

Методы разделения и концентрирования в радиохимии

УДК 546.79:543

Методы разделения и концентрирования в решении актуальных проблем радиохимии

Б. Ф. Мясоедов

БОРИС ФЕДОРОВИЧ МЯСОЕДОВ — академик РАН, доктор химических наук, заведующий лабораторией радиохимии ГЕОХИ РАН. Область научных интересов: общие вопросы радиохимии, аналитическая химия актиноидов, обращение с радиоактивными отходами, радиозеология.

119991 Москва, ул. Косыгина, 19, ГЕОХИ РАН, тел. (095)137-86-91, E-mail bf@geokhi.ru

Введение

Радиохимия — сравнительно молодая область науки, возникшая на стыке химии и физики. Прошло немногим более ста лет с момента открытия А. Беккерелем в 1896 году явления радиоактивности [1]. Историю ее развития условно можно разделить на три больших периода, в каждом из которых для решения определенных задач большую роль играли методы разделения и концентрирования. Аналитические методы анализа в сочетании с автоматической обработкой данных позволяют проводить прямое определение радионуклидов в различных объектах. Однако многие задачи анализа технологических растворов и объектов окружающей среды зачастую не могут быть успешно решены без предварительного выделения и концентрирования актиноидов. Для этих целей обычно используют экстракционные и сорбционные методы, реже осаждение и соосаждение, методы возгонки и электрофореза. Необходимость совершенствования аналитических методов и способов пробоподготовки обусловлено интенсивным развитием ядерной энергетики и радиохимических производств.

Методы концентрирования и разделения в радиохимии

В первом периоде развития радиохимических исследований (1896—1940 гг.) основные усилия ученых-радиохимиков были направлены на выявление главных закономерностей радиоактивного распада, исследование природы этого явления, поиск новых радиоактивных элементов и изучение их свойств. Первые природные радиоактивные элементы — полоний, радий и актиний были выделены из урановых руд и отходов от их переработки методами дробной кристаллизации и соосаждения [2—4]. Так, для получения 90 мг хлорида радия высокой чистоты Пьеру и Марии Кюри пришлось осуществить дробную кристаллизацию хлоридов Ra и Ba (более 10000 ступеней) из остатков от переработки 1 т руды. В дальнейшем разработка способов разделения и концентрирования новых и практически важных радиоактивных элементов стала одной из приоритетных задач радиохимии. Существенный вклад в их решение внесли и русские ученые [5]: Г.Н. Антонову принадлежит честь открытия в 1911 году урана-У (^{231}Th), выделения и исследования свойств RaD (^{210}Pb), а также RaE (^{210}Bi) в семействе урана-238. Под руководством В. Г. Хлопина — основоположника отечественной радиохимии был разработан технологический процесс переработки радиоактивных руд, основанный на методах осаждения и соосаждения, и в декабре 1921 года были

получены первые отечественные препараты радия [6]. Эти же методы использовали О. Ган и Ф. Штрассман [7] при открытии деления ядер урана под действием нейтронов для идентификации образующихся продуктов деления. В ходе дальнейшего развития радиохимии были установлены основные закономерности соосаждения и адсорбции радионуклидов из разбавленных растворов, заложены основы метода изотопных индикаторов. Процессы соосаждения, успешно использованные академиком В. И. Спициным и профессором Н.Б. Михеевым для изучения физико-химических свойств транслютониевых элементов в низших состояниях окисления и в настоящее время развиваются в МГУ под руководством чл.-корр. РАН И. В. Мелихова.

Во втором периоде развития радиохимии (1940—1970 гг.) решение важнейших задач связано с изучением химических свойств искусственно полученных элементов, созданием технологических методов переработки ядерного топлива, практическим освоением атомной энергии в военных и хозяйственных целях. Именно в этот период интенсивно разрабатывались методы разделения и концентрирования радиоактивных элементов, изотопов и других радиоактивных веществ. Сорбционные методы выделения и очистки актиноидов получили большое распространение благодаря высоким коэффициентам разделения элементов, простоте аналитических операций и возможности дистанционного проведения работ с высокоактивными образцами. Большинство этих методов основано на сорбционном выделении элементов с использованием органических ионообменных смол (катионитов и анионитов) и последующем разделении элюированием растворами кислот часто с добавлением комплексообразующих веществ. Сорбционными методами можно успешно осуществлять выделение и разделение америция, берклия, менделевия и других элементов.

Наиболее известен классический метод разделения трехвалентных трансфермиевых элементов на катионите элюированием α -оксиизобутиратом аммония. Первые порции эффлюента содержат Lr, Md и т.д., а последующие — Cm, Am. Этот метод используют также для разделения микрограммовых количеств кюрия, калифорния, эйнштейния в условиях дистанционного управления процессом, проходящим в защитных «горячих» камерах. Высокие коэффициенты разделения соседних элементов были получены при сорбции на модифицированном катионите и использовании других элюентов — комплексонов и α -гидрокси- α -ме-

тилбутирата. Весьма эффективными для сорбционного разделения далеких актиноидов оказались в качестве элюентов водно-органические, в первую очередь водно-метанольные, растворы, содержащие HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 [8].

Выделение первых искусственно синтезированных элементов — от плутония до менделевия и изучение их химических свойств проводились с использованием различных вариантов хроматографических методов по заранее предсказанному положению пика на кривой вымывания трехвалентных ионов с катионита растворами комплексообразующих реагентов, а более тяжелых элементов — разделением и идентификацией в газовой фазе. Первые искусственные актиноиды были синтезированы, в основном, путем последовательного захвата нейтронов в высокопоточных ядерных реакторах или при подземных ядерных взрывах в потоках нейтронов большой мощности. В настоящее время последним тяжелым элементом, имеющим относительно высокие периоды полураспада (250 дней), который можно получать в микрограммовых количествах, является эйнштейний. Идентификация следующего элемента — фермия с периодом полураспада 95 дней, выполнена всего на 200-х атомах элемента, что явилось исключительным достижением того времени.

Тяжелые актиноиды, начиная с фермия, сравнительно легко восстанавливаются до низших состояний окисления. Сокристаллизация Fm(II) с хлоридами в этанольном растворе позволяет отделить его от других трансплутониевых элементов с коэффициентами разделения от 10^3 до 10^4 . Подобным же способом Md отделяется от других актиноидов и лантаноидов.

Синтез новых элементов, оптимизация методов их получения, выделения и изучение их свойств остаются актуальными направлениями современной радиохимии. Основным методом получения важнейших изотопов с порядковыми номерами (Z) 104 — 106 является облучение мишеней с Pu , Am , Bk , Cm или Cf ускоренными тяжелыми изотопами углерода, кислорода или неона, например $^{242}\text{Pu}(^{22}\text{Ne}, 5n)$ ^{259}Rf . Для синтеза элементов с $Z = 106$ —112 более благоприятным является использование в качестве материала мишени свинца и висмута, а в качестве бомбардирующих частиц — ионов хрома и более тяжелых элементов. В Дубне в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флёрова под руководством академика Ю.Ц. Оганесяна синтезированы новые элементы с $Z = 113$ —116 и 118 путем облучения на циклотроне титановой мишени, содержащей тонкий слой оксидов $^{242,244}\text{Pu}$, ^{243}Am , $^{245,248}\text{Cm}$ или ^{249}Cf ($0,35 \text{ мг/см}^2$), ускоренными ионами редкого изотопа ^{48}Ca [9].

В основе методов химической идентификации этих новых синтезированных элементов лежит прогнозирование их химических свойств в соответствии с их ожидаемым положением в периодической таблице Д.И. Менделеева. Например у элементов с $Z = 104$ —112 происходит заполнение $6d$ -подуровня, как и у элементов Hf — Hg , и они являются их гомологами; элементы с $Z = 113$ —118, у которых должен заполняться $7p$ -подуровень, должны являться гомологами $7p$ -элементов от таллия до радона. Поэтому выделение и химическую идентификацию 104-го и 105-го элементов проводили методом фронтальной газовой хро-

матографии с учетом предположений о высокой летучести их хлоридов. Элементы с порядковыми номерами $Z = 106$ и 107, аналоги вольфрама и рения соответственно, могут выделяться в виде летучих оксигалогенидов, а элементы с $Z = 112$ —118 — с использованием различия температур кипения их метильных и этильных производных. Элементу с $Z = 105$, впервые синтезированному в г. Дубне в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флёрова, Международным союзом по теоретической и прикладной химии присвоено название «Дубний», в знак признания большого вклада советских ученых в проблему синтеза новых элементов. Подробное описание химических методов, использовавшихся при выделении и изучении свойств трансактиноидных элементов, приведено в обзоре Л.И. Гусевой [10].

Другой проблемой, на решение которой были направлены усилия ученых во второй период развития радиохимии, являлась разработка эффективных методов переработки облученного ядерного топлива с целью выделения плутония и регенерации обогащенного урана. Огромная роль в решении этих задач принадлежит экстракционным методам с использованием различных классов органических соединений и их смесей в разных вариантах и способах осуществления экстракции [11]. Главные преимущества экстракционных методов — быстрота и высокая эффективность выделения веществ. При экстракции из кислых растворов (наиболее распространенный метод), как правило, лучше всего экстрагируются ионы четырех- и шестивалентных актиноидов, хуже трех- и пентавалентных.

Экстракцию трехвалентных ионов используют, в основном, для выделения трансплутониевых элементов (ТПЭ) — америция, кюрия и следующих элементов. В качестве экстрагентов применяют амины, фосфорорганические и другие хелатообразующие соединения. Из фосфорорганических соединений на практике наиболее широкое распространение получили трибутилфосфат (ТБФ), фосфиноксиды, например триоктилфосфиноксид (ТОФО), и ди(2-этилгексил)-фосфорная кислота (Д2ЭГФК). Эти экстрагенты эффективно извлекают трехвалентные ТПЭ из кислых растворов, содержащих различные соли, при этом с помощью Д2ЭГФК, например, может быть достигнуто отделение от редкоземельных элементов и разделение Cm и Cf . Еще лучшее разделение достигается с помощью метода эмульсионной мембранной экстракции из водного раствора, содержащего сильный комплексообразователь — диэтилтриаминпентауксусную кислоту, при этом динамический коэффициент разделения Am и Cm равен 5,4, а при разделении Am и Cf — 16 [12].

Весьма эффективны в качестве экстрагентов для выделения ТПЭ из кислых растворов различные амины (особенно с добавлением комплексообразующих веществ таких, как фосфорвольфрамат калия), а также кетоны и их смеси с другими экстрагентами и бидентатные фосфорорганические соединения, содержащие в молекуле две группы $\text{P}=\text{O}$ и группу $\text{C}=\text{O}$. Последние соединения особенно эффективны для извлечения ТПЭ из сильноокислых растворов.

Групповое экстракционное выделение и концентрирование ТПЭ возможно и из карбонатных и щелочных растворов. Для этой цели в качестве экстрагентов могут быть использованы амины, алкилпирока-

техины, N-алкилпроизводные аминоспиртов и аминифенолов. При этом достигается как концентрирование ТПЭ, так и их отделение от многих элементов с высокими коэффициентами разделения и внутригрупповое разделение элементов [13].

Экстракционное извлечение Np(V) и Pu(IV) из объектов сложного состава осуществляют триоктил-амином или теноилтрифторацетоном (ТТА) осуществляется во многих методиках определения этих элементов. Для экстракционного отделения Вк(IV) от других трансураниевых элементов (ТУЭ) и различных примесей используются Д2ЭГФК, ТОФО, ТБФ, амины. Неустойчивый в обычных условиях ион Am(IV) может быть стабилизирован в кислых растворах введением сильного комплексообразующего соединения [14]. Ионы пентавалентных актиноидов Np(V) и Am(V), существующие в оксигенированной форме MO_2^{2+} , экстрагируются хуже других ТУЭ и на этом основаны методики их отделения. В то же время найдены условия эффективного извлечения ионов пентавалентных ТУЭ. Так, Am(V) может быть экстрагирован из слабокислых растворов с помощью Д2ЭГФК, 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолона-5 (ФМБП) или пирролидиндителиокарбамата аммония.

Ионы шестивалентных ТУЭ экстрагируются из кислых растворов многими экстрагентами (Д2ЭГФК, ТОФО и др.) и их смесями (Д2ЭГФК+ТБФ, Д2ЭГФК+ТОФО). Особенностью иона AmO_2^{2+} является его неустойчивость — при контакте с многими экстрагентами, например с ФМБП и ТТА, он быстро восстанавливается до слабо экстрагирующегося Am(V). Это используется в методах разделения: например из раствора, содержащего Am(VI) и Cm(III) и пирофосфат-ионы, при экстракции с помощью ФМБП в хлороформенную фазу переходит только кюрий.

В современном — третьем периоде развития радиохимии основная проблема — обращение с накопившимися радиоактивными отходами и изучение закономерностей поведения техногенных радионуклидов в объектах биосферы. Современные методы выделения и концентрирования радиоактивных элементов, главным образом экстракционные, являются основой фракционирования элементов в сильно радиоактивных растворах. Их используют при определении радионуклидов и форм их существования в природных объектах. Низкие содержания радионуклидов в анализируемых объектах, большое количество других элементов обуславливает необходимость их предварительного концентрирования и отделения от радиоактивных и стабильных примесей. Для этих целей также широко применяют экстракционные и хроматографические методы, сорбционное выделение, осаждение и другие методы концентрирования и разделения.

Из радионуклидов, поступающих в биосферу, наибольшую опасность представляют высокоактивные отходы. Потенциальная биологическая опасность этих отходов простирается на сотни тысяч лет, если они содержат долгоживущие изотопы трансплутониевых элементов, прежде всего америция и кюрия, которые накапливаются в сбросных растворах при переработке ТВЭЛов АЭС с целью регенерации топлива. Существует единое мнение, что долгоживущие изотопы Am и Cm из этих растворов необходимо выделять перед захоронением. Большинство известных экстрагентов для решения такой задачи не подходит. Исключение состав-

ляют только нейтральные бидентатные фосфорсодержащие соединения (НБФОС), имеющие в качестве донорных атомов, кроме атомов фосфора, также атомы азота.

Исследования экстрагентов проводят в ГЕОХИ РАН совместно с ИНЭОС РАН, ГНЦ РФ ВНИИИМ им. акад. А. А. Бочвара, в США, Индии и других странах. Всего было исследовано около 100 НБФОС, при этом изучено влияние их структуры, природы заместителей при атомах фосфора и азота, природы и мостика между атомами фосфора на их экстракционную способность и избирательность по отношению к трансплутониевым элементам. Установлено, что экстракционная способность этих реагентов, в основном, определяется природой радикалов при атоме фосфора. Замена радикалов при атоме азота не влияет на экстракционные свойства реагента, но сказывается на его растворимости [15].

На основе проведенных исследований разработана технология экстракционного извлечения ТПЭ арилзамещенными карбамоилами на установке с центробежными экстракторами из сбросных растворов, получаемых при переработке облученного ядерного топлива. Установка прошла успешное испытание с использованием модельных растворов.

В общей системе мероприятий по охране биосферы одно из важных мест принадлежит современным методам контроля, которые позволяют надежно идентифицировать вещества-загрязнители с выявлением их источников, регистрировать опасные уровни их содержания, а главное, предсказывать динамику развития процессов распространения веществ в биосфере. Вследствие проводившихся экспериментальных ядерных взрывов в атмосфере, развития атомной энергетики и аварий на предприятиях ядерно-топливного цикла искусственные радионуклиды стали одним из постоянных и необратимых компонентов биосферы, а их излучение — экологическим фактором природной среды.

Большое внимание во всем мире, особенно после аварии на Чернобыльской АЭС, уделяют изучению поведения долгоживущих радионуклидов, в том числе трансураниевых элементов. Обычно в объектах природной среды определяют ^{238}Pu , $^{239,240}Pu$ и значительно реже ^{237}Np , ^{241}Am , $^{242,244}Cm$. Методы отделения и радиохимической очистки радионуклидов для их последующего определения должны быть экспрессными, обеспечивать надежность и селективность выделения. Поэтому важнейшие характеристики применяемых методик — продолжительность пробоподготовки и анализа, химический выход, определяемый по вводимой метке, степень концентрирования и радиохимической очистки, предел обнаружения. Главные трудности при концентрировании и выделении радионуклидов в процессе анализа объектов природной среды связаны с их низкой концентрацией, а также сложным составом анализируемой пробы. Основными этапами всех радиохимических методов определения ТУЭ в природных объектах, являющихся: первичная подготовка проб к анализу, перевод элемента в растворимое состояние, концентрирование, отделение от других радионуклидов и химических элементов, выделение в виде образцов, отвечающих требованиям радиометрических измерений на низкофоновых установках.

Для перевода радионуклидов в растворимую форму используют различные методы полного растворения проб или их частичного выщелачивания. По данным

работы [16], при обработке проб растворами минеральных кислот нептуний, америций и радиостронций достаточно легко извлекаются в водную фазу. Для плутония удобнее обрабатывать пробу растворами 7,5 моль/л HNO_3 с добавками фтористоводородной кислоты. Предварительно образцы почв и растительности озоляют в муфельной печи при 500 °С для удаления органических веществ.

Вследствие низкого содержания определяемых элементов в анализируемых водных вытяжках, пробах из водоема или скважины проводят концентрирование. Для этой цели применяют методы соосаждения и сорбции. В частности сорбенты на основе ферроцианида кобальта эффективны для концентрирования цезия-134,137, в том числе и при анализе морских вод; для концентрирования радиостронция обычно используют КУ-2 или импрегнированные краун-эфиром волокна [17]. Сложнее провести предварительное концентрирование плутония и трансплутониевых элементов. Это объясняется тем, что в отличие от стронция, обладающего слабой комплексообразующей способностью и имеющего стабильный природный изотоп, плутоний в пробах может находиться в самых разнообразных формах. Поэтому применение сорбционных методов обеспечивает только частичное извлечение этого элемента из природных вод. Плутоний извлекают также соосаждением и сорбцией неорганическими сорбентами. Концентрирование ТУЭ из больших объемов природных вод (до 4000 л) осуществляют, в основном, путем соосаждения их с карбонатами щелочноземельных элементов, гидроксидами железа, оксидом марганца, фторидами редкоземельных элементов; применяют также упаривание и комплексообразующие сорбенты.

Описан метод концентрирования плутония с применением фильтрации через мембраны с диаметром пор около 1,5 нм. Рабочий раствор мембранного анализатора содержит водорастворимый полимер полиэтиленамин этилендиаминтетраацетата (ПЭИ-ЭДТА), удерживаемый мембраной [16]. Принцип метода состоит в том, что равновесие между различными формами плутония при поступлении анализируемого раствора в рабочий объем ячейки смещается в сторону образования прочного комплекса с ПЭИ-ЭДТА. Поскольку эта реакция гомогенная, то ее скорость значительно превышает скорость подобных сорбционных процессов. Выделение и концентрирование нептуния в объектах окружающей среды — одна из наиболее сложных задач вследствие его низкой удельной радиоактивности. Вместе с тем известно, что это очень опасный радионуклид, обладающий высокой миграционной способностью. Для выделения и концентрирования нептуния был разработан способ [18], в котором к анализируемому раствору после выделения плутония, америция и радиостронция добавляют сульфат гидразина и фосфоровольфрамат калия, нагревают смесь и помещают на мембрану, импрегнированную раствором нитрата триоктиламмония в толуоле. Нептуний концентрируется на мембране, которую прокачивают, и в плаве определяют нептуний люминесцентным способом.

Описана комплексная хроматографическая методика отделения и разделения ^{90}Sr , Pu, Am, Cm. Она состоит в последовательном выделении радионуклидов из раствора 7—8 моль/л HNO_3 , полученного после растворения образца, и последовательном прокачивании с помощью перистальтического насоса через три

колонки, заполненные селективными сорбентами. На первой стадии плутоний, стабилизированный в четырехвалентном состоянии, сорбируется на анионите ВП-1Ап. Элюат, содержащий остальные радионуклиды, разбавляют водой до 1 моль/л HNO_3 и америций и кюрий сорбируют на сорбенте полиарсеназо-н. Очищенный от актиноидов раствор упаривают, и оставшийся в нем радиостронций сорбируют на ТВЭКС'е — пористом носителе, импрегнированном 10% дициклогексил-18-краун-6 в тетрагидроэтаноле. После дополнительной очистки стронций десорбируют дистиллированной водой и раствор анализируют [19, 20].

Заключение

Методы концентрирования и разделения веществ в различных вариантах и техническом оформлении сыграли большую роль при решении актуальных задач на всех этапах развития радиохимии. Систематические исследования химических свойств актиноидов как у нас в стране, так и в других странах существенно обогатили возможности аналитических методов концентрирования и разделения, особенно основанных на использовании различных состояний окисления металлов в растворах. В то же время развитие методов радиохимии, и прежде всего использование радиоактивных изотопов, в значительной степени обогатило и расширило возможности аналитических методов.

Решение важнейших проблем современной радиохимии — экологического контроля и обращения с радиоактивными отходами тесно связано с дальнейшим развитием и совершенствованием методов концентрирования, разделения и определения актиноидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Becquerel H. C.* R. Acad. fr., 1896, v. 122, p. 420.
2. *Curie P., Curie M., Bemont G.* Ibid., 1898, v. 127, p. 1215.
3. *Curie P., Curie M.* Ibid., 1898, v. 127, p. 175.
4. *Debierne A.* Ibid., 1899, v. 129, p. 593.
5. *Зайцев Л.Л., Фигуровский Н.А.* Исследования явлений радиоактивности в дореволюционной России. М.: АН СССР, 1961, 223 с.
6. *Хлопин В.Г.* Краткий очерк истории развития радиевого дела в России. 35 лет Радиевого института им. В.Г. Хлопина. Ленинград: АН СССР, 1957, с. 5—14.
7. *Hahn O., Srtassmann F.* Naturwiss., 1939, v. 27, p. 11.
8. *Мясоедов Б.Ф., Гусева Л.И., Лебедев И.А. и др.* Аналитическая химия трансплутониевых элементов. М.: Наука, 1972.
9. *Ognessian Yu.Ts.* Pure Appl. Chem., 2004, v. 76, № 9, p. 1715.
10. *Гусева Л.И.* Успехи химии, 2005, в печати.
11. *Николаев В.М., Мясоедов Б.Ф., Филиппов Е.А. и др.* Радиохимия, 1986, т. 1, с. 99.
12. *Новиков А.П., Мясоедов Б.Ф.* Радиохимия, 1987, т. 29, № 5, с. 607.
13. *Каралова З.К., Мясоедов Б.Ф.* Там же, 1985, т. 27, № 4, с. 450.
14. *Mikheev N.B., Myasoedov B.F.* In: Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides, v. 3 Elsevier Science Publ., 1985, p. 347.
15. *Чмутова М.К., Мاستрюкова Т.А., Мясоедов Б.Ф., Кабачник М.И.* Известия РАН. Сер.хим., 1996, т. 11, с. 2624.
16. *Мясоедов Б.Ф., Новиков А.П., Павлоцкая Ф.И.* Ж. аналит. химии, 1996, т. 51, № 1, с. 124.
17. *Степанец О.В., Лигаев А.Н., Кремлякова Н.Ю.* Тез. докл. 5-й Конф. «Геохимические пути миграции искусственных радионуклидов в биосфере». Пушино, 1991, с. 49.
18. *Ivanova S.A., Mikheeva M.N., Novikov A.P.* J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters, 1994, v. 186(4), p. 341.
19. *Myasoedov B.F., Lebedev I.A.* J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 1991, v. 164, p. 5.
20. *Pavlovskaya F.I., Kazinskaya I.Y. e.a.* Ibid., 1990, v. 147(1), p. 159.