

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

98-24

P12-98-24

С.Ю.Толмачев, С.Н.Дмитриев, О.Д.Маслов,  
Л.Г.Молоканова, М.В.Густова, А.В.Сабельников

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ  
И ИСКУССТВЕННЫХ АКТИНИДОВ  
В ОБРАЗЦАХ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ  
С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕАКЦИИ ФОТОДЕЛЕНИЯ

Направлено в журнал «Радиохимия»

1998

Присутствие актинидов в экосистемах представляет главную опасность для здоровья человека вследствие их высокой радиотоксичности и больших периодов полураспада. Этим объясняется то внимание, которое уделяется их определению в объектах окружающей среды [1-4].

Обычно для анализа трансурановых элементов используются различные варианты нейтронно-активационного анализа, альфа- и масс-спектрометрические методы. Пределы обнаружения  $^{237}\text{Np}$  и  $^{232}\text{Th}$  соответственно составляют (г):  $3,8 \cdot 10^{-12}$  и  $10^{-7}$  – при  $\alpha$ -спектрометрии,  $5 \cdot 10^{-13}$  и  $10^{-10}$  г – при нейтронно-активационном анализе,  $5 \cdot 10^{-13}$  и  $2 \cdot 10^{-12}$  – в случае масс-спектрометрии [5-9].

Природные изотопы урана можно определять с помощью альфа-спектрометрии, при этом пределы обнаружения  $^{238}\text{U} - 6 \cdot 10^{-8}$  г,  $^{235}\text{U} - 10^{-8}$  г [10]. С помощью масс-спектрометрии можно определять  $^{234}, ^{235}, ^{238}\text{U}$  в количестве не менее  $5 \cdot 10^{-10}$  г [11].

Настоящая работа посвящена разработке метода определения тория и нептуния путем регистрации осколков вынужденного деления ядер с использованием реакции фотоделения и применению этого метода при определении естественных и искусственных актинидов в природной воде.

### Экспериментальная часть

**Реактивы и изотопы.** Используемые в работе концентрированные кислоты ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) марки "чда" предварительно очищали перегонкой в аппаратуре, изготовленной из тефлона. Разбавление кислот проводили бидистиллированной водой. Исходные растворы  $^{232}\text{Th}$  ( $6 \cdot 10^{-4}$  г/мл),  $\text{U}_{\text{ест.}}$  ( $10^{-6}$  г/мл) и  $^{237}\text{Np}$  ( $10^{-6}$  г/мл) готовили растворением точных навесок их азотнокислых солей в 0,5 М  $\text{HNO}_3$ . Полученные растворы хранили в тефлоновой посуде.

В качестве метки использовали изотопы  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{237}\text{U}$ ,  $^{235}\text{Np}$  и  $^{236}\text{Pu}$ .  $^{234}\text{Th}$  извлекали из раствора уранил-нитрата адсорбцией на бумажном фильтре с последующей десорбцией  $\text{HCl}$  [12]. Изотоп  $^{235}\text{Np}$  был получен на ускорителе У-200 при облучении  $^{235}\text{U}$  (99,993 %) - мишени дейтонами с энергией – 18 МэВ по реакции –  $^{235}\text{U}(\text{d}, 2\text{n})^{235}\text{Np}$  [13],  $^{236}\text{Pu}$  – в реакции  $^{237}\text{Np}(\gamma, \text{n})^{236\text{m}}\text{Np} \rightarrow ^{236}\text{Pu}$  [14], а  $^{237}\text{U}$  – в реакции  $^{238}\text{U}(\gamma, \text{n})^{237}\text{U}$  на компактном ускорителе электронов – микротроне МТ-25 [15].

**Приготовление эталонных образцов.** Эталонные образцы  $^{232}\text{Th}$ ,  $\text{U}_{\text{ест.}}$  и  $^{237}\text{Np}$  готовили непосредственно перед экспериментом. Для этого исходные растворы разбавляли 0,5 М  $\text{HNO}_3$  до концентраций от  $10^{-9}$  до  $10^{-12}$  г/мл. Аликвоты полученных растворов (4 параллельные пробы) капилляром наносили

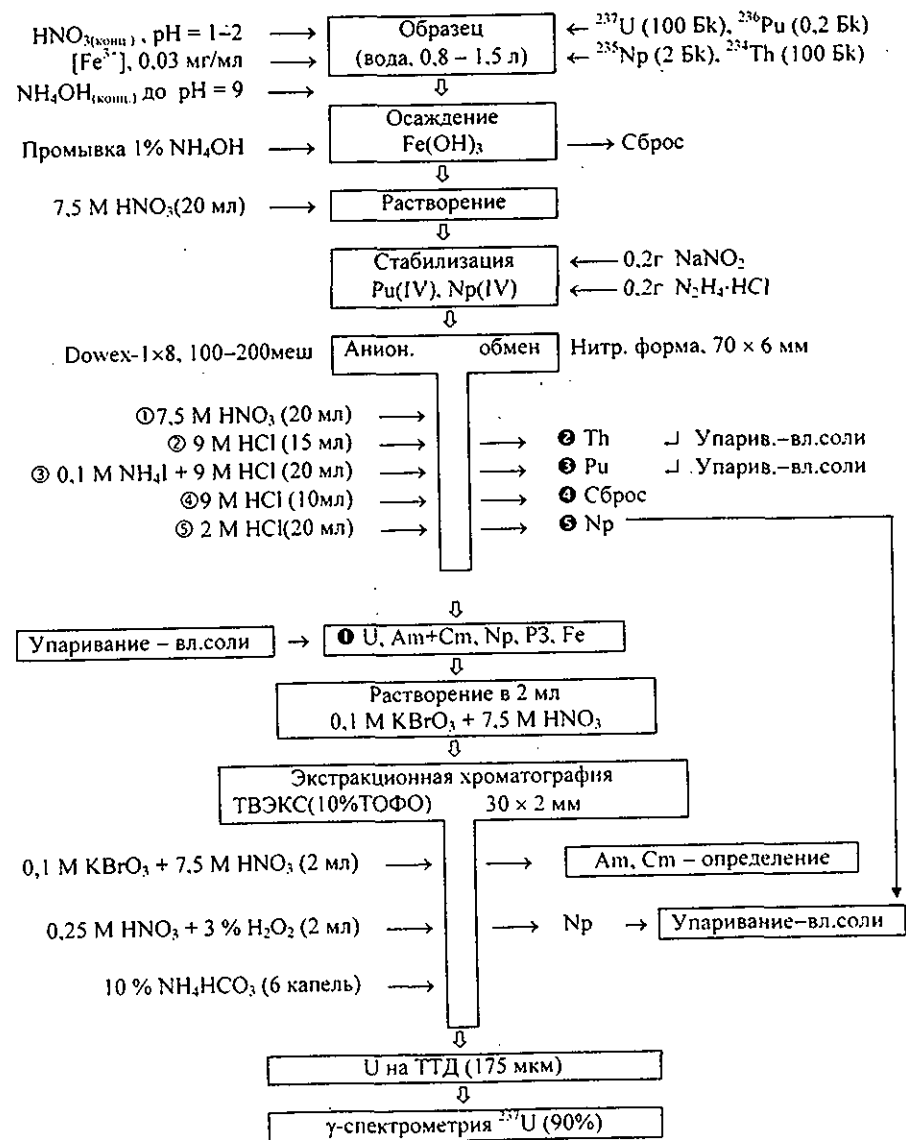
на рабочую поверхность (2 x 2 см) твердотельного детектора (ТТД), в качестве которого использовали полимерную пленку LEXAN толщиной 175 мкм, и испаряли под ртутной лампой. Далее рабочую поверхность детектора закрывали полимерной пленкой LEXAN, которая также служила в качестве ТТД. Таким образом, анализируемый образец находился между двумя детекторами, что, как было показано в предварительных экспериментах, обеспечивало эффективность регистрации событий фотоделения ядер, равную 75%. Аналогично готовили сборки детекторов с анализируемыми пробами, а также с аликвотами используемых в работе реактивов. Сборки детекторов с анализируемым веществом помещали в цилиндрический держатель, что обеспечивало их одинаковое положение относительно центральной оси гамма-пучка. Для контроля распределения потока гамма-квантов по образцам при облучении использовали медные мониторы диаметром 8 мм.

**Облучение образцов.** Сборку из 10–15 образцов облучали гамма-квантами компактного ускорителя электронов – микротрона МТ-25 при среднем токе электронов – 15 мкА и максимальной энергии электронов – 24,5 МэВ. Время облучения было выбрано на основании предварительных экспериментов по радиационной стойкости материала детектора и составляло 4 часа. По окончании облучения образцы "охлаждали" в течение 12 часов, измеряли активность Си-мониторов и рассчитывали поток  $\gamma$ -квантов по образцам сборки.

**Травление ТТД.** Детекторы промывали  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$  и в течение 1–1,5 часов выдерживали в 6 М NaOH при  $t = (60 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Затем детекторы промывали водой и высушивали. Данные условия обеспечивали получение треков длиной 20–25 мкм и диаметром 5–6 мкм. Плотность треков подсчитывали на оптическом микроскопе при увеличении (100–300)X.

**Пробы воды.** Пробы воды отбирали из различных источников, расположенных в окрестностях г. Дубны (Московская область). Для предотвращения сорбции исследуемых нуклидов на стенках сосудов пробы подкисляли  $\text{HNO}_3$  до pH 1–2 и фильтровали через трековые мембраны с диаметром пор 5 мкм для отделения нерастворимых частиц. Затем проводили радиохимическое выделение актинидов.

**Выделение актинидов.** Схема выделения актинидов из проб природных вод дана на рис. 1. В образцы объемом от 0,8 л до 1,5 л добавляли нуклиды  $^{234}\text{Th}$  (100 Бк),  $^{237}\text{U}$  (100 Бк),  $^{236}\text{Pu}$  (0,2 Бк) и  $^{235}\text{Np}$  (2 Бк). Растворы тщательно перемешивали и выдерживали при комнатной температуре в течение 3 суток для достижения изотопного равновесия. Далее в растворы добавляли  $\text{FeCl}_3$  (концентрация  $\text{Fe}^{+3}$ -ионов в растворах составляла 0,03 мг/мл) и при pH=9 проводили осаждение  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Осадок отфильтровывали, промывали 1% раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ , после чего растворяли в 20 мл 7,5 М  $\text{HNO}_3$ . К полученному раствору добавляли по 0,2 г  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$  для восстановления  $\text{Np}(\text{V})$  до  $\text{Np}(\text{IV})$  и  $\text{NaNO}_2$  для стабилизации  $\text{Pu}(\text{IV})$ . Затем раствор пропускали через ионообменную колонку с анионитом Dowex-1x8 (в нитратной форме, 100–200 меш,  $\varnothing 6$  мм и  $h = 70$  мм) со скоростью 1 мл/мин. U (VI) и большинство примесей десорбировали 20 мл 7,5 М  $\text{HNO}_3$ .



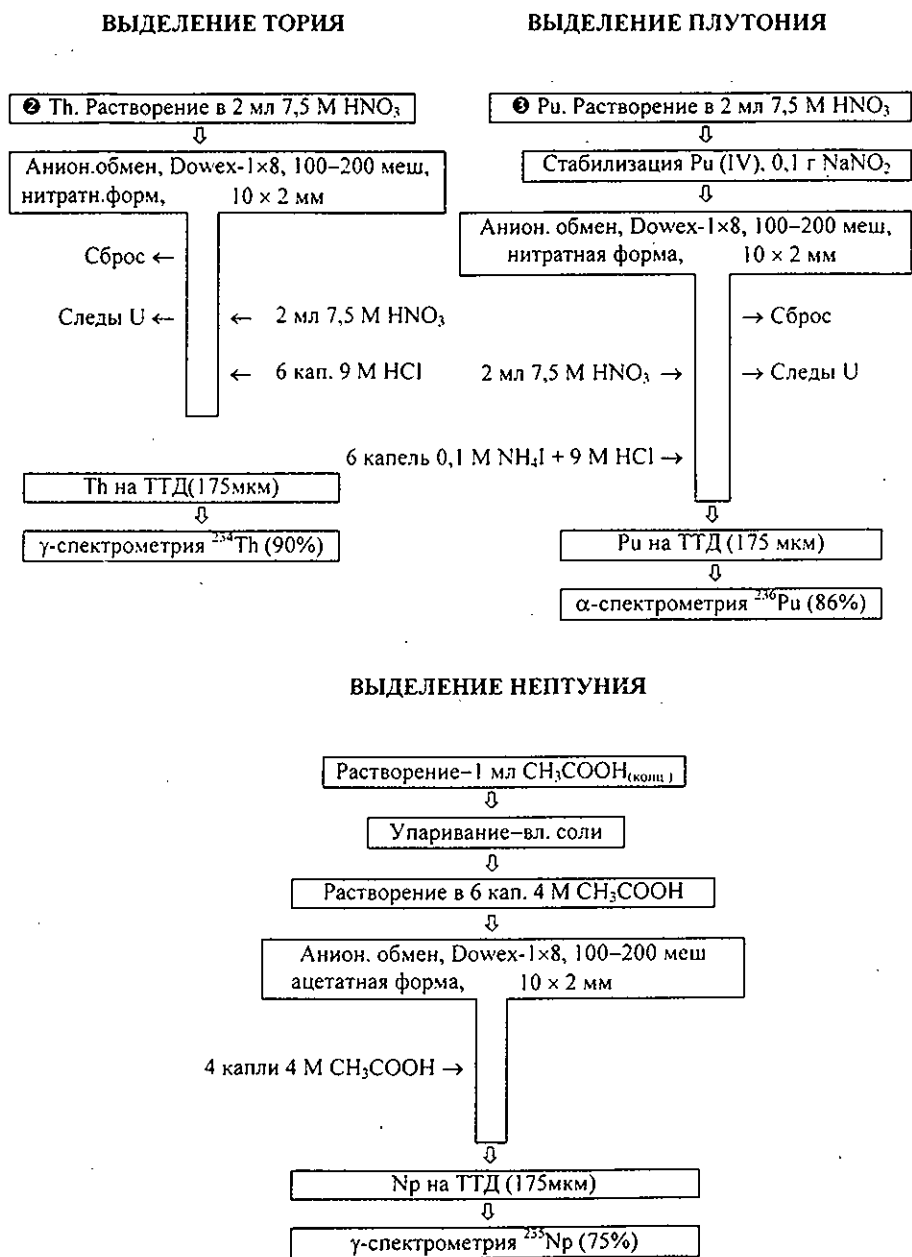


Рис. 1. Радиохимическая схема выделения Th, U, Np и Pu.

Торий в виде Th (IV) элюировали 15 мл 9 М HCl. Затем через колонку пропускали 20 мл 9 М HCl + 0,1 М NH<sub>4</sub>I для элюирования плутония в виде Pu(III) и 10 мл 9М HCl для промывки колонки. Np (IV) элюировали раствором 2М HCl (20 мл).

Для дальнейшей очистки урановую фракцию упаривали до влажных солей, и остаток растворяли в 2 мл 7,5 М HNO<sub>3</sub> + 0,1 М KBrO<sub>3</sub> при нагревании. Раствор охлаждали и пропускали через колонку (Ø 2 мм и h = 30 мм) с твердым экстрагентом (ТВЭК), содержащим 10% ТОФО. Колонку промывали 2 мл 7,5 М HNO<sub>3</sub> + 0,1 М KBrO<sub>3</sub> и проводили десорбцию нептуния (2 мл 0,25 М HNO<sub>3</sub> + 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) и U (VI) (6 каплями 10% NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>). В случае урана десорбат непосредственно из колонки наносили на два ТТД, раствор испаряли и определяли радиохимический выход урана по <sup>237</sup>U.

Ториевую фракцию (15 мл 9 М HCl) упаривали досуха, остаток растворяли в 2 мл 7,5 М HNO<sub>3</sub> и упаривали досуха. Операцию повторяли дважды для полного удаления Cl-ионов. Полученный раствор пропускали через ионообменную микроколонку с Dowex-1×8 (нитратная форма, 100–200 меш, Ø 2 мм и h = 10 мм). Следовые количества урана вымывали 2 мл 7,5 М HNO<sub>3</sub>. Торий элюировали из колонки непосредственно на поверхность ТТД 6 каплями (общим объемом около 100 мкл) 9 М HCl.

Плутониевую фракцию (20 мл 0,1 М NH<sub>4</sub>I + 9 М HCl) упаривали досуха, остаток растворяли в 2 мл 7,5 М HNO<sub>3</sub>. Операцию повторяли дважды для полного удаления Cl-ионов. Полученный раствор пропускали через ионообменную микроколонку с Dowex-1×8 (нитратная форма, 100–200 меш, Ø 2 мм и h = 10 мм). Следовые количества урана вымывали 2 мл 7,5 М HNO<sub>3</sub>. Плутоний элюировали из колонки непосредственно на поверхность ТТД 6 каплями (общим объемом около 100 мкл) раствора 0,1 М NH<sub>4</sub>I + 9 М HCl.

Две нептуниевые фракции объединяли и упаривали досуха. Остаток переводили в ацетатную форму растворением в 1 мл CH<sub>3</sub>COOH с последующим упариванием. Полученный осадок растворяли в 6 каплях 4 М CH<sub>3</sub>COOH и пропускали через анионнообменную микроколонку (Dowex-1×8 в ацетатной форме, 100–200 меш, Ø 2 мм и h = 10 мм). При этом следовые количества урана оставались на смоле, в то время как Np не сорбировался и вымывался 4 каплями 4 М CH<sub>3</sub>COOH на ТТД.

#### Результаты и обсуждение

По результатам 12 облучений были построены зависимости количества треков на одном из детекторов от содержания определяемого изотопа. Зависимости для <sup>232</sup>Th и <sup>237</sup>Np представлены на рис.2.

Можно видеть, что представленные зависимости являются линейными во всем исследованном интервале концентраций. В случае <sup>237</sup>Np зависимость расположена выше чем для <sup>232</sup>Th, что и следовало ожидать из соотношения значений сечений реакций фотоделения <sup>237</sup>Np и <sup>232</sup>Th (2,4 для фотонов с энергией 23-24 МэВ).

Для учета фона в каждой серии экспериментов проводили облучение чистых детекторов, а в двух сериях и детекторов с нанесенными аликвотами используемых в работе реактивов. Во всех случаях фон не превышал 0–1 трека/см<sup>2</sup>, что, по-видимому, может быть обусловлено дефектами структуры полимера, а также треками от деления ядер актинидов, содержащихся в веществе детектора.

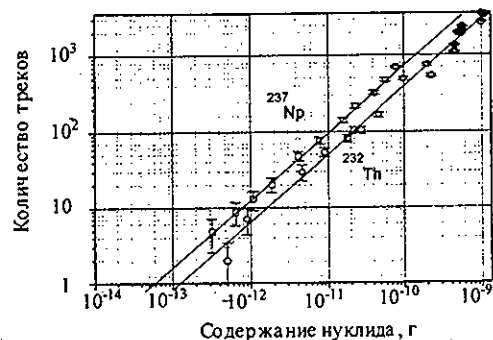


Рис.2. Зависимость числа треков от содержания <sup>232</sup>Th и <sup>237</sup>Np.

Исходя из данных рис.2 и значений фона пределы обнаружения <sup>232</sup>Th и <sup>237</sup>Np были рассчитаны равными 1·10<sup>-13</sup> г и 3·10<sup>-14</sup> г, соответственно.

Полученные результаты позволяют оценить пределы обнаружения и ряда других радионуклидов, для которых известны значения сечений реакций фотоделения. Результаты оценок представлены в таблице 1.

Таблица 1. Сечения реакций фотоделения  $\sigma_f$  [16, 17, 18] и пределы обнаружения радионуклидов с использованием ( $\gamma$ , f)-реакции

Нуклид	Сечение реакции ( $\gamma$ , f), мб	Предел обнаружения, $\cdot 10^{14}$ г
<sup>232</sup> Th	48–52	10
<sup>233</sup> U	270	2
<sup>235</sup> U	135	3
<sup>238</sup> U	115–168	5
<sup>237</sup> Np	134–210	3
<sup>239</sup> Pu	350	1,5
<sup>242</sup> Pu	0,7	700
<sup>241</sup> Am	165	5

Метод был использован для определения изотопов <sup>232</sup>Th, U, <sup>237</sup>Np и <sup>238</sup>Pu в природных водах. Химический выход Th, U, Np и Pu был равен 90%, 90%, 75%

и 86%, соответственно.

Результаты анализа <sup>232</sup>Th, U, <sup>237</sup>Np и Pu в воде различных источников даны в таблице 2.

Таблица 2. Содержание <sup>232</sup>Th, U, <sup>237</sup>Np и <sup>238</sup>Pu в воде различных источников

Источник воды	<sup>232</sup> Th $\cdot 10^{10}$ г/мл	U $\cdot 10^{10}$ г/мл	<sup>237</sup> Np $\cdot 10^{16}$ г/мл	<sup>238</sup> Pu $\cdot 10^{17}$ г/мл
Снег	0.02±0.01	0.37±0.02	<1	<3
Р. Волга	0.18±0.02	4.9±0.02	<1	<3
Пруд	2.6±0.2	45.8±0.2	2.6±0.5	<3
Колодец	2.3±0.2	38.7±0.2	1.6±0.8	<3

### Заключение

Разработан высокочувствительный метод определения актинидных элементов, основанный на регистрации событий фотоделения ядер с помощью твердотельных трековых детекторов.

Метод позволяет работать с малыми количествами анализируемого вещества, что облегчает проведение химических операций по разделению и выделению элементов, исследовать поведение элементов в окружающей среде и биологических объектах на более низком пределе обнаружения, обеспечивает возможность выполнения прямого анализа образцов на содержание общего количества элементов, делящихся под действием гамма-квантов, или U и Th, при содержании Pu и Np < 10<sup>-11</sup> г/л, или только U при содержании Th на два порядка меньше, чем урана.

Развитие метода связано с исследованием твердотельных трековых детекторов на основе других полимеров (с содержанием урана < 10<sup>-14</sup> г/г), которые превосходили бы LEXAN по радиационной стойкости. Это позволило бы использовать более интенсивный фотонный поток или увеличить время облучения и соответственно получить пределы обнаружения актинидов на порядок величины меньше, чем были получены в настоящей работе.

### Литература

1. Павлоцкая Ф.И., Поликарпов Г.Г. – Итоги науки и техники. Сер. "Радиационная биология", М.: ВИНТИ, 1983, т. 4, с. 99–141.
2. Павлоцкая Ф.И. – ЖАХ, 1997, т. 52, № 2, с.126–143.
3. Мясоедов Б.Ф., Новиков А.П., Павлоцкая Ф.И. – ЖАХ, 1996, т. 51, №1, с.124–130.
4. Павлоцкая Ф.И., Мясоедов Б.Ф. – Радиохимия, 1996, т. 38, № 3, с. 193–208.
5. Rosenberg R.J. – J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 1993, v.171, №. 2, p. 465–482.
6. McCabe W.J., Ditchburn R.G., Whitehead N.E. – J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles,

- 1992, v.159, p.267.
7. Bellido L.F., Arezzo B. de C. – J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 1985, v. 92, p. 151.
  8. Igarashi Y., Kim C-K., Takaku Y. et al. – Anal. Science, 1990, v.6, p.157–163.
  9. Otgonsuren O., Enchjin L., Gerbish Sh. et al. – International Workshop "Solid State Nuclear Track Detectors and their Applications", D13-90-479, Dubna: 1990, p.135.
  10. Goldstein S.J., Rodriguez J.M., Lujan N. – Health Physics, 1997, v. 72, № 1, p.10.
  11. Bell M.G., Gladney E.S. – In: Health and environmental chemistry: Analytical techniques, data management, and quality assurance. Los Alamos, NM: Los Alamos National Laboratory; Report LA 1995, v.111, ER290-1-ER290-11.
  12. Старик И.Е. – Основы радиохимии, Л.: Наука, 1969, с. 167.
  13. Dmitriev S.N., Zaitseva N.G., Starodub G.Ya. et al. – Scientific Report 1995-1996, FLNR, JINR, Dubna, 1997, p.336.
  14. Дмитриев С.Н., Маслов О.Д., Сабельников А.В. и др. – Дубна, ОИЯИ, P12-97-359, 1997.
  15. Гэрбиш Ш., Маслов О.Д., Белов А.Г. и др. – ХТТ, 1992, т.3, с.127–133.
  16. Блохин А.И., Булеева Н.Н., Насырова С.М. и др. – Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерные константы, 1992, Вып. 3–4, с. 3–54.
  17. Handbook on Nuclear Activation Cross-Sections. Technical Rep., Ser. № 156, Vienna: IAEA, 1974, p. 551–553.
  18. Горбачев В.М., Замятнин Ю.С., Лбов А.А. – Взаимодействие излучений с ядрами тяжелых элементов и деление ядер. Справочник, М.: Атомиздат, 1976, с. 101.

Рукопись поступила в издательский отдел  
17 февраля 1998 года.