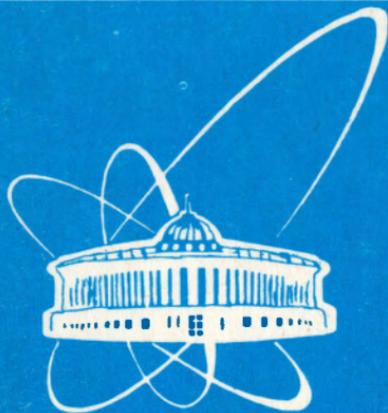


94-373



СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P6-94-373

Ю.Т.Чубурков, В.П.Перелыгин, И.Звара,
З.Щегловский, С.П.Штанько, Г.В.Букланов,
Ю.П.Харитонов, А.Г.Белов, Т.П.Дробина, В.Н.Бугров

НОВЫЙ ПОДХОД К ПРОБЛЕМЕ СЕРИЙНЫХ
ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ АНАЛИЗОВ
НА СОДЕРЖАНИЕ ТЕХНОГЕННОГО ПЛУТОНИЯ
В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ
И ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА

1994

Тщательные исследования показывают, что среда обитания человека практически не содержит природного плутония. Например [1,2], в гранитах и в геотермальных водах Солтан-Си его концентрация не превышает $6 \cdot 10^{-16}$ г/г. Это определяется специфическими физическими и геохимическими причинами. Лишь в урановых минералах (урановой обманке) содержание плутония достигает $10^{-14} - 10^{-12}$ г/г [3].

Искусственный синтез плутония был впервые произведен в 1941 г. [4]. За прошедшие полвека производство плутония приобрело промышленные масштабы, так как этот элемент нашел широкое применение в военных и мирных целях. Он попадал в окружающую среду при ядерных испытаниях и авариях атомных реакторов на Земле и в космосе (типа Чернобыльской). Вследствие этого сейчас средняя по поверхности Земли концентрация наиболее распространенного изотопа ^{239}Pu в почвах должна быть порядка 10^{-13} г/г.

К сожалению, до сих пор поведение плутония в биологическом цикле, звеном которого является человек, остается в сущности неизученным. Плутоний приписывают противоречивые свойства от полной его безвредности, т.е. он скорее всего не задерживается в организме, до радиотоксичности, приводящей к летальному исходу при содержании приблизительно $10^{-6} - 10^{-7}$ г в организме человека. Такой диапазон суждений имеет под собой объективную причину. В упомянутых выше исследованиях, в которых концентрацию плутония определяли α -спектрометрией, при уровне $10^{-12} - 10^{-16}$ г/г требовалось химическое извлечение плутония из навесок массой от 100 г до нескольких десятков килограммов, так как удельная α -активность ^{239}Pu составляет всего 0.25 Бк на 10^{-10} г. Поэтому проведение серийных анализов на содержание плутония в окружающей среде с достаточной точностью на уровне $< 10^{-12}$ г/г, а в организме животных и тем более человека на уровне $< 10^{-10}$ г/г, даже с использованием высокочувствительных α -спектрометрических измерений, не представляется возможным.

Поведение природного урана (кларк в земной коре по порядку величины равен 10^{-6} г/г) изучено достаточно хорошо. Известно [5], что содержание урана в солях океанической воды, в растениях и в организмах млекопитающих по порядку величины составляет 10^{-7} г/г. Т.е. уран не накапливается, в растениях и живых организмах по сравнению с морской водой. Это можно объяснить его нахождением в виде U(VI) , соединения которого растворимы в воде. Однако, химизм плутония должен отличаться от поведения урана, скорее всего в живых организмах находится Pu(IV) , который, в отличие от U(VI) , может накапливаться в некоторых тканях (см., например, [6,7]).

В обозримом будущем содержание техногенного плутония в окружающей среде будет, по-видимому, увеличиваться, а возможности проводить мониторинг распределения техногенного плутония на уровне $< 10^{-12}$ г/г пока нет. Следует отметить, что при содержании в питьевой воде плутония 10^{-15} г/г за десять лет ее употребления в принципе в организме человека может накопиться 10^{-8} г Pu .

Отсюда видно, что задача серийного высокочувствительного определения

содержания плутония в окружающей среде и в организме человека является весьма актуальной. В принципе, радиохимическим нейтронно-активационным методом при регистрации актов деления можно, по-видимому, достичь чувствительности порядка 10^{-15} г/г, т.к. сечение вынужденного деления ^{239}Pu тепловыми нейтронами очень высоко: $\sigma_f = 7,4 \cdot 10^{-22}$ см². Однако определению ^{239}Pu таким способом мешает присутствующий в естественном уране изотоп ^{235}U , имеющий $\sigma_f = 5,8 \cdot 10^{-22}$ см².

Глубокая химическая очистка фракции плутония от неизбежных примесей урана возможна, но контроль за этим процессом с помощью традиционного метода "меченых атомов", особенно при серийных исследованиях, практически неосуществим, т.к. коэффициент очистки должен быть высок - до 10^6 .

С целью преодоления этой принципиальной трудности в работах [8,9] было предложено и опробовано использование для контроля за процедурой очистки плутония от урана фотоделение ядер жесткими гамма-квантами. Было показано, что чувствительность нового метода достаточно высока благодаря тому, что на каждый атом ^{235}U в естественном уране приходится 140 атомов ^{238}U , в то время как сечение фотоделения у всех актинидных ядер близки между собой [10]. Таким образом, ^{238}U служит как бы метчиком для ^{235}U .

В настоящей работе выполнены серийные анализы (около ста) проб почв, илов, вод, растений и желчных камней человека на содержание ^{239}Pu при уровне чувствительности до 10^{-13} г/г.

Экспериментальная часть

1. Предварительная подготовка материалов и введение метчика для плутония

Навеску для анализа отбирали из представительных проб вещества. Твердые материалы неорганического происхождения (почвы и илы) доводили до воздушно-сухого состояния. Определенный объем воды выпаривали до получения сухого остатка, который взвешивали. Растения и желчные камни сушили и взвешивали. К сухому веществу добавляли азотнокислый раствор, содержащий α -активный ^{236}Pu в количестве 0,3 Бк [11]. Разложение органической части навески вещества производили обработкой 8М HNO_3 при кипячении с добавкой окислителя KBrO_3 , выпаривали досуха. Сухой остаток прокаливали на воздухе в течение 2-3 часов при 550°C .

2. Выщелачивание плутония из обожженных сухих материалов

Учитывая, что техногенный плутоний, в отличие от урана, в основном не связан с силикатной матрицей полученных твердых остатков, которая не подвергалась плавлению, полное растворение образцов можно считать целесообразным.

С целью извлечения плутония, обожженные материалы обрабатывали концентрированной HNO_3 с добавкой H_2O_2 при кипячении. Раствор, отделенный центрифугированием, упаривали досуха и остаток растворяли в 6 мл 3М HNO_3 в присутствии NaNO_2 .

3. Отделение плутония от урана и тория (по методике [12])

Азотнокислый раствор (см. выше) фильтровали через хроматографическую колонку, заполненную полисорбом, насыщенным триоктилметил аммонием азотнокислым. Затем колонку промывали от урана и тория, а в конечной операции электролировали плутоний 6 мл 0,3% раствора шавелевокислого аммония в 0,5M HNO₃.

4. Приготовление слоя толщиной, меньше пробега осколков деления

Элюат, содержащий плутоний, нагревали до полного разложения шавелевокислого аммония, остаток растворяли в изобутиловом спирте. Этот раствор переносили в ячейку для электроосаждения плутония (см. схему). В каче-

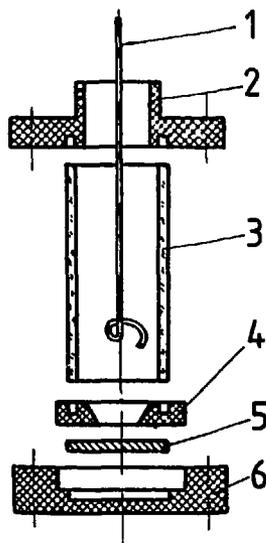


Схема ячейки для электроосаждения Рц:

1 — платиновая проволока; 2 — верхняя крышка из тефлона; 3 — стеклянный цилиндр; 4 — шайба из тефлона; 5 — катод из нержавеющей стали; 6 — металлическая нижняя крышка

стве катода брали химически инертную нержавеющую сталь, содержащую в "рабочем слое" (толщиной 10 мг·см⁻², т.е. в пробег осколков деления) не более 10⁻¹⁵г ²³⁵U на см⁻². Анодом служила металлическая платина. Напряжение равно ~600 В и время — 40 мин.

Для подавления адсорбции микроколичествов плутония стеклянные и тефлоновые детали ячейки предварительно кипятили в азотнокислом растворе лантаноидного элемента.

5. Регистрация актов вынужденного деления ядер

Регистрацию осколков деления тяжелых ядер под действием тепловых нейтронов и жестких гамма-квантов выполняли с помощью твердотельных трековых детекторов (ТТД) [13]. В качестве их использовали лавсан, содержание

естественного урана в котором составляет менее 10^{-10} г/г, т.е. масса изотопа ^{235}U в "рабочем слое" около 10^{-16} г·см $^{-2}$.

С целью более точного определения количества плутония на мишени был изготовлен "тонкий" эталон из естественного урана, содержащий $3,29 \cdot 10^{14}$ атомов урана на см 2 . Плутониевую мишень и эталон облучали совместно потоками как гамма-квантов, так и тепловых нейтронов, при этом использовали в каждом облучении свежие лавсановые ТТД.

Облучение гамма-квантами проводили на микротроне МТ-25 Лаборатории ядерных реакций им.Г.Н.Флерова ($E_\gamma \leq 25\text{МэВ}$), а тепловыми нейтронами на реакторе ИБР-30 Лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка.

За 10 часов работы МТ-25 от используемого в опытах эталона естественного урана регистрировали на ТТД порядка 10^5 треков осколков деления. Отсюда можно видеть, что поток электронов на МТ-25 обеспечивает необходимую чувствительность контроля за присутствием ^{235}U в плутониевой фракции на уровне $< 10^{-13}$ г·см $^{-2}$.

Время облучения на реакторе ИБР-30 (кадмиевое отношение около 10^2) выбирали с таким расчетом, чтобы число треков от уранового эталона составляло $(1-2) \cdot 10^6$. Это соответствовало 10^2 трекам для 10^{-13} г ^{239}Pu . Учитывая отсутствие собственного фона ТТД, статистическая ошибка определения количества ^{239}Pu в плутониевой мишени не превышала 10%.

В работе [13] дано подробное описание процедур регистрации актов деления ядер с помощью ТТД. Плутониевые мишени измеряли также на полупроводниковых α -спектрометрах для определения химического выхода ^{236}Pu в течение (10-20) мин.

Результаты и обсуждения

В таблице даны результаты опытов по определению содержания ^{239}Pu в разных материалах и ^{235}U в соответствующих плутониевых фракциях. В некоторых образцах пород концентрация плутония измерена по α -спектру плутониевых мишеней, (время измерения до $2 \cdot 10^4$ с), см.таблицу. Видно, что, в отличие от традиционного α -спектрометрического (кремниевые детекторы) определения плутония, чувствительность нового метода достигает 10^{-13} г при массе пробы 1-3 г.

С другой стороны, относительно высокие концентрации плутония $>10^{-12}$ г/г, которые все же остаются предельно малыми для α -спектрометрического метода (особенно при серийных исследованиях), с помощью нового способа определяются с достаточно высокой точностью. Известны и более чистые ТТД - парофазный кварц и синтетическая слюда [13], использование которых может позволить увеличить чувствительность определения содержания плутония вплоть до 10^{-15} г/г.

Следует отметить, что плутоний, который из-за устойчивости его низших окислительных (в основном Pu^{4+}) состояний хотя и захватывается природными осадками и взвесями все же содержится в воде на опасном уровне (см. таблицу).

Таблица

Содержание ^{239}Pu в различных природных материалах и ^{235}U в химически выделенных плутониевых фракциях

Место отбора и шифр	Масса материала (г)	Концентрация ^{239}Pu трек. метод (г/г)	Количество ^{235}U (г)	Концентрация $^{239,240}\text{Pu}$ по α -спектру (г/г)
НЕК +	2,02	$(5,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-12}$	10^{-12}	$(4,7 \pm 1,5) \cdot 10^{-12}$
LAW +	1,98	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$	10^{-10}	$(1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$
Киевская область, почва *:				
БЗ-43	1,9	$(4,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-13}$	$< 10^{-13}$	—
БЗ-14	2,1	$(6,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-12}$	10^{-13}	—
Вода ** (питьевая)	10 л	$\sim n \cdot 10^{-16}$ г/л	—	—
Челябинская область, почва *:				
244ТД	2,05	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-13}$	10^{-14}	—
19МАрТ	2,03	$(6,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-11}$	10^{-12}	$(5,2 \pm 1,3) \cdot 10^{-11}$
Белоруссия**				
Вода рек и скважин				
	10 л	$\sim < n \cdot 10^{-15}$ г/л	$\sim 10^{-14}$	—
Растения	20	$(1 \div 3) \cdot 10^{-13}$	$\sim 10^{-14}$	—
Желчные ***				
камни	2,40	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-13}$	$\sim 10^{-14}$	—
—	2,48	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-13}$	$\sim 10^{-14}$	—
—	2,51	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-13}$	$\sim 10^{-14}$	—

Проанализировано в основном по 30–40 проб различных материалов, но даны результаты для проб: *— почв с минимальными и максимальными значениями концентраций плутония, **— воды со средними значениями концентраций плутония, а для растений— интервалы их значений.

***— для желчных камней даны значения отдельных определений содержания плутония.

— образцы веществ, любезно предоставленных проф. Р.Брантом, ФРГ.

Весьма актуальным становится определение содержания ^{239}Pu непосредственно в организме животных и человека и динамика его накопления. В связи с этим ближайшей целью наших исследований являются достижение уровня чувствительности определения содержания плутония 10^{-14} г/г и в перспективе до 10^{-15} г/г. Принципиально это возможно сделать в ОИЯИ, хотя и требует определенных дополнительных средств.

Авторы искренне благодарны за помощь и поддержку в работе и подбор проб вещества для анализа чл.-корр. РАН Яблокову А.В., чл. корр. АН Украины Собоновичу Э.В., профессорам Петряеву Е.П. и Мароховскому Ю.Х.

Список литературы

1. Ganz M. et al. - Radiochim. Acta, 1991, v.52-53, p.403.
2. Brandt R.-Private communication, March, 1992.
3. Barth H. et al. - Geochimical et Cosmochemical Acta, in press, 1994.
4. Seaborg G.T. et al.- Phys. Rev., 1946, v.69, p.366.
5. Кист А.А. – Феноменология биологии и бионеорганической химии. Ташкент, "Фан", 1987, 236 с., с.17-65.
6. Sill C.W. - Health Phys., 1969, v.17, p.89.
7. Адамек А., Попеко А.Г., Чубурков Ю.Т.- Радиохимия, 1981, т.23, с.636
8. Perelygin V.P., Chuburkov Yu.T.- Nucl. Tracks Radiat. Meas., 1993, vol. 22, No. 1—4, p. 869.
9. Perelygin V.P. et al.- In.: Heavy Ion Physics Scient Rep., 1991-1992, SINR Rep. E7-93-57, Dubna: 1992, p.375.
10. Отгонсурэн О. и др.-Сообщение ОИЯИ, P14-91-502. Дубна, 1991.
11. Dmitriev S.N. et al. - In: Heryv Ion Physics Scientific Rep., 1991-1992. SINR E7-93-57, Dubna: 1992, p.191.
Fifth international workshop on targrtry and target chemistry, 19-23 September, 1993, Brookhaven NLNS University Hospital, Abstracts, 1993, p.6-7.
12. Астафуров В.И., Землянухина Н.А. - Радиохимия, 1984, т.26, с.119.
13. Гангрский Ю.П., Марков Б.Н., Перелыгин В.П.-Регистрация и спектрометрия осколков деления. М.: Энергоатомиздат, 1992, с.312.

Рукопись поступила в издательский отдел
19 сентября 1994 года.