

УДК 543.5:542.61

## ЭКСТРАКЦИОННОЕ И ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ ПЛУТОНИЯ ОТ УРАНА И ТОРИЯ

А. М. Афиногенов, Ю. А. Сапожников, И. П. Ефимов, В. М. Иванов

*(кафедра радиохимии, кафедра аналитической химии)*

**Сравниваются экстракционный и экстракционно-хроматографический варианты методики извлечения плутония с использованием три-*n*-октилфосфиноксида для анализа объектов окружающей среды. Использование раствора аскорбиновой кислоты в качестве реэкстрагента (или элюирующего раствора) вместо смеси  $\text{NH}_4/\text{HCl}$  существенно улучшает отделение плутония от урана и тория.**

Среди трансурановых элементов плутоний – один из самых опасных загрязнителей окружающей среды [1, 2]. Определение плутония в объектах окружающей среды связано, как правило, с необходимостью его извлечения из вытяжек, получаемых кислотной обработкой почв, донных осадков и биологических материалов. Чаще всего приходится иметь дело с азотнокислыми растворами, реже – с солянокислыми (которые могут являться конечным продуктом в ряде методов предварительного концентрирования плутония из природных вод и некоторых биологических материалов) в широком диапазоне концентраций.

Одним из наиболее удобных и широко используемых для этих целей методов является экстракция нейтральными фосфорорганическими соединениями, например три-*n*-октилфосфиноксидом (ТОФО), как в традиционном (жидкостном), так и в экстракционно-хроматографическом (экстрагент закреплен на инертном носителе) вариантах [3, 4, 5]. Отделение Pu от элементов матрицы и Am на стадии экстракции с ТОФО влечет за собой необходимость выбора методики селективной реэкстракции с целью очистки Pu от мешающих его определению U и Th. Наиболее распространенные реэкстрагенты – смесь  $\text{NH}_4\text{I}$  (или HI) с HCl и аскорбиновая кислота в среде HCl или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [2, 6]. Принцип действия обоих реэкстрагентов одинаков: перевод восстановленного до трехвалентного состояния плутония в водную фазу (U и Th при этом не меняют степени окисления и остаются в органической фазе) [2, 6].

Изучению экстракции-реэкстракции актинидов с использованием ТОФО посвящено много работ [например, 3, 6], однако некоторые исследователи отмечают нестабильность результатов, наблюдающуюся при работе с ТОФО [7]. По-видимому, прояснение вопроса требует дополнительных исследований.

Цель настоящей работы – детальное изучение извлечения Pu, U и Th с помощью ТОФО из кислых растворов в экстракционном и экстракционно-хроматографическом

режимах, а также изучение вариантов реэкстракции Pu с целью его отделения от U и Th при анализе объектов окружающей среды.

### Экспериментальная часть

Экстракцию Pu, U и Th из азотно- и солянокислых растворов с ТОФО исследовали по следующей методике. В азотнокислый или солянокислый раствор нужной концентрации объемом 40–60 мл вносили аликвоту раствора Pu (или U, или Th) известной активности (порядка 50–100 Бк на пробу). После перемешивания и выдержки в течение 1 ч проводили экстракцию 0,1 М раствором ТОФО в *n*-ксилоле одной (5 мл) или двумя (по 3 мл) порциями в течение 4–9 мин каждая. Органические фазы отделяли, объединяли и помещали в стандартный пластмассовый (или стеклянный) флакон для жидкостно-сцинтилляционных (ЖС) измерений, добавляли сцинтилляционную смесь и измеряли скорость счета препарата на ЖС-приборах «Mark-II» или «Quantulus».

Степень извлечения ( $R_{\text{экстр}}$ , %) рассчитывали по формуле (эффективность ЖС-регистрации  $\alpha$ -излучения близка к 100%)

$$R_{\text{экстр}} = \frac{(I_{\text{преп}} - I_{\text{фон}})}{V \cdot A_{\text{уд}}} \cdot 100\% , \quad (1)$$

где  $I_{\text{преп}}$  и  $I_{\text{фон}}$  – скорость счета соответственно препарата и фона (имп/с);  $V$  – объем внесенного раствора (мл);  $A_{\text{уд}}$  – удельная активность образцового раствора (Бк/мл). Результаты исследований представлены на рис. 1. Как видно из рис. 1, а, степень извлечения Pu, U и Th из 3,5–7,5 М  $\text{HNO}_3$  мало зависит от концентрации  $\text{HNO}_3$ . Поэтому в качестве оптимальной была выбрана концентрация около 7,5 М, соответствующая средней концентрации азотнокислой вытяжки, получаемой обычно после обработки образцов почв и донных осадков (во избежание лишнего разбавления и увеличения объема кислотной вытяжки). Степень извлечения Pu из 3–6 М HCl (рис. 1, б) заметно

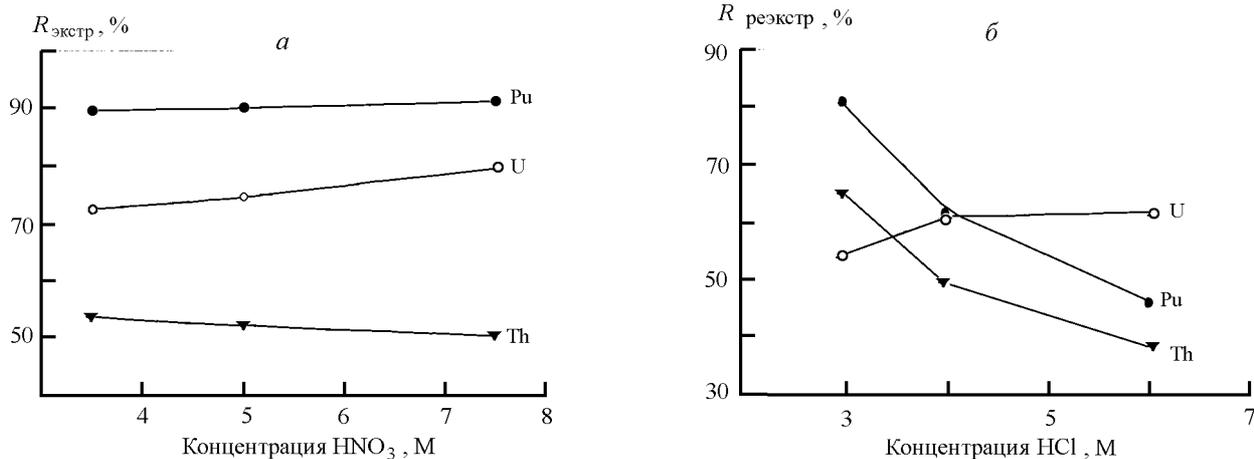


Рис. 1. Экстракция актинилов с ТОФО из растворов: а – азотнокислых (объем водной фазы 40 мл, однократная экстракция 4–8 мин), б – солянокислых (объем водной фазы 40–60 мл, однократная экстракция 4–9 мин)

Т а б л и ц а 1

**Экстракция актинилов с ТОФО из 7,5 М  $\text{HNO}_3$  и 3 М  $\text{HCl}$  ( $R_{\text{экстр}}, \%$ )**

Элемент	Экстракция	
	7,5 М $\text{HNO}_3$ (n)	3 М $\text{HCl}$ (n)
Плутоний	98.5±3.0 (5)	90.3±1.3 (5)
Уран	91.7±3.0 (4)	65.6±1.1* (2)
Торий	70.8±2.8 (4)	76.3±0.7* (2)

\* Указана радиометрическая погрешность (2σ).

уменьшается с ростом концентрации кислоты. Поэтому в качестве оптимальной выбрана концентрация 3 М, при которой наблюдается максимальный выход Pu. Для выбранной концентрации эксперименты были повторены (табл. 1). Данную процедуру использовали в качестве стандартной в дальнейших исследованиях (реэкстракции, сорбции и десорбции), а полученные значения – для необходимых вычислений.

Реэкстракцию Pu, U и Th из органической фазы исследовали по следующей методике. В 7,5 М по  $\text{HNO}_3$  раствор объемом 30–50 мл вносили аликвоту раствора Pu (или U, или Th) известной активности. После перемешивания и выдержки в течение 1 ч проводили экстракцию

Т а б л и ц а 2

**Реэкстракция актинилов ( $R_{\text{реэстр}}, \%$ )  
(в скобках указано число опытов)**

Процедура	Реэкстрагент	Плутоний	Уран	Торий
Реэкстракция	$\text{NH}_4\text{I}/\text{HCl}$	95.1±1.9 (6)	2.0±0.4 (4)	36.2±4.4 (3)
1 цикл		91.9±1.8 (6)	1.5±0.3 (4)	17.1±2.1 (3)
2 цикла		82.3±1.6 (4)	0.05±0.02 (5)	5.8±0.3* (2)
Реэкстракция	аскорбиновая кислота	80.4±3.4 (5)	1.3±0.6 (3)	7.2±0.3* (2)
1 цикл		76.6±3.2 (5)	1.1±0.5 (3)	4.6±0.2* (2)
2 цикла		61.5±3.1 (3)	0.04±0.02* (2)	0.7±0.1* (2)

\* Указана радиометрическая погрешность (2σ).

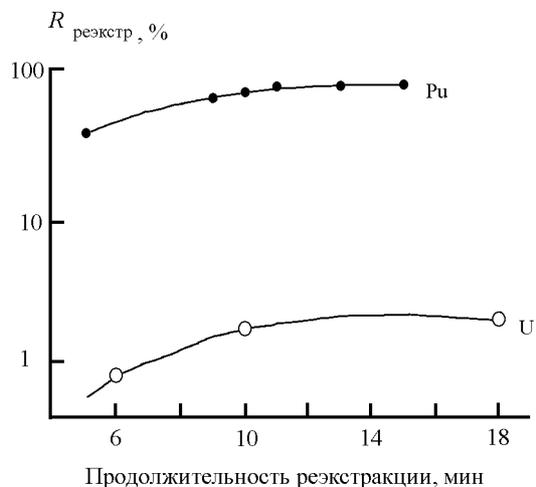


Рис. 2. Зависимость химического выхода реэкстракции плутония и урана с  $\text{NH}_4\text{I}/\text{HCl}$  от времени обработки

0,1 М раствором ТОФО в *n*-ксилоле двумя порциями по 3 мл в течение 6–8 мин. Органические фазы тщательно отделяли и объединяли.

Затем действовали по одному из двух вариантов.

1) Проводили реэкстракцию 10 мл свежеприготовленной смеси (3:7) 5%-го раствора  $\text{NH}_4\text{I}$  и конц.  $\text{HCl}$  в течение 5–18 мин. Водную фазу отделяли и упаривали досуха, добавляя небольшие количества  $\text{NaNO}_2$  до полного удаления иода.

2) Проводили реэкстракцию 10 мл свежеприготовленного 0,5 М раствора аскорбиновой кислоты в 1 М  $\text{HCl}$  в течение 13–15 мин. Водную фазу отделяли и упаривали досуха с добавлением конц.  $\text{HNO}_3$  до полного обесцвечивания раствора. Сухой остаток, полученный по любому из вариантов, растворяли в 25–30 мл 7,5 М  $\text{HNO}_3$  и проводили экстракцию 0,1 М раствором ТОФО в *n*-ксилоле двумя порциями по 3 мл в течение 6–8 мин с последующим приготовлением препарата для ЖС-счета. Для этого органические фазы отделяли, объединяли и промывали дважды по 10–15 мл дистиллированной воды. После тщательного отделения от водной фазы органическую фазу помещали в стандартный пластмассовый (или стеклянный) флакон для ЖС-измерений, добавляли сцинтиллятор и измеряли скорость счета препарата на ЖС приборах «Mark-II» или «Quantulus».

Степень извлечения ( $R_{\text{реэкстр}}$ , %) рассчитывали по формуле

$$R_{\text{реэкстр}} = \frac{(I_{\text{преп}} - I_{\text{фон}})}{R_{\text{эстр}}^2 \cdot V \cdot A_{\text{уд}}} \cdot 100\% \quad (2)$$

Т а б л и ц а 3

**Десорбция актинидов ( $R_{\text{десорб}}$ , %)**  
(в скобках указано число опытов)

Процедура	Элюент	Плутоний	Уран	Торий
Десорбция	$\text{NH}_4\text{I}/\text{HCl}$	81.0±4.2 (4)	13.4±0.8 (3)	34.5±2.6 (3)
1 цикл		73.0±3.8 (4)	8.6±0.5 (3)	14.6±1.1 (3)
2 цикла		54.6±3.2 (4)	3.5±0.4* (2)	4.8±0.5* (2)
Десорбция	аскорбиновая кислота	87.0±2.9 (3)	2.6±1.2 (3)	7.3±2.4 (3)
1 цикл		78.4±2.6 (3)	1.4±0.6 (3)	3.8±1.2 (3)
2 цикла		65.4±3.3 (3)	0.10±0.02* (2)	0.32±0.05* (2)

\* Указана радиометрическая погрешность ( $2\sigma$ )

На рис. 2 представлены полученные для плутония и урана зависимости степени извлечения от времени реэкстракции при помощи  $\text{NH}_4\text{I}/\text{HCl}$ .

Для Pu, U и Th изучали воспроизводимость результатов при максимальной продолжительности реэкстракции (16–17 мин для  $\text{NH}_4\text{I}/\text{HCl}$  и 13–15 мин для аскорбиновой кислоты), как для одного реэкстракционного цикла, так и для двух.

При этом суммарную степень извлечения для одного или двух циклов реэкстракции рассчитывали по активности конечного препарата по формуле, аналогичной (1). Результаты исследований представлены в табл. 2.

Извлечение Pu, U и Th из азотно- и солянокислых растворов в экстракционно-хроматографическом варианте проводили с помощью сорбента, импрегнированного ТОФО. К 10 г микропористого тefлона-носителя (плотностью 0,45–0,5 г/см<sup>3</sup>) добавляли 20 мл 0,15 М раствора

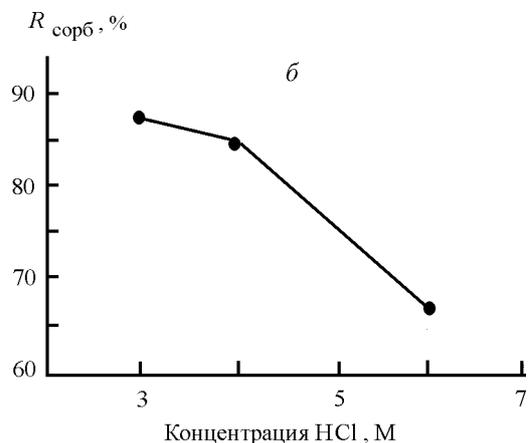
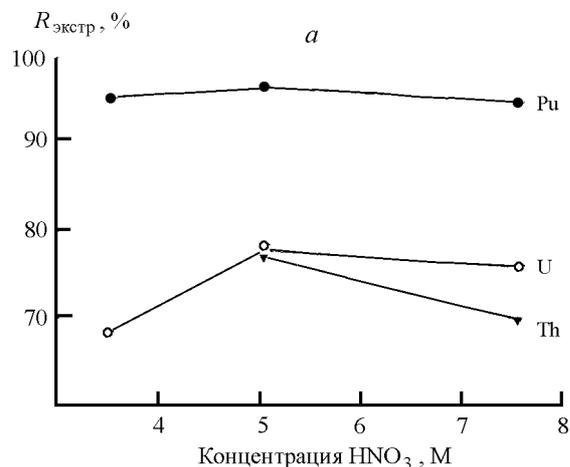


Рис. 3. Сорбционное извлечение: а – актинидов из азотнокислых растворов (объем пропускаемого раствора 30–50 мл), б – плутония из солянокислых растворов (объем пропускаемого раствора 50 мл)

ТОФО в *n*-ксилоле и перемешивали в химическом стакане магнитной мешалкой с подогревом в течение 3 ч. Затем пастообразную смесь переносили в чашку Петри и аккуратно подогревали на электроплитке до полного высыхания. Полученный сорбент перемешивали с непористым тефлоновым порошком (фракция 0,5–1,0 мм) в объемной пропорции 3:2. В стеклянную сорбционную колонку (длина 150 мм, внутренний диаметр 3,5 мм) помещали пяти-миллиметровый слой боросиликатного префильтра, плотный слой сорбента толщиной 50–55 мм и еще один 3–5-миллиметровый слой боросиликатного префильтра. Сорбционную колонку готовили к работе, пропуская через нее раствор HNO<sub>3</sub> или HCl нужной концентрации со скоростью 0,4–0,6 мл/мин.

Сорбционное извлечение актинидов из кислых растворов исследовали по следующей методике. В азотнокислый или солянокислый раствор нужной концентрации объемом 30–50 мл вносили аликвоту раствора Pu (или U, или Th) известной активности. После перемешивания и выдержки в течение 1 ч пробу пропускали через подготовленную сорбционную колонку со скоростью 0,4–0,6 мл/мин. По окончании пропускали 20–30 мл промывного раствора (кислота в нужной концентрации). Из элюата проводили стандартную экстракцию ТОФО с последующим приготовлением препарата для ЖС-счета. Степень извлечения ( $R_{\text{сорбц}}$ , %) рассчитывали по формуле

$$R_{\text{сорбц}} = \left[ 1 - \frac{(I_{\text{преп}} - I_{\text{фон}})}{R_{\text{экстр}} \cdot V \cdot A_{\text{уд}}} \right] \cdot 100\% . \quad (3)$$

Результаты исследований представлены на рис. 3.

*Десорбция Pu, U и Th.* По окончании сорбции и пропускания промывного раствора колонку промывали 1–2 мл дистиллированной воды, а далее действовали по одному из двух вариантов.

1) Проводили десорбцию двумя порциями по 15 мл свежеприготовленной смеси (3:7) 5%-го раствора NH<sub>4</sub>I и конц. HCl. Фильтрат упаривали почти досуха, добавляя небольшие количества NaNO<sub>2</sub> до полного удаления йода.  
2) Проводили десорбцию 40 мл свежеприготовленного раствора аскорбиновой кислоты в 1 М HCl. Элюат упаривали несколько раз почти досуха с добавлением конц. HNO<sub>3</sub> до полного обесцвечивания раствора. Сухой остаток, полученный по любому из вариантов, растворяли в 25–30 мл 7,5 М HNO<sub>3</sub>, а затем проводили стандартную экстракцию ТОФО с последующим приготовлением препарата для ЖС-счета. Степень извлечения ( $R_{\text{десорбц}}$ , %) рассчитывали по формуле

$$R_{\text{десорбц}} = \frac{(I_{\text{преп}} - I_{\text{фон}})}{R_{\text{сорбц}} \cdot R_{\text{экстр}} \cdot V \cdot A_{\text{уд}}} \cdot 100\% . \quad (4)$$

Для Pu, U и Th изучали воспроизводимость результатов при одном и двух циклах десорбции. При этом суммарный химический выход одного или двух циклов десорбции рассчитывали по активности конечного препарата по формуле, аналогичной (1). Результаты исследований представлены в табл. 3.

Т а б л и ц а 4

Сравнение результатов выделения актинидов по двум методическим вариантам

Стадия	Плутоний		Уран		Торий	
	ЭВ*	ЭХВ**	ЭВ	ЭХВ	ЭВ	ЭХВ
Экстракция (сорбция) из 7.5 М HNO <sub>3</sub>	98.5±3.0	95.0±1.9	91.7±3.0	75.9±3.5	70.8±2.8	69.8±3.6
Экстракция (сорбция) из 3 М HCl	90.3±1.3	87.4±2.6	65.6±1.1	–	76.3±0.7	–
Реэкстракция (десорбция) с NH <sub>4</sub> I/HCl	95.1±1.9	81.0±4.2	2.0±0.4	13.4±0.8	36.2±4.4	34.5±2.6
Реэкстракция (десорбция) с аскорбиновой кислотой	80.4±3.4	87.0±2.9	1.3±0.6	2.6±1.2	7.2±0.3	7.3±2.4

\* Экстракционный вариант.

\*\* Экстракционно-хроматографический вариант.

### Обсуждение результатов

Экспериментальные данные, полученные по экстракции Pu, U и Th с ТОФО, а также по реэкстракции смесью  $\text{NH}_4\text{I}/\text{HCl}$  и раствором аскорбиновой кислоты, согласуются с литературными [3, 6, 10]. Степень извлечения плутония за два цикла в экстракционно-хроматографическом варианте с использованием  $\text{NH}_4\text{I}/\text{HCl}$  ( $54,6 \pm 3,2$  %) согласуется с данными, полученными при выделении Pu из морских донных осадков ( $45,4 \pm 9,6$ %) [2, 11], однако при этом попутно извлекаются существенно большие количества урана и тория (найденные химические выходы составляли  $3,5 \pm 0,4$  % и  $4,8 \pm 0,5$  % соответственно), чем это следует из работ [2, 11], что осложняет  $\alpha$ -спектрометрические измерения препаратов плутония.

Из табл. 4 следует, что экстракционное извлечение плутония из азотно- и солянокислых растворов по обоим вариантам примерно одинаково.

Перевод плутония в водную фазу с помощью  $\text{NH}_4\text{I}/\text{HCl}$  в экстракционно-хроматографическом варианте (десорбция) проходит существенно хуже, чем обычная реэкстракция, тогда как использование на этой стадии аскорбиновой кислоты показывает несколько лучший результат в экстракционно-хроматографическом варианте.

Результаты, полученные для урана, сильно разнятся в зависимости от варианта обработки. На стадии извлечения из азотнокислого раствора степень извлечения при использовании экстракционно-хроматографического вари-

анта уменьшается, а при переводе в водную фазу – повышается. Извлечение тория из азотнокислых растворов и перевод его в водную фазу по обоим вариантам методики протекают практически одинаково.

В целом перевод Pu, U и Th в водную фазу с помощью аскорбиновой кислоты мало зависит от методического варианта обработки.

При обработке большого количества проб временные затраты по обоим методическим вариантам почти одинаковы. Однако экстракционно-хроматографический вариант гораздо практичнее. В случае, если исходный объем кислотной вытяжки достаточно велик (более 150–200 мл), удобно использовать комбинацию экстракции (первый цикл) и экстракционной хроматографии (второй цикл).

Таким образом, использование раствора аскорбиновой кислоты в качестве реэкстрагента (или элюента) вместо смеси  $\text{NH}_4\text{I}/\text{HCl}$  существенно улучшает отделение плутония от урана и тория, что позволяет без помех осуществлять  $\alpha$ -спектрометрические измерения препаратов плутония.

Описанный экстракционно-хроматографический вариант выделения и очистки плутония с помощью аскорбиновой кислоты успешно применен для обработки проб донных осадков из района Карского моря. При работе с природными уровнями активности Pu (на 3–4 порядка более низкими, чем в настоящей работе) химический выход плутония снизился примерно на 15% и составил в среднем около 50% [12].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu-Fu Yu, Salbu B., Bjoernstad H.E. // J. Radioanal. Nucl. Chem. Art. 1991. **148**. P. 163.
2. Delle Site A., Marchionni V., Testa C. // Anal. Chim. Acta. 1980. **117**. P. 217.
3. Baba Y. // J. Radioanal. Chem. Art. 1983. **79**. P. 83.
4. Афиногенов А.М., Сапожников Ю.А. Деп. ВИНТИ. 10.12.1989 №689-В89.
5. Hampson B.L., Tennat D. // Analyst. 1973. **98**. P. 873.
6. Schettelkopf H. Report KFK-3035, 1981.
7. Joshi S.R. // J. Radioanal. Nucl. Chem. Art. 1986. **102**. P. 187.
8. Jia G., Testa C., Desideri D., Meli M.A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. Art. 1989. **133**. P. 227.
9. Jia G., Testa C., Desideri D., Meli M.A. // Anal. Chim. Acta. 1989. **220**. P. 103.
10. Martin B., Ockendes D.W., Foreman J.K. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1961. **21**. P. 96.
11. Testa C., Santori G. // Giorn. Fis. San. Radioprot. 1972. **16**. P. 1.
12. Афиногенов А.М., Сапожников Ю.А., Калмыков С.Н. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. **39**. С. 67.

Поступила в редакцию 17.11.98