

МЕТОД СОВМЕСТНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ АКТИНИДОВ И ТЕХНЕЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ РАДИОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

А. К. Рожкова^{1,2}, Н. В. Кузьменкова^{1,2}, А. М. Сибирцев¹, В. Г. Петров¹

¹Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, Москва

²Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва

Статья поступила в редакцию 04 ноября 2021 г.

Подготовлена по материалам доклада на Третьей международной научно-практической конференции «Охрана окружающей среды и обращение с радиоактивными отходами научно-промышленных центров», ФГУП «РАДОН», 22–23 сентября 2021 г.

Мониторинг содержания радионуклидов в природных образцах является важной задачей для оценки экологической безопасности и изучения последствий испытаний ядерного оружия, а также аварий на атомных электростанциях. Однако на сегодняшний день не существует метода совместного выделения актинидов и технеция из больших объемов природных вод, поэтому требуется их дополнительное концентрирование. Проведены модельные эксперименты по одновременному соосаждению актинидов и ⁹⁹Tc с гидроксидами железа (II и III) и последующему разделению с использованием хроматографических смол. Адаптирована методика концентрирования и выделения ⁹⁹Tc: количество Fe³⁺ – 0,8 г/л, выбран восстановитель K₂S₂O₅ – 4 г/л. Разработана методика совместного выделения и определения Am, Pu, U и Tc из природных проб больших объемов с выходами 40–70%.

Ключевые слова: актиниды, технеций, соосаждение, природные пробы, радиозэкологический мониторинг, радиоактивные отходы.

Введение

Через десять лет после аварии на станции «Фукусима-1», 13 апреля 2021 года, правительство Японии приняло решение сбросить более миллиона тонн жидких радиоактивных отходов в Мировой океан [1]. Контейнеры, содержащие радиоактивные отходы, будут заполнены полностью к лету 2022 года, тогда же Япония начнет сливать жидкие радиоактивные отходы в Тихий океан. Сброс планируется проводить не одномоментно, а в течение тридцати лет [2]. Согласно отчетам по мониторингу водоочистных сооружений, представленным Tokyo Electric Power Company Holdings, Incorporated (TEPCO) (TEPCO,

2012–2020 гг.), управлением по ядерному регулированию Японии (NRA) (NRA, 2013–2020 гг.), радиоактивные материалы в основном состоят из ³H, ¹⁴C, ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co, ¹²⁵Sb, ⁹⁰Sr, ¹²⁹I, ⁹⁹Tc, ¹⁰⁶Ru и ²³⁸Pu. Большинство стран-соседей Японии серьезно озабочены сложившейся ситуацией, и поэтому особенно актуальной становится задача быстрого концентрирования радионуклидов различного происхождения из морской воды.

Анализ содержаний радионуклидов в Мировом океане сопряжен с рядом трудностей: измерение уровней актинидов в морской воде затруднено из-за сложности ее состава и

требуемых низких пределов обнаружения используемых приборов. При работе с малыми концентрациями радионуклидов в природных водах необходимо использовать большие объемы проб, поэтому для уменьшения времени анализа проводят дополнительное прекоцентрирование. Кроме того, радионуклиды часто могут присутствовать в окружающей среде сразу в нескольких степенях окисления. Большинство используемых методов обеспечивает химический выход только 30–60% [3]. В литературе представлено значительное количество различных сорбентов для извлечения радионуклидов из водных сред [4].

Для выделения актинидов используется соосаждение: с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [5–7]; гидроксидом железа, усиленное восстановителем Ti^{2+} , с последующим соосаждением фторида лантана [3]; фосфатом кальция [8]; а также с диоксидом марганца [9, 10]. Для определения изотопов плутония в морской воде традиционно используют сначала осаждение с диоксидом марганца из 200–400 л в полевых условиях, затем, в лаборатории, полученный осадок растворяют с использованием восстановителя $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ и переосаждают с гидроксидом железа (III) [11]. Можно также использовать осаждение только с $\text{Fe}(\text{OH})_3$: пробу морской воды (около 1000 л) отбирают в 80-литровые бочки и в каждую добавляют по 700 мг хлорида железа (III), химический выход плутония после дальнейшего выделения и очистки с помощью нескольких экстракций различными органическими экстрагентами составляет 3–68% [12]. Метод осаждения с фосфатом кальция подходит для проб небольших объемов, хотя радиохимический выход актинидов высокий: для Am, U — более 70%, Pu — 50% [8]. Для выделения ^{99}Tc используется несколько методов концентрирования: упаривание [13], сорбция на активированном угле [14] и соосаждение с $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [15]. Упаривание — подходящий метод прекоцентрирования для проб относительно небольших объемов с малым количеством растворенных солей, таких как атмосферные осадки, воды рек и озер и некоторые типы грунтовых вод [13]. Метод соосаждения — наиболее часто применяемый метод, основанный на совместном осаждении нерастворимых форм технеция в степени окисления +4 с гидроксидом железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Для восстановления технеция используют FeSO_4 [15], гидразин [16], сульфит-анион и др. [17]. Источником железа может выступать FeCl_3 , который восстанавливается одновременно с технецием, или сам восстановитель, в данном случае — FeSO_4 [17]. После соосаждения осадок отделяют, растворяют, затем железо

и технеций переводят в степень окисления +3 и +7 соответственно и отделяют железо от технеция, осаждая $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Химический выход технеция составляет 50–80%. Этот метод является быстрым и удобным способом прекоцентрирования, более того, он может применяться в полевых условиях, что решает проблему транспортировки больших объемов проб [18]. Важной аналитической задачей данной работы было подобрать комбинацию методов соосаждения таким образом, чтобы получить хорошие выходы как для актинидов, так и для технеция.

Актиниды являются альфа-излучающими радионуклидами и, следовательно, могут быть измерены с помощью альфа-спектрометрии. При низких содержаниях и более точном их детектировании широко используется метод масс-спектрометрии (ICP-MS, AMS, TIMS, RIMS) [11]. Для определения ^{99}Tc в природных объектах также характерны такие методы: ICP-MS [15], AMS [19] и TIMS [20]. Для ICP-MS предел детектирования ^{99}Tc составляет 1 Бк/л. Метод жидкостно-сцинтилляционной (ЖС) спектрометрии имеет ряд недостатков, которые не позволяют применять его для анализа природных объектов, т. к. предел измерения составляет 17 Бк/л [21].

Большинство известных технологий определения изотопов плутония, урана, америция и технеция сосредоточены только на одном из этих элементов, способов одновременного разделения не существует. В природной воде концентрация этих радионуклидов очень низкая, что обуславливает высокие затраты на отбор проб, транспортировку и длительные аналитические процедуры. Настоящее исследование направлено на разработку метода одновременного выделения Pu, Am, U и Tc из больших объемов морских и пресных природных вод с целью мониторинга их содержания, а также изучения форм их нахождения и оценки воздействия на окружающую среду так называемого ядерного наследия Советского Союза и аварии на «Фукусиме-1» в 2011 году.

Материалы и методы

Для совместного концентрирования и выделения актинидов (U, Pu, Am) и ^{99}Tc из морской и пресной воды были опробованы 3 методики осаждения с гидроксидом железа (II и III) с последующим выделением радионуклидов (рис. 1–3) посредством экстракционной хроматографии (TrisKem Int). Был проведен ряд модельных экспериментов: в первом — источником железа являлась твердая соль $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, которая одновременно выступала восстановителем; во втором — в качестве источника железа

была выбрана твердая соль $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а твердая соль $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ использовалась как восстановитель. Эксперименты по сосаждению технеция проводились с мононуклидом.

Модельные растворы морской и пресной воды (табл. 1) были приготовлены на основании реальных составов природных водоемов [22].

Таблица 1. Составы модельных растворов морской и пресной воды

Ион	Модельный раствор морской воды, $\times 10^{-3}$ М	Модельный раствор пресной воды, $\times 10^{-3}$ М
Na^+	507	0,57
K^+	8,7	0,03
Mg^{2+}	52,2	0,25
Ca^{2+}	10,1	0,17
Sr^{2+}	0,08	-
Cl^-	591	0,27
SO_4^{2-}	24,8	0,42
HCO_3^-	2	0,57
Br^-	0,74	-
H_3BO_3	0,37	-
F^-	0,07	-

Итоговый эксперимент содержал все искомые радионуклиды и технеций. В приготовленные растворы морской и пресной воды были добавлены актиниды и технеций со следующими активностями: $\text{NH}_4^{99}\text{TcO}_4$ — 240 Бк·мл⁻¹, 690 нг·мл⁻¹; $^{235}\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ — 1700 Бк·мл⁻¹, 8300 нг·мл⁻¹; $^{239}\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ — 900 Бк·мл⁻¹, 390 нг·мл⁻¹; $^{241}\text{Am}(\text{NO}_3)_3$ — 9500 Бк·мл⁻¹, 133 нг·мл⁻¹. Подготовка счетных образцов состояла в сосаждении с CeF_3 на Resolve фильтре (Eichrom Tech.). Анализ содержания актинидов проводили с помощью альфа-спектрометрии (многоканальный альфа-спектрометр с полупроводниковым детектором Alpha-Ensemble-2).

Для регистрации ^{99}Tc и актинидов в экспериментах с отдельными радионуклидами использовали жидкостно-сцинтилляционный спектрометр — Tri-Carb 2810TR, спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения SpectraDec. Для учета эффективности регистрации при расчете активности технеция была построена кривая гашения. Первые две методики были направлены на изучение концентрирования технеция.

При проведении эксперимента неопределенность измерений включает в себя случайные погрешности: дозатора, взвешивания, потери при переносе из стакана в стакан и при фильтровании, приборную погрешность измерения активности и др. В сумме погрешность не превышала

8% от полученных результатов: статистическая ошибка счета составляла 0,2–2,0%, эффективность обнаружения — 2,5–4,5%, погрешность измерения объема — 1–3%, случайная ошибка измерения — среднее квадратическое отклонение и относительная статистическая неопределенность результатов — 0,03–7,70%.

Первый эксперимент (I). Выделение ^{99}Tc из модельных растворов морской и пресной воды (объем пробы — 500 мл, добавляемая активность — 25 Бк) проводилось совместным сосаждением с гидроксидом железа (II) согласно методике [23] (рис. 1).

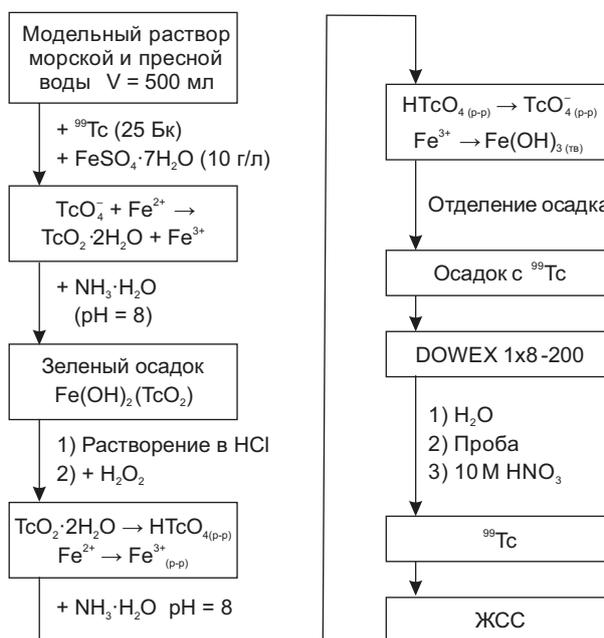


Рис. 1. Схема эксперимента I: сосаждение технеция из модельного раствора

К анализируемому раствору добавляли $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (из расчета Fe^{2+} — 10 г/л, при этом Tc^{+7} восстанавливается до Tc^{+4}). Для создания щелочной реакции среды ($\text{pH}=8-9$) и формирования гидроксида железа (II) использовали концентрированный раствор аммиака. Осадок отделяли на бумажном фильтре, промывали водой, после этого растворяли в $\text{HCl}_{\text{конц}}$, добавляли 37%-й раствор H_2O_2 для перевода технеция и железа в +3 и +7 соответственно. Затем добавляли избыток концентрированного раствора аммиака для осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$, после чего осадок отделяли на бумажном фильтре, промывали водой. Из полученного раствора технеций выделяли методом анионообменной хроматографии на колонке DOWEX 1x8-200, которую подготавливали 20 мл дистиллированной воды, пропускали пробу, промывали 20 мл дистиллированной воды, смывали 20 мл 10 М раствора

HNO_3 . Элюент упаривали при 60°C и измеряли активность.

Второй эксперимент (II). Эксперимент был проведен согласно методике, описанной в [21] (рис. 2). Раствор пробы (объем — 500 мл, добавляемая активность — 25 Бк) подкисляли $\text{HCl}_{\text{конц}}$ (до $\text{pH}=2-3$), добавляли Fe^{3+} в виде раствора FeCl_3 (8 мг/л), восстановитель — $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (0,5 г/л). После окончания процесса (перехода окраски из коричневой в почти бесцветную) к раствору добавляли 6 М раствор NaOH до $\text{pH}=8-9$. Выпавший темно-зеленый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$ отделяли фильтрованием, промывали водой, затем растворяли с помощью $\text{HCl}_{\text{конц}}$. К полученному раствору добавляли восстановитель $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (1 г/л), после окончания процесса для соосаждения радионуклидов использовали $\text{NH}_3_{\text{конц}}$ ($\text{pH}=8-9$). Получаемый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$

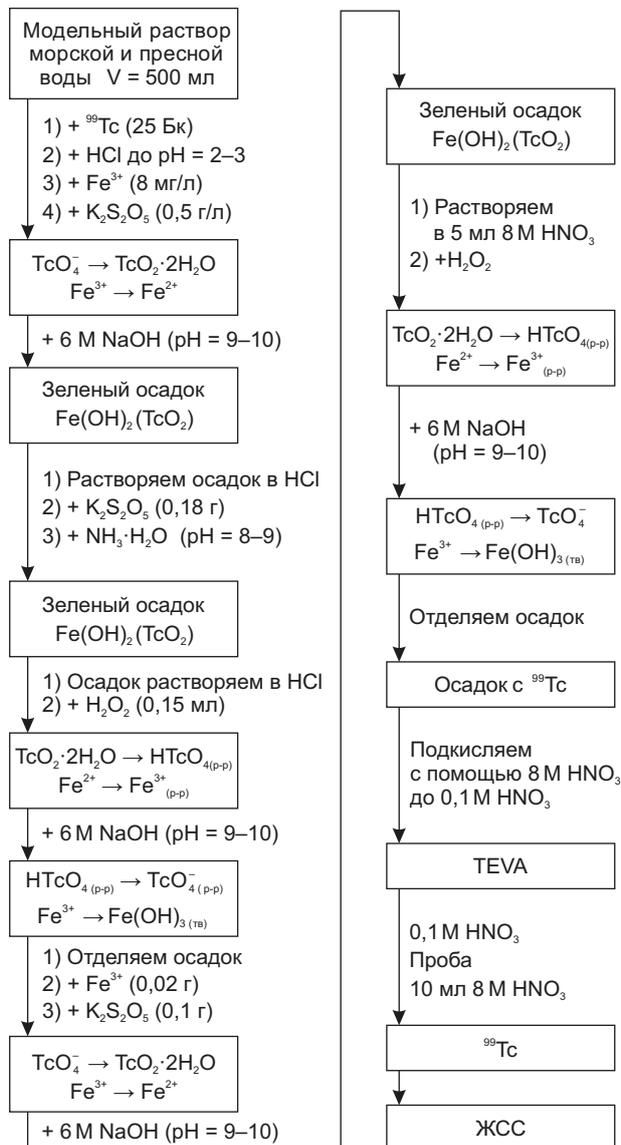


Рис. 2. Схема эксперимента II: соосаждение технеция из модельного раствора

очищали на бумажном фильтре, затем растворяли с помощью $\text{HCl}_{\text{конц}}$. Далее переводили технеций и железо в +3 и +7 соответственно, добавляя 30%-й раствор H_2O_2 до прекращения изменения цвета. Для формирования осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и последующего избавления от железа добавляли 6 М раствор NaOH ($\text{pH}=9-10$). Затем повторяли осаждение с железом: раствор после фильтрации подкисляли до $\text{pH}=2-3$, добавляли Fe^{3+} (0,2 г/л) и восстановитель $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (5 г/л). После окончания процесса добавляли 6 М раствор NaOH до $\text{pH}=9-10$. Осадок отделяли на бумажном фильтре, промывали водой. Затем растворяли в 8 М растворе HNO_3 добавляли 30%-й раствор H_2O_2 для перевода технеция и железа в TcO_4^- и Fe^{3+} соответственно, добавляли щелочь до $\text{pH}=9-10$, осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ отделяли фильтрованием. Получаемый раствор подкисляли 8 М раствором HNO_3 до 0,1 М HNO_3 , ^{99}Tc выделяли с помощью смолы TEVA. Колонку подготавливали 20 мл 0,1 М HNO_3 , пропускали пробу, промывали 40 мл 1 М HNO_3 , смывали 10 мл 8 М HNO_3 . Элюент упаривали и измеряли активность с помощью ЖС спектрометрии.

Третий эксперимент (III). Ввиду недовольного количества осадка, полученного в первых двух экспериментах, разработан адаптированный метод второго эксперимента: количество добавляемого железа — 800 мг/л, количество восстановителя $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ — 4 г/л. Было проведено одно осаждение с железом. Дополнительно выполнен эксперимент по выделению технеция с помощью смолы TEVA из слабощелочных растворов. Колонку подготавливали 20 мл 0,1 М раствора HNO_3 , пропускали пробу в среде с $\text{pH}=10$, промывали 40 мл 1 М HNO_3 , смывали 10 мл 8 М HNO_3 . Элюент упаривали и измеряли активность.

Четвертый эксперимент (IV). Адаптированная методика модельного эксперимента III была применена для выделения смеси радионуклидов из модельных растворов морской и пресной воды объемом 4 л. На этапе осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ осадок содержит основные количества добавляемых актинидов [24–26], поэтому его не отбрасывали, а растворяли в $\text{HCl}_{\text{конц}}$ и проводили дальнейшее разделение и выделение актинидов по стандартной методике (Eichrom Technologies, Inc. ACW17VBS) с использованием смол TEVA и TRU.

Результаты и обсуждение

Результаты модельных экспериментов по выделению технеция из растворов морской и пресной воды представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты выхода выделения ^{99}Tc из модельных растворов морской и пресной воды (500 мл)

Эксперимент	Модельный раствор	Объем полученного осадка, мл	Выход, %
I	Морская вода	250	96 ± 8
	Пресная вода	250	90 ± 7
II	Морская вода	30	12 ± 5
	Пресная вода	23	< 5
III	Морская вода	40	46 ± 4
	Пресная вода	40	48 ± 4

В эксперименте I наблюдаются высокие выходы — 96 и 90% для модельных растворов морской и пресной воды соответственно, однако большое количество полученного осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$ с сосажденным технецием не позволяет применять данную методику для анализа природных проб ввиду малого концентрирования. Это также указывает на слишком большое количество добавленного FeSO_4 .

В эксперименте II выходы по технецию составили 12% и менее 5% для растворов морской и пресной воды соответственно, они не позволяют использовать данную методику для определения содержания технеция в природных объектах, тем не менее количество осадка оптимально для работы с большими объемами. Возможно, проблема в небольшом количестве модельного раствора — 500 мл (по сравнению с природными образцами — 50–200 л), так как количество осадка из расчета Fe^{3+} — 8 мг/л было слишком мало для количественного определения, а также такое количество железа не позволило визуально зафиксировать полноту протекания реакций.

При измерении ^{99}Tc с помощью масс-спектрометрии, например ICP-MS, важно учитывать изобарную интерференцию ^{99}Ru и интерференцию ионов $^{98}\text{Mo}^1\text{H}$, поскольку их химические свойства сходны с технецием и они присутствуют в окружающей среде в большом количестве. Молибден и рутений сосаждаются вместе с технецием во время концентрирования и обогащаются вместе с ним во время очистки. Для проб морской воды большого объема было показано, что одной небольшой колонки TEVA (1,5 мл) недостаточно для количественного удаления молибдена и рутения, но при использовании двух колонок почти весь рутений и большая часть молибдена могут быть удалены [21]. Также была использована вакуумная система с экстракционно-хроматографической смолой, что значительно сокращает время проведения методики.

Удобство ее использования со смолой TEVA, в отличие от набивной колонки DOWEX, а также определение полноты реакций визуально по

изменению цвета при проведении исследования определило выбор метода модельного эксперимента II для адаптации. На основании результатов, полученных в первых двух экспериментах, была проведена модифицированная процедура выделения технеция путем корректировки количества носителя железа и восстановителя (рис. 3). Во время исследования получено достаточное количество осадка (концентрация от начального объема в 10–15 раз), а изменение окраски наблюдалось во всех реакциях восстановления и окисления. В эксперименте III выход технеция увеличился до $(38 \pm 3)\%$ для морской воды и $(33 \pm 4)\%$ — для пресной. Очистка технеция с использованием смолы TEVA из щелочных растворов показала удовлетворительный результат, который согласуется с графиками зависимости коэффициента емкости (k') смолы TEVA от концентрации кислоты. При определении технеция выделяют две основные стадии разделения — сосаждение и хроматографическое выделение. Основные потери происходят на первом этапе; следовательно, важно осадить максимально возможное количество радионуклида небольшим количеством железа. При использовании аммиака вместо 6 М NaOH для осаждения гидроксида железа на самом первом этапе можно избавиться от осадков магния и кальция, концентрация которых высока в морской воде. За счет осаждения гидроксидом натрия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в природных пробах

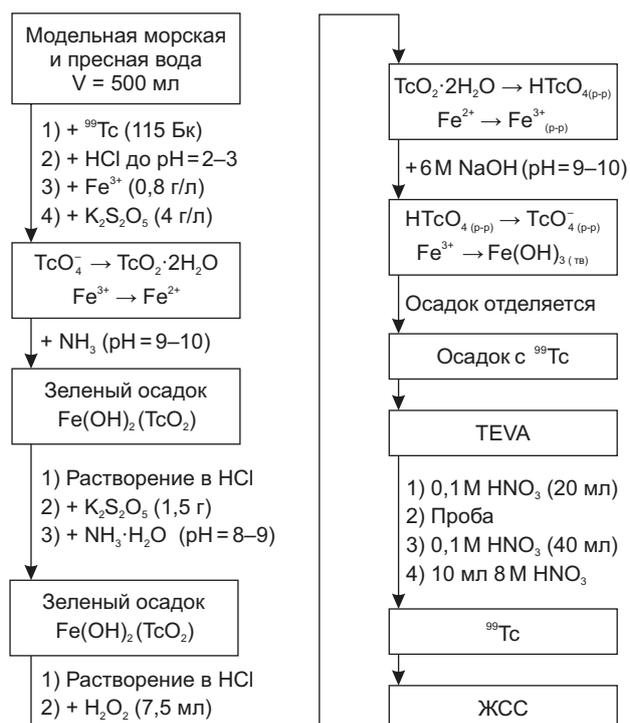


Рис. 3. Схема адаптированной методики выделения технеция. Эксперимент III

морской воды в исходной методике количество железа ($8 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$) было достаточным для осаждения с высоким выходом технеция. При осаждении аммиаком и контроле pH происходит осаждение только гидроксида железа, что явно уменьшает количество получаемого осадка и не требует дальнейшего переосаждения для избавления от катионов магния и кальция. Поскольку целью исследования является разработка универсального метода выделения технеция как из морской, так и из пресной воды, необходимо учитывать низкое содержание магния и кальция в пресной воде. Качественная реакция помогает понимать полноту процесса, что очень важно при работе с большими объемами воды.

Полученные результаты позволяют применять адаптированную методику для работы с малыми концентрациями технеция в больших объемах природных проб. Отдельный эксперимент выделения технеция с помощью смолы TEVA из слабощелочных растворов показал, что раствор пробы, пропускаемый через колонку, может иметь щелочную среду $\text{pH} = 10$, при этом выход технеция составляет более 95 %.

Выявленные условия проведения соосаждения, подходящие для технеция, были применены на модельном растворе в смеси радионуклидов (^{241}Am , ^{239}Pu , ^{235}U и ^{99}Tc). В результате использования адаптированной методики для выделения актинидов из модельных растворов морской и пресной воды получены хорошие выходы для Pu и U (табл. 3), которые позволяют применять ее для определения содержания радионуклидов в природных образцах.

Таблица 3. Результаты модельных экспериментов концентрирования и выделения радионуклидов

Эксперимент	Модельный раствор	Выход, %			
		^{241}Am	^{239}Pu	^{235}U	^{99}Tc
IV	Морская вода	–	62 ± 3	43 ± 2	38 ± 3
	Пресная вода	50 ± 5	67 ± 3	41 ± 3	33 ± 5

Совместное осаждение актинидов с гидроксидом железа для их дальнейшего разделения является часто применяемым методом концентрирования из воды [7]. Высокая сорбционная способность гидроксидов железа способствует осаждению актинидов как с $\text{Fe}(\text{OH})_2$, так и с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с выходами 97–99 % [27]. Этот факт делает возможным соосаждение Tc и актинидов из проб воды большого объема. Для лучшего выделения ^{99}Tc важно установить степень окисления Tc^{4+} на стадии осаждения с $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Это возможно с использованием H_2O_2 в кислой среде.

Поскольку пероксид водорода нестабилен при комнатной температуре, на этом этапе важно его аккуратно использовать. На данной стадии Pu будет преобразован в Pu^{4+} , в то время как уран остается в UO_2^+ и америций в Am^{3+} . Эти актиниды могут хорошо осаждаться вместе с $\text{Fe}(\text{OH})_3$, при этом TcO_4^- останется в растворе. В то же время содержание железа не мешает дальнейшему разделению америция, урана и плутония. Основные потери при этом процессе, в отличие от осаждения технеция, происходят на стадии выделения с использованием хроматографических смол.

В результате работы удалось создать метод одновременного выделения Am, Pu, U и Tc из больших объемов природной воды (50–200 л) с выходами 40–70 %. Все актиниды, соосажденные с гидроксидом железа (III), затем разделяли и очищали с помощью экстракционной хроматографии (TEVA, TRU), а технеций, оставшийся в растворе, при втором осаждении с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ выделяли на колонке TEVA. Для проб морской воды выход технеция составил 38 %, плутония — 62 %, урана — 43 %; для пресной воды радиохимический выход составил 33, 67 и 41 % соответственно. Технеций очищали и отделяли с использованием смолы TEVA из щелочного раствора по стандартной схеме с выходом более 95 %. Разработанная методика очень эффективна — в результате осаждения гидроксида железа (II) с помощью аммиака появляется возможность избавиться от кальция и гидроксида магния и пропустить непосредственно щелочной раствор через колонку TEVA. Технеций можно отделить без подкисления раствора и, следовательно, уменьшить время всей методики. Полное восстановление технеция в Tc^{4+} легко зафиксировать за счет изменения цвета Fe^{3+} и Fe^{2+} . Разработанный метод применим для одновременного определения актинидов и ^{99}Tc как в морской, так и в пресной воде. Адаптирована методика концентрирования и выделения ^{99}Tc — соосаждение с гидроксидом железа (II): количество Fe^{3+} — 0,8 г/л, выбран восстановитель $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ в количестве 4 г/л. Выходы составили (33 ± 4) % и (38 ± 3) % для пресной и морской воды соответственно.

Выводы

В статье продемонстрирован разработанный метод совместного последовательного выделения и определения изотопов урана, плутония, америция и технеция из морской и пресной воды.

Путем регулирования количества железа и восстановителя было достигнуто хорошее извлечение актинидов и технеция. Кроме того, за

счет исключения нескольких этапов, таких как подкисление итогового раствора, содержащего технеций, и повторное осаждение с гидроксидом железа, было существенно уменьшено время работы с пробами. Продолжительность полного выделения актинидов и технеция из одного образца воды объемом не менее ста литров составила 8 часов, что существенно облегчает задачи мониторинга при чрезвычайных ситуациях.

Разработанная методика совместного выделения актинидов и технеция будет применена для изучения пресной воды из озера Ханка и морской воды Японского моря.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-43-00025). Часть исследований (модельные эксперименты осаждения технеция) выполнена по госзаданию ГЕОХИ РАН № 0137-2019-0010.

Литература

1. The Japan Times. Fukushima water release to prolong seafood safety woes. — URL: <https://www.japantimes.co.jp/news/2021/04/13/national/fukushima-water-seafood/> (accessed 13 April 2021).
2. Lu Y., Yuan J., Du D., Sun B., Yi X. Monitoring long-term ecological impacts from release of Fukushima radiation water into ocean // *Geography and Sustainability*. 2021. Vol. 2. Pp. 95–98.
3. Maxwell S., Culligan B., Hutchison J., Utsey R., McAlister D. Rapid determination of actinides in seawater samples // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2014. Vol. 300. No. 3. Pp. 1175–1189. DOI:10.1007/s10967-014-3079-0.
4. Мясоедова Г. В., Никашина В. А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // *Российский химический журнал*. 2006. Т. 50. № 5. С. 55–63.
5. Zheng J., Yamada M. Determination of plutonium isotopes in seawater reference materials using isotope-dilution ICP-MS // *Applied Radiation and Isotopes*. 2012. Vol. 70. No. 9. Pp. 1944–1948. DOI: 10.1016/j.apradiso.2012.02.049.
6. Wong K. Radiochemical determination of plutonium in sea water, sediments and marine organisms // *Analytica Chimica Acta*. 1971. Vol. 6. No. 3. Pp. 355–364. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)80923-5.
7. Quinto F., Golser R., Lagos M., Plaschke M., Schäfer T., Steier P., Geckeis H. Accelerator mass spectrometry of actinides in ground- and seawater: an innovative method allowing for the simultaneous analysis of U, Np, Pu, Am, and Cm isotopes below ppq levels // *Analytical Chemistry*. 2015. Vol. 87. No. 11. Pp. 5766–5773. DOI: 10.1021/acs.analchem.5b00980.
8. Harrison J., Zawadzki A., Chisari R., Wong H. Separation and measurement of thorium, plutonium, americium, uranium and strontium in environmental matrices // *Journal of Environmental Radioactivity*. 2011. Vol. 102. No. 10. Pp. 896–900. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2010.05.010.
9. Wong K., Brown G., Noshkin V. A rapid procedure for plutonium separation in large volumes of fresh and saline water by manganese dioxide coprecipitation // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1978. Vol. 42. Pp. 7–15.
10. La Rosa J., Gastaud J., Lagan L., Lee S., Levy-Palomo I., Povinec P., Wyse E. Recent developments in the analysis of transuranics (Np, Pu, Am) in seawater // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2005. Vol. 263. No. 2. Pp. 427–436. DOI:10.1007/s10967-005-0604-1.
11. Lee S., Gastaud J., La Rosa J., Kwong L., Povinec P. Analysis of plutonium isotopes in marine samples by radiometric, ICP-MS and AMS techniques // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2001. Vol. 248. No. 3. Pp. 757–764. DOI:10.1023/A:1010609215926.
12. Imai T., Sakanoue M. Content of plutonium, thorium and protactinium in sea water and recent coral in the North Pacific // *Journal of the Oceanographical Society of Japan*. 1973. Vol. 29. No. 2. Pp. 76–82.
13. Tagami K., Uchida S. Fundamental studies using ICP-MS for the measurement of technetium-99 in a dried-up deposition sample // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1995. Vol. 190. No. 1. Pp. 31–36.
14. Holm E., Gafvert T., Lindahl P., Roos P. In situ sorption of technetium using activated carbon // *Applied Radiation and Isotopes*. 2000. Vol. 52. No. 1–2. Pp. 153–157.
15. Nicholson S., Sanders T., Blaine L. The determination of low levels of ⁹⁹Tc in environmental samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Science of Total Environment*. 1993. Vol. 130–131. Pp. 275–284.
16. Garraway J., Wilson P. The technetium-catalysed oxidation of hydrazine by nitric acid // *Journal of the Less Common Metals*. 1984. Vol. 97. Pp. 191–203.
17. Shi K., Qiao J., Wu W., Roos P., Hou X. Rapid determination of technetium-99 in large volume seawater samples using sequential injection extraction chromatographic separation and ICP-MS measurement // *Analytical Chemistry*. 2012. Vol. 84. No. 15. Pp. 6783–6789.
18. Кузьменкова Н. В. и др. Распределение радионуклидов между биотическими и абиотическими компонентами радиоактивно-загрязнённых водоёмов В-17 и В-4 // *Вопросы радиационной безопасности*. 2017. № 1. С. 54–66.
19. Fifield L. Accelerator mass spectrometry of long-lived heavy radionuclides // *Radioactivity in*

- the Environment. 2008. Vol. 11. Pp. 263–293. DOI: 10.1016/S1569-4860(07)11008-1.
20. *Rokop D., Schroeder N., Wolfsberg K.* Mass spectrometry of technetium at the subpicogram level // *Analytical Chemistry*. 1990. Vol. 62. No. 13. Pp. 1271–1274.
21. *Shi K., Hou X., Roos P., Wu W.* Determination of technetium-99 in environmental samples: a review // *Analytica Chimica Acta*. 2012. Vol. 709. Pp. 1–20. DOI: 10.1016/j.aca.2011.10.020.
22. *Lyman J., Fleming R.* Composition of sea water // *Journal of the Marine Research*. 1940. Vol. 3. No. 2. Pp. 134–146.
23. *Алиев Р. А. и др.* Определение Тс-99 в загрязненных природных водах // *Вопросы радиационной безопасности*. 2007. № 3. С. 10–16.
24. *Hou X.* Radioanalysis of ultra-low level radionuclides for environmental tracer studies and decommissioning of nuclear facilities // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2019. Vol. 322. Pp. 1217–1245. DOI: 10.1007/s10967-019-06908-9.
25. *Lozano J., Fernandez F., Gomez J.* Preparation of alpha-spectrometric sources by coprecipitation with Fe(OH)₃: application to uranium // *Applied Radiation and Isotopes*. 1999. Vol. 50. No. 3. Pp. 475–477.
26. *Lozano J., Fernandez F., Gomez J.* Preparation of Alpha-spectrometric sources by coprecipitation with Fe(OH)₃: Application to actinides // *Applied Radiation and Isotopes*. 1997. Vol. 48. No. 3. Pp. 383–389.
27. *Maxwell S. L., Culligan B. K., Kelsey-Wall A., Shaw P. J.* Rapid radiochemical method for determination of actinides in emergency concrete and brick samples // *Analytica Chimica Acta*. 2011. Vol. 701. No. 1. Pp. 112–118. DOI: 10.1016/j.aca.2011.06.011.

Информация об авторах

Рожкова Александра Константиновна, ведущий инженер, Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3); младший научный сотрудник, Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН (119334, Москва, ул. Косыгина, д. 19), e-mail: rozhkovaak@gmail.com.

Кузьменкова Наталья Викторовна, кандидат географических наук, ведущий научный сотрудник, Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3); старший научный сотрудник, Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН (119334, Москва, ул. Косыгина, д. 19), e-mail: kuzmenkova213@gmail.com.

Сибирцев Александр Михайлович, инженер, Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3), e-mail: sibircev01@gmail.com.

Петров Владимир Геннадьевич, кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией, Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3), e-mail: vladimir.g.petrov@gmail.com.

Библиографическое описание статьи

Рожкова А. К., Кузьменкова Н. В., Сибирцев А. М., Петров В. Г. Метод совместного выделения актинидов и технеция из водных растворов для целей радиологического мониторинга // *Радиоактивные отходы*. 2021. № 4 (17). С. 94–103. DOI: 10.25283/2587-9707-2021-4-94-103.

METHOD FOR THE COEXTRACTION OF ACTINIDES AND TECHNETIUM FROM AQUEOUS SOLUTIONS FOR RADIOLOGICAL MONITORING PURPOSES

Rozhkova A. K.^{1,2}, Kuzmenkova N. V.^{1,2}, Sibirtsev A. M.¹, Petrov V. G.¹

¹Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

²Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Article received on November 04, 2021

Prepared on materials of the Report for the Third International Scientific and Practical Conference on the Environmental Protection and the Management of Radioactive Waste from Scientific and Industrial Centers, FSUE RADON, September 22–23, 2021.

Radionuclide concentrations in natural samples and their monitoring appear to be essential when it comes to the environmental safety assessment and the evaluation of the consequences inflicted by nuclear weapons testing, as

well as accidents at nuclear power plants. However, large volumes of natural water samples require some additional concentration. To date, no method has been developed that could provide the coextraction of actinides and technetium from large volumes of natural waters. Model experiments were implemented to study simultaneous coprecipitation of actinides and ^{99}Tc with iron (II and III) hydroxides and their subsequent separation using chromatographic resins. A technique providing ^{99}Tc concentration and extraction was adjusted: the amount of Fe^{3+} was taken equal to 0.8 g/L, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ in a concentration of 4 g/L was selected as a reducing agent. A technique has been developed to coextract Am, Pu, U, and Tc from large-volume natural samples and to specify their concentrations with a yield of 40–70%.

Keywords: actinides, technetium, coprecipitation, natural samples, radioecological monitoring, radioactive waste.

The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation (project No. 21-43-00025). The research was partially implemented (model experiments on the deposition of technetium) in accordance with the state assignment of the Geochemical Institute of the Russian Academy of Sciences No. 0137-2019-0010.

References

1. The Japan Times. Fukushima water release to prolong seafood safety woes. — URL: <https://www.japantimes.co.jp/news/2021/04/13/national/fukushima-water-seafood/> (accessed 13 April 2021).
2. Lu Y., Yuan J., Du D., Sun B., Yi X. Monitoring long-term ecological impacts from release of Fukushima radiation water into ocean. *Geography and Sustainability*, 2021, vol. 2, pp. 95–98.
3. Maxwell S., Culligan B., Hutchison J., Utsey R., McAlister D. Rapid determination of actinides in seawater samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2014, vol. 300, no. 3, pp. 1175–1189. DOI: 10.1007/s10967-014-3079-0.
4. Myasoyedova G. V., Nikashina V. A. Sorbtionnyye materialy dlya izvlecheniya radionuklidov iz vodnykh sred [Sorption Materials for Radionuclide Extraction from Waters]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal — Russian Chemical Journal*, 2006, vol. 50, no. 5, pp. 55–63.
5. Zheng J., Yamada M. Determination of plutonium isotopes in seawater reference materials using isotope-dilution ICP-MS. *Applied Radiation and Isotopes*, 2012, vol. 70, no. 9, pp. 1944–1948. DOI: 10.1016/j.apradiso.2012.02.049.
6. Wong K. Radiochemical determination of plutonium in sea water, sediments and marine organisms. *Analytica Chimica Acta*, 1971, vol. 6, no. 3, pp. 355–364. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)80923-5.
7. Quinto F., Golser R., Lagos M., Plaschke M., Schäfer T., Steier P., Geckeis H. Accelerator mass spectrometry of actinides in ground- and seawater: an innovative method allowing for the simultaneous analysis of U, Np, Pu, Am, and Cm isotopes below ppq levels. *Analytical Chemistry*, 2015, vol. 87, no. 11, pp. 5766–5773. DOI: 10.1021/acs.analchem.5b00980.
8. Harrison J., Zawadzki A., Chisari R., Wong H. Separation and measurement of thorium, plutonium, americium, uranium and strontium in environmental matrices. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2011, vol. 102, no. 10, pp. 896–900. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2010.05.010.
9. Wong K., Brown G., Noshkin V. A rapid procedure for plutonium separation in large volumes of fresh and saline water by manganese dioxide coprecipitation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1978, vol. 42, pp. 7–15.
10. La Rosa J., Gastaud J., Lagan L., Lee S., Levy-Palomo I., Povinec P., Wyse E. Recent developments in the analysis of transuranics (Np, Pu, Am) in seawater. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2005, vol. 263, no. 2, pp. 427–436. DOI: 10.1007/s10967-005-0604-1.
11. Lee S., Gastaud J., La Rosa J., Kwong L., Povinec P. Analysis of plutonium isotopes in marine samples by radiometric, ICP-MS and AMS techniques. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2001, vol. 248, no. 3, pp. 757–764. DOI: 10.1023/A:1010609215926.
12. Imai T., Sakanoue M. Content of plutonium, thorium and protactinium in sea water and recent coral in the North Pacific. *Journal of the Oceanographical Society of Japan*, 1973, vol. 29, no. 2, pp. 76–82.
13. Tagami K., Uchida S. Fundamental studies using ICP-MS for the measurement of technetium-99 in a dried-up deposition sample. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1995, vol. 190, no. 1, pp. 31–36.
14. Holm E., Gafvert T., Lindahl P., Roos P. In situ sorption of technetium using activated carbon. *Applied Radiation and Isotopes*, 2000, vol. 52, no. 1–2, pp. 153–157.
15. Nicholson S., Sanders T., Blaine L. The determination of low levels of ^{99}Tc in environmental samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Science of Total Environment*, 1993, vol. 130–131, pp. 275–284.
16. Garraway J., Wilson P. The technetium-catalysed oxidation of hydrazine by nitric acid. *Journal of the Less Common Metals*, 1984, vol. 97, pp. 191–203.
17. Shi K., Qiao J., Wu W., Roos P., Hou X. Rapid determination of technetium-99 in large volume seawater samples using sequential injection extraction

- chromatographic separation and ICP-MS measurement. *Analytical Chemistry*, 2012, vol. 84, no. 15, pp. 6783–6789.
18. Kuzmenkova N. V. et al. Raspredeleniye radionuklidov mezhdru bioticheskimi i abioticheskimi komponentami radioaktivno-zagryaznennykh vodoyomov V-17 i V-4 [Radionuclide Distribution Between Biotic and Abiotic Components of Radioactively Contaminated Reservoirs V-17 and V-4]. *Voprosy radiatsionnoy bezopasnosti — Issues of Radiation Safety*, 2017, no. 1, pp. 54–66.
19. Fifield L. Accelerator mass spectrometry of long-lived heavy radionuclides. *Radioactivity in the Environment*, 2008, vol. 11, pp. 263–293. DOI: 10.1016/S1569-4860(07)11008-1.
20. Rokop D., Schroeder N., Wolfsberg K. Mass spectrometry of technetium at the subpicogram level. *Analytical Chemistry*, 1990, vol. 62, no. 13, pp. 1271–1274.
21. Shi K., Hou X., Roos P., Wu W. Determination of technetium-99 in environmental samples: a review. *Analytica Chimica Acta*, 2012, vol. 709, pp. 1–20. DOI: 10.1016/j.aca.2011.10.020.
22. Lyman J., Fleming R. Composition of sea water. *Journal of the Marine Research*, 1940, vol. 3, no. 2, pp. 134–146.
23. Aliyev R. A. et al. Opredeleniye Tc-99 v zagryaznennykh prirodnykh vodakh [Determination of Tc-99 in Contaminated Natural Waters]. *Voprosy radiatsionnoy bezopasnosti — Issues of Radiation Safety*, 2007, no. 3, pp. 10–16.
24. Hou X. Radioanalysis of ultra-low level radionuclides for environmental tracer studies and decommissioning of nuclear facilities. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2019, vol. 322, pp. 1217–1245. DOI: 10.1007/s10967-019-06908-9.
25. Lozano J., Fernandez F., Gomez J. Preparation of alpha-spectrometric sources by coprecipitation with Fe(OH)₃: application to uranium. *Applied Radiation and Isotopes*, 1999, vol. 50, no. 3, pp. 475–477.
26. Lozano J., Fernandez F., Gomez J. Preparation of Alpha-spectrometric sources by coprecipitation with Fe(OH)₃: Application to actinides. *Applied Radiation and Isotopes*, 1997, vol. 48, no. 3, pp. 383–389.
27. Maxwell S. L., Culligan B. K., Kelsey-Wall A., Shaw P. J. Rapid radiochemical method for determination of actinides in emergency concrete and brick samples. *Analytica Chimica Acta*, 2011, vol. 701, no. 1, pp. 112–118. DOI: 10.1016/j.aca.2011.06.011.

Information about the authors

Rozhkova Alexandra Konstantinovna, lead engineer, Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University (1, bld. 3, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia); junior researcher, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences (19, Kosygina st., Moscow, 119334, Russia), e-mail: rozhkovaak@gmail.com.

Kuzmenkova Natalia Viktorovna, candidate of geographical sciences, leading researcher, Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University (1, bld. 3, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia); senior researcher, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences (19, Kosygina st., Moscow, 119334, Russia), e-mail: kuzmenkova213@gmail.com.

Sibircev Alexander Mihailovich, engineer, Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University (1, bld. 3, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia), e-mail: sibircev01@gmail.com.

Petrov Vladimir Gennadievich, PhD, associate professor, head of laboratory, Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University (1, bld. 3, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia), e-mail: vladimir.g.petrov@gmail.com.

Bibliographic description

Rozhkova A. K., Kuzmenkova N. V., Sibirtsev A. M., Petrov V. G. Method for the Coextraction of Actinides and Technetium from Aqueous Solutions for Radiological Monitoring Purposes. *Radioactive Waste*, 2021, no. 4 (17), pp. 94–103. DOI: 10.25283/2587-9707-2021-4-94-103. (In Russian).