

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА

4611/2-80

22/9-80

P12-80-379

А.Адамек, А.Г.Попеко, Ю.Т.Чубурков

239

СООСАЖДЕНИЕ № С  $BaSO_4$   
В ОПЫТАХ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ УРАНА

Направлено в журнал "Радиохимия"

1980

Новейший обзор по проблеме определения урана в природных образцах дан в монографии<sup>/1/</sup>. При содержании урана  $\sim 10^{-6}$  г/г его определение в объектах со сложным элементным составом встречает заметные трудности. При этом наиболее удобные активационно-инструментальные методы анализа<sup>/2/</sup> не для всех образцов обеспечивают необходимую точность. Если же использовать химические процедуры<sup>/3/</sup> при анализе большого числа разнообразных /геологических, космических, синтетических/ материалов, то значительно увеличивается трудоемкость опытов. При этом каждый образец требует разработки своей процедуры анализа.

Активационно-химический /с выделением  $^{239}\text{Np}$  / и радиохимический /с выделением  $\text{U}$  / методы анализа можно значительно упростить, если использовать универсальную химическую процедуру.

Известно<sup>/4-6/</sup>, что трех- и четырехвалентные актиниды и лантаниды сокристаллизуются с сульфатом бария, тогда как многие легкие элементы с ним не соосаждаются. В шестивалентном состоянии нептуний при осаждении этого осадка остается в растворе. Комбинация операций осаждения сульфата бария из окислительной и восстановительной сред позволяет отделить нептуний от мешающих элементов. Кроме того, осадок сульфата бария трудно растворим, имеет большую емкость по отношению к соосаждающимся элементам и мелкокристаллическую структуру. Эти качества делают его удобным при работе с альфа-активными метками / $^{237}\text{Np}$ ,  $^{232}\text{U}$  и др./, используемыми для определения химического выхода.

Все сказанное выше оправдывает попытку использовать осаждение сульфата бария в качестве универсальной химической процедуры при анализах большого числа разнообразных объектов на содержание урана.

В настоящей работе с применением процедуры осаждения сульфата бария определено содержание урана в большом числе образцов с широким варьированием химического состава, которые использовались для поиска сверхтяжелых элементов /СТЭ/ в природе<sup>/7,8/</sup>. Кроме того, выполнены некоторые опыты с целью изучения параметров, влияющих на процесс соосаждения элементов с сульфатом бария.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В опытах использовались навески от 0,1 до 2 г. Облучение тепловыми и резонансными нейтронами производилось на реакторах ИБР-30 и ИТР-2000, а также нейтронами, образующимися при бомбардировке системы из урана и бериллия, помещенной в графитовую призму, торсионным излучением микротрона ЛЯР ОИЯИ. Вместе с образцами облучались их эталоны. При каждом облучении использовались три эталона с содержанием урана  $1,12 \times 10^{-5}$  г,  $1,12 \times 10^{-6}$  г и  $1,12 \times 10^{-7}$  г. Для этого брался раствор урана с известной концентрацией  $1,12 \pm 3$  мкг/мл. Его концентрация определялась абсолютным измерением альфа-активности аликвотной части раствора.

Облученный образец /весом ~ 0,1 г/ помещался в тефлоновую колбу. К нему добавлялся раствор, содержащий изотоп нептуния-237 общей активностью около 30 расп./мин. Растворение проводилось в смеси соляной и азотной кислот с небольшой добавкой плавиковой, серной и хлорной кислот. Полученный раствор после охлаждения переносился в кварцевую колбу. Колба с раствором нагревалась на сильном огне до полного удаления серной кислоты, т.е. проводилось пиросульфатное сжигание. Эта процедура позволяет полностью разрушить органические вещества, если они присутствуют в образцах. После охлаждения остатка к нему добавлялось 2 мл концентрированной серной кислоты и 20 мл воды. Затем проводилось нагревание до кипения, чтобы растворить сульфаты металлов. К раствору добавлялся гидроксилламин /сернокислый/ для восстановления нептуния. Затем добавлялось 3 мг сернокислого калия /см. ниже/ и 6 мг Ва в виде раствора хлорида бария. Колба нагревалась до появления дыма серной кислоты. При этом сульфат бария растворялся. Раствор охлаждался и разбавлялся водой /40 мл/, содержащей гидроксилламин. Колба нагревалась на водяной бане с перемешиванием в течение 30 мин. Осадок переносился в чистую кварцевую колбу и растворялся в 3 мл концентрированной серной кислоты при нагревании. После охлаждения к нему добавлялось 7 мг бихромата калия для окисления нептуния. Раствор при слабом нагреве перемешивался. Затем повторялась операция осаждения сульфата бария. Осадок отбрасывался, а раствор нагревался до появления дыма серной кислоты. Далее нептуний восстанавливался, как описано выше, и к раствору добавлялся сернокислый калий и 0,3 мг бария в виде раствора хлористого бария. Раствор нагревался до появления дыма серной кислоты. После охлаждения приливалось 20 мл воды, содержащей гидроксилламин. Раствор перемешивался в течение 30 мин при

слабом нагреве. Осадок фильтровался при помощи "ядерного" фильтра<sup>19</sup> и промывался 0,1М раствором серной кислоты, содержащим гидроксилламин. Фильтр с осадком сушился под инфракрасной лампой и поступал на измерение. Средний химический выход составлял около 70%.

Некоторые образцы для сравнения обрабатывались с помощью традиционных методов выделения нептуния<sup>13</sup>. С этой целью использовались фторидный цикл и экстракционная хроматография с трибутилфосфатом. Сорбция нептуния проводилась из раствора 8М азотной кислоты в присутствии ионов  $\text{VgO}_3^-$ . Десорбция нептуния с экстракционно-хроматографической колонки проводилась путем его восстановления до пятивалентного состояния раствором 0,2М  $\text{NaNO}_2$  в 4М  $\text{HNO}_3$ . Химический выход в этих опытах всегда был меньше 50%.

Мишени для измерения альфа-активности готовились электролизом из хлоридной среды<sup>10</sup>. Раствор несколько раз упаривался досуха с концентрированной соляной кислотой для перевода нептуния в хлорид. Сухой остаток растворялся в 1,5 мл концентрированной соляной кислоты. В раствор вносился метилоранж. Затем добавлялся аммиак до перехода малинового цвета в желтый, при этом молярная концентрация хлористого аммония становилась равной 4,5. Раствор титровался 2М соляной кислотой до перехода желтого цвета в малиновый. Электролиз проводился при токе ~0,5 А/см<sup>2</sup> в течение 10-15 мин. Кювета помещалась в охлаждающую смесь при температуре 0°C. Перед снятием напряжения в ячейку добавлялось 2,5 мл аммиака. Катод промывался, сушился и поступал на измерение. Измерения гамма- и альфа-спектров выполнялись на Ge(Li) детекторе объемом 35 см<sup>3</sup> и кремниевом детекторе площадью 3 см<sup>2</sup>, соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В таблице приведены результаты анализа образцов на содержание урана. Метеорит Алленде /1/, изучавшийся на предмет поиска СТЭ в работе<sup>7</sup>, подвергался наиболее тщательному анализу. Было выполнено около 10 определений концентрации урана в разных кусках метеорита Алленде ( $\frac{3552}{468}$ ) ( $\frac{3655}{399}$ ) ( $\frac{3655}{402}$ ). В числителе указан номер куска метеорита /из коллекции Смитсоновского музея/, в знаменателе - вес в граммах. Кроме этого, анализировались реактивы /окиси магния /2/, кремния /3/ и железа /4//,

Таблица I

№ об-раз-ца	Название образца	Метод анализа для определения содержания $\text{U}$ г/г		Примечание
		инструментальный	радиохимический	
		ТБФ	В.А.СО4	
1.	Метеорит Алленде	$<10^{-7}$	$(3,9 \pm 1,4) \times 10^{-8}$ хх	$<10^{-7}/12/; 1,9 \times 10^{-8}/13/$
2.	MgO	$(2,8 \pm 1,4) \times 10^{-7}$	-	хх
3.	SiO <sub>2</sub>	$(2,3 \pm 1,2) \times 10^{-7}$	-	Среднее из 12 определений
4.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$<10^{-7}$	-	
5.	Аммонит	$<5 \times 10^{-7}$	$(1,3 \pm 1,2) \times 10^{-8}$	
6.	Амфолит	-	$(2,5 \pm 0,1) \times 10^{-6}$	
7.	ZnS	-	$(1,5 \pm 0,7) \times 10^{-6}$	
8.	MnO <sub>2</sub>	$<10^{-6}$	$(9,9 \pm 0,3) \times 10^{-7}$	
9.	KFe[Fe(CN) <sub>6</sub> ]	$<3 \times 10^{-6}$	$(4,7 \pm 0,2) \times 10^{-6}$	
10.	KFePO <sub>4</sub>	$<4 \times 10^{-6}$	$(2,8 \pm 0,1) \times 10^{-6}$	
11.	Fe(OH) <sub>3</sub>	$<6 \times 10^{-7}$	$(2,9 \pm 0,2) \times 10^{-7}$	
12.	Алузит	$<5 \times 10^{-7}$	$(3,1 \pm 0,2) \times 10^{-7}$	
13.	PbS конц. швед.	-	$(2,9 \pm 0,1) \times 10^{-6}$	
14.	Сфалерит	-	$(3,8 \pm 0,2) \times 10^{-7}$	
15.	Кальцит	-	$(5,4 \pm 0,2) \times 10^{-7}$	
16.	Работронит	-	$>10^{-9}$	
17.	Кларк черный	-	$(9 \pm 1) \times 10^{-8}$	
18.	Дл.Сконд.	-	$<10^{-9}$	
			$(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-6}$	

х Использовались в работах на Челекене.

использованные для составления химической модели метеорита. Эта модель была необходима для измерения фона спонтанного деления в работе<sup>16</sup>. Синтетические ионообменные смолы /5,6/ использовались в работах<sup>18,11</sup>. Тонкослойные неорганические сорбенты: сульфид цинка /7/, окись марганца /8/, ферроцианид /9/ и фосфат железа /10/ экспонировались на геотермальной воде полуострова Челекен с целью концентрирования тяжелых металлов и их сверхтяжелых аналогов. Гидроокись железа /11/ отобрана на Челекене со дна ручья, вытекавшего с устья скважины. Вода из этой скважины использовалась в работе<sup>11</sup>, при попытке извлечения СТЗ. Кроме того, было проанализировано на содержание урана большое количество различных геологических образцов и концентратов, изучаемых в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ в работах по поиску сверхтяжелых элементов. Для иллюстрации универсальности методики в таблице приводятся данные анализа некоторых из них /12-18/. В третьей колонке таблицы приведены результаты инструментального активационного анализа /по <sup>239</sup>Np/ образцов /ИБР-30, ИТР-2000, Ge(Li)-детектор 35 см<sup>3</sup>/. Элементный состав некоторых образцов был настолько сложным, что достигнуть чувствительности лучшей, чем  $10^{-8} - 5 \times 10^{-7}$  г/г, не удавалось.

В следующей колонке даны результаты /условия облучения и измерения те же/ активационного анализа с использованием химии /ТБФ и электролиз, см. выше/.

В пятой колонке приведено содержание урана, определенное с помощью соосаждения нептуния с сульфатом бария. Точность полученных данных в обоих случаях определяется в основном химическим выходом, т.к. было сознательно ограничено используемое в опытах количество альфа-активного нептуния-237. Можно отметить, что полученные этим методом результаты удовлетворительно согласуются с результатами, полученными другими методами. Рядом дана концентрация урана, определенная трековым методом<sup>14</sup>. Приведены также литературные данные по метеориту Алленде.

В процессе отработки методики выделения нептуния были выполнены некоторые опыты, результаты которых могут представлять самостоятельный интерес. На рис.1 изображена зависимость сорбции нептуния от времени. Видно, что небольшая доля нептуния остается в растворе, хотя основная часть соосаждается достаточно быстро. Для полного соосаждения, видимо, нужно более тщательно восстанавливать нептуний до 4-валентного состояния.

На рис.2 представлена зависимость полуширины на полувысоте альфа-пика нептуния от плотности осадка сульфата бария на ядерном фильтре. В настоящей работе не требовалось высокого разрешения ввиду присутствия лишь одного альфа-активного изотопа. Однако, если определять уран радиохимически с  $\alpha$ -активным от-

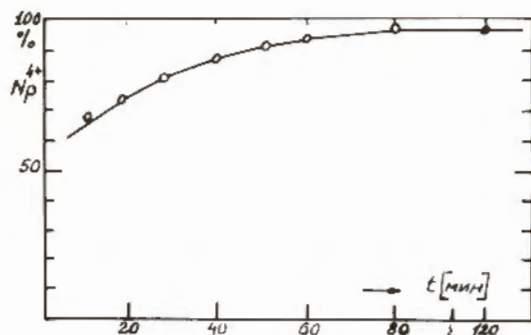


Рис. 1. Зависимость от времени сорбции  $^{239}\text{Np}$  на готовом осадке  $\text{BaSO}_4$ .

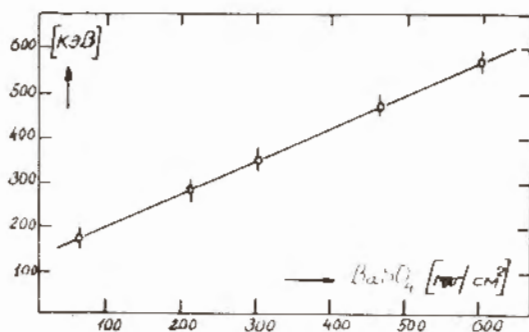
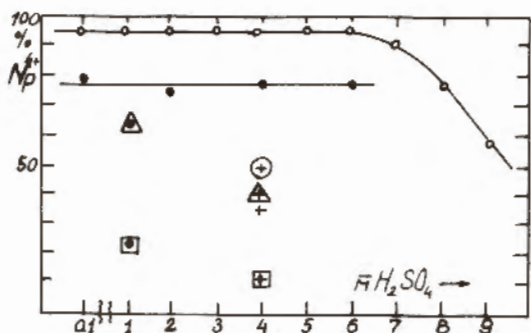


Рис. 2. Зависимость полуширины  $\alpha$ -пика  $^{237}\text{Np}$  от толщины слоя осадка  $\text{BaSO}_4$ .



метчиком, то  $\alpha$ -пики изотопов урана могут быть легко разрешены даже при количестве осадка 200-300 мкг/см<sup>2</sup>.

Если анализируемое вещество не является дефицитным, то вместо активационного метода можно воспользоваться радиохимическим способом выделения урана путем соосаждения с сульфатом бария. Для этого достаточно растворить необходимое количество вещества, соосадить четырехвалентный уран вместе с ~1 г сульфата бария. Дальше задача сводится к выделению урана из маленького образца, аналогично описанному выше способу выделения нептуния. Навеска ~0,5 кг обеспечивает чувствительность ~ $10^{-8}$  г/г при скорости счета альфа-частиц 1 имп/мин.

На рис. 3 сведены результаты опытов по со-

Рис. 3. Зависимость процента соосаждения  $^{238}\text{Np}$  от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и добавки  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  /4 мМ/л/,  $\circ$   $\text{BaSO}_4$  с добавкой  $\text{K}^+$ ,  $\triangle$   $\text{BaSO}_4$  с добавкой  $\text{Rb}^+$ ,  $\square$   $\text{BaSO}_4$  с добавкой  $\text{Cs}^+$ . Данные, обозначенные  $\oplus$ , то же, но для  $\text{SrSO}_4$ .

осаждению нептуния с осадками сульфатов бария и стронция в присутствии атомов щелочных металлов при разных концентрациях серной кислоты. Видно, что в случае сульфата бария присутствие калия увеличивает захват нептуния, в то время как рубидий и цезий, наоборот, ухудшают его соосаждение. Сульфат стронция ведет себя аналогично, хотя имеет процент соосаждения нептуния значительно ниже. Этот фактор необходимо учитывать при анализе образцов, содержащих щелочные металлы. Можно отметить также, что десорбция нептуния с сульфата бария протекает медленно. За 2 часа концентрированная азотная кислота выщелачивает лишь 22% нептуния. Окисление и растворение нептуния даже в растворе 4М азотной кислоты, содержащем бихромат калия, идет медленно. Через 2 часа все еще ~12% нептуния остается в осадке. Видимо, имеющиеся факты не противоречат представлениям об изоморфном соосаждении 4-валентного нептуния с сульфатом бария<sup>4-6</sup>.

В заключение авторы считают своим приятным долгом принести искреннюю благодарность академику Г.Н.Флерову, Г.М.Тер-Акопяну за постоянный интерес к работе, И.Зваре и Ю.С.Короткину за ценные замечания при прочтении рукописи, Х.Гегеллер, М.Н.Чиряеву и А.К.Альперт за помощь в проведении опытов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Флеров Г.Н., Берзина И.Г. Радиогрaфия минералов, горных пород и руд. Атомиздат, М., 1979.
2. Нго Куок Бьун и др. "Радиохимия", 1973, 15, с.6.
3. De Soete D., Gijbels R., Hoste J. Neutron Activation Analysis, Pergamon Press, 1972, vol.34, p.738.
4. Сыромятников Н.Г., Трофимова Л.А. "Радиохимия", 1967, 9, 2, с.257.
5. Sill C.W., Williams R.L. Analytical Chemistry, 1969, 41, No.12, p.1624.
6. Sill C.W. Health Physics, 1969, 17, p.89.
7. Флеров Г.Н. и др. ОИЯИ, Р6-10581, Дубна, 1977.
8. Флеров Г.Н. и др. ОИЯИ, Д7-11724, Дубна, 1978.
9. Флеров Г.Н. ОИЯИ, Р7-7571, Дубна, 1973.
10. Veselsky J.C. Int.J.Appl.Radiat.Isot., 1976, 27(9), p.499.
11. Чубурков Ю.Т. и др. "Радиохимия", 1974, 16, с.827.
12. Clarke R.S. et al. The Allende, Mexico, Meteorite Shower. Smithsonian Contributions to the Earth Sciences, 1970, No.5.
13. Emery J.F. et al. Radiochem. and Radioanal.Lett., 1969, 1, p.137.
14. Капусцик А. и др. ПТЭ, 1968, с.43.

Рукопись поступила в издательский отдел  
30 мая 1980 года.