

Катионообменное выделение америция при анализе природных вод альфа-спектрометрическим методом

Для анализа ^{241}Am в природных водах предложен хроматографический способ выделения америция на одной колонке с катионитом КУ-2-8 из азотнокислых растворов. Преимущества способа, кроме простоты и экспрессности, заключаются в доступности и низкой стоимости используемых оборудования, реактивов и материалов, небольшом объеме отходов. Электролитическое осаждение америция производится в течение 30 мин из раствора хлорида аммония и трилона Б на диски из нержавеющей стали. Потери контролируют по внутреннему стандарту ^{243}Am . Для модельных водных проб, в том числе с высоким содержанием солей, радиохимический выход америция составил 60–84%.

Ключевые слова:

^{241}Am , активность, изотопный анализ, природные воды, хлоридные натриевые рассолы, катионообменная хроматография, электролитическое осаждение, альфа-спектрометрия.

**А.М.Полещук,
Т.М.Овсянникова**

(Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского, Москва)

Создание и применение ядерных технологий в XX в. привело к эмиссии в окружающую среду (ОС) большого числа искусственных нуклидов, в том числе америция.

Химически америций относится к актинидам и входит в группу трансплутониевых элементов (ТПЭ). Практическое значение имеют наиболее долгоживущие изотопы (изомеры) элемента, главным образом, ^{241}Am (табл.1). Распространенность изотопов америция в количественном выражении обусловлена способом их получения (подробный разбор источников и концентраций америция в объектах ОС содержится в [41]). Средняя удельная активность (УА) ^{241}Am в поверхностном слое почв составляет ~0,37 Бк/кг [42]. Доля активности ^{241}Am , связанная с атмосферными выпадениями, близка 25% от активности плутония в почвах [29]. Распад ^{241}Pu ($T_{1/2}$ ~14,3 года)

Табл.1. Характеристики наиболее значимых изотопов америция, по [42].

Изотоп/ изомер	Период полураспада	Удельная активность, Бк/кг	Тип распада	Дочерние нуклиды
^{241}Am	432,6 года	$1,295 \cdot 10^{14}$	α (100%)	^{237}Np (α)
$^{242\text{m1}}\text{Am}$	141 год	$3,626 \cdot 10^{14}$	ИП (99,55%); α (0,45%)	^{242}Am (β^- , ЭЗ); ^{238}Np (β^-)
^{242}Am	16,02 часа	$3,034 \cdot 10^{16}$	β^- (82,7%); ЭЗ (17,3%)	^{242}Cm (α); ^{242}Pu (α)
^{243}Am	7364 года	$7,4 \cdot 10^{12}$	α (100%)	^{239}Np (β^-)

Данные уточнены по IAEA Isotope browser (app.); ИП – изомерный переход; ЭЗ – электронный захват.

приводит к накоплению ^{241}Am на территориях, загрязненных аварийными выбросами атомных реакторов [37], площадках хранения и захоронения отходов переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) [19]. В отходах переработки ОЯТ с глубоким выгоранием америций может превалировать над другими радионуклидами [29]. В захораниваемых жидких отходах производства оружейного плутония ^{241}Am содержится в сопоставимых количествах с ^{239}Pu , ^{240}Pu и ^{241}Pu [20]. На таких объектах, как Хэнфордский ядерный производственный комплекс (США), «запасы» $^{242\text{m1}}\text{Am}$ и ^{243}Am не превышают нескольких процентов от доли ^{241}Am [42].

Способность америция к водной миграции относительно слабая; по некоторым оценкам его концентрации, связанные с минеральными частицами почв, на 3 порядка выше, чем в поровых водах [42]. В водных источниках активности ^{241}Am обычно очень низкие. В скважинах и колодцах 13-км наблюдательной зоны Белоярской АЭС УА $^{241}\text{Am} < 0,0009$ Бк/кг, при этом его вклад в среднегодовую эффективную дозу облучения населения за счет искусственных радионуклидов в питьевой воде достигает 12% [11].

Усредненные по возрасту и полу «пожизненные» риски смертности населения от рака при ингаляционном поступлении ^{241}Am , $^{242\text{m}}\text{Am}$ и ^{243}Am составляют, соответственно, $9,5 \cdot 10^{-11}$, $6,8 \cdot 10^{-11}$ и $9,8 \cdot 10^{-11}$ на единицу поступления (пКи $^{-1}$) [42]. Национальные «уровни вмешательства» (УВ) для ^{241}Am и ^{243}Am в питьевых

водах – 0,69 Бк/кг (для сравнения УВ ^{238}U – 3,0 Бк/кг) [10]. УА ^{241}Am в водах контролируются на территории радиационно-опасных объектов, в районах техногенного загрязнения, действующих АЭС и предприятий ядерно-топливного цикла (ЯТЦ) [8].

Как относительно «жесткий», альфа-излучатель ^{241}Am применяется в промышленности и даже в быту, например, в детекторах задымления [41,42]. Анализ америция полезен при решении задач радиоэкологического мониторинга, определении «возраста» ядерных материалов, датировки донных отложений и др. [39,41].

К настоящему моменту разработано большое количество методов (методик) определения америция, приспособленных к исследованиям конкретных объектов. Измерение относительно высоких УА ^{241}Am (n Бк/г) уверенно осуществляется инструментальным гамма-спектрометрическим методом по собственному излучению с энергией 59,5 кэВ (выход гамма-квантов – 35,9%). Минимальная измеряемая активность ^{241}Am в «экологических» пробах составляет ~2 Бк при времени измерения 1 сут [28]. При использовании детекторов гамма-излучения из высокочистого германия пределы обнаружения (ПО) ^{241}Am в почве и «биоте» снижаются до 0,1–1 Бк/кг [23]. Неразделенное отработавшее топливо может быть проанализировано оптическим и масс-спектральными методами с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES, ICP-MS) практически без сброса матрицы [26].

Для рутинного анализа проб объектов ОС с низкими активностями радионуклидов обычно применяют альфа-спектрометрический метод с радиохимической подготовкой. В ходе анализа отделяется неактивная матрица пробы и мешающие радионуклиды, энергетический спектр которых накладывается на аналитические линии альфа-излучения изотопов америция. Наибольшие трудности пробоподготовки связывают с присутствием лантанидов, сходных с америцием по химическим свойствам. Альфа-линии ^{241}Am и ^{243}Am хорошо разделяются на спектре при использовании пассивированных имплантированных планарных кремниевых (PIPS) детекторов или ионизационных камер (энергетическое разрешение (ПШПВ) PIPS-детекторов составляет 15–35 кэВ, камеры в целом обладают сходными характеристиками), «собственной» активностью ^{243}Am в пробах можно пренебречь, поэтому ^{243}Am удобно использовать как внутренний стандарт. Преимущества альфа-спектро-

метрии заключаются в простоте, селективности и высокой чувствительности измерений (до 0,2–0,4 мБк/образец для PIPS-детекторов), доступности измерительной аппаратуры [38].

Альфа-спектрометрическому определению америция в природных водах могут мешать распространенные радионуклиды с близкими энергиями излучения (табл.2) – в основном члены рядов распада урана и тория. Активности природных радионуклидов в водах обычно невелики, хотя варьируют в широком диапазоне (табл.3). Исходя из этой информации и общих сведений о миграционной способности радионуклидов [14], следует предположить, что «критическое» значение для анализа ^{241}Am могут иметь только ^{210}Po и ^{228}Th . В техногенно загрязненных подземных водах к этой группе нуклидов потенциально добавляется плутоний, сопутствующий америцию в некоторых геохимических обстановках [20]. Если предполагается определение ^{241}Am и изотопов урана

Табл.2. Характеристики альфа-излучающих радионуклидов.

Нуклид	Энергия альфа-излучения (E α), кэВ (выход на распад)	Период полураспада	ДПР	УВ, Бк/кг
^{232}Th	4012 (78,2%); 3947 (21,7%)	$1,40 \cdot 10^{10}$ лет	^{228}Ra	0,6
^{238}U	4198 (79,0%); 4151 (20,9%)	$4,47 \cdot 10^9$ лет	^{234}Th	3,0
^{235}U	4395 (57,9%); 4364 (18,9%); 4216 (6,0%); 4597 (4,8%) и др.	$7,04 \cdot 10^8$ лет	^{231}Th	2,9
^{230}Th	4687 (76,3%); 4621 (23,4%)	$7,54 \cdot 10^4$ лет	^{226}Ra	0,65
^{234}U	4775 (71,4%); 4722 (28,4%)	$2,46 \cdot 10^5$ лет	^{230}Th	2,8
^{226}Ra	4784 (93,8%); 4601 (6,16%)	1600 лет	^{222}Rn	0,49
^{231}Pa	5014 (25,4%); 4951 (22,8%); 5028 (20,0%); 5059 (11,0%) и др.	$3,276 \cdot 10^4$ лет	^{227}Ac	0,19
^{239}Pu	5157 (70,8%); 5144 (17,1%); 5106 (11,9%)	24110 лет	^{235}U	0,55
^{240}Pu	5168 (72,8%); 5124 (27,1%)	6561 год	^{236}U	0,55
^{243}Am	5275 (86,7%); 5233 (11,5%)	7364 года	^{239}Np	0,69
^{210}Po	5304 (100%)	138,4 сут.	^{206}Pb	0,11
^{228}Th	5423 (73,4%); 5340 (26,0%)	1,91 года	^{224}Ra	1,9
^{241}Am	5486 (84,8%); 5443 (13,1%)	432,6 года	^{237}Np	0,69
^{222}Rn	5489 (99,9%)	3,82 сут.	^{218}Po	-
^{238}Pu	5499 (70,9%); 5456 (29,0%)	87,7 лет	^{234}U	0,6
^{224}Ra	5685 (94,9%); 5449 (5,1%)	3,63 сут.	^{220}Rn	2,1
^{242}Cm	6113 (74,1%); 6069 (25,9%)	162,8 сут.	^{238}Pu	14
^{220}Rn	6288 (99,9%)	55,6 с	^{216}Po	-

из одной аликвоты пробы, то необходимо учитывать внесение «стандартного» трассера ^{232}U ($E_{\alpha} = 5320$ кэВ, 68%; 5263 кэВ, 32%).

Для селективного извлечения актинидов из широкого спектра природных и техногенных объектов предложено много способов, рассмотренных в монографиях [9,13], обзорных статьях [38,41] и в других публикациях. На начальных стадиях анализа чаще всего используют осаждение, затем, исходя из конкретных целей исследований и технических возможностей лабораторий, применяют экстракцию, ионообменную или экстракционную хроматографию (также их комбинации). Наиболее распространенный вариант предварительного концентрирования ТПЭ – соосаждение с гидроксидами, в ходе которого происходит основной сброс больших количеств щелочных и щелочноземельных элементов [9]. Обычные носители в этом случае – железо или лантан. Гидроокиси, как правило, осаждают воздействием аммиака или щелочи. Помимо прочего, преимущество этого способа состоит в простоте последующего растворения осадка растворами кислот. Сорбция на гидроксидах железа – лучший метод концентрирования ТУЭ из больших объемов воды [6]. Применимо осаждение фторидов (носители – La, Ce), сульфатов (K, Ba и др.), фосфатов (Bi, Ca), оксалатов (Ca, La и др.), MnO_2 и других соединений [9,34,38]. Предпочтение может отдаваться осаждению в кислой среде, что при отсут-

ствии комплексообразователей позволяет добиться лучшей очистки от макрокомпонентов, чем в нейтральной или щелочной средах [38]. При $\text{pH} \geq 1,5$ америций способен практически количественно выделяться на оксалате кальция [40]. Этот способ рекомендован для освобождения от больших количеств Fe, Mn, Mg, Al, Cr и Ni [9]. При анализе растворов с высокой концентрацией Ca, Mg и Al (до 300 г/л) практикуется осаждение с фосфатом Bi [9]. Для морских вод последний способ дает наиболее высокий и стабильный выход Am при осаждении из растворов HNO_3 с концентрациями до 0,16 моль/дм³; для пресных вод выход элемента резко уменьшается с повышением кислотности среды, подобный эффект оказывает присутствие больших количеств железа [29]. Способы отделения Am (VI) от других актинидов на основе окислительно-восстановительных реакций с последующим осаждением рассмотрены в [38].

Ионообменный хроматографический метод широко применяется для разделения актинидов. Чаще всего используют сильнокислотные катиониты и сильноосновные аниониты (также комбинации этих ионитов). Большое значение имеют выбор элюирующих растворов, их концентрации, скорости элюирования, температура среды и другие условия. Преимущества тех или иных схем разделения, разработанных к 70-м гг. прошлого столетия, описаны в [9,13]. Впоследствии эти схемы

Табл.3. Диапазоны вариаций активностей природных радионуклидов (Бк/дм³) в водных источниках (в скобках даны усредненные значения для центральной европейской части РФ) [3].

Нуклид	Реки	Озера	Подземные воды
^{238}U	0,005–1,85 (0,005–0,04)	0,003–400 (0,005–0,06)	0,005–120 (0,006–0,50)
^{234}U	0,007–2,0 (0,010–0,05)	0,003–500 (0,010–0,08)	0,004–400 (0,008–0,70)
^{230}Th	Нет данных		0,003–0,15
^{226}Ra	0,004–0,16 (0,01–0,03)	0,007–0,30 (0,007–0,04)	0,004–20 (0,01–1,0)
^{222}Rn	До 10		10–1000 (10–50)
^{210}Po	0,001–0,02	0,002–0,02	0,001–1,0
^{232}Th	0,00004–0,0004	0,00008–0,0004	0,0002–0, n
^{228}Th	Нет данных		0,001–70

совершенствовались применительно к конкретным аналитическим задачам.

Общий принцип катионообменного выделения описан в [13]: актиниды могут быть поглощены катионитами из слабокислых растворов, затем U, Ac, Pa, редкоземельные и щелочноземельные металлы элюируются 2–4 М HCl. Высокое сродство к катионитам свойственно торью, который, по сравнению с другими актинидами, в солянокислой среде удерживается наиболее прочно (ионы Th могут быть удалены промывкой сильными комплексообразователями – щавелевой кислотой и др.). Катионообменное поведение Am изучалось для многих кислот (диаграммы коэффициентов распределения приведены в [13,33]), но селективность разделения Am и химически сходных элементов признана не очень высокой [41]. Согласно [6], катионообменные процессы используются для выделения Pu и Am гораздо реже, чем анионообменные.

Катионный обмен в растворах HCl чаще используется для предварительного концентрирования Am [39] или отделения «матричных» элементов, например, Mn [28]. Для улучшения разделения в среде HCl (2–6 М) применяется разбавление спиртами (>40%) [38]. В [13] приведен пример анализа природных вод с последовательным элюированием предварительно поглощенных элементов: сначала с помощью 5% раствора щавелевой кислоты удаляют U, Th, Bi и Ac, затем, после промывки колонки водой, раствором ацетата аммония элюируют Pb, после чего Ra вымывают 10% раствором NH₄Cl или 20% HNO₃. Отмечается, что активная сорбция Am на катионитах из азотнокислых растворов сохраняется до концентраций ~0,5 М HNO₃, в интервале 1–7 М HNO₃ коэффициент распределения Am резко падает, для отделения от La и Pu используют растворы 1 М HNO₃ (для отделения Pu более эффективны смеси 1 М HNO₃ с 4,5 М или 6 М HClO₄) [9]. Один из старей-

ших способов разделения ТПЭ – применение хелатообразующих веществ, таких как цитратные и лактатные растворы [9,13]. Для отделения Am от лантанидов успешно применялись гидроксикарбоновые кислоты и их соли, наилучшие результаты получены для α-гидроксизомасляной кислоты [38].

Наибольшее распространение получили анионообменные методы разделения в растворах органических комплексообразующих веществ. Актиниды в разных степенях окисления разделяются на сильноосновных анионитах с замещенными четвертичными аминами. Четырех- и шестивалентные элементы, в отличие от трехвалентных, обычно прочно удерживаются анионообменными смолами в концентрированных азотнокислых и/или солянокислых растворах. Am (III), не образующий прочных комплексов с нитрат- или хлорид-ионами, на анионитах удерживается плохо. Первоначально анионный обмен применялся только для группового отделения ТПЭ, в том числе от лантанидов. В концентрированных солянокислых растворах проводится очистка от Fe (III), Zr, Bi (III) и других значительно сорбируемых элементов [9]. Известен метод разделения ТПЭ и других актинидов из ~10 М HCl в присутствии окислителя (HNO₃+NaNO₃), при котором ТПЭ количественно проходят в элюат, а U, Np и Pu прочно сорбируются смолой [9]. Упомянуто, что сорбция ТПЭ на анионитах несколько возрастает с увеличением концентрации HCl (>11 М), что позволяет отделить лантаниды, но с меньшей эффективностью, чем при катионном обмене [9,38]. Разделение ТПЭ и лантанидов улучшается в присутствии различных органических растворителей (ацетона, метилового и этилового спирта), а также при замене растворов HCl на LiCl [9]. Растворы LiCl также используются при разделении Am и других ТПЭ. Недостаток метода – высокая вязкость концентрированных растворов LiCl, приводящая к увеличению времени

разделения. Предложены методики отделения ТПЭ от лантанидов с помощью концентрированных растворов LiCl и тиоцианатных комплексов [13]. По-видимому, растворы LiCl с добавками метанола (8М HCl + 20% CH₃OH) более эффективны для разделения Am и лантанидов, чем HCl [38].

Так как ТПЭ практически не удерживаются анионитами в азотнокислой среде, то в этих условиях возможна «очистка» от элементов, сорбируемых из разбавленных растворов HNO₃ (Mo, Tc и др.), и некоторых актинидов, сорбируемых из концентрированных растворов HNO₃ (Pu, Pa, Th, Np) [9]. Классический способ отделения Pu – сорбция (практически количественная) на анионитах из раствора 8М HNO₃. В присутствии органических растворителей сорбция ТПЭ на анионитах из азотнокислых растворов существенно увеличивается, при этом в средах с высокой концентрацией растворителя также возможно разделение Am и Cm [9]. Из 0,5–1 М HNO₃, разбавленной 90–96 % метиловым или этиловым спиртом, америций прочнее, по сравнению с «тяжелыми» лантанидами, удерживается на колонке, затем его можно элюировать более концентрированным раствором HNO₃ или HCl [38].

Анализ «сложных» по составу проб часто реализуется в комбинациях колонок и реагентов. При исследовании морских вод авторы [22] для окончательной очистки америция от примесей пропускали раствор 1 М HNO₃ в 93% метаноле через анионообменную колонку, промывали ее разбавленным раствором HCl-NH₄SCN-метанол для удаления следов лантанидов, затем элюировали Am 1,5 М HCl в 80% метаноле (выход Am составил 40–80%).

Сходные методики рассмотрены в [28,40]. Международным стандартом [24] для питьевых вод рекомендована следующая схема выделения америция: на 1-й колонке производится отделение от Pu и Th (из раствора 8 М HNO₃), на 2-й колонке отделяют U и Fe (10 М HCl), на 3-й колонке идет доочистка фракции Am и Cm – сначала пропускают раствор 10 М HNO₃ (10%)-метанол (90%), затем элюируют Am 0,5 М HNO₃ (30%)-метанол (70%). Подобный способ рассмотрен в [25]. В [21] на заключительной стадии радиохимического выделения Am концентрат пробы, содержащий также Th и Fe, растворяют в 20 мл растворе метанол-HNO₃ (1:14,6) и пропускают через колонку с анионитом, сорбирующим Am и Cm, после промывки колонки тем же раствором (удаление следов Fe) элюируют редкоземельные элементы смесью метанол-тиоцианат аммония-HCl (1:1:8), затем окончательно элюируют Am и Cm смесью метанол-HCl (1:7,1). В [31] предложена процедура разделения америция и лантанидов на одной анионообменной колонке с помощью смеси 15 М CH₃COOH, 0,80 М HCl, 0,9 М HNO₃ и 0,03 М NH₂OH·Cl, которой в несколько приемов элюируются лантаниды, Y и Co; америций, предварительно сорбированный из среды 16 М CH₃COOH в 0,2 М HNO₃, проходит в элюат в незначительных количествах, затем его извлекают раствором 12 М CH₃COOH в 2 М HCl и 0,1 М HF (в эту же фракцию выделяется Th).

Экстракционные методы выделения америция в основном получили развитие в связи с необходимостью переработки ОЯТ, так как известные промышленные технологии

Табл.4. Характеристики экстракционного разделения радионуклидов с DDCP, по [17].

Реагент	Экстрагируемая доля (%)						
	Bi ³⁺	Po ⁴⁺	Th ⁴⁺	U ⁶⁺	Np ⁵⁺	Pu ⁴⁺	Am ³⁺
DDCP	9	47	100	97	99	97	99
2 М HNO ₃	5,4	40	0	61	71	3,2	92

«REDOX», «TRIGLY», «BUTEX» и «PUREX» не были приспособлены для извлечения металлов в степени окисления (III) [38]. С целью выделения и разделения актинидов и лантанидов изучались нейтральные фосфорорганические соединения, фосфорорганические кислоты, циркониевые соли диалкилфосфорных кислот, диамиды малоновой, дигликолевой и гетероциклических кислот и другие вещества различных классов, признанные перспективными [1]. Применяются как неселективные экстрагенты, извлекающие в органическую фазу актиниды и лантаниды (потом их обычно разделяют при реэкстракции), так и экстрагенты, селективные по отношению к актинидам (лантаниды и другие продукты деления остаются в маточном растворе). ТБФ (ТВР) – «типичный» неселективный экстрагент, часто используемый для отделения трехвалентных ТПЭ от U, Pu и Th [9]. Технология «TALSPEAK», разработанная в 1960-х гг., предусматривала селективную экстракцию лантанидов, при которой актиниды остаются в водной фазе в форме аминополикарбоксилатных комплексов. Основными компонентами усовершенствованного процесса «TALSPEAK» являются экстрагент – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (HDEHP) и лактатный буфер, содержащий диэтилентриамин-N,N,N',N'',N'''-пентауксусную кислоту (DTPA) в качестве селективного по отношению к актинидам удерживающего реагента [32]. Бифункциональное органофосфорное соединение дибутил-N,N-диэтилкарбамилфосфонат (DDCP) – один из первых представителей новой группы экстрагентов, применяемых в кислых растворах [38]. Как видно из табл.4, применение DDCP с последующей реэкстракцией 2M HNO₃ позволяет практически полностью отделиться от Th, Pu и Bi, а также большей части Po. DDCP используется при анализе Am в морской воде [17]. Технологический процесс «TRUEX»

(Trans Uranic Extraction), основанный на использовании фенилоктил-N,N-диизобутилкарбамоилфосфиноксида (CMPO) в сочетании с ТБФ, позволяет извлекать актиниды и лантаниды из растворов с умеренной кислотностью [1]. С целью улучшения разделения ТПЭ и лантанидов постоянно ведутся исследования в отношении новых экстрагентов [1,12]. В целом в аналитике америция жидкостная экстракция (ЖЭ) применяется не часто, что, вероятно, объясняется необходимостью работы с вредными органическими веществами.

С конца 60-х гг. стали активно внедряться методы экстракционной хроматографии (ЭХ), во многих случаях пришедшие на замену ЖЭ вследствие высокой степени извлечения аналитов, минимального расхода реактивов и объемов получаемых «отходов», простоты и экспрессности. Информация об этих методах, применительно к анализу америция, обобщена в обзоре [38]. Первоначально в качестве экстрагентов наибольшее распространение получили HDEHP (на ее основе создан коммерческий продукт LN-Resin) и три-октилфосфиноксид (ТОПО). В 90-е гг. разработаны новые селективные экстракционно-хроматографические смолы на основе различных экстрагентов и твердых полимерных носителей, в комплексе позволяющие решить практически любую задачу разделения: «TEVA», «TRU», «DIPEX», «DIPHONIX», «DGA». Колонки с этими смолами могут применяться в составных картриджах и под вакуумом, что сокращает время анализа. «Популярна» смола «TRU» на основе CMPO/ТВР, на которой одновременно экстрагируются Am и Pu. «Комбинированный» метод последовательного извлечения U, Np, Pu, Am и Cm из средне- и низкоактивных жидких радиоактивных отходов с использованием смол «UTEVA» и «TRU» представлен в [33]. Те же смолы используются в стандартном методе определения ²⁴¹Am в водах различных типов [34]. Смола

Табл.5. Пределы определения ^{241}Am (масса проб – 2 г) [16].

Методы выделения	Методы измерения		
	HR-ICP-MS	Альфа-спектрометрия*	PERALS
ЖЭ + ЭХ	1,1 Бк/кг	0,047 Бк/кг	0,012 Бк/кг
ЭХ	1,2 Бк/кг	0,058 Бк/кг	0,011 Бк/кг

*Время измерения – 600000 с.

«DIPEX» («ACTINIDE») на основе нейтрального бифункционального органофосфорного экстрагента, обладающая очень высоким сродством к актинидам, в разбавленных растворах (для Pu коэффициент распределения из 0,1 M HCl составляет 10^7 , для Am выше на порядок) может использоваться для предварительного концентрирования нуклидов из больших объемов воды [38]. С той же целью (также для вод с высоким содержанием солей) применяются смолы «TRU» и «Diphonix» [38]. Во многих методиках экстракционно-хроматографические методы сочетают с анионным обменом, часто используемым для предварительной очистки проб от лантанидов и тория.

Электрохимические методы очень часто применяются на заключительной стадии пробоподготовки – для приготовления источников для альфа-спектрометрических измерений. Электролиз, позволяющий получить ультратонкие, ровные, однородные и хорошо закрепленные на подложке слои радиоактивного вещества, успешно конкурирует с другими широко распространенными способами выделения радионуклидов после радиохимической очистки (микроосаждением с фторидами редкоземельных элементов или фосфатом висмута и выпариванием на стальном или платиновом диске) [6,15,27,34,38]. Электролиз представляет собой катодное осаждение гидратированных оксидов анализируемых элементов из щелочной или слабокислых сред, содержащих различные количества солей аммония или щелочных металлов. Электролитическая ячейка включает катод – металлическую подложку, как правило, диск из нержавеющей стали, и

платиновый анод. Из многочисленных вариантов электролитического осаждения чаще всего используется метод N.A. Talvitie [36], в котором Pu, Th, U и Am количественно осаждаются из раствора 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ за 1,5–2 часа. В этих условиях комплексообразующее действие сульфат-ионов при pH = 2 предотвращает выделение на катоде следовых количеств железа. Введение щавелевой кислоты позволяет удержать в растворе до 0,5 мг Fe, но при этом уменьшается скорость электроосаждения. В [6] говорится о возможности количественного осаждения америция из 2% сульфатно-аммонийного буфера (10 мл) при pH = 3–4 и силе тока 0,8 А (время выделения 1 час 15 мин). Стандартом [24] предписан следующий способ электроосаждения: к обработанному концентрированной HNO_3 концентрату пробы добавляют 1 мл 0,3 M Na_2SO_4 , выпаривают досуха, вносят 0,5 мл 95–97% H_2SO_4 , 10 мл дистиллированной воды и 3 капли 0,04% тимолового синего, регулируют pH = 2,1–2,3 добавкой аммиака, затем проводят электролиз при постоянном токе (~1,0 А) в течение ~1 ч. Сходный способ с H_2SO_4 применялся в методике [21].

Для достижения высокой степени очистки америция могут сочетаться несколько методов разделения носителей и сорбентов. В [29] описан способ с отделением от носителя (Bi) на катионите, затем разделение Am и Pu на анионите. Большие количества Mn в пробах могут быть отделены с помощью катионного обмена в 2 M HCl [28]. Для больших объемов (до 200 л) морских вод предложена схема, включающая 3 стадии жидкостной экстракции (сначала для отделения Pu, затем для очистки

Am и Cm) с последующей доочисткой на анионите [21]. Методикой [2] предусмотрены соосаждение Am с сульфатом бария (отделение части U, Po, Al и других макрокомпонентов), сорбция на катионите (КУ-2-8) из раствора 1 М HCl, последовательная промывка колонки растворами 2 М HCl, 0,5 М HF и дистиллированной водой, элюирование Am 7 М HNO₃ (выход контролируется по ²⁴³Am). Авторами [30] предложена многостадийная схема анализа Am в почвенных пробах, включающая отделение от U и Th на смоле «UTEVA», отделение от Pu (IV) на анионите, дополнительную очистку Am на комбинированной колонке анионит+катионит, затем на смоле «TRU» и снова на анионите, после чего америций осаждается на стальной диск из раствора серной кислоты (выход 65–85%). В [25] рассмотрены результаты определения Am в стандартных образцах донных отложений и почв, полученные: 1) экстракционно-хроматографическим методом с использованием смол «UTEVA» и «TRU» и 2) методом анионообменной хроматографии с тремя колонками, на которых последовательно отделяются Pu и Th (8 М HNO₃), Fe (9 М HCl) и лантаниды (1,5 М HCl-метанол, 1 М HNO₃-метанол); источники для альфа-спектрометрии готовились микроосаждением с NdF. При сопоставимой точности измерений применение экстракционной хроматографии обеспечило несколько более высокий выход америция (45–70%). Сопоставление других методик определения Am в различных природных объектах, включая воды, содержится в [38].

Пределы определения актинидов в методиках анализа различных объектов ОС оценены М. Ауганов и др. (табл.5). В стандарте [24] нижний предел определения ²⁴¹Am в воде альфа-спектрометрическим методом составляет 5·10⁻³–5·10⁻⁴ Бк/л при аликвоте пробы 0,1–5 л и времени измерения 2–10 сут. Для масс-спектрального анализа ²⁴¹Am в водных пробах ПО оценивается на уровне 40–150 фг/г

(Q-ICP-MS) и 73 фг/г (SF-ICP-MS) [41]. Наименьшими ПО характеризуется технология PERALS, в которой значительно снижен аппаратный фон при высокой эффективности регистрации альфа-частиц [16].

Проблема рутинного анализа америция в природных объектах заключается не в отсутствии какой-либо одной эффективной процедуры выделения, а, скорее, в слабом материальном обеспечении рядовых лабораторий. Экстракционно-хроматографические технологии все еще мало доступны из-за высокой стоимости селективных смол. В то же время заметен «экологический» тренд на снижение объемов получаемых отходов, отказ от применения органических растворителей и т. п. Также важны сокращение времени анализа (трудозатрат) и экономия реактивов и материалов.

Цель исследований состояла в разработке простого способа определения ²⁴¹Am в пробах природных вод с использованием стандартного оборудования, минимальных количеств доступных реактивов и материалов. В задачи исследований входило экспериментальное уточнение характеристик катионообменного поведения америция и других радионуклидов из азотно-кислых растворов, так как опубликованная информация об этом процессе недостаточна. Проблему отделения редкоземельных элементов не рассматривали ввиду малой вероятности их присутствия в природных (питьевых) водах в значимых количествах. Для кюрия, «сопровождающего» америций при пробоподготовке, сложности в принципе не возникают, так как альфа-линии распространенных изотопов Cm и Am хорошо разделяются на спектре.

Экспериментальная часть

Работа выполнялась в лаборатории изотопных методов анализа ФГБУ «ВИМС» (аттестат аккредитации ААС.А.00274) с использованием оборудования, растворов радионуклидов, реактивов и материалов:

- альфа-спектрометр OrtecOctete/Ocpl-U0600-PPS230 («ORTEC», США) – измерения активностей альфа-излучающих радионуклидов в твердых источниках;
 - жидкостно-сцинтилляционный спектрометр «Tri-Carb 3180 TR/LS» («PerkinElmer, Inc.», США) – определение альфа- и бета-излучающих радионуклидов в растворах;
 - гамма-спектрометр «Ortec-65195-P/DSPec Plus» («ORTEC», США) – определение ^{226}Ra в растворах;
 - альфа-бета-радиометр «УМФ-2000» (НПП «Доза», Российская Федерация);
 - растворы радионуклидов ^{241}Am , ^{243}Am , ^{238}Pu + $^{239+240}\text{Pu}$, ^{242}Pu , ^{234}U , ^{232}Th (в радиоактивном равновесии с ДПР ^{228}Th), ^{234}Th (в равновесии с ДПР ^{234}Pa), ^{230}Th , ^{210}Pb (в равновесии с ДПР ^{210}Bi , ^{210}Po), ^{226}Ra , раствор азотнокислого уранила (^{238}U в равновесии с ДПР ^{234}U , раствор $^{234}\text{Th}(+^{234}\text{Pa})$, приготовленный из раствора азотнокислого уранила с выделением тория);
 - пипетки 2 кл. точности (ГОСТ 29227); колбы и цилиндры мерные 2 кл. точности (ГОСТ 1770); хроматографические колонки; азотная кислота, чда (ГОСТ 4461); соляная кислота, чда (ГОСТ 3118); щавелевая кислота 2-водная, чда (ГОСТ 22180); аммоний хлористый, хч (ГОСТ 3773); анионит АВ-17-8, ч (ГОСТ 20301); катионит КУ-2-8 (ГОСТ 20298); сцинтилляционный коктейль «ULTIMA GOLD™» марки LLT; разборная электролитическая ячейка с тефлоновым корпусом (высота – 60 мм, диаметр – 40 мм, диаметр активного пятна – 25 мм) и платиновым анодом; диски из коррозионно-стойкой нержавеющей стали и другое оборудование и материалы. Анионообменные смолы предварительно измельчали, для анализа отбирали фракцию зерен размером 0,125–0,25 мм.
- Растворы, содержащие ^{243}Am , ^{242}Pu , ^{234}U , ^{234}Pa , ^{230}Th , ^{210}Bi и ^{210}Po с известными активностями, использовались для изучения поведе-

ния соответствующих элементов в катионном обмене. Для этого определенную аликвоту раствора выпаривали (для предотвращения потерь все растворы с ^{210}Po выпаривали на водяной бане), растворяли сухой остаток в 20 мл HNO_3 разной молярной концентрации (0,5 М; 1 М; 2 М; 3 М; 4 М; 5 М; 6 М; 7 М; 8 М; 9 М; 10 М) и пропускали через отдельную подготовленную колонку с катионитом. Колонку дополнительно промывали 10 мл чистого раствора кислоты той же молярности, полученный элюат выпаривали. Сухие остатки всех элюатов, за исключением содержащих ^{210}Bi и ^{210}Po , обрабатывали концентрированной HNO_3 и затем растворили в 2 мл 0,5 М HNO_3 . В заключение растворы подготовили для жидкостно-сцинтилляционных измерений (ЖС), переведя в специальные флаконы и внося определенный объем сцинтилляционного коктейля. Остатки растворов, содержащих ^{210}Bi и ^{210}Po , были обработаны концентрированной HCl , затем в течение 4 часов из среды ~1,3 М HCl проводили спонтанное осаждение Bi и Po на диски из нержавеющей стали для последующих измерений на альфа-бета-радиометре (контроль полноты выхода осуществлялся повторным осаждением на другие диски).

Из тех же растворов радионуклидов приготовили образцы сравнения (ОС), растворив выпаренные аликвоты в 2 мл 0,5 М HNO_3 без пропускания через колонки. С помощью ОС решили две задачи: 1) убедились в «чистоте» растворов радионуклидов, т. е. отсутствии радиоактивных примесей, мешающих ЖС (наложений энергетических «линий» на аппаратурном спектре); 2) относительным методом определили выходы радионуклидов при катионном обмене, каждый раз добавляя соответствующий ОС к партии растворов, измеряемых на жидкостном спектрометре или альфа-бета-радиометре (для ^{210}Po и ^{210}Bi).

Выход радионуклида в каждом эксперименте рассчитывался как:

$$R = J \cdot v_o / (J_o \cdot v),$$

где J (мин^{-1}) – скорость счета альфа- или бета-частиц в установленном для данного радионуклида энергетическом «окне» (для ^{210}Po и ^{210}Bi интегральный счет альфа- и бета-частиц, выдаваемый радиометром) при измерении опытного образца; J_o (мин^{-1}) – то же при измерении соответствующего ОС; v , v_o (см^3) – объем аликвоты раствора радионуклида, взятой для приготовления опытного образца и ОС, соответственно.

Параллельно этим исследованиям велась апробация различных вариантов радиохимической подготовки проб и получения альфа-спектрометрических источников. Для этого использовали растворы ^{241}Am , $^{238}\text{Pu} + ^{239+240}\text{Pu}$, ^{232}Th , ^{210}Pb , раствор азотнокислого уранила, а также образцовый раствор ^{243}Am , который вводили в модельные пробы в качестве внутреннего стандарта (трассера). Аликвоты растворов выбирали таким образом, чтобы удельные активности ^{241}Am и ^{243}Am в пробах были в 2–3 раза ниже уровней активности других радионуклидов. Трассер вводили в пробы воды (объемом 1 л) сразу после их подкисления HNO_3 ($\text{pH} < 1$) и введения добавок других растворов радионуклидов (до начала термической обработки). Все модельные пробы приготовлены из имеющихся реальных, ранее проанализированных проб пресных и минерализованных вод разного состава.

Раствор ^{226}Ra с известной активностью использовали на заключительной стадии исследований для уточнения поведения радия при катионном обмене, в том числе в присутствии сильного комплексообразователя (щавелевой кислоты). Подробнее эта процедура приведена в конце экспериментальной части статьи.

Все экспериментальные работы с катионитом проводились при комнатной температуре.

В качестве исходного варианта радиохимической подготовки водных проб был взят следующий способ (способ 1). В пробу, заранее

подкисленную, вносится изотопный трассер ^{243}Am и хлорное железо (25 мг). Радионуклиды концентрируют путем сорбции на гидроксидах железа из щелочной среды ($\text{pH} = 9$), для чего в пробу вносится аммиак. Концентрат растворяют в 8 М HCl и, после добавления окислителя (NaNO_2), переносят раствор на подготовленную колонку с анионитом АВ-17-8 ($H = 10$ см, $d = 1$ см). После пропускания основного раствора промывают смолу небольшим объемом 8 М HCl , растворы собирают и выпаривают досуха. Осадок растворяют в небольшом объеме 1 М HCl и пропускают через подготовленную колонку с катионитом ($H = 5$ см, $d = 0,5$ см), промывают смолу таким же объемом 2 М HCl . Америций элюируют 4 М HCl , элюат выпаривают, сухой остаток обрабатывают концентрированной HNO_3 и снова выпаривают. Для электролитического осаждения используют ячейку, включающую тефлоновый корпус, металлическое основание с установленным на нем стальным диском (предварительно зачищенным наждачной бумагой и протертым этиловым спиртом) – катод и анод из платиновой проволоки. Остаток пробы растворяют в 1% растворе трилона Б, переносят в ячейку, добавляют растворы хлорида и оксалата аммония (концентрации $\sim 0,3$ и $\sim 0,02$ моль/ дм^3 , соответственно), деионизированную воду (общий объем раствора в ячейке ~ 20 мл), устанавливают $\text{pH} = 3-4$ и проводят электролиз в течение 30 минут при силе тока 2 А. Перед выключением тока в ячейку вносят несколько капель аммиака для создания щелочной среды, предотвращающей коррозию диска. По результатам нескольких опытов выход (η) америция составил 34–50%, что не является проблемой, так как в пробах есть изотопный трассер. На альфа-спектрах некоторых проб отмечается неполное отделение Th . После электролиза на многих дисках виден тонкий белый налет, снимаемый спиртом с ожидаемой потерей анализа.

Для того, чтобы гарантированно отделить Th, реализовали «стандартную» двухстадийную схему разделения радионуклидов на анионите (способ 2). Предварительная подготовка пробы такая же, как в первом способе. Концентрат гидроксидов железа растворили в 7 М HNO_3 , из которого на первой подготовленной колонке с анионитом ($H = 10$ см, $d = 1$ см) сорбируются Pu и Th (для перевода Pu в степень окисления (IV) вносится NaNO_2). Элюат собирают, выпаривают досуха, обрабатывают концентрированной HCl и растворяют осадок в минимальном объеме 8 М HCl . Пропускают раствор через другую подготовленную соответствующим образом колонку с анионитом ($H = 5$ см, $d = 1$ см), на которой сорбируются U и Fe. Америций проходит в элюат. Колонку промывают дополнительной небольшой порцией 8 М HCl , собирают первичный раствор и промывные воды в один стакан и выпаривают досуха. Обрабатывают сухой остаток концентрированной HNO_3 и проводят электролиз, как описано выше. В этом варианте пробоподготовки выход Am варьировал от 18 до 50% (так же при образовании налета на дисках, очевидно снижающем этот показатель). В правой части альфа-спектров виден двойной пик не полностью отделившегося ^{212}Bi (ДПР ^{232}Th , $T_{1/2} = 60,6$ мин), в общем не мешающий измерению активности ^{241}Am относительным методом.

Для оценки степени очистки от тория способом 2 выполнили анализ одной модельной пробы с добавкой раствора ^{232}Th (^{+228}Th) с известной активностью (без введения других радионуклидов); выход тория не превысил 1%. Для ^{212}Bi , выделившегося на том же диске, но не мешающего измерениям, коэффициент очистки в 5–10 раз хуже (с учетом выхода альфа-частиц ~36%).

Чтобы улучшить качество альфа-спектрометрических источников и увеличить выход америция при электролизе решили исключить

из состава электролита оксалат аммония (удержание остатков железа в растворенном состоянии обеспечивается хелатным комплексом с трилоном Б). Концентрацию NH_4Cl в электролите увеличили до 0,5 моль/л, остальные условия процедуры были сохранены. В процессе электролиза проверяли по универсальной индикаторной бумаге и поддерживали $\text{pH} = 3\text{--}4$ добавкой нескольких капель аммиака. Несмотря на предостережения относительно возможного коррозионного воздействия на диски при закислении электролита [36] и «критического» влияния следов железа [41], как для чистого раствора ^{243}Am , так и для реальных проб с добавками были получены очень качественные источники с невидимым для глаза слоем активного вещества и высоким выходом америция. В дальнейшем для приготовления альфа-спектрометрических источников использовали эту модификацию метода.

Несмотря на очевидные преимущества способа 2 в сочетании с модифицированной процедурой электролиза (в том числе практическое отсутствие жидких отходов, содержащих основную долю активности пробы, отсутствие необходимости утилизировать органические вещества или проводить их разложение), была поставлена задача максимально упростить и ускорить стадию ионного обмена за счет использования только одной колонки. Сначала на модельных пробах провели серию экспериментов по катионообменному разделению радионуклидов в среде HCl (1 М – 4 М) с очисткой от Th оксалатным комплексом. Поскольку результаты оказались неудовлетворительными, апробировали аналогичную схему с заменой HCl на HNO_3 , предварительно изучив поведение отдельных радионуклидов на катионообменной колонке с помощью жидкостно-сцинтилляционных измерений элюатов, прошедших через катионит (схема эксперимента рассмотрена выше, результаты приведены в следующей части статьи).

Табл.6. Состав и другие характеристики природных рассолов вендско-ряжского водоносного комплекса, по [4].

Показатель	Значение	Показатель	Значение
pH	5,0–6,6	Sr ²⁺ , г/л	0,05–0,7
Общая минерализация, г/л	240–280	Li ⁺ , г/л	0,002–0,007
Температура рассола	20–30 °С	Хлориды, г/л	102,8–161,7
Na ⁺ , г/л	71,7–89,1	Сульфаты, г/л	0,05–0,7
Ca ²⁺ , г/л	7,1–12,7	Гидрокарбонаты, г/л	0,004–0,07
Mg ²⁺ , г/л	2,2–5,9	Бромиды	0,07–1,5

На этой основе предложен способ 3 радиохимической подготовки водных проб с использованием одной катионообменной колонки.

В подкисленную водную пробу вносят изотопный трассер ²⁴³Am и хлорное железо, пробу кипятят в течение 20 мин для разложения природных химических комплексов. Радионуклиды концентрируют осаждением гидроксидов железа (pH = 9), растворяют осадок горячим раствором 1 М HNO₃, переносят раствор на подготовленную колонку с катионитом (H = 5 см, d = 1 см), промывают смолу раствором щавелевой кислоты в HNO₃ (0,8 М/0,5 М), вымывают остатки комплексообразователя 0,5 М HNO₃. Америций элюируют 3 М HNO₃. Дальнейшая обработка пробы и способ приготовления источника для измерений такие же, как описано выше.

Оценка способа 3 проведена на модельных пробах на основе пресной воды, а также разбавленного (в 10 и 5 раз) хлоридного натриевого рассола, отобранного из рассолодобывающей скважины на территории г. Москвы и поступившего в лабораторию на радионуклидный анализ (природные рассолы приурочены к отложениям вендско-ряжского водоносного

Табл.7. Альфа-излучающие радионуклиды в природном рассоле (скважина Р-6).

Нуклид	Удельная активность*, Бк/кг
²³⁸ U	< 0,02
²³² Th	< 0,05
²²⁶ Ra	8,2
*Неопределенность измерения не более 30% (P = 0,95, k = 2)	

комплекса, расположенного на глубине 1150–1200 м [4], их состав и другие характеристики приведены в табл.6, 7). Содержания солей в «минерализованных» модельных пробах составили примерно 27 и 54 г/л (определены весовым методом). Во все пробы, кроме добавок других радионуклидов и трассера ²⁴³Am, внесли раствор ²⁴¹Am с известной активностью, которую надо было подтвердить в результате анализа. С учетом разбавления рассола активности ²²⁶Ra в пробах составили примерно 0,8 и 1,6 Бк/л.

При анализе минерализованных модельных водных проб зафиксированы следующие особенности. Осадок гидроксидов на фильтре после концентрирования радионуклидов из наиболее минерализованной пробы был настолько большим, что для его растворения потребовалось ~80 мл 1 М HNO₃, так что раствор пришлось выпарить досуха и снова растворить осадок в меньшем объеме реагента. При промывке катионита комплексообразователем на поверхности смолы выпал слой кристаллов щавелевой кислоты, мешающий элюированию. Эту проблему решили путем дальнейшего пропускания промывных растворов в теплом виде. Весь осадок был растворен, хотя это потребовало значительного увеличения объема промывного раствора 0,5 М HNO₃. Несмотря на некоторые особенности анализа, степень разделения нуклидов высокая: линии других нуклидов, в том числе ²²⁶Ra, на альфа-спектрах практически незаметны.

Для уточнения поведения элементов при катионном обмене в присутствии сильного комплексообразователя (щавелевой кислоты) дополнительно оценили выход нуклидов (Th, Po, Pu, Bi, Ra) на стадии промывки. После сорбции элементов на отдельных колонках с катионитом, согласно способу 3, провели промывку комплексообразователем, собрав «органическую» фракцию. Полученные элюаты, за исключением содержащего ^{226}Ra , несколько раз обработали концентрированной HNO_3 для разложения щавелевой кислоты, затем подготовили к ЖС и провели измерения, как описано выше. Раствор, содержащий ^{226}Ra , перевели в пластиковый флакон для измерений на гамма-спектрометре. Выход радия в элюат получили как отношение интенсивностей гамма-излучения ^{226}Ra по линии 186,21 кэВ в элюате и образце сравнения идентичной геометрии с известным количеством нуклида. Аналогичным способом с помощью раствора ^{226}Ra определили выход радия при пропускании через колонку раствора 3 М HNO_3 (в «америциевой» фракции), при этом стадия промывки смолы комплексообразователем была пропущена. После измерений на гамма-спектрометре элюат, содержащий ^{226}Ra , выпарили, сухой остаток растворили в 10 мл трилона Б и затем, согласно рассмотренной выше модифицированной схеме, провели элек-

тролиз. Выход радия при электролизе определили альфа-спектрометрическим методом, ранее установив активность ^{226}Ra в элюате с помощью гамма-спектрометрии.

В заключение провели эксперимент с дополнительной очисткой «америциевой» фракции от остатков Th (случай повышенной концентрации Th в пробах) на анионите. После сорбции Th на катионите через смолу пропустили раствор 3 М HNO_3 , который сразу же собирали в стакан с помещенной на него воронкой с анионитом АВ-17-2 ($H = 5$ см, $d = 1$ см). Выход тория в элюат после дополнительной процедуры очистки получили с помощью ЖС относительным методом, как показано выше.

Результаты и обсуждение

Катионообменное поведение америция и других элементов при сорбции из азотнокислых растворов, характеризуемое их выходом в элюат при их пропускании через колонку с катионитом КУ-2-8 (рис.1), показывает, что основной диапазон разделения приходится на 2–4 М HNO_3 . Менее концентрированными растворами (2–3 М) извлекается почти весь Bi и значительная доля U и Pu, при этом Th, Ra и Po достаточно прочно удерживаются катионитом и будут заметно десорбироваться только в более концентрированных растворах (4М и более). Америций занимает «промежуточное»

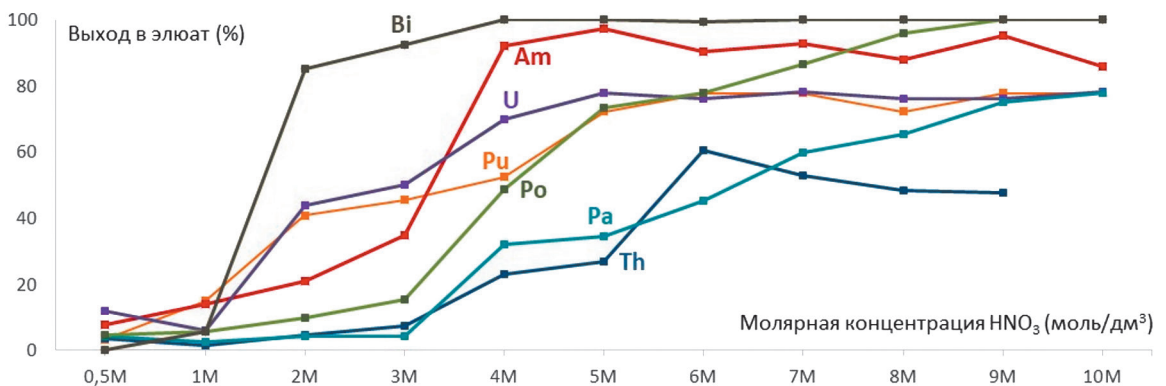


Рис.1. Выход америция и других элементов при пропускании растворов HNO_3 разной молярной концентрации через колонку с катионитом КУ-2-8 (описание процедуры приведено в тексте).

положение среди изученных элементов; повидимому, оптимальной средой для его извлечения являются растворы 3–4 М HNO_3 .

Пропускание через колонку сильного комплексообразователя (щавелевой кислоты) позволяет удалить основную долю U и значительные доли Po, Th и Pu, сорбированных на смоле (рис.2); остаток раствора вымывается из колонки последующей промывкой 0,5 М HNO_3 . Фракция америция, элюируемого 3 М HNO_3 , захватывает висмут, который не полностью отделяется на предыдущих стадиях обмена (присутствие ^{212}Bi на спектрограммах не мешает анализу альфа-линий изотопов америция). Железо, добавляемое к пробам в качестве «группового» носителя, эффективно устраняется на стадии промывки катионита раствором комплексообразователя.

Хотя в литературных источниках нет упоминаний о существовании комплексных соединений радия с щавелевой кислотой [18], опытным путем убедились, что на стадии промывки катионита раствором 0,8 М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ в 0,5 М HNO_3 извлекается только небольшая доля сорбированного металла. При анализе исходили из предположения, что радий еще более эффективно десорбируется 3 М HNO_3 , чем 3 М HCl (коэффициенты распределения Ra на смоле Dowex-50 при сорбции из азотнокислых растворов в несколько раз ниже, чем

из солянокислых [5]), что и было подтверждено экспериментально – выход радия в «америциевую» фракцию практически количественный (~98%). В дальнейшем радий практически полностью отделяется от америция в ходе катодного осаждения на диск из нержавеющей стали в заданных условиях (выход элемента при электролизе согласно модифицированной схеме с хлоридом аммония и трилоном Б составил ~0,6%).

Таким образом, экспериментально подтверждается возможность разделения америция и мешающих альфа-излучающих радионуклидов на одной колонке с катионитом КУ-2-8 из азотнокислых растворов с последующим электролитическим осаждением из раствора хлорида аммония и трилона Б.

По данным эксперимента на модельных пробах при использовании способа 3 пробоподготовки выход Am варьировал от 60 до 84% при продолжительности электролиза 30 мин (из остатков за то же время выделяется еще от ~8 до 20% америция). На альфа-спектрах отмечаются небольшие пики ^{212}Bi , не мешающие определению активности ^{241}Am (рис.3). При анализе наиболее минерализованной пробы (54 г/л) отклонение измеренной активности ^{241}Am составило 20%, для других – не превышало 1,8%.

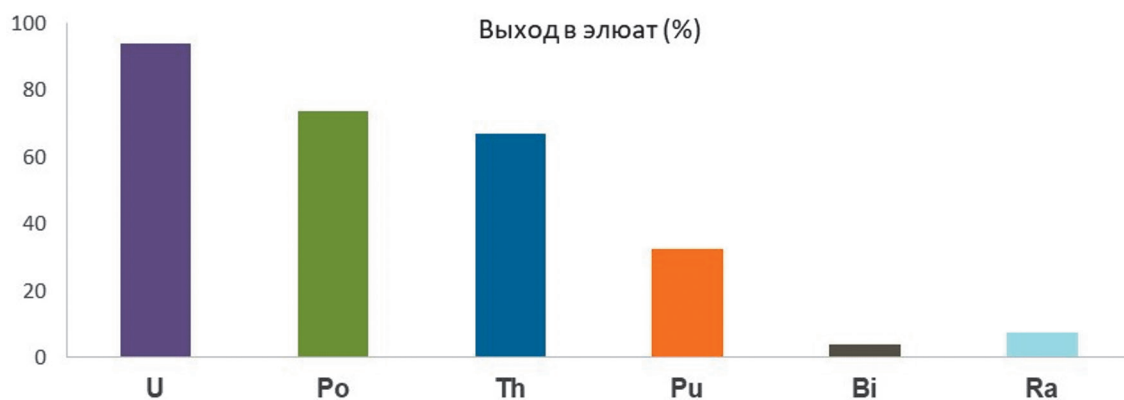


Рис.2. Десорбция элементов (выход в элюат) при промывке катионита КУ-2-8 раствором 0,8 М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ в 0,5 М HNO_3 (после сорбции из раствора 1 М HNO_3).

С учетом выявленных особенностей в схему анализа вод с повышенным содержанием солей можно внести следующие коррективы: растворять осадок гидроксидов горячим раствором 7 М HNO_3 с последующим выпариванием и переводением концентрата пробы в небольшой объем 1 М HNO_3 ; пропускать свежеприготовленные промывные растворы в теплом виде.

Для проб с предположительно высокими активностями ^{228}Th (на уровне ^{241}Am или более, хотя вероятность присутствия тория очень мала), можно рекомендовать ввести предварительную стадию очистки от Th на колонке с анионитом АВ-17-8 из раствора 7 М HNO_3 , которым до того растворяют осадок гидроксидов на фильтре. Пропустив основной раствор через колонку, его выпаривают, растворяют сухой остаток в 1 М HNO_3 и переносят раствор на колонку с катионитом. Этот вариант предпочтителен при анализе вод с повышенной минерализацией (облегчается растворение достаточно большого осадка, образующегося при осаждении гидроксидов). Другой простой вариант – доочистка на анионите после элюирования фракции Am с катионообменной колонки. Элюат сразу переносят на колонку с анионитом или же выпаривают и переводят сухой остаток в раствор 7 М HNO_3 . Коэффициенты распределения Th (и Bi) на анионите в 3–7 М HNO_3 достаточно высокие [35], при этом Am анионитом не сорбируется, так что смолу можно поместить в воронку с трубкой необходимого диаметра и высоты, помещаемую прямо на стакан, куда собирается фракция Am с катионообменной колонки. При эксперименте с дополнительной очисткой на воронке с анионитом АВ-17-8 из раствора 3 М HNO_3 удалось уменьшить выход тория в элюат (фракцию Am) примерно в 3 раза. Как в первом, так и во втором способе доочистки «дополнительные» жидкие отходы не образуются.

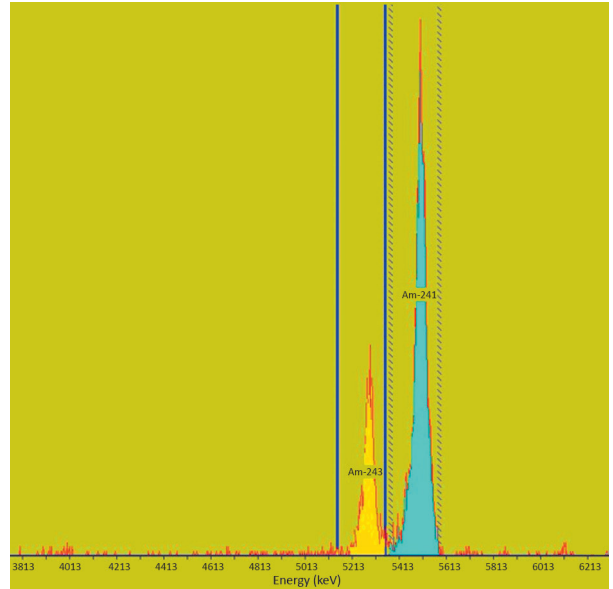


Рис.3. Фрагмент альфа-спектра, полученного при анализе модельной водной пробы с содержанием солей ~54 г/л и внесенными добавками ^{241}Am (0,58 Бк), ^{243}Am (0,24 Бк), $^{238+234}\text{U}$ (4,4 Бк) и ^{232}Th (0,61 Бк). Выход Am ~84%.

Выводы

Для анализа природных вод предложен хроматографический способ выделения америция на одной колонке с катионитом КУ-2-8 из азотнокислых растворов с последующим электрохимическим осаждением металла из раствора хлорида аммония и трилона Б. Мешающие радионуклиды отделяются на разных стадиях катионного обмена. Преимущества этого способа:

- доступность и малый расход реактивов и материалов;
- высокий химический выход анализируемого элемента;
- небольшой объем образующихся отходов;
- простота и экспрессность.

Схема выделения америция легко модифицируется при необходимости анализа вод с повышенным содержанием солей и/или высокой активностью тория (^{228}Th) без существенного увеличения продолжительности радиохимических процедур, использования нестандартных реактивов и образования «лишних» жидких отходов. Высокая степень очистки от тория

может обеспечиваться дополнительной операцией разделения на анионите АВ-17-8 непосредственно из раствора 3 М HNO_3 , элюирующего америций, сорбированный на катионите.

Предложенная методика определения ^{241}Am включает внесение в водную пробу 25 мг железа (в качестве носителя), изотопного трассера ^{243}Am (~0,2 Бк), предварительное концентрирование нуклидов путем осаждения гидроксидов железа аммиаком, растворение концентрата слабым раствором азотной кислоты, ионообменное выделение америция, электролитическое приготовление источника (диска) для альфа-спектрометрии. Выход америция в методике достигает 84% при электролизе в течение 30 мин. Методика может использоваться при анализе пресных питьевых вод, а также вод с повышенным содержанием солей.

«Стандартный» способ выделения америция на двух последовательных колонках с анионом и катионитом в сочетании с модифицированной процедурой электролиза хотя и менее удобен, практически не дает жидких отходов.

В настоящее время проводится экспериментальная аттестация методики с двумя вариантами радиохимического выделения америция.

Благодарности. Авторы благодарны коллегам лаборатории изотопных методов анализа ФГБУ «ВИМС» Л.И. Мануиловой за инициирование исследований, консультации и постоянную поддержку, А.Е. Бахуру за ценные советы, Т.П. Трухиной, В.Н. Кравченко, А.В. Гулынину, Д.М. Зуеву, Д.М. Машнину и А.В. Стародубову за внесенный вклад в результаты работ.

Литература

1. Аляпышев М.Ю. Диамиды N-гетероциклических дикарбоновых кислот – новый класс лигандов для извлечения и разделения f-элементов. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук, М., 2022.
2. Бахур А.Е., Мануилова Л.И., Зуев Д.М. и др. Методика измерений удельной активности америция-241 (^{241}Am) в пробах почв, грунтов, донных отложений и горных пород альфа-спектрометрическим методом с радиохимической подготовкой. М., 2013.
3. Бахур А.Е. Научно-методические основы радиоэкологической оценки геологической среды: диссертация на соискание уч. ст. доктора геол.-мин. наук. М., 2008.
4. Бураков А.Ю., Моисейцев Ю.В., Родионов И.В., Храмчихин А.М. Проблемы использования подземных природных рассолов в технологии подготовки добавочной воды теплотрассы. URL: <https://www.rosteplo.ru> (дата обращения: 02.08.2022).
5. Вдовенко В.М., Дубасов Ю.В. Аналитическая химия радия. Л.: Наука, 1973, 190 с.
6. Довнар А.К., Лысенкова А.В. Радиохимические методы определения изотопов плутония и америция в объектах окружающей среды альфа-спектрометрией // Проблемы здоровья и экологии. 2012, № 4(34), с. 111-117.
7. Лызлова Е.В. Выделение и концентрирование актинидов из азотнокислых растворов с применением новых ионообменных материалов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. г. Озерск, 2014.
8. МУ 2.6.1.1981-05. Методические указания. 2.6.1. Ионизирующее излучение, радиационная безопасность. Радиационный контроль и гигиеническая оценка источников питьевого водоснабжения и питьевой воды по показателям радиационной безопасности. Оптимизация защитных мероприятий источников питьевого водоснабжения с повышенным содержанием радионуклидов. С изменением № 1.
9. Мясоедов Б.Ф., Гусева Л.И., Лебедев И.А. и др. Аналитическая химия трансплутониевых элементов. М.: Наука, 1972.
10. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009).

11. Панов А.В., Трапезников А.В., Коржавин А.В. и др. Радиационный мониторинг питьевой воды в районе Белоярской АЭС // Радиационная гигиена. 2021. Т. 14, № 1, с. 86-101.
12. Розен А.В. Экстракция в атомной промышленности. Элементы экстракционной технологии отработавшего ядерного топлива // Современные проблемы химии и технологии экстракции. Т. 1. М., 1999.
13. Самуэльсон О. Ионообменные разделения в аналитической химии. Л.: Химия. 1966. 416 с.
14. Титаева Н.А. Ядерная геохимия. М., 1992. 336 с.
15. M.S. Al-Masri, R. Blackburn, «Radioanalytical methods for determination of alpha emitters in the environment», *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 47, no. 2, pp. 171-175, 1996.
16. M. Ayranov, U. Kgdhenbhl, H. Sahli et al., «Radiochemical separation of actinides from environmental samples for determination with DF-ICP-MS and alpha spectrometry», *Radiochim. Acta*, no. 93, pp. 249-257, 2005.
17. S. Ballestra, R. Fukai, «An improved radiochemical procedure for low-level measurements of americium in environmental matrices», *Talanta*, vol. 30, no. 1, pp. 45-48, 1983.
18. P.L. Brown, A.V. Matyskin, C. Ekberg, «The aqueous chemistry of radium», *Radiochimica Acta*, vol. 110, Is. 6–9. URL: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/ract-2021-1141/html> (дата обращения: 30.08.2022).
19. J.M. Cleveland, A.H. Mullin, «Speciation of plutonium and americium in ground waters from the radioactive waste management complex, Idaho national engineering laboratory», Idaho, U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 93-4035, Denver, Colorado, 1993. URL: <https://pubs.usgs.gov> (дата обращения: 09.08.2022).
20. K.J. Cantrell, A.R. Felmy, «Plutonium and Americium Geochemistry at Hanford: A Site-Wide Review», 2012, Pacific Northwest National Laboratory Richland, Washington 99352. URL: <https://www.pnnl.gov> (дата обращения: 09.08.2022).
21. I. Goroney, A. Meyer, J. Herrmann, S. Schmied, «Procedure for determining the activity concentrations of plutonium, americium and curium in sea water by alpha spectrometry». URL: <https://www.bmuv.de> (дата обращения: 09.08.2022).
22. E. Holm, S. Ballestra, R. Fukai, A method for ion-exchange separation of low levels of americium in environmental materials // *Talanta*, 1979, Vol. 26, Is. 9, 791–794.
23. X. Hou, P. Roos, «Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples». URL: <http://projects.itn.pt> (дата обращения: 09.08.2022).
24. ISO 13167:2015. Water quality – Plutonium, americium, curium and neptunium – Test method using alpha spectrometry. URL: <https://www.iso.org> (дата обращения: 02.08.2022).
25. R. Jakopic, P. Tavcar, L. Benedik, «Sequential determination of Pu and Am radioisotopes in environmental samples; a comparison of two separation procedures», *Applied Radiation and Isotopes*, no. 65, pp. 504-511, 2007.
26. M. Krachler, R. Alvarez-Sarandes, S. Van-Winckel, «Elemental and isotopic analysis of americium in non-separated spent fuels using high resolution ICP-OES and sector field ICP-MS», *J. Anal. At. Spectrom.*, no. 29, pp. 817-824, 2014.
27. M.F. l'Annunziata, «Handbook of Radioactivity Analysis», vol. 2: Radioanalytical Applications, Academic Press, 4th edition, p. 1074, 2020.
28. F.R. Livens, D.L. Singleton, «Evaluation of methods for the radiometric measurement of americium-241 in environmental samples», *ANALYST*, vol. 114, pp. 1097-1101, 1989.
29. E. Mathew, V.M. Matkar, K.C. Pillai, «Determination of plutonium, americium and curium in environmental materials», *Journal of Radioanalytical Chemistry*, vol. 62, no. 1-2, 267-278, 1981.
30. H. Michel, D. Levent, V. Barci et al., «Sequential determination of natural (^{232}Th , ^{238}U) and anthropogenic (^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{241}Am , $^{239+240}\text{Pu}$) radionuclides in environmental matrix». URL: <https://inis.iaea.org> (дата обращения: 09.08.2022).

31. Y. Miyamoto, K. Yasuda, «Anion-exchange separation of americium and the lanthanides using a single column», *J. of Nuclear and Radiochemical Sciences*, vol. 18, pp. 13-15, 2018.
32. M. Nilsson, K.L. Nash, «TALSPEAK Chemistry in advanced nuclear fuel cycles». URL: <https://inis.iaea.org> (дата обращения: 09.08.2022).
33. Sz. Osvath, N. Vajda, Zs. Molnar, «Development of a complex method for the determination of actinoides», *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, no. 281, pp. 461-465, 2009.
34. Rapid radiochemical method for americium-241 in water for environmental remediation following homeland security events (EPA 402-R-10-001a). URL: <https://www.epa.gov> (дата обращения: 12.10.2022).
35. N. Saito, «Selected data on ion exchange separations in radioanalytical chemistry», URL: <http://publications.iupac.org> (дата обращения: 09.08.2022).
36. N.A. Talvitie, «Electrodeposition of actinides for alpha spectrometric determination», *Analytical Chemistry*, vol. 44, no. 2, 280-283, 1972.
37. UNSCEAR 2008 REPORT, vol. II. <https://www.unscear.org> (дата обращения: 02.08.2022).
38. N. Vajda, C.K. Kim, «Determination of ²⁴¹Am isotope: a review of analytical methodology», *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, no. 284, pp. 341-366, 2010.
39. P.E. Warwick, I.W. Croudace, R. Carpenter, «Review of analytical techniques for the determination of americium-241 in soils and sediments», *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 47, no. 7, pp. 627-642, 1996.
40. A. Yamato, «An anion exchange method for the determination of ²⁴¹Am and plutonium in environmental and biological samples», *J. of Radioanal. Chem.*, vol. 75, no. 1-2, pp. 265-273, 1982.
41. H. Zhang, X. Hou, J. Qiao, J. Lin, «Determination of ²⁴¹Am in Environmental Samples: a review», URL: <https://www.mdpi.com/1420-3049/27/14/4536/htm> (дата обращения: 15.08.2022).
42. URL: https://remm.hhs.gov/ANL_ContaminantFactSheets_All_070418.pdf (дата обращения: 10.08.2022).

Cation-Exchange Isolation of Americium in the Analysis of Natural Waters by Alpha Spectrometry

Poleshuk Alexandra, Ovsyannikova Tatyana
(All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources
named after N.M. Fedorovsky, Moscow, Russia)

Abstract. The chromatographic method for isolating americium on a single column with KU-2-8 cation exchange resin from nitric acid solutions is proposed for determination of ²⁴¹Am in natural waters. The advantages of this simple and rapid procedure are the availability and low cost of equipment, reagents and materials and a small amount of waste. Electrolytic deposition of americium is carried out on stainless steel disks from a solution of ammonium chloride and EDTA-Na₂ for 30 minutes. Losses are controlled by the internal standard ²⁴³Am. The radiochemical recovery of americium was 60–84% for the model samples, including water with high salinity.

Key words: ²⁴¹Am, activity, isotopic analysis, natural waters, sodium chloride brines, cation exchange chromatography, electrodeposition, alpha spectrometry.

А.М.Полещук (инж.), Т.М.Овсянникова (к.т.н., в.н.с.) – Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского, Москва.

Контакты: тел. +7 (495) 959-34-33, e-mail: aife@yandex.ru.