективных методов определения радионуклидов в пробах, отобранных из природных и технологических систем [4-12]. Подготовка счетных образцов для ЖС α -спектрометрии, основанная на селективном выделении радиоизотопов из проб с применением специфических жидкостных органических экстрагентов, намного быстрее и дешевле традиционных методов пробоподготовки, применяемых в полупроводниковой α -спектрометрии. С помощью этих экстрагентов из радионуклидной смеси можно извлечь изотопы в органическую фазу, которая прекрасно совмещается со сцинтилляционным коктейлем, не ухудшая тушения счетного образца и улучшая разрешение жидкосцинтилляционных α -пику.

В результате проведенных экспериментальных работ на модельных смесях радионуклидов с известным составом и активностью, а также на реальных пробах, отобранных из экологических и технологических систем, получены результаты, удовлетворительно согласующиеся как с известными данными (модельные смеси), так и с результатами, полученными для реальных проб другими методами (полупроводниковая альфа-спектрометрия, гамма-спектрометрия).

Литература

1. Каширин И.А., Ермаков А.И., Малиновский С.В. и др. Применение экстрагентов в жидкосцинтилляционной альфа-спектрометрии // Атомная энергия. 2003. Т. 95, вып. 4. С. 305-312.
2. I.A. Kashirin, A.I. Ermakov, S.V. Malinovsky, V.Yu. Zubov, V.A. Tikhomirov, A.I. Sobolev. «Application of Liquid-Liquid Extraction and RadSpectraDec Software in LS α -Spectrometry». LSC 2005. *Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, RADIOCARBON*, pp. 69-78. 2006.
3. Гончар Ю.Н., Гудыменко Н.О., Каширин И.А., Гудыменко В.А., Малиновский С.В. Проблемы жидкосцинтилляционной спектрометрии в современных условиях. Сцинтилляционный коктейль // АНРИ. 2024. № 4(119). С. 3-12.
4. Малиновский С.В., Каширин И.А. Жидкосцинтилляционная спектрометрия. Современное состояние // АНРИ. 2024. №2 (117). С. 3-16.
5. I.A. Kashirin, A.I. Ermakov, S.V. Malinovskiy, S.V. Belanov, Yu.A. Sapozhnikov, K.M. Efimov, V.A. Tikhomirov, A.I. Sobolev. «Liquid scintillation determination of low level components in complex mixtures of radionuclides», *Appl. Rad. Isotopes*, no. 53, p. 303-308, 2000.
6. Каширин И.А., Малиновский С.В., Соболев А.И. и др. Способ идентификации α -излучающих радионуклидов в пробах с использованием жидкостного сцинтилляционного счетчика. Патент на изобретение РФ № 2191409 (приоритет от 26.10.2000).
7. S.V. Malinovsky, I.A. Kashirin, A.I. Ermakov, S.V. Belanov, A.I. Sobolev, V.A. Tikhomirov, «Mathematical Aspects of Decoding Complex Spectra Applied to LSC». LSC 2001, *Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, RADIOCARBON*, pp. 127-135.
8. S.V. Malinovsky, I.A. Kashirin, A.I. Ermakov, A.I. Sobolev, L.L. Kaihola, A.A. Fedotov., V.A. Tikhomirov. «New Software for Analyzing Complex Spectra Obtained with Ultra Low Level Liquid Scintillation Spectrometer «Quantulus»». LSC 2001, *Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, RADIOCARBON*, pp. 119-126. 2002.
9. A.I. Ermakov, S.V. Malinovsky, I.A. Kashirin, A.I. Sobolev, V.B. Rybalka, V.V. Serbinovich., Tikhomirov V.A. «Environmental Analysis Using Novel Separation Techniques and Spectrometers Based on Low-Background LS Counter». LSC-2001, *Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, RADIOCARBON*, pp. 405-414. 2002.
10. I.A. Kashirin, A.I. Ermakov, S.V. Malinovskiy et. al. «From the Routine Counter to the Real Spectrometer». *The Royal Society of Chemistry*. pp. 174-184, 2003.
11. Малиновский С.В., Каширин И.А., Ермаков А.И., Соболев А.И., Тихомиров В.А. Спектрометрическое универсальное программное обеспечение «RadSpectraDec». XI ежегодный семинар «Спектрометрический анализ. Аппаратура и обработка данных на ПЭВМ». Ноябрь 2004. Обнинск, Изд. ГЦИПК, 2005.
12. A.I. Ermakov, S.V. Malinovsky, I.A. Kashirin, V.A. Tikhomirov, A.I. Sobolev. «Rapid Analysis of Radionuclide Composition (Screening) of Liquid Samples via Deconvolution of their LS Spectra». LSC, *Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, RADIOCARBON*, pp. 89-98. 2005.

Combined Using of Extraction Technology and Liquid Scintillation Spectrometry in Modern Radionuclide Analysis

Gonchar Yuriy, Gudymenko Natalya, Kashirin Igor, Gudymenko Vasiliy, Malinovskiy Sergey
(Limited liability company «The main checkpoint testing centre of drinking water», Moscow, Russia)

Abstract. The possibilities and advantages of combined using of liquid scintillation spectrometry methods and extraction of radionuclides from environmental objects and technological samples are shown. The main problems of extraction technology that have arisen in modern conditions are presented. The possibility of using commercially available reagents for the preparation of liquid organic extractants and corresponding scintillation cocktails suitable for liquid scintillation analysis using SpectraDec/LiquidMaster spectrometric software.

The results of testing model radionuclide mixtures using combined extraction technology and liquid scintillation spectrometry as well as the analysis of real samples are shown.

Keywords: *liquid scintillation spectrometry, scintillation cocktail, liquid-liquid extraction, organic extractants, determination of radionuclides.*

Ю.Н.Гончар (к.т.н., ген. директор), Н.О.Гудыменко (зав. лаб.),
И.А.Каширин (к.х.н., ст. эксперт), В.А.Гудыменко (к.б.н., эксперт),
С.В.Малиновский (к.ф.-м.н., ст. эксперт)
ООО «ГИЦ ПВ», Москва

Контакты: 79096915915@yandex.ru