

УДК 546.799

## Разделение актиноидов методом жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой

Т. А. Марютина, М. Н. Литвина, Д. А. Маликов, Б. Я. Спиваков

*ТАТЬЯНА АНАТОЛЬЕВНА МАРЮТИНА — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории концентрирования Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН). Область научных интересов: аналитическая химия и радиохимия. E-mail ccc@geokhi.ru*

*МАРИНА НИКОЛАЕВНА ЛИТВИНА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории радиохимии ГЕОХИ РАН. Область научных интересов: экстракция и радиохимия. E-mail marlit@geokhi.ru*

*ДМИТРИЙ АНДРЕЕВИЧ МАЛИКОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории радиохимии ГЕОХИ РАН. Область научных интересов: экстракция и радиохимия. E-mail malikov@geokhi.ru*

*БОРИС ЯКОВЛЕВИЧ СПИВАКОВ — член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией концентрирования ГЕОХИ РАН. Область научных интересов: аналитическая химия, радиохимия, методы разделения, анализ объектов окружающей среды.*

117991 Москва, ул. Косыгина, 19, тел. (095)137-82-63, факс (095)938-20-54, E-mail spivakov@geokhi.ru

### Введение

Метод жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой (ЖХСНФ) позволяет реализовывать многоступенчатое экстракционное разделение веществ в планетарных центрифугах специальной конструкции с использованием вращающихся спиральных колонок. Неподвижная фаза двухфазной жидкостной системы удерживается во вращающейся спиральной колонке за счет действия центробежных сил без использования твердого носителя или сорбента, в то время как вторая фаза (подвижная) пропускается через колонку. Благодаря отсутствию твердого носителя объем неподвижной фазы, удерживаемой в колонке, может значительно меняться и достигать 90% и более от емкости колонки. Ни один другой метод жидкостной хроматографии не может обеспечивать такой высокой емкости колонки. Таким образом, отношение объема неподвижной фазы к емкости колонки (так называемый фактор удерживания  $S_f$ ) для ЖХСНФ может значительно отличаться от факторов удерживания в других методах жидкостной хроматографии. По этой причине метод позволяет добиваться полного разрешения пиков разделяемых веществ при значениях их коэффициентов распределения ( $K$ ) 1 и ниже (для разделения веществ с  $K$  около 1 достаточно, чтобы число теоретических тарелок  $N$  было больше 100 при  $S_f = 0,8$  и более) [1].

Подбор состава подвижной и неподвижной фаз позволяет варьировать значения коэффициентов распределения компонентов пробы, что, в свою очередь, делает возможным концентрирование определенных элементов в неподвижной фазе и сброс матричных элементов с потоком подвижной фазы. В этом случае

метод ЖХСНФ может быть использован как эффективный и надежный способ пробоподготовки перед инструментальным определением элементов. В случае концентрирования при определении микропримесей используемая двухфазная система должна обеспечивать количественную реэкстракцию элементов для их последующего определения в водной фазе. Объем анализируемого раствора при этом может меняться от долей миллилитра до литров и более. Эта особенность ЖХСНФ позволяет успешно использовать метод для решения не только аналитических, но и препаративных задач.

Применение ЖХСНФ особенно перспективно в области радиохимии, для которой этот метод становится альтернативой многоступенчатому экстракционному процессу разделения в лабораторных условиях. При этом процесс разделения может быть полностью автоматизирован.

Метод ЖХСНФ может быть успешно применен для разделения америция(III) и европия(III) [2], а также для группового разделения следовых количеств ТПЭ и весовых количеств РЗЭ [3, 4] в системах на основе би- и полидентатных нейтральных фосфорорганических соединений.

Процесс выделения актиноидов из высокоактивных отходов (ВАО) экстракцией малонамидами — реагентами с общей формулой  $RR'-N-C(O)-CHR''-C(O)-NRR'$ , где R, R' = алкильные, а R'' = алкильные или оксиалкильные радикалы, носит название «ДИАМЕКС-процесс». Эти реагенты экстрагируют актиноиды во всех степенях окисления из кислых нитратных сред [5–7]. По своим экстракционным свойствам они близки к оксидам карбамоилметилфосфинов [8], но при этом экологически безопасны (реагенты полно-

стью сжигаемы по окончании процесса выделения), легко синтезируются и очищаются. Кроме того, продукты их радиолитического и гидролитического распада не мешают извлечению металлов.

Комплекс ТБФ с  $\text{HNO}_3$  является эффективным растворителем твердого  $\text{UO}_2$  — основы ядерного топлива [9]. Это открывает перспективу замены стадий растворения облученного ядерного топлива в азотной кислоте и экстракции основных компонентов топлива из большого объема азотнокислого раствора на одну операцию — растворение топлива в комплексе ТБФ- $\text{HNO}_3$ , что существенно снижает объемы водных и органических ВАО. Дальнейшая переработка комплексов ТБФ- $\text{HNO}_3$ - $\text{U}(\text{Pu})$  может быть осуществлена с использованием экологически безопасного суперкритического (жидкого)  $\text{CO}_2$  с последующим транспортом потока в планетарную центрифугу для разделения урана и плутония в динамических условиях методом ЖХСНФ.

В настоящей работе показана перспективность использования ЖХСНФ для разделения америция(III) и юрия(III) в системах азотная кислота—растворы диамидов в тетрапропане, представляющем собой смесь изомеров додекана с плотностью  $d = 0,76$  г/мл и вязкостью  $\eta = 1,26$  мПа·с, а также урана(VI) и плутония(IV) в системах азотная кислота—растворы трибутилфосфата в уайт-спирите. Изучена зависимость эффективности разделения указанных актиноидов от концентраций и соотношения объемов фаз, а также от длины колонки и параметров работы центрифуги.

#### Экспериментальная часть

**Растворы.** Для разделения америция и юрия использовали азотнокислые растворы  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{243}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ , азотную кислоту квалификации ос.ч. Анализируемые образцы объемом 0,2 мл, содержащие 2,6 мкг  $^{243}\text{Am}(\text{III})$  и 0,018 мкг  $^{244}\text{Cm}(\text{III})$  в растворе  $\text{HNO}_3$  соответствующей концентрации, вводили в разделительную колонку. В качестве неподвижной фазы использовали растворы следующих диамидов [(Panchim, France):  $\text{N,N}'$ -диметил- $\text{N,N}'$ -дибутилтетрадецилмалонамид (ДМДБТДМА),  $\text{N,N}'$ -диметил- $\text{N,N}'$ -диокилгексилэтоксималонамид (ДМДОГЭМА),  $\text{N,N}'$ -диметил- $\text{N,N}'$ -дибутилодецилэтоксималонамид (ДМДБДДЭМА)] в тетрапропане (ТПН) (Prochrom, France). Растворы диамидов в тетрапропане готовили растворением их точных навесок в фиксированных объемах органического разбавителя, не подвергавшегося дополнительной очистке.

Для разделения  $\text{U}(\text{VI})$  и  $\text{Pu}(\text{IV})$  использовали растворы, полученные растворением смеси оксидов актиноидов 90%  $\text{UO}_2$  (3,4%  $^{233}\text{UO}_2$  + 96,6%  $^{238}\text{UO}_2$ ) и 10%  $^{239}\text{PuO}_2$  в растворе азотной кислоты, а также органические вытяжки (комплексы в 100%-ном растворе трибутилфосфата). Анализируемые образцы объемом ( $V_{\text{обр}}$ ) от 0,5 до 2,5 мл, содержащие 2,35 мг  $^{233+238}\text{U}$  и 0,04 мг  $^{239}\text{Pu}$ , в 100%-ном растворе ТБФ или в 30%-ном растворе ТБФ в уайт-спирите, уравновешенных с 8 моль/л  $\text{HNO}_3$ , вводили в разделительную колонку. ТБФ квалификации х.ч. дополнительно очищали: он был дважды промыт 5%-ным водным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и трижды — бидистиллированной водой. Коммерческий разбавитель уайт-спирит использовали

без дополнительной очистки. Растворы ТБФ в уайт-спирите готовили разбавлением.

**Аппаратура.** Хроматографическое разделение было выполнено на двух планетарных центрифугах «Спринг» с вертикально расположенными барабанами спиральных колонок — однослойной (емкостью 15,5 мл) и двухслойной (емкостью 30,5 мл).

Содержание актиноидов в органических и водных фазах в условиях статической экстракции, а также во фракциях подвижной фазы в условиях динамического разделения элементов определяли радиометрически с помощью 8-камерного  $\alpha$ -спектрометра Alpha Analyst (Canberra).

Подвижную фазу пропускали через колонку с помощью перистальтического насоса PP-1-05 Zalimp (Польша).

**Методика статической экстракции.** В пробирки, содержащие 1 или 0,5 мл аликвотной части растворов азотной кислоты, вносили 0,01 мл аликвотной части исходного азотнокислого раствора, содержащего разделяемые актиноиды, и проводили экстракцию равными объемами растворов диамидов в тетрапропане, 100%-ного раствора трибутилфосфата или растворов трибутилфосфата в уайт-спирите. Для установления экстракционного равновесия достаточно было 3 мин. После разделения фаз центрифугированием отбирали их аликвотные части для измерения  $\alpha$ -активности. На основании полученных данных рассчитывали коэффициенты распределения  $K$  и факторы разделения  $R$ .

**Методика хроматографического разделения.** Способ заполнения хроматографической колонки детально описан в работе [10]. Для разделения актиноидов после установления гидродинамического равновесия в колонку (при том же режиме работы центрифуги) вводили пробу — аликвотную часть водного или органического раствора разделяемых актиноидов, а затем с заданной скоростью пропускали элюент. С момента ввода пробы на выходе колонки начинали отбирать фракции подвижной фазы объемом 1 мл. В пробах определяли содержание разделяемых элементов.

Градиент концентрации ТБФ создавали путем заполнения колонки раствором ТБФ соответствующей концентрации в уайт-спирите и чистым уайт-спиритом через зону азотной кислоты соответствующей концентрации.

**Разделение америция(III) и юрия(III).** Предварительно изучена экстракция  $^{243}\text{Am}$  и  $^{244}\text{Cm}$  (при их совместном присутствии) растворами диамидов ДМДОГЭМА, ДМДБДДЭМА и ДМДБТДМА в ТПН из растворов азотной кислоты различной концентрации. Для всех экстрагентов коэффициенты распределения америция оказались выше, чем коэффициенты распределения юрия. При этом факторы разделения элементов для всех изученных экстракционных систем находятся в пределах 1,6—1,8. Было обнаружено, что экстракционная способность диамидов растет в ряду:

ДМДБТДМА < ДМДОГЭМА < ДМДБДДЭМА, а коэффициенты распределения элементов увеличиваются с ростом концентраций реагента и кислоты.

Все исследуемые системы позволяют добиться удовлетворительной чистоты разделяемых фракций

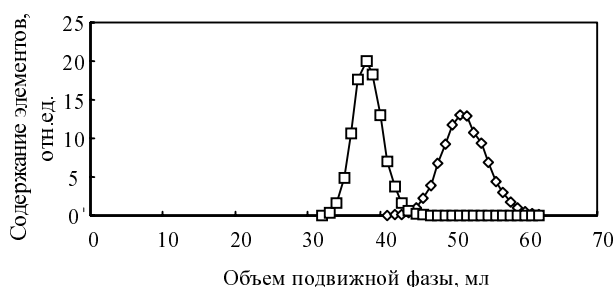


Рис. 1. Хроматограмма Am(III) и Cm(III), полученная в двухслойной спиральной колонке в системе 0,25 моль/л раствор ДМДБДДЭМА в ТПН — 3 моль/л HNO<sub>3</sub>:

◇ — Am; □ — Cm

Параметры центрифуги:  $V_c = 30,5$  мл,  $S_f = 0,41$ ,  $V_{обр} = 0,5$  мл,  $\omega = 660$  об/мин,  $F = 0,5$  мл/мин

Am(III) и Cm(III) в динамическом режиме при использовании метода ЖХСНФ. При этом число теоретических тарелок  $N$  не превышает 442 для Cm и 359 для Am.

Наилучшие результаты разделения элементов получены при использовании системы 0,25 моль/л ДМДБДДЭМА в ТПН—3 моль/л HNO<sub>3</sub> (рис. 1). Использование этой системы делает возможным при необходимости проводить концентрирование элементов из 50 мл образца. Фракция Cm(III) (12 мл) содержит 99,5% Cm(III) и 0,6% Am(III). Фракция Am(III), в свою очередь, содержит 99,4% Am(III) и 0,5% Cm(III). Динамические коэффициенты распределения Cm(III) и Am(III) в системе равны 1,76 и 3,05, соответственно. Фактор разделения Am(III) и Cm(III) составляет 1,70. Продолжительность разделения — 2 ч.

Как видно из данных, представленных в таблице, другие исследуемые реагенты также могут быть использованы для разделения Am и Cm. Все системы позволяют добиться удовлетворительной чистоты фракций разделяемых элементов. Для получения более чистых фракций каждого элемента (99,99%) нужно провести повторное разделение, предварительно удалив 3—4 мл промежуточных фракций, содержащих незначительные количества разделяемых элементов.

**Разделение урана(VI) и плутония(IV).** Предварительно изучена экстракция <sup>233</sup>U и <sup>239</sup>Pu (при их совме-

стном присутствии) 100%-ным раствором ТБФ из растворов азотной кислоты различной концентрации и растворами ТБФ различной концентрации в уайт-спирите из 0,5 моль/л раствора азотной кислоты. Исследования показали, что коэффициенты распределения урана выше, чем коэффициенты распределения плутония. При этом значения  $K_p$  для <sup>233</sup>U и <sup>239</sup>Pu существенно зависят от концентраций ТБФ и азотной кислоты.

На рис. 2 показано разделение Pu и U в системе 30%-ный раствор ТБФ в уайт-спирите — 0,5 моль/л раствор HNO<sub>3</sub>. Сначала с потоком подвижной фазы (10 мл) из колонки извлекается плутоний. При этом уран остается в неподвижной фазе, а фракция Pu(IV) (99,7%) не содержит U(VI).

Уменьшение концентрации кислоты в подвижной фазе (до 0,2 моль/л HNO<sub>3</sub>), в свою очередь, приводит к уменьшению значений  $K_p$  разделяемых элементов. U(VI) и Pu(IV) в этих условиях разделяются методом изократического элюирования (рис. 3). Однако при этом не достигается достаточной полноты разделения. Фракция плутония (10 мл) содержит 99% Pu(IV) и 8,5% U(VI). В свою очередь, фракция урана (17 мл) содержит 91,5% U(VI) и 1% Pu(IV).

Полученные результаты позволили предложить способ разделения урана и плутония с использованием ступенчатого элюирования. Проба вводится с по-

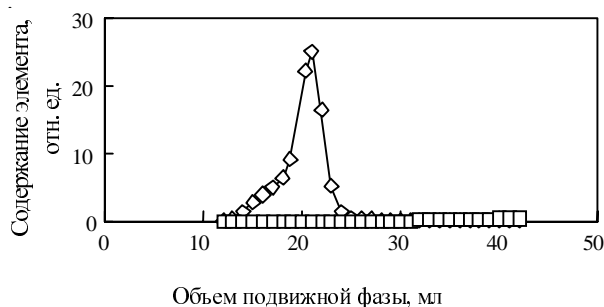


Рис. 2. Хроматограмма Pu(IV) и U(VI), полученная в системе 30%-ный расвор ТБФ в уайт-спирите—0,5 моль/л HNO<sub>3</sub>:

◇ — Pu; □ — U

Параметры центрифуги:  $F = 1$  мл/мин, остальные см. в рис. 1. Проба: 0,5 мл 30%-ного раствора ТБФ-Ус - 8M HNO<sub>3</sub>-U-Pu

Таблица

Содержание элементов во фракциях Cm(III) и Am(III) (в %) и хроматографические параметры разделения <sup>243</sup>Am и <sup>244</sup>Cm в двухслойной колонке центрифуги «Спринг» при использовании различных диамидов.

$V_c = 30,5$  мл,  $S_f = 0,43$ ,  $\omega = 660$  об/мин,  $F = 0,5$  мл/мин

Система	Фракция Cm(III)		Фракция Am(III)		$R_s$	$N$	
	Cm	Am	Am	Cm		Cm	Am
0,2 моль/л ДМДБДДЭМА в ТПН — 3 моль/л HNO <sub>3</sub>	99,3	1,6	98,4	0,7	1,09	442	359
0,25 моль/л ДМДБДДЭМА в ТПН — 3 моль/л HNO <sub>3</sub>	99,5	0,6	99,4	0,5	1,52	366	263
0,25 моль/л ДМДОГЭМА в ТПН — 3,5 моль/л HNO <sub>3</sub>	99,0	0,5	99,5	1	1,22	369	277
0,4 моль/л ДМДБТДМА в ТПН — 3 моль/л HNO <sub>3</sub> *	99,1	1,4	98,6	0,9	1,22	342	284

\* Фактор удерживания неподвижной фазы в колонке равен 0,31

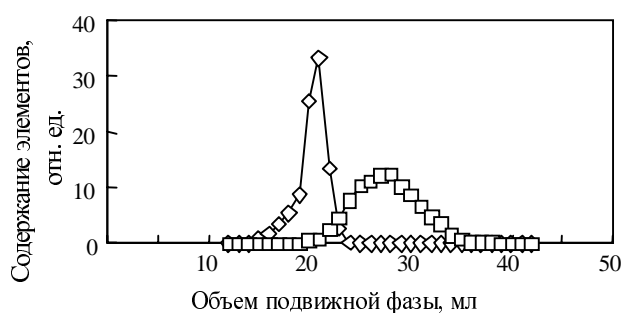


Рис. 3. Хроматограмма Pu(IV) и U(VI), полученная в системе 30%-ный раствор ТБФ в уайт-спирите 0,2 моль/л HNO<sub>3</sub>:

◇ — Pu; □ — U

Параметры центрифуги:  $V_c = 30,5$  мл,  $S_f = 0,56$ ,  $V_{обр} = 1,7$  мл,  $\omega = 660$  об/мин,  $F = 0,85$  мл/мин. Проба: 1,7 мл 30%-ного раствора ТБФ-Ус - 8М HNO<sub>3</sub>-U-Pu

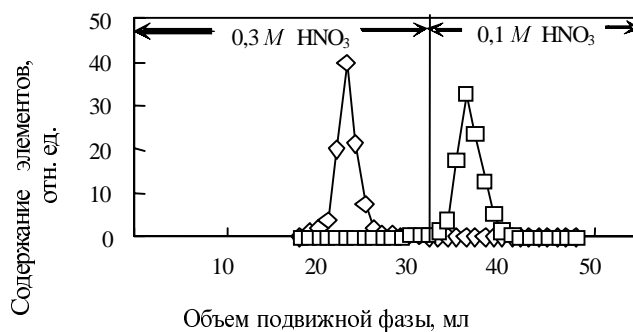


Рис. 4. Хроматограмма Pu(IV) и U(VI), полученная при ступенчатом разделении в системе 30%-ный раствор ТБФ в уайт-спирите—HNO<sub>3</sub>:

◇ — Pu; □ — U

Параметры колонки:  $V_c = 30,5$  мл,  $S_f = 0,36$ ,  $V_{обр} = 0,5$  мл,  $\omega = 660$  об/мин,  $F = 0,76$  мл/мин. Проба: 0,5 мл МОХ-топлива (диоксида U и Pu) в 100%-ном растворе ТБФ—8 моль/л HNO<sub>3</sub>

током 0,3 моль/л раствора HNO<sub>3</sub>, а затем в качестве подвижной фазы используют 0,1 моль/л раствор HNO<sub>3</sub> (рис. 4). Фракция плутония (10 мл) содержит 98,9% Pu(IV) и 0,07% U(VI). В свою очередь, фракция урана (18 мл) содержит 99,93% U(VI) и 1,1% Pu(IV).

### Заключение

На примере разделения Am(III) и Cm(III), а также Pu(IV) и U(VI) полученные данные показывают возможность использования метода ЖХСНФ для анализа ВАО и оценки чистоты различных радиохимических препаратов в лабораторных условиях, а также для выделения особо чистых изотопов в препаративном варианте.

Предложены системы и оптимизированы условия работы планетарной центрифуги для разделения пар Am(III)—Cm(III) и U(VI)—Pu(IV). В системе 30%-ный раствор ТБФ в уайт-спирите—0,5 моль/л раствор HNO<sub>3</sub> осуществлено концентрирование U(VI) в неподвижной фазе, тогда как Pu(IV) элюируется потоком подвижной фазы. С использованием ступенчатого элюирования было достигнуто практически полное разделение U(VI) и Pu(IV).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 03-03-32765.

### ЛИТЕРАТУРА

- Berthod A. Instrumental Scien. & Technol., 1995, v. 23, № 2, p. 75—89.
- Чмутова М.К., Марютина Т.А., Спиваков Б.Я. и др. Радиохимия, 1992, т. 34, № 6, с. 56—63.
- Чмутова М.К., Иванова Л.А., Бодрин Г.В. и др. Там же, 1994, т. 36, № 4, с. 320—324.
- Чмутова М.К., Иванова Л.А., Бодрин Г.В., Мясоедов Б.Ф. Там же, 1996, т. 38, № 6, с. 520—524.
- Madic C., Hudson M.J., Ljenzin J.O. e. a. New partitioning techniques for minor actinides. Final report of work performed as part of European Atomic Energy Community's R&T specific programme «Nuclear fission safety 1994—1998», p. 2000.
- Martinet L., Berthon L., Peineau N. e. a. Proceeding of ISEC 2002, 2002, p. 1161.
- Charbonat M.C., Flandin J.L., Giroux S. e. a. Ibid., 2002, p. 1154.
- Чмутова М.К., Нестерова Н.П., Кочеткова Н.Е. и др. Радиохимия, 1982, т. 24, № 1, с. 31.
- Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Самсонов М.Д., Мясоедов Б.Ф. Там же, 2003, т. 45, № 5, с. 453—455.
- Марютина Т.А., Спиваков Б.Я. В сб.: Столетие хроматографии. М: Наука, 2003, с. 501—528.