



# ФГУП НПО «РАДОН» Москва

Разработка и апробация метода  
концентрирования и разделения  
Sr и Pu(IV) с использованием  
экстракционной хроматографии  
на Sr Resin

Ермаков А.И.

Москва - 2013

## Сорбционный материал:

### ❖ Импрегнированный сорбент Sr-resin (Eichrom Ind. Inc., Darien, USA)

Матрица - гранулированный макропористый инертный синтетический полимер типа Amberchrom-CG 71: (полиметакрилат)

удельная поверхность  $\approx 500 \text{ м}^2/\text{г}$

фракция 50-100 мкм,

стационарная фаза – 1М раствор

4,4'(5')-ди-трет-бутил-циклогексано  
18-краун-6 в изодеканоле



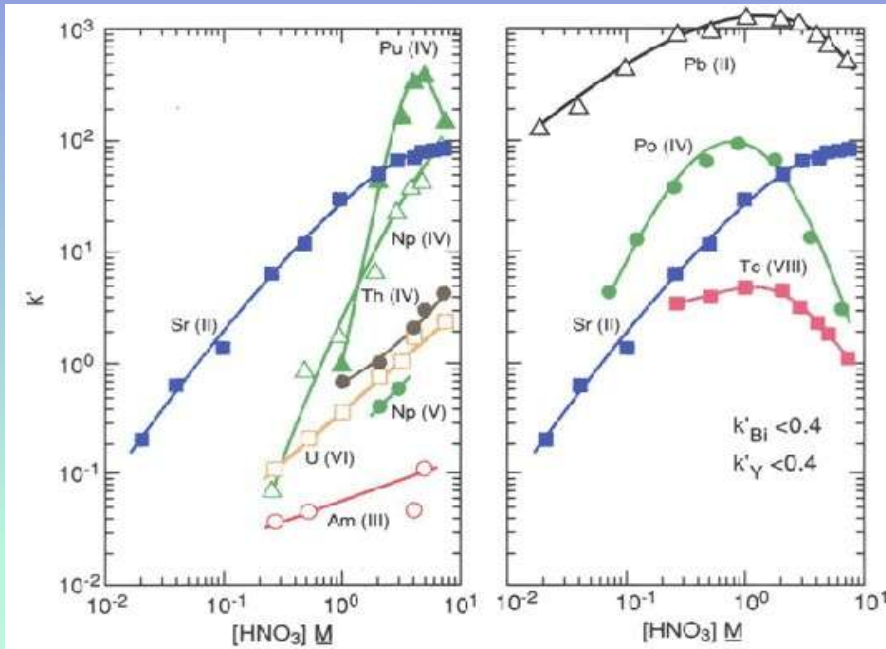
## Задачи исследований:

❖ Изучение сорбции природных актинидных элементов, их дочерних продуктов, Pu(IV) и Sr<sup>2+</sup> на импрегнированном сорбенте Sr resin

❖ Выбор условий для сорбционного концентрирования плутония и стронция из азотнокислых растворов и их последующего хроматографического выделения.

❖ Апробация метода на пробах природных объектов – почв и донных отложений. Верификация с помощью IAEA RM.

## Сорбция актинидных и осколочных элементов на импрегнированном сорбенте Sr-resin



Зависимость  $K_d$  от кислотности среды для различных ионов (по литературным данным).

Материал – Sr-Resin,  
 $t = 22^\circ C$ ,

Стационарная фаза –  
ДЦГ18К6

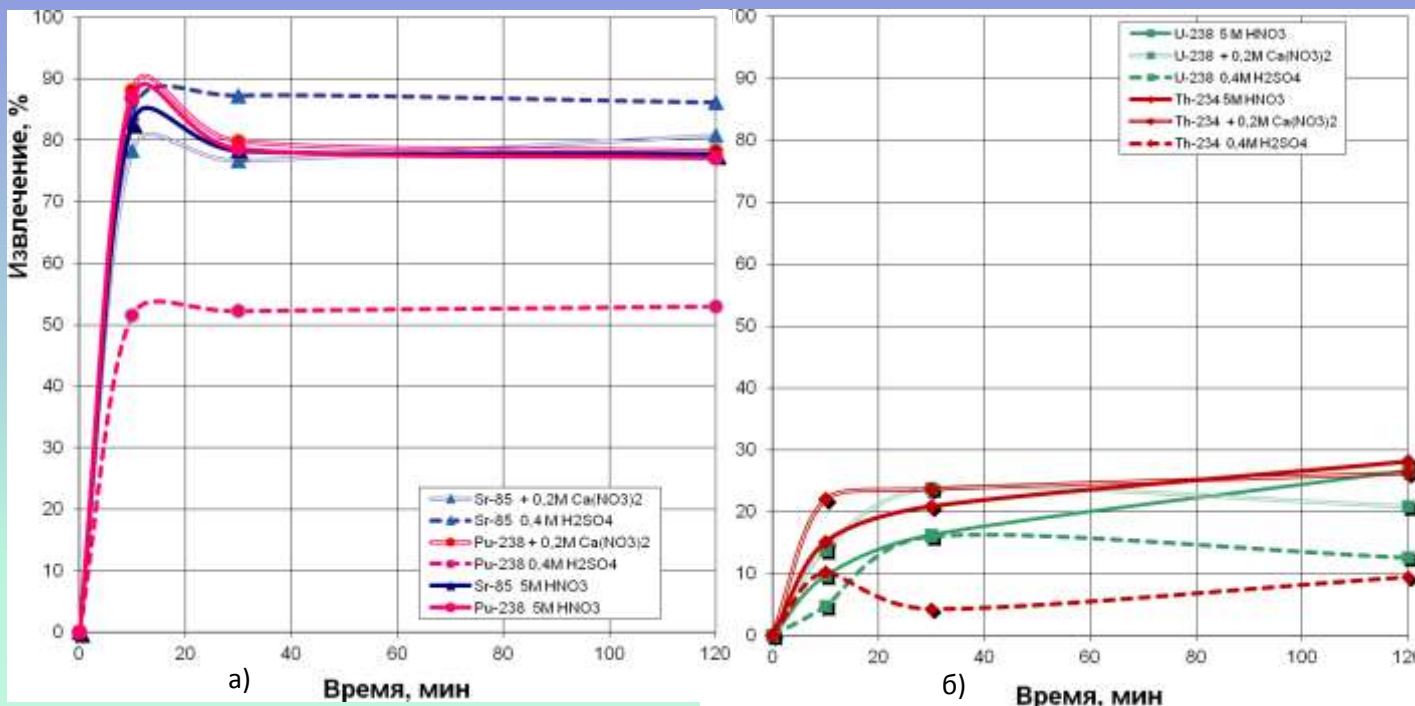
В 4-6 М  $HNO_3$  величина  $K_d$  для  $Pu(IV)$  варьирует на уровне 300-400, что объясняют образованием внешнесферных комплексов состава  $Pu(NO_3)_6^{2-} \cdot 2H_3O^+ + 2$  ДЦГ18К6.

Его величина для мешающих определению природных альфа-излучателей – урана и тория значительно ниже, порядка 2-5.

Такие свойства Sr resin делают возможным **совместное выделение, очистку и последующее разделение Pu и Sr** из азотнокислых растворов, полученных при вскрытии твердых проб, с помощью хроматографических процедур.

# Изучение сорбции актинидных и осколочных элементов на сорбенте Sr на модельных растворах

На начальной стадии экспериментов была исследована кинетика сорбции Sr и Pu(IV), а также матричных элементов – U и Th сорбентом Sr-Resin из модельных азотно-кислых растворов на основе 5М HNO<sub>3</sub>



Сорбция различных ионов на Sr-Resin в модельных растворах на основе 5М HNO<sub>3</sub>; V : m = 50, t = 23°C, а) ○ - Pu(IV) , Δ - Sr, б) □ – U (VI), ◇ - Th(IV)

Состав жидкой фазы	$K_d$ , см <sup>3</sup> /г			
	Sr <sup>2+</sup>	Pu(IV)	U(VI)	Th(IV)
5М HNO <sub>3</sub>	80	77	8,4	10
5М HNO <sub>3</sub> + 0,2М Ca <sup>2+</sup>	96	83	6,1	8,2
5М HNO <sub>3</sub> + 0,4М SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	142	26	3,3	2,4

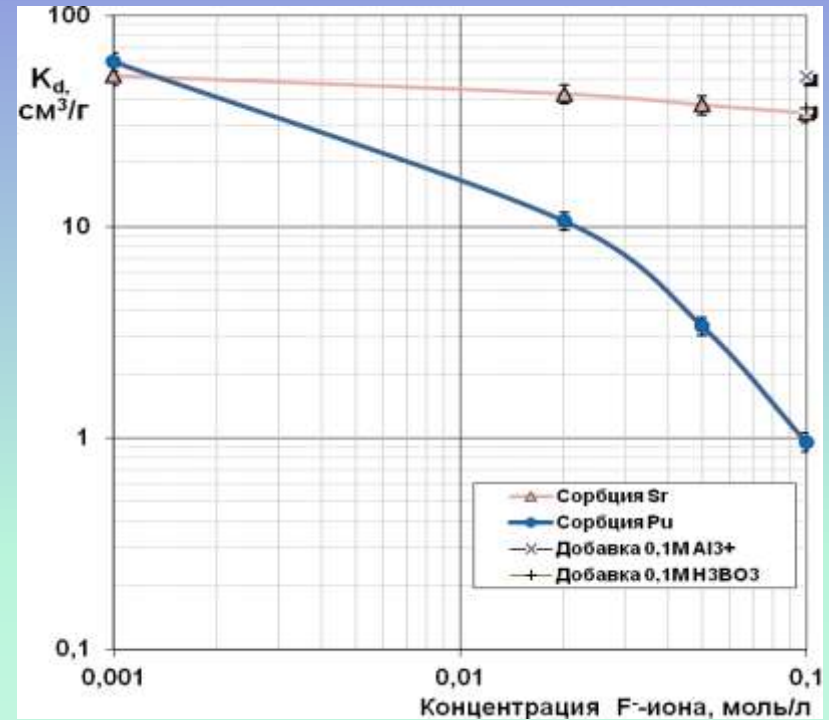
# Изучение сорбции актинидных и осколочных элементов на сорбенте Sr на модельных растворах

Влияние концентрации  $F^-$ -ионов на извлечение Pu(IV) (●) и Sr(Δ) сорбентом Sr Resin.

( $F^-$  - ион как правило используют при «вскрытии» проб )

Жидкая фаза: 1М раствор  $Ca^{2+}$  в 5М  $HNO_3$ .

Эффект связывания  $F^-$ -ионов при введении 0,1 М  $Al^{3+}$  (x) и  $H_3BO_3$  (+)

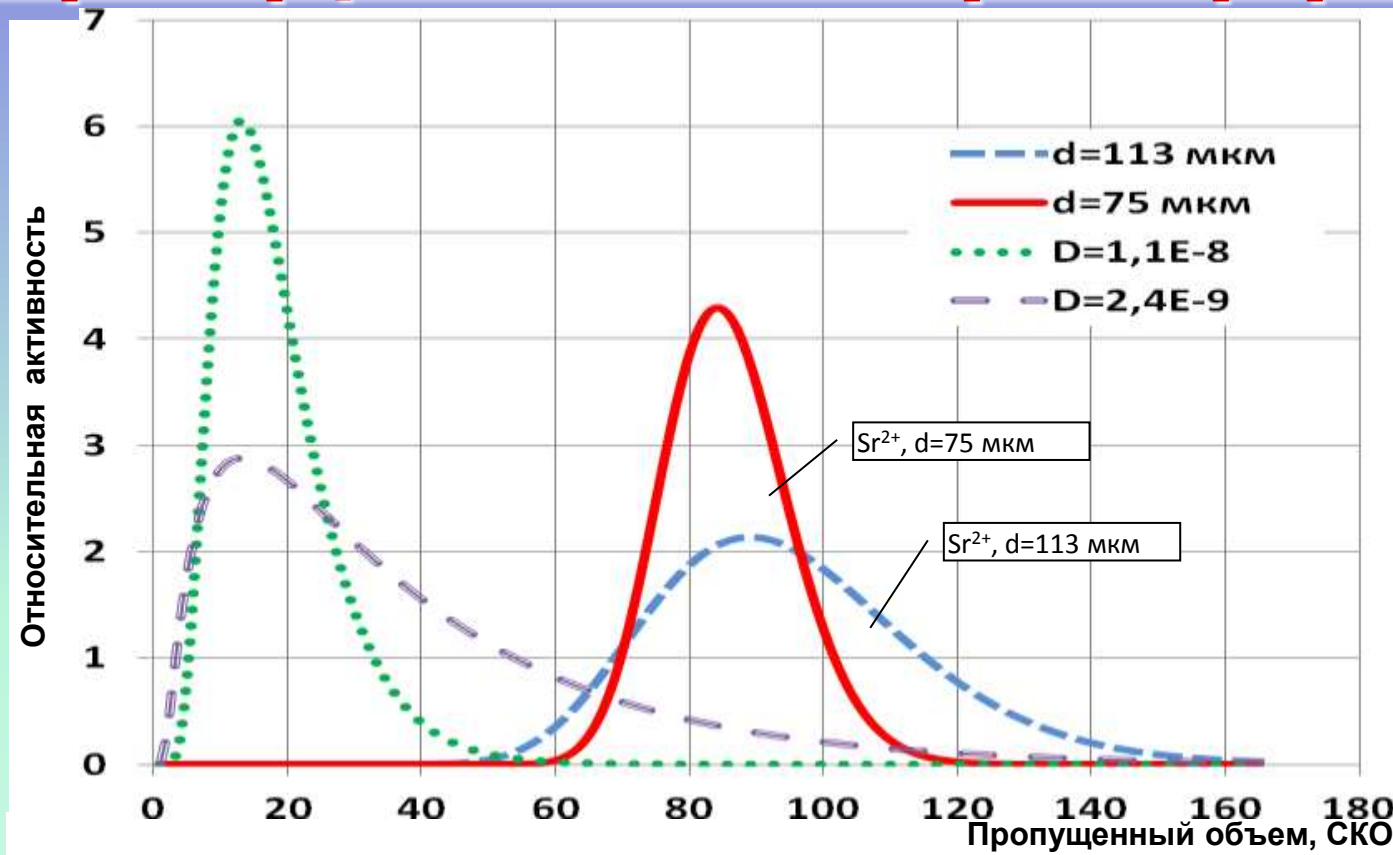


В качестве комплексообразующего элюента для плутония был выбран раствор щавелевой кислоты

## Определение условий селективной десорбции плутония

Концентрация $HNO_3$	5 М	3 М	3 М	3 М
Добавление $H_2C_2O_4$	0,1 М	0,1 М	0,15 М	0,2 М
Сорбция Sr, $K_d$	$120 \pm 5$	$129 \pm 6$	$125 \pm 5$	$126 \pm 5$
Сорбция Pu(IV), $K_d$	$50 \pm 3$	$3,0 \pm 0,4$	$2,2 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,3$

# Концентрирование Pu(IV) и стронция, их хроматографическая очистка от макро- и микропримесей

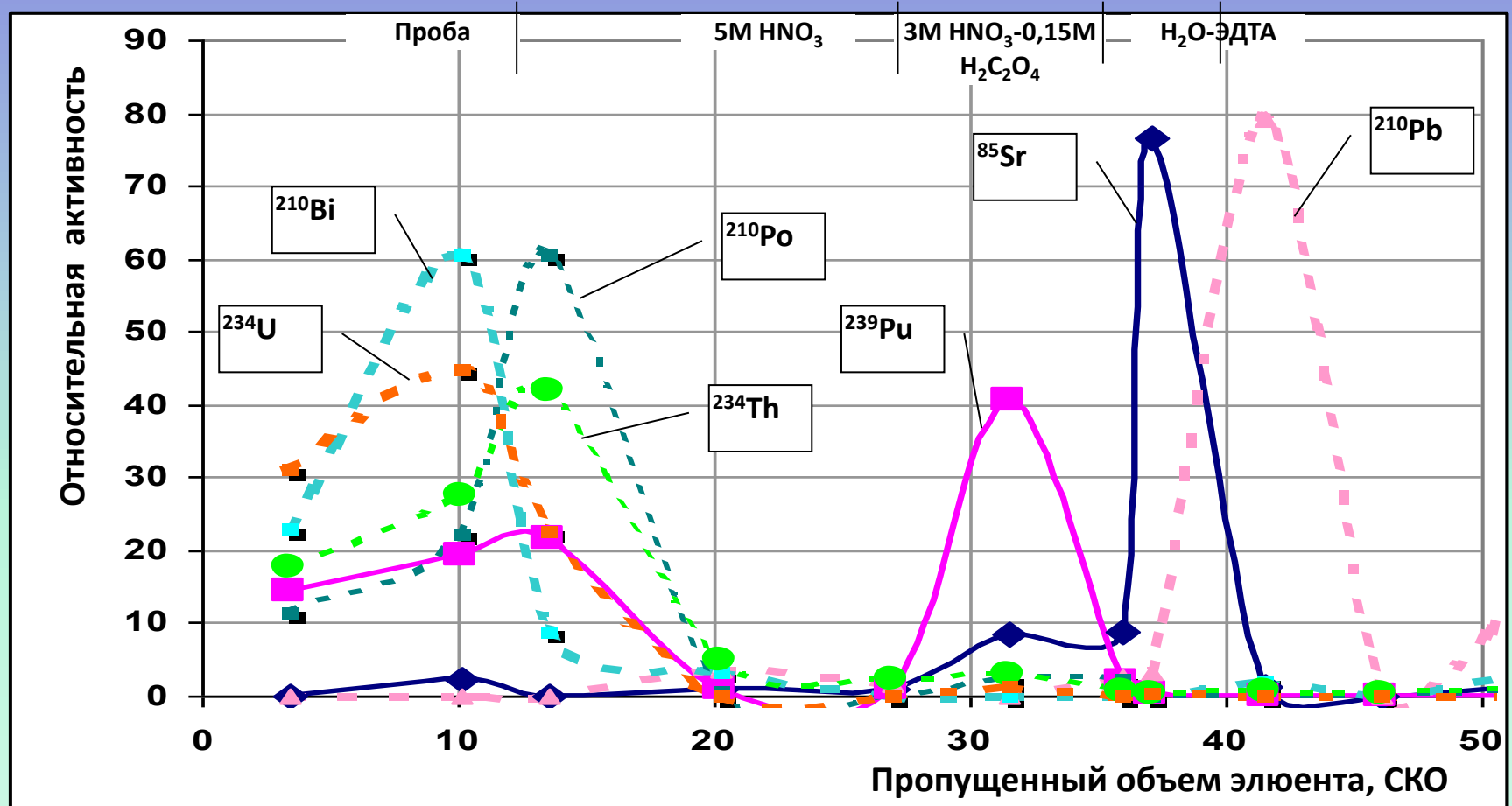


## Расчетные выходные кривые элюирования (модель Глюкауфа)

Расчетные выходные кривые для Sr на колонке с материалом Sr resin. Колонка 70x7 мм, коэффициент распределения – 72 см<sup>3</sup>/г, линейная скорость потока – 0,026 см/сек (расход – 0,7 см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup> мин), Диаметр сферических зерен: 75 мкм и 113 мкм

Расчетная оценка выходной кривой элюирования тория для  $K_d = 10$  см<sup>3</sup>/г при различных коэффициентах диффузии комплекса с ДЦГ-18-К-6 в стационарной органической фазе<sub>6</sub>

# Хроматографическое концентрирование Pu(IV) и стронция, их очистка от макро- и микропримесей



Элюирование различных радионуклидов при процедуре комплексного хроматографического выделения Sr и Pu. Материал Sr Resin.

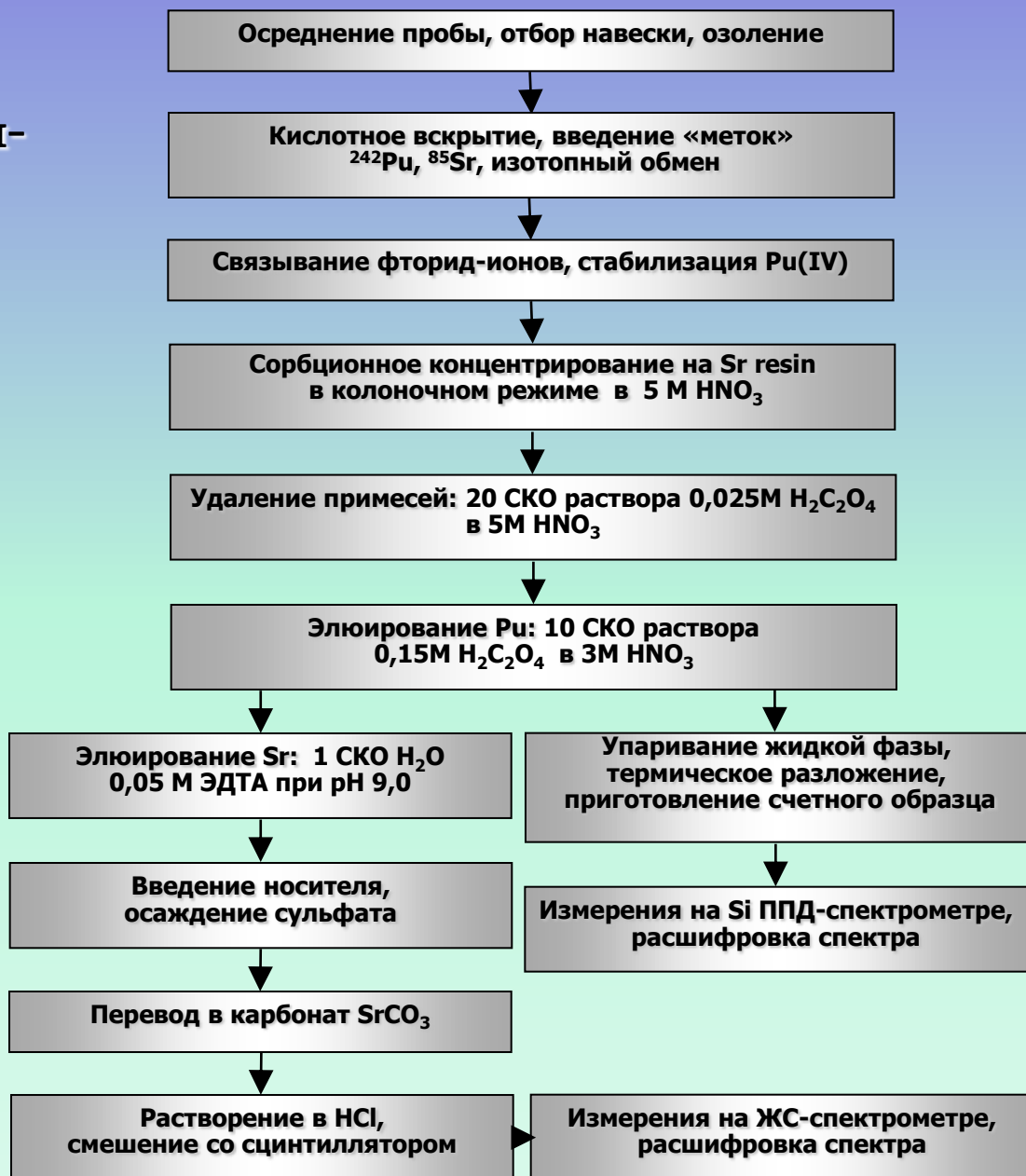
Исходный раствор – 0,5M Ca<sup>2+</sup> в 5M HNO<sub>3</sub>

Sr и Pb из элюата разделяют соосаждением SrSO<sub>4</sub> в среде ЭДТА

## Практическое применение:

На основе анализа экспериментальных данных предложена методика, основанная на хроматографических процедурах с использованием материала Sr-Resin, которая включает представленные на блок-схеме стадии

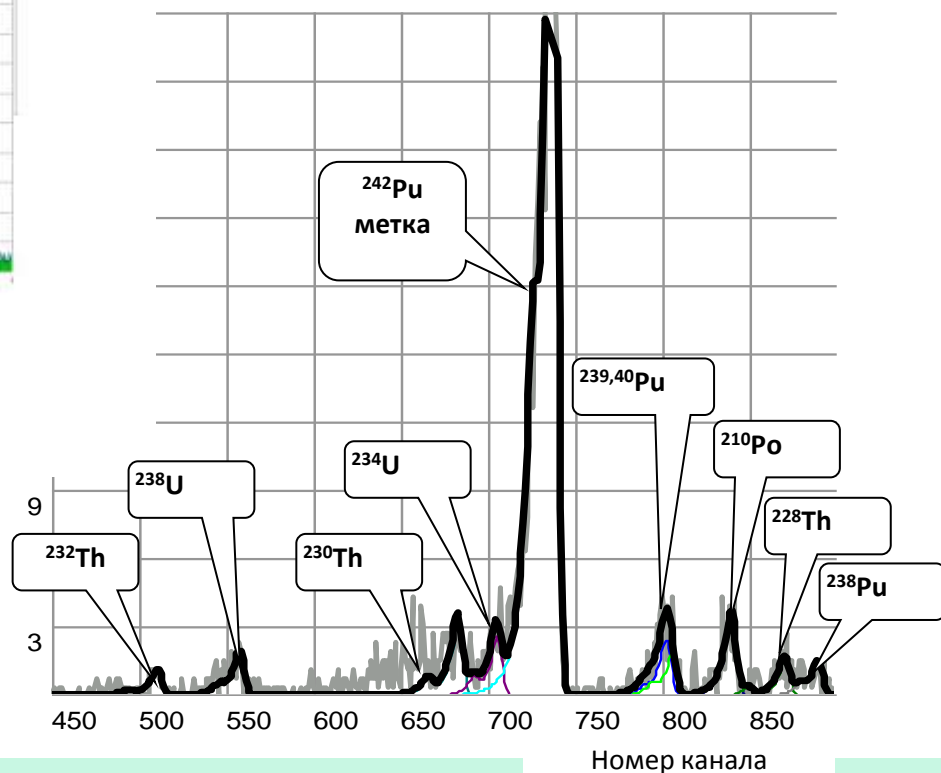
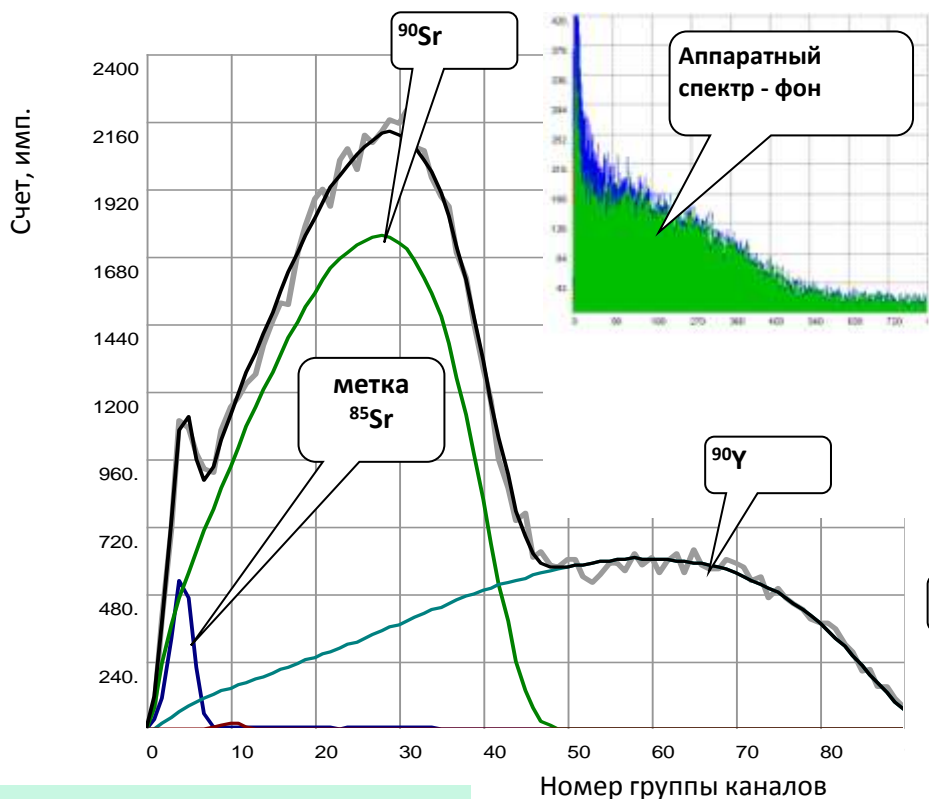
Проверка предлагаемого метода проводилась путем анализа стандартных образцов (Reference materials) МАГАТЭ с известным сертифицированным содержанием различных природных и техногенных радионуклидов





## Практическое применение:

### Сравнительный анализ сертифицированных проб МАГАТЭ (IAEA RM)



ЖС-спектр фракции стронция и альфа-спектр фракции плутония, выделенные из пробы **RM IAEA-375** предложенным методом

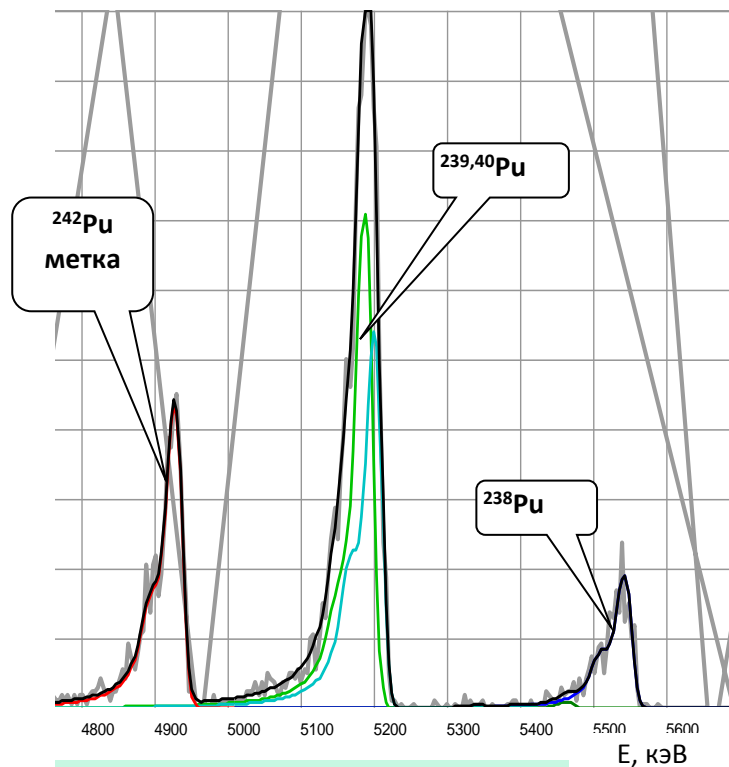
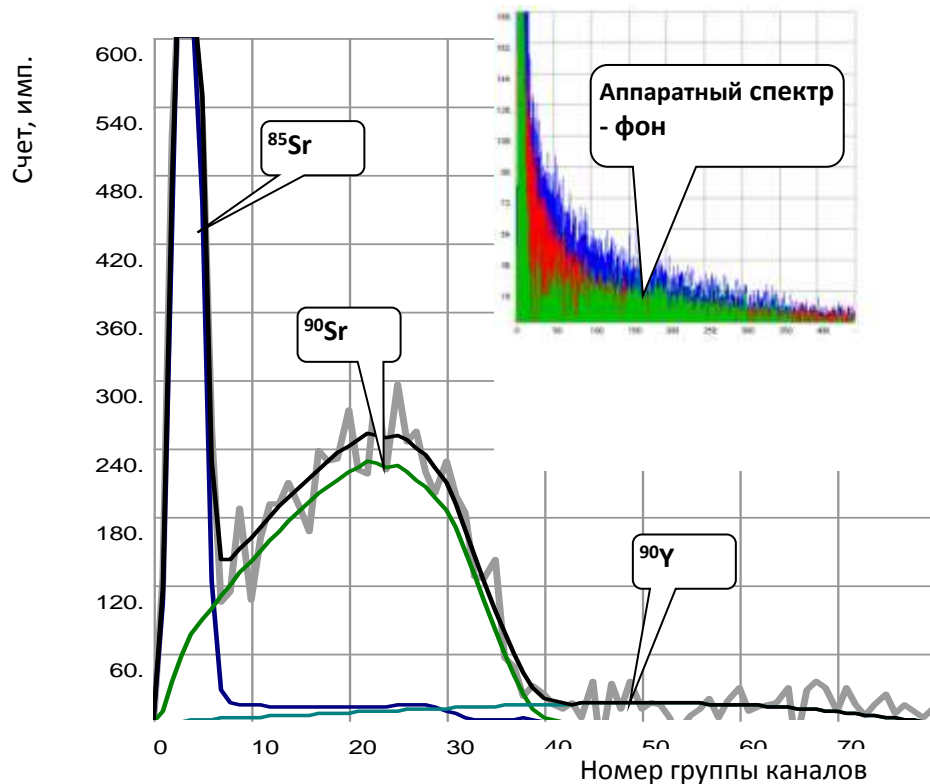
Результат: получено/сертифицировано (Бк/кг):

$^{239,40}\text{Pu}$  –  $0,42 \pm 0,11$  / 0,3 (0,26 – 0,34)

$^{90}\text{Sr}$  –  $63,1 \pm 30,1$  / 108 (101 – 114)

## Практическое применение:

### Сравнительный анализ сертифицированных проб МАГАТЭ (IAEA RM)



ЖС-спектр фракции стронция и альфа-спектр фракции плутония, выделенные из пробы **RM IAEA-135** предложенным методом

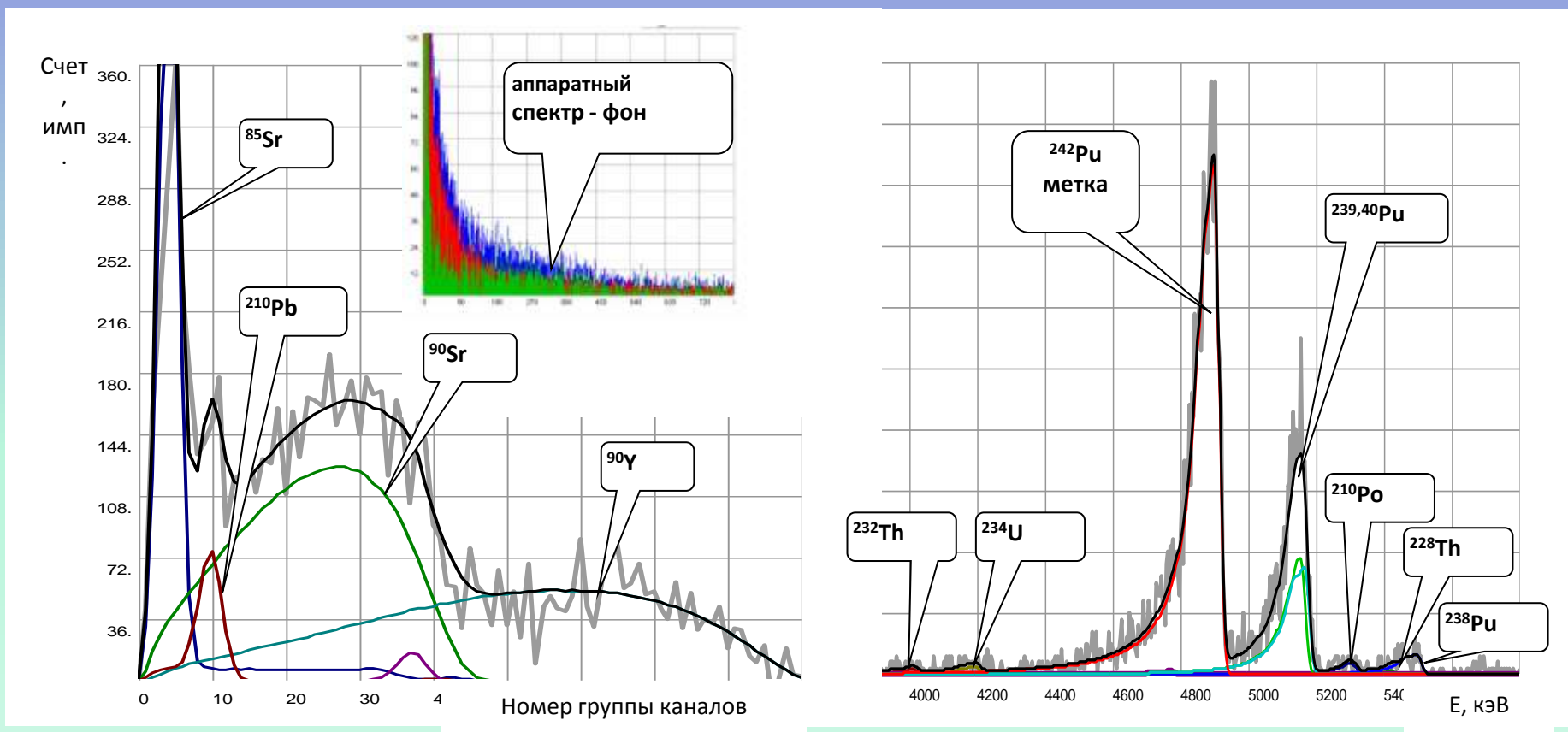
Результат: получено/сертифицировано (Бк/кг):

$^{239,40}\text{Pu}$  –  **$51,1 \pm 7,8$**  / 64,5 (58 - 74)

$^{90}\text{Sr}$  –  **$236 \pm 21$**  / 213 (205 - 225,8)

## Практическое применение:

### Сравнительный анализ сертифицированных проб МАГАТЭ (IAEA RM)



ЖС-спектр фракции стронция и альфа-спектр фракции плутония, выделенные из пробы **RM IAEA-135** предложенным методом

Результат: получено/сертифицировано (Бк/кг):

$^{239,40}\text{Pu}$  –  **$3,02 \pm 0,33$**  / 3,55 (3,44-3,65)

$^{90}\text{Sr}$  –  **$9,8 \pm 1,3$**  / 10,8

## Выводы

1. Изучены закономерности сорбции  $\text{Sr}^{2+}$ , Pu (IV), урана и тория в азотнокислых средах в присутствии комплексообразующих анионов - фторидов, оксалатов, сульфатов, а также  $\text{Ca}^{2+}$ . Приведенные результаты показывают, что ионы  $\text{Ca}^{2+}$  в концентрации до 0,2 моль/л не оказывает значимого влияния на извлечение следовых количеств исследованных элементов. Добавление  $\text{SO}_4^{2-}$  ведёт к снижению извлечения всех актинидов и к повышению извлечения  $\text{Sr}^{2+}$ .
2. Проведены расчеты по вытеснению различных элементов из колонки со Sr resin. На модельных растворах экспериментально получены выходные кривые элюирования 5М  $\text{HNO}_3$  радионуклидов  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  и радионуклидов-примесей. При пропускании 20 СКО раствора 0,025М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в 5М  $\text{HNO}_3$  достигается приемлемое качество очистки фракций Sr и Pu от матричных элементов и мешающих радионуклидов, в хроматографическом процессе необходимо использовать смолу с размером зерна не более 100 мкм.
3. Оксалаты могут использоваться для селективного элюирования плутония при его совместном выделении с  $\text{Sr}^{2+}$ . Оптимальной является концентрация 0,15М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в 3М  $\text{HNO}_3$ . В этих условиях величина  $K_d$  для Pu(IV) падает до 2,2.
4. Разработан хроматографический метод последовательного выделения плутония и стронция из одной аликвоты пробы с использованием Sr resin. Метод апробирован путем анализа сертифицированных природных материалов (почв, донных отложений).