

УДК 546.79:543.54

Концентрирование радионуклидов алкилированными силикагелями

Г. И. Малофеева, О. М. Петрухин, Б. Я. Спиваков

ГАЛИНА ИВАНОВНА МАЛОФЕЕВА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории концентрирования Московского института геохимии и аналитической химии им В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН). Область научных интересов: методы концентрирования, твердофазная экстракция, химия комплексных соединений, анализ объектов окружающей среды.

ОЛЕГ МИТРОФАНОВИЧ ПЕТРУХИН — доктор химических наук, профессор РХТУ им. Д.И. Менделеева, ведущий научный сотрудник ГЕОХИ РАН. Область научных интересов: дизайн органических комплексобразующих реагентов, методы концентрирования, химические сенсоры.

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

119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19, ГЕОХИ РАН, тел. (095)939-70-01, факс (095)938-20-54,
E-mail spivakov@geokhi.ru

Введение

В настоящее время интенсивно разрабатываются новые аналитические методы выделения радионуклидов из объектов окружающей среды и биологически важных объектов, что обусловлено необходимостью обеспечения контроля за радиационной безопасностью окружающей среды, питьевой воды и продуктов питания. При этом предполагается проведение массовых измерений в различных условиях, что сопряжено с жесткими требованиями к методам определения, а следовательно, и к методам пробоподготовки. Для проведения такого рода анализов требуется в большинстве случаев предварительное концентрирование радионуклидов [1—3]. Одним из эффективных методов концентрирования, отвечающим современным требованиям анализа, является метод твердофазной экстракции (ТФЭ) на алкилированных силикагелях [4].

Метод основан на распределении комплексов металлов между гидрофобной поверхностью алкилированного силикагеля и водной фазой. Алкилированные силикагели представляют собой частный вариант так называемых граничных фаз (см. работу [5] и ссылки в ней), свойства которых определяются носителем, в данном случае силикагелем, природой привитой функциональной группы и плотностью прививки. Силикагель при соприкосновении с водой приобретает свойства гидроксильного силикагеля, сорбента с ОН-функциональными группами. Силикагель представляет собой жесткий реагент согласно принципу жестких и мягких кислот и оснований Льюиса (ЖМКО). Алкилирование силикагелей придает сорбентам в свою очередь свойства гидрофобной поверхности. В то же время необходимо учитывать, что алкилирование нельзя провести со 100%-ным выходом и часть гидроксильных групп остаются свободными.

Здесь уместно остановиться на современной концепции о нанореальности. Приставка «нано» — одна миллиардная часть, прочно вошла в современный научно-технический язык, и термины «нанонаука», «нанотехнология», «наноразмерные объекты и наноматериалы» уже не кажутся необычными. Такими

материалами в частности и являются многие сорбенты, в том числе и алкилированные силикагели. «События» с участием этих материалов разворачиваются (в зависимости от точки зрения) или на двумерной плоской поверхности, или в объемной фазе с толщиной, равной длине привитого алкила. Особенностью нанобъектов, в том числе наноматериалов, является динамический характер таких объектов и способность к самоорганизации. Учет такой особенности объясняет многие экспериментальные факты. Становится очевидной гипотеза Адамса о том, что в зависимости от плотности прививки алкильные цепи поверхностной фазы сорбента рассматриваются либо как псевдожидкость, либо как твердая поверхность типа плотной щетки. Получает объяснение экспериментально обнаруженный и широко используемый метод «подготовки» алкилированных сорбентов промыванием метиловым спиртом. Такая процедура и преследует цель формирования поверхности-щетки.

Таким образом, в рамках современного подхода такие «двумерные» объекты, возникающие на границе поверхности двух фаз и имеющие размеры отдельных молекул, представляют собой нанобъекты. На макросвойства таких объектов влияют квантово-механические свойства микросистемы. Поверхностные алкильные радикалы не препятствуют взаимодействию с гидроксильными группами, в результате алкилированные силикагели в той или иной мере сохраняют свойства обоих типов реагентов и в водном растворе в зависимости от длины радикала, плотности прививки и типа аналита, в принципе, могут вести себя как углеводородные сорбенты.

Эффективность ТФЭ определяется константами устойчивости и распределения комплексов, а также их растворимостью. Наиболее часто на практике используют алкильные привитые C_{16} — C_{18} фазы. Исследования последних лет показали, что накопленная информация по экстракции металлов, в том числе по типам комплексов, условиям их извлечения и т.п., может быть использована при выборе систем и оптимизации условий концентрирования элементов методом ТФЭ [4, 6]. Универсальность метода основана на возможно-

сти извлечения различных типов комплексных соединений: нейтральных хелатов [7], координационно-сольватируемых соединений [8, 9] и ионных ассоциатов [10, 11]. С использованием различных типов соединений разработаны методы концентрирования большого числа металлов [4].

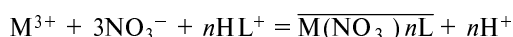
Цель данной работы — суммирование и анализ результатов, полученных методом ТФЭ для извлечения группы радионуклидов: ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{144}Ce , ^{60}Co , ^{214}Bi , ^{210}Pb , ^{241}Am , $^{152-154}\text{Eu}$.

Концентрирование радионуклидов $^{152-154}\text{Eu}$ и ^{241}Am в системах дифенил[диалкилкарбамоилметил]фосфин-оксид (КМФО)— HNO_3 или диоксид тетрафенилметиленидифосфина* (ДФМДФ)— HNO_3

Жидкостная экстракция (ЖЭ) металлов в виде координационно-сольватируемых соединений с экстрагентами с одной или несколькими фосфорильными группами хорошо исследована [12, 13]. Уже в первых работах было отмечено, что степень извлечения металлов в зависимости от кислотности раствора и коэффициент распределения или полнота извлечения определяются электронодонорной способностью и гидрофобностью экстрагента.

Изучение ТФЭ хелатов металлов показало также, что интервал рН и степень извлечения определяются устойчивостью и гидрофобностью комплекса металла. При использовании ТФЭ следует, однако, учитывать, что псевдоорганическая привитая фаза обладает гораздо меньшей по сравнению с объемной фазой емкостью. Кроме того, если реагент вводится в водную фазу, растворимость его не должна быть слишком низкой.

Процесс извлечения координационно-сольватируемых соединений трехзарядных металлов из азотнокислых растворов в гидрофобную фазу алкилированного силикагеля (с учетом протонирования молекул реагента L) можно описать следующим уравнением**:



Коэффициент распределения K_D в таких системах определяется уравнением:

$$K_D = \beta PK_a [\text{NO}_3^-]^3 [\text{LH}^+]^n [\text{H}^+]^{-n} \quad (1)$$

где β и P — константы устойчивости и распределения сольватированного соединения; K_a — константа протонирования реагента

Соответственно, степень извлечения металла также определяется устойчивостью тройного комплекса и его константой распределения, концентрациями нитрат-ионов и комплексообразующего реагента, кислотностью раствора.

В нашей работе металл извлекали из 10 мл раствора в динамическом режиме с использованием готовых патронов ДИАПАК C_{16} по методике, описанной в работах [14, 15], объем элюента 5 мл. Извлечение европия методом ТФЭ проводили с двумя группами КМФО с общей формулой $\text{R}'\text{R}''\text{P}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{NR}'''_2$.

* Эта часть работы проводилась совместно с М.К. Чмутовой, сотрудницей лаборатории радиохимии ГЕОХИ, с применением реагентов, предложенных в этой лаборатории.

** Черта сверху означает органическую фазу.

К первой группе относятся реагенты с постоянным заместителем при атоме азота, где $\text{R}''' = \text{этил (Et)}$, и различными заместителями при атоме фосфора: $\text{R}'' = \text{анизил (An)}$, толил (Tol), фенил (Ph), *трет*-бутил (*t*-Bu), бутил (Bu), бутокси- (BuO), а также реагенты с $\text{R}' = \text{Ph}$ и $\text{R}'' = \text{Et}$ (PhEt).

Зависимость извлечения Eu(III) и Am(III) реагентами первой группы от концентрации азотной кислоты и структуры реагента представлена на рис. 1а. Она

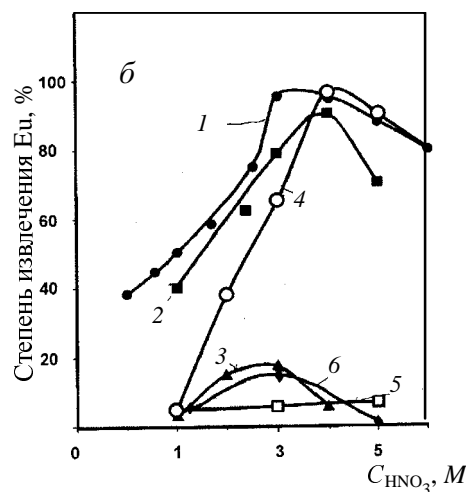
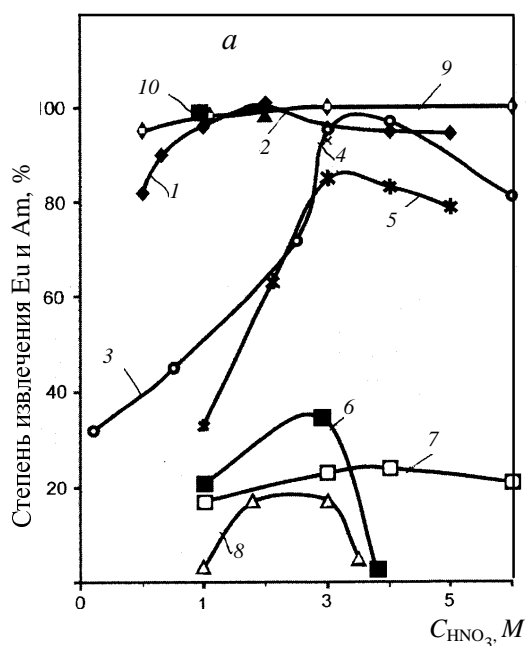


Рис. 1. Зависимость степени извлечения европия(III) и америция(III) от содержания кислоты в растворе.

а: 1 — Eu(III) , $[\text{Tol}_2\text{Et}_2] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 2 — Am(III) , $[\text{Tol}_2\text{Et}_2] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 3 — Eu(III) , $[\text{Ph}_2\text{Et}_2] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 4 — Am(III) , $[\text{Ph}_2\text{Et}_2] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 5 — Eu(III) , $[\text{t-Bu}_2\text{Et}_2] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 6 — Eu(III) , $[\text{PhEtEt}_2] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 7 — Eu(III) , $[\text{Bu}_2\text{Et}_2] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 8 — Eu(III) , $[(\text{BuO})_2\text{Et}_2] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 9 — Eu(III) , $[\text{An}_2\text{Et}_2] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 10 — Am(III) , $[\text{An}_2\text{Et}_2] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

б: 1 — Eu(III) , $[\text{Ph}_2\text{Et}_2] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 2 — Eu(III) , $[\text{Ph}_2\text{Pip}] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 3 — Eu(III) , $[\text{Ph}_2\text{M}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 4 — Eu(III) , $[\text{Ph}_2\text{Bu}_2] = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 5 — Eu(III) , $[\text{Ph}_2(\text{iso-Amyl})_2] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; 6 — Eu(III) , $[\text{Ph}_2\text{Oct}_2] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

аналогична зависимости, наблюдаемой в жидкостной экстракции [12, 13]. Области максимального извлечения европия для ТФЭ и ЖЭ совпадают, но только для арилзамещенных реагентов. Как и следовало ожидать, эффект арильного упрочения реагентов [16] сохраняется и в ТФЭ: наиболее эффективными являются арилзамещенные реагенты. Из рис. 1а следует также, что при предельных концентрациях An_2Et_2 (здесь и ниже имеются в виду реагенты с соответствующими заместителями при атоме азота или фосфора соответственно) и Tol_2Et_2 в водной фазе количественное извлечение европия(III) осуществимо в широком интервале концентраций HNO_3 : 0,1–6 М и 1–6 М, соответственно. При использовании Ph_2Et_2 эта область извлечения сужается до 3–4 М HNO_3 . Арилзамещенным реагентам несколько уступает *t*-Bu-замещенный реагент: максимальное извлечение европия последним не превышает 85%. Остальные реагенты в методе ТФЭ не могут быть использованы для количественного извлечения европия и америция в описанных условиях.

Ко второй группе исследованных нами реагентов относятся реагенты с постоянным заместителем при атоме фосфора и различными заместителями при атоме азота: $R' = R'' = Ph$; $R''' = Bu, Et$, пиридил (Pip), морфолил (M), изоамил (iso-Amyl) и октил (Oct).

На рис. 1б представлена зависимость степени извлечения европия от концентрации азотной кислоты. Как и в предыдущем случае, с учетом концентраций реагентов в водной фазе ТФЭ европия в зависимости от структуры реагента меняется приблизительно в том же ряду, что и в ЖЭ [17]. Области максимального извлечения европия несколько сужены по сравнению с результатами ЖЭ. Количественное извлечение европия(III) в условиях ТФЭ, как это видно из рисунка, возможно только с Ph_2Et_2 (см. также выше) и с Ph_2Bu_2 , но для последнего — только из 4 М HNO_3 . Несмотря на большую эффективность Ph_2Bu_2 по сравнению с Ph_2Et_2 в условиях ЖЭ, первый уступает второму в условиях ТФЭ. Было замечено, что при растворении порошкообразного Ph_2Bu_2 в 3 М HNO_3 образуется маслянистая пленка на поверхности раствора. Подобное наблюдалось в работе [16], когда при длительном контакте Ph_2Bu_2 с азотной кислотой порошок трансформировался постепенно в масляную каплю, представляющую, по нашим предположениям, комплекс реагента с кислотой. Поэтому существует некоторая вероятность того, что концентрация Ph_2Bu_2 в водной фазе несколько ниже рассчитанной. В найденных оптимальных для европия условиях была изучена ТФЭ его аналога — америция(III). Как видно из рис. 2 америций количественно извлекается теми же реагентами и в тех же условиях, что и европий.

Высокая степень извлечения европия(III) методом ТФЭ сохраняется и при выделении его из больших объемов. Европий может быть количественно извлечен из 200 мл раствора и большего объема раствора. Поскольку для реэкстракции европия требуется 2–5 мл метилового спирта, достигается концентрирование в 100–20 раз, соответственно. Объем реэкстракта может быть без труда значительно уменьшен за счет испарения легколетучего органического растворителя, что позволит еще более сконцентрировать раствор элемента перед его радиохимическим определением.

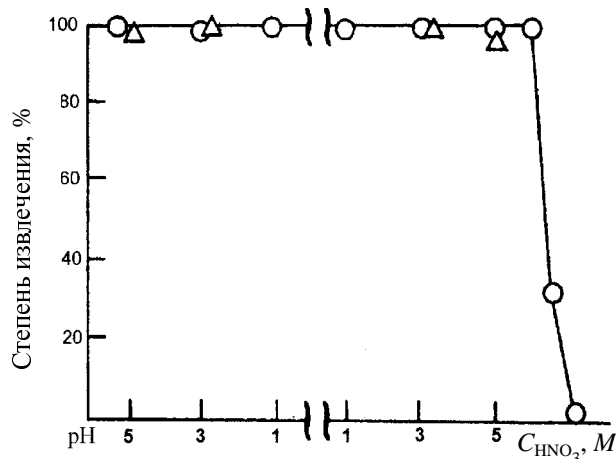


Рис. 2. Зависимость степени извлечения $Eu(III)$ и $Am(III)$ от содержания кислоты в растворе, концентрация реагента $1 \cdot 10^{-3}$ М:

○ — америций; Δ — европий

Было исследовано влияние элементов, сопутствующих ТПЭ в объектах окружающей среды, на степень извлечения европия. Показано, что присутствие в 3 М HNO_3 нитратов Na, K, Ca, Mg, Al (до 0,1 М) не влияет на выделение европия. Влияние железа более значительно (до $1 \cdot 10^{-3}$ М). Добавление оксиэтилендифосфорной кислоты (ОЭДФК) расширяет интервал концентраций железа, при котором происходит количественное выделение $Eu(III)$, до $1 \cdot 10^{-2}$ М. А добавление $HClO_4$ до концентрации 0,1 М, как и в случае ЖЭ, приводит к значительному увеличению степени извлечения европия(III) реагентом Ph_2Et_2 из растворов 0,5–1 М HNO_3 , Ph_2Pip из 4 М HNO_3 , *t*- Bu_2Et_2 из 3 М HNO_3 и Tol_2Et_2 из 0,1 М HNO_3 , 1 М H_2SO_4 , H_3PO_4 и HCl .

Круг объектов окружающей среды, в котором необходимо определять содержание радионуклидов, непрерывно расширяется. Кислотность получаемых после вскрытия образцов анализируемых растворов зависит от способа пробоподготовки (растворение образца, кислотные вытяжки и т.п.), поэтому она может изменяться в широких пределах. Это необходимо учитывать при разработке метода концентрирования радионуклидов. Метод концентрирования $Am(III)$ и $Eu(III)$ оксидами карбамоилметилфосфинов позволяет извлекать эти элементы в широком интервале концентраций HNO_3 (0,1–6 М), но при снижении кислотности до $pH > 1$ степень извлечения элементов падает.

Для расширения рабочего диапазона кислотности в область с $pH > 1$ и разработки метода извлечения ТПЭ и РЗЭ, не требующего предварительной корректировки кислотности, целесообразно использовать реагенты из группы бидентатных нейтральных фосфорорганических соединений (БНФОС), например диоксид тетрафенилметилдифосфин [9].

Диоксиды тетраарил(алкил)метилдифосфинов (ДО) являются более эффективными экстрагентами, чем КМФО, по отношению ко всем исследованным элементам. Жидкостная экстракция актиноидов и

Степень извлечения Eu(III) из азотнокислых вытяжек при анализе перегнойно-торфянисто-подзолистой почвы (кислотность раствора 3–4 М HNO₃), C_{ДТФМДФ} 1 · 10⁻³ М

Навеска, г	Объем анализируемого раствора, мл	Скорость пропускания, мл/мин	Степень извлечения, %
0,5	10	1	98
1	20	1	99
2,5	50	1	98
5	100	5	99
10	200	5	99

лантаноидов из азотнокислых растворов этими реагентами хорошо исследована [18–21]. Наиболее эффективными экстрагентами по отношению к актиноидам и лантаноидам являются арилзамещенные ДО благодаря эффекту «арильного упрочнения» [18], который в системах с ДО выражен в гораздо большей степени, чем в системах с КМФО. Диоксид тетрафенилметилдифосфина может быть использован для группового концентрирования ТПЭ методом ЖЭ из азотнокислых растворов в широком диапазоне концентраций азотной кислоты и нитратов [20]. Химизм экстракции элементов диоксидами тетраарилметилдифосфинов и оксидами карбамоилметилфосфинов одинаков.

Исследование зависимости извлечения методом ТФЭ Eu(III) и Am(III) от концентрации кислоты показало, что реагент ДТФМДФ позволяет практически полностью (99%) извлекать Eu(III) и Am(III) в очень широком интервале кислотности раствора — от pH 5 до 6 М HNO₃ (рис. 2). Оптимальный интервал концентрации реагента при выделении из раствора 3 М HNO₃ составляет 1 · 10⁻³–5 · 10⁻⁴ М, а из растворов с pH 5–1 · 10⁻³ М.

При работе с большими объемами растворов требуются большие количества реагента. Были рассмотрены возможности использования минимально необходимых концентраций реагента. Чем меньше концентрации реагента и HNO₃, тем больше времени требуется для образования комплекса реагента с металлом и тем больше необходимое время выстаивания анализируемого раствора после добавления реагента перед сорбцией. Так, при pH 5 и концентрации реагента 1 · 10⁻⁴ М степень извлечения на уровне 98% достигается после 4 ч выстаивания (или 2 ч в случае добавления HClO₄), а при концентрации 2,5 · 10⁻⁴ М — 94% после 2 ч.

Полнота выделения Eu(III) и Am(III) сохраняется при выделении из больших объемов раствора (500 и 1000 мл) и пропускании раствора через патрон с большими скоростями (10 мл/мин.). Элюирование на 97–98% наблюдается в случае использования метанола, этанола и раствора оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФК) (0,025 М); извлечение достаточно избирательно. Присутствие в 3 М растворах HNO₃ нитратов Na, K, Al, Mg, Ca (до 2, 1, 1 · 10⁻¹, 1 · 10⁻², 1 · 10⁻⁴ М соответственно) не влияет на степень выделения европия. Добавление ОЭДФК до концентрации 0,1 М, связывающей Fe(III), приводит к улучшению извлечения Eu(III) методом ТФЭ. Концентрацию железа, при которой происходит количественное извлечение Eu(III), можно увеличить до 1 · 10⁻² М.

При выделении Eu и Am из растворов с pH 5, как и из 3 М HNO₃, присутствие соли натрия до концентрации 2 М не влияет на степень извлечения европия. Влияние K, Mg, Al сказывается более резко и уже при C_K = 1, C_{Mg,Al} = 1 · 10⁻² М степень извлечения Eu(III) падает до 12 и 74% соответственно. Влияние же Ca менее явно выражено, и вплоть до концентрации 1 · 10⁻² М степень извлечения Eu(III) сохраняется на уровне 90%. Fe(III) при концентрации 1 · 10⁻³ М подавляет извлечение Eu(III) до 36%. Добавление ОЭДФК к раствору подавляет мешающее влияние железа.

Извлечение актиноидов и лантаноидов из растворов минеральных кислот (HCl, H₂SO₄, HNO₃ и H₃PO₄) повышается при добавлении HClO₄, что объясняется образованием, по-видимому, смешанных солятов. Этот эффект, использованный при концентрировании Eu(III) и Am(III) в системах с КМФО, сохраняется и в системах с ДТФМДФ. Как показывают приведенные результаты, обе группы реагентов могут применяться для избирательного концентрирования следовых количеств Eu(III) и Am(III) из нитратных растворов в широком интервале кислотности (от pH 5 до 6 М HNO₃). В табл. 1 приведены данные по извлечению Eu(III) из азотнокислых вытяжек при анализе перегнойно-торфянисто-подзолистой почвы. Результаты свидетельствуют о перспективности использования таких систем в анализе.

Концентрирование радионуклидов ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ¹⁴⁴Ce, ⁶⁰Co, ²¹⁴Bi, ²¹⁰Pb в системе дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6)—додецилсульфонат натрия (ДСНа)

Макроциклические соединения — эффективные комплексообразующие реагенты для щелочных, щелочноземельных элементов и ряда других металлов [22]. Среди них наиболее часто, исходя из значений констант устойчивости, для концентрирования этих элементов используют дициклогексил-18-краун-6. Известны экстракционные методы [1] концентрирования стронция, а также методы экстракционной хроматографии [2, 3]. Успешно используется для этих целей и ТФЭ [10].

Модель извлечения металлов методом ТФЭ в виде ионных ассоциатов M_LA_n, образованных комплексами металлов (M^{z+}), с краун-эфирами (L) и противоионом (A⁻) можно представить в виде:

$$K_D = \beta_{ML} \beta_{MLA_n} K_{bL}^{-1} K_{aHA}^{-n} P_{MLA_n} P_{HA}^{-n} [\overline{HA}]^n [H]^n \quad (2)$$

Коэффициент распределения K_D отражает сложную зависимость ТФЭ от константы устойчивости комплекса M^Ln⁺ (β_{ML}), констант ассоциации (β_{MLA_n}) и распределения ионного ассоциата M_LA_n (P_{MLA_n}), а также от других параметров системы, в том числе от кислотности водной фазы, природы и концентрации ион-парного реагента (ИПР). Например влияние ИПР на полноту извлечения M_LA_n определяется как константой распределения, так и константой диссоциации реагента. Изменение кислотности раствора в свою очередь может проявляться в протонировании

Таблица 2

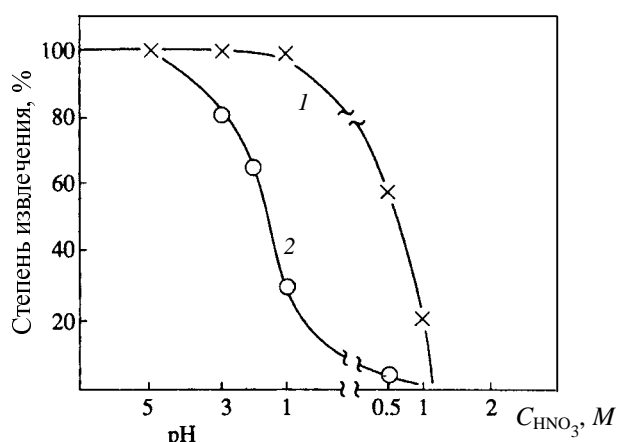


Рис. 3. Зависимость степени извлечения стронция от содержания кислоты в растворе:

1 — в присутствии ДСNa, $C_{\text{ДЦГ18К6}} = C_{\text{ДСNa}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$;
2 — в присутствии пикриновой кислоты (ПК), $C_{\text{ДЦГ18К6}} = C_{\text{ПК}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

ДЦГ18К6 и изменении степени диссоциации ИПР. Напротив, при $\text{pH} > 1$ ДЦГ18К6 находится в нейтральной форме, и с увеличением pH диссоциация ИПР увеличивается, растет концентрация аниона A^- и создаются более благоприятные условия для образования и извлечения MLA_p . Принимая во внимание все вышесказанное, при исследовании поведения перечисленных элементов в системе ДЦГ18К6—ДСNa основное внимание было уделено влиянию таких факторов, как кислотность раствора, концентрация ИПР, присутствие сопутствующих радионуклидам металлов.

Полученные результаты (рис. 3, табл. 2) показывают, что полнота извлечения всех перечисленных радионуклидов сохраняется в интервале pH 1—5 и концентрации реагентов $C_{\text{ДЦГ18К6}} = C_{\text{ДСNa}} = 1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. В этих условиях возможно групповое выделение радионуклидов, так как полнота выделения каждого из них сохраняется в присутствии других элементов при их равных или на 1—2 порядка больших концентрациях. Другие концентрационные соотношения не исследовались. С увеличением кислотности раствора до значения pH 1,5 и при той же концентрации ДЦГ18К6 и ДСNa степень извлечения на уровне 94—98% сохраняется только для Sr, Pb, Ce(III), и Bi(III). С увеличением кислотности раствора степень извлечения всех перечисленных радионуклидов падает.

Исследовано влияние металлов, сопутствующих радионуклидам в объектах окружающей среды и переходящих с ними в кислотные вытяжки при разложении образца. При извлечении из раствора с pH 5 степень выделения всех радионуклидов остается на уровне 90—95% при $C_{\text{Na}} = 1 \cdot 10^{-1}$, $C_{\text{K,Ca}} = 1 \cdot 10^{-2}$, $C_{\text{Mg}} = 1 \cdot 10^{-4}$, $C_{\text{Ba,Fe,Al}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, т.е. при концентрациях металлов на 5 порядков и больше, превышающих концентрацию исследуемых радионуклидов ($1 \cdot 10^{-6} \text{ M Sr}$). Дальнейшее увеличение концентрации сопутствующих металлов приводит к снижению степени выделения исследуемых радионуклидов. Наиболее резко это проявляется для цезия, менее значительно для висмута. Увеличение концентрации натрия до 1, кальция до 0,1, железа до $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ позволяет сохранить степень

Степень извлечения радионуклидов в зависимости от кислотности раствора.

Объем раствора 10 мл, скорость пропускания 1 мл/мин, элюент 3 M HNO_3 ; C , M : Ce — $1,8 \cdot 10^{-5}$; Co — $1,7 \cdot 10^{-10}$; Cs — $7,5 \cdot 10^{-10}$; Bi — $1 \cdot 10^{-10}$; Pb — $5 \cdot 10^{-10}$; $C_{\text{ДЦГ18К6}} = C_{\text{ДСNa}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Кислотность раствора	Степень извлечения, %				
	Co(II)	Pb(II)	Ce(III)	Bi(III)	Cs(I)
pH 5	99	99	98	99	99
pH 3	98	99	95	99	98
pH 1,5	40	97	94	98	15
pH 1	20	87	91	—	14
0,5 M HNO_3	5,0	60	68	—	—
1 M HNO_3	5,0	50	54	—	12

— Сорбция отсутствует

извлечения Co, Pb и Ce 90—95%. На извлечение свинца в наибольшей степени влияет калий и магний.

В качестве элюентов исследовали HNO_3 и HCl различной концентрации. Все выделяемые при pH 5 радионуклиды элюируются 3 M HNO_3 ; 0,01 M HNO_3 элюируется только Co; 3 M HCl элюирует все рассмотренные элементы, кроме Cs и Sr.

Наиболее избирательно из раствора с pH 1,5 извлекаются стронций и свинец. Степень извлечения свинца 93—99% сохраняется при концентрации натрия, калия — 1, кальция, магния — 0,1, бария — $1 \cdot 10^{-3}$, железа, алюминия — $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Для висмута этот интервал несколько уже. Снижение степени извлечения наблюдается при концентрации натрия, калия — 0,1, магния — $1 \cdot 10^{-2}$, бария — $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; при концентрации натрия 0,1 M степень извлечения цезия составляет 52%.

После выделения радионуклидов из растворов с pH 1,5 все они также элюируются 3 M HNO_3 ; 3 M HCl элюирует Co, Pb, Ce и Bi. Предварительным промыванием 0,01 M HNO_3 удаляется цезий. Высокая степень извлечения сохраняется и при выделении из больших объемов раствора (до 1 л) с pH 5 ионов Sr, Bi, Pb, Ce, Co, Cs, а при pH 1,5 — ионов Sr, Pb, Ce при скорости пропускания анализируемого раствора 10 мл/мин. Все элементы полностью десорбируются 5 мл 3 M HNO_3 .

Как показали результаты по определению стронция в объектах окружающей среды, сохранение полноты извлечения в широком интервале изменения объема анализируемого раствора (от 10 до 1000 мл) позволяет создавать оптимальные условия по кислотности раствора и концентрации сопутствующих металлов, что расширяет круг анализируемых объектов от вод до почв (табл. 3)

Приведем для примера методику извлечения Sr.

К анализируемому раствору (10—2000 мл), полученному после разложения пробы, добавляют определенный объем водного 0,01 M раствора ДСNa и 0,1 M спиртового раствора ДЦГ18К6, с тем чтобы их концентрация была $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Затем добавляют 1 M HNO_3 о.с. до pH 1,5. Раствор с помощью перистальтического насоса со скоростью 20 мл/мин пропускают через патрон с сорбентом ДИАПАК C_{16} . Далее патрон промывают 30 мл раствора HNO_3 с pH 1,5, пропуская раствор со скоростью 1 мл/мин. Элюирование проводят 5 мл 3 M HNO_3 , пропуская раствор через колонку со скоростью 0,4 мл/мин. К элюату стронция добавляют 5 мг носите-

Результаты определения радионуклида стронция в различных объектах ($n = 5$, $P = 0,95$)

Объект	ТФЭ		ЖЭ [25]	
	^{90}Sr	S_r	^{90}Sr	S_r
Вода	$5,2 \pm 0,3 \cdot 10^{-11}$ Ку/л	0,06	$4,5 \pm 0,6 \cdot 10^{-11}$ Ку/л	0,04
Зерно ржи				
проба 1	$26,6 \pm 4,1$ Бк/г	0,08	$22,2 \pm 8,3$ Бк/г	0,06
проба 2	$80,2 \pm 6,3$ Бк/г	0,07	$81,7 \pm 6,4$ Бк/г	0,05
Продукты переработки ржи (отруби)				
проба 1	$40,9 \pm 6,8$ Бк/г	0,05	$44,0 \pm 3,9$ Бк/г	0,04
проба 2	$10,4 \pm 2,0$ Бк/г	0,06	$14,0 \pm 3,4$ Бк/г	0,09

ля, доводят pH раствора до 8–9 с помощью насыщенного раствора Na_2CO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Выпавший осадок отфильтровывают через ядерный фильтр с диаметром пор 0,14–0,15 мкм, сушат под ИК-лампой и измеряют активность на проточном β -радиомере. Время, затраченное на выделение стронция и приготовление радиометрических мишеней (без учета стадии пробоподготовки), составляет 2 ч при исходном объеме анализируемого раствора 2 л. В этих условиях химический выход стронция равен не менее 95%. В табл. 3 приведены экспериментальные данные по определению радионуклидов ^{90}Sr в воде, почве, зернах ржи и продуктах их переработки. Сравнение этих данных с результатами, полученными с применением известного экстракционного метода [25], показали хорошую сходимость результатов. Предлагаемый метод прост в выполнении, достаточно экспрессен, удобен при массовых анализах.

Полученные результаты показывают, что Sr, Ce(III), Bi(III) и Pb(II) по сравнению с другими исследованными радионуклидами, выделяются в более широком интервале изменения кислотности, а стронций, свинец — более избирательно. Этот факт согласуется с результатом извлечения свинца методом жидкостной экстракции [22] и хорошо объясняется значением констант устойчивости образующихся комплексов с краун-эфиром в данной системе [23].

Таким образом, при использовании в качестве комплексообразующего реагента ДЦГ18К6, жесткого реагента в соответствии с принципом ЖМКО, наблюдается извлечение жестких Sr, Ce(III), Cs, а также пограничных металлов Pb(II), Bi(III), Co(II). Такое поведение объясняется тем, что свинец в водных растворах образует устойчивые комплексы как с мягкими, так и с жесткими реагентами ([24] и ссылки в ней). Действительно, при использовании мягких серосодержащих реагентов, например диалкилдитиофосфатов [14] и диэтилдитиокарбаматов [6], мягкие и пограничные металлы извлекаются значительно избирательнее по сравнению с жесткими катионами щелочных и щелочноземельных элементов.

Извлечение сопутствующих металлов Na, K, Mg, Ca, Ba, Fe, Al, влияющих на полноту выделения исследуемых радионуклидов в данной системе, не рассматривалось, так как они не мешают последующему радиохимическому определению этих радионуклидов.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют рекомендовать методику с использованием ДЦГ18К6 и ДСNa для концентрирования β -радионуклидов ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{210}Pb , ^{144}Ce , ^{214}Bi при анализе различных природных объектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Якишин В.В., Вилкова О.М., Ласкорин Б.Н. Докл. АН, 1992, т. 325, № 5, с. 967–969.
2. Kremlikova N.V., Novikov A.P., Myasoedov B.F. J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett., 1990, v. 145, № 1, p. 23–28.
3. Кремлякова Н.Ю., Новиков А.П., Корпусов С.Г., Мясоедов Б.Ф. Авт. Свид. СССР № 1805381, приоритет от 07.10.92. Б.И., № 12, 1993.
4. Spivakov V.Ya., Malofeeva G.I., Petrukhin O.M. Anal. Sci., 2005, (в печати).
5. Петрухин О.М., Малофеева Г.И., Спиваков Б.Я., Потешкина Е.В. Ж. аналит. химии, 2005, т. 60, № 9, с. 1–8.
6. Спиваков Б.Я., Петрухин О.М., Малофеева Г.И., Данилова Т.В. Там же, 1992, т. 47, № 9, с. 1601–1607.
7. Малофеева Г.И., Петрухин О.М., Спиваков Б.Я., Потешкина Е.В. Там же, 2003, т. 58, № 3, с. 244–249.
8. Малофеева Г.И., Чмутова М.К., Рожкова Л.С. и др. Радиохимия, 1998, т. 40, № 3, с. 235–240.
9. Малофеева Г.И., Чмутова М.К., Рожкова Л.С. и др. Там же, 2000, т. 42, № 1, с. 74–77.
10. Малофеева Г.И., Данилова Т.В., Петрухин О.М., Спиваков Б.Я. Ж. аналит. химии, 1994, т. 49, № 6, с. 635–638.
11. Малофеева Г.И., Петрухин О.М., Спиваков Б.Я., Рожкова Л.С. Там же, 2001, т. 56, № 3, с. 272–276.
12. Ягодина Г.А., Каган С.З., Тарасов В.В. и др. Основы жидкостной экстракции. Под ред. Г.А. Ягодина. М.: Химия, 1981, 400 с.
13. Principles and Practices of Solvent Extraction. Eds J. Rudberg, C. Musicas, G.R.Choppin. New York: Marcel Dekker, 1992, p. 584.
14. Малофеева Г.И., Петрухин О.М., Рожкова Л.С. и др. Ж. аналит. химии, 1996, т. 51, № 3, с. 279–282.
15. Watanabe H., Joto K, Taguchi S. e. a. Anal. Chem., 1981, v. 53, p. 738–739.
16. Чмутова М.К., Иванова Л.А., Мясоедов Б.Ф. Радиохимия, 1995, т. 37, № 5, с. 427–429.
17. Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А. и др. Там же, 1995, т. 37, № 5, с. 430–435.
18. Розен А.М., Николотова З.Н., Карташова Н.А. Там же, 1986, т. 28, № 3, с. 407–423.
19. Chmutova M.K., Kochetkova N.E., Myasoedov B.F. J. Inorg. Nucl. Chem., 1980, v. 42, p. 897–903.
20. Чмутова М.К., Кочеткова Н.Е., Мясоедов Б.Ф. Радиохимия, 1978, т. 20, № 5, с. 713–719.
21. Чмутова М.К., Новиков Ю.П., Койро О.Э., Мясоедов Б.Ф. Там же, 1981, т. 23, № 2, с. 192–199.
22. Макроциклические соединения в аналитической химии. Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Наука, 1993, 320 с.
23. Izatt R.M. e. a. Chem. Rev., 1985, v. 85, № 4, p. 271.
24. Петрухин О.М., Цирельсон В.Г., Порай-Кошиц М.А. Ж. неорганической химии, 1995, т. 40, № 6, с. 961–972.
25. Якишин В.В., Мясоедов Б.Ф., Вилкова О.М. и др. Радиохимия, 1989, т. 31, № 2, с. 67.