

УДК 539.128.4:546.799.4

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ СЧЕТНОГО ОБРАЗЦА ДЛЯ АЛЬФА-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ПЛУТОНИЯ

Зверева И.О., Каширский В.В.

Филиал «Институт радиационной безопасности и экологии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

В статье рассмотрены наиболее распространённые методы получения счетного образца для альфа-спектрометрического определения изотопов плутония – соосаждение с редкоземельными элементами и электролитический метод осаждения. Установлено, что наилучшие источники для альфа-спектрометрии (хорошо воспроизводимые, особо тонкие образцы с равномерным распределением вещества по площади активного слоя) получают электролитическим осаждением. Для данного метода определены оптимальные параметры процесса получения счетных образцов (сила тока, время осаждения, геометрия электролитической ячейки) и выбран состав электролита. Разработана и сконструирована улучшенная электролитическая установка с высоко стабилизированным напряжением.

Ключевые слова: плутоний, соосаждение, фильтрация, редкоземельные элементы, электролитическое осаждение, электролит, химический выход.

ВВЕДЕНИЕ

Альфа-спектрометрическое определение плутония – последняя, но одна из наиболее важных стадий радиохимического анализа изотопов плутония. Одним из главных критериев при обработке альфа-спектра является качество полученного образца, которое напрямую влияет на точность и достоверность проводимого измерения. В литературе приводятся сведения о различных способах получения счетного образца – катодное распыление, испарение, вакуумная сублимация, соосаждение и электролитическое осаждение [1]. В массовом анализе наиболее часто применяются два последних. Остальные перечисленные методы имеют ряд недостатков: пленка (тонкий слой вещества на подложках из нержавеющей стали, полученный одним из способов) практически всегда получается неоднородной, а по завершении процесса на поверхности образуются кристаллы примесей.

Целью настоящей работы было определение наиболее оптимального метода получения счетного образца для альфа-спектрометрического определения изотопов плутония на основании сравнительного анализа соосаждения с редкоземельными элементами и электролитического осаждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе рассмотрены наиболее часто применяемые методы получения счетных образцов: соосаждение с редкоземельными элементами-носителями и электролитическое осаждение.

Для определения количественного осаждения использовался образцовый радионуклидный раствор плутония – ^{242}Pu , производства государственной корпорации «Росатом» ФГУП «НПО Радиевый институт им. Хлопина». Экспериментальная оценка эффективности осаждения ^{242}Pu проводилась прямыми измерениями на альфа-спектрометре *Alpha-Analyst 7401* фирмы *CANBERRA (США)*.

Получение счетного образца для альфа-спектрометрических измерений методом соосаждения изотопов плутония с редкоземельными элементами-носителями

Суть метода соосаждения лежит в выделении малорастворимого соединения, присутствующего в микроконцентрации, с осадком нерастворимого соединения макрокомпонента. Наиболее часто для соосаждения ТУЭ используют следующие реагенты: фториды лантаноидов (NdF_3 , LaF_3 , CeF_3), $\text{Fe}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$, фосфаты ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, VPO_4), кальций оксалат (CaC_2O_4) [2].

При получении счетного образца методом соосаждения в данной работе ^{242}Pu осаждали с небольшим количеством Nd (0,05 мг/мл) в виде фторидов с добавлением фтористоводородной кислоты [3]. Далее осадок отделяли методом фильтрования через мембранный фильтр с размером пор 0,1 мкм. Экспериментальная фильтровальная установка изображена на рисунке (рисунок 1).

Фильтр промывался дистиллированной водой, извлекался из разборной воронки, высушивался на фильтровальной бумаге и при помощи двухстороннего скотча укреплялся на металлической подложке для измерений на альфа-спектрометре.

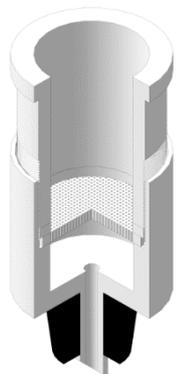
Выход ^{242}Pu , полученный данным методом, варьирует от 60% до 80%. В процессе фильтрации зачастую образуются белые хлопья или помутнение раствора, что приводит к затруднению фильтрации. Метод соосаждения недорог, но имеет ряд недостатков, один из них, но самый важный – наличие немономерного слоя.

Получение счетного образца для альфа-спектрометрических измерений методом электролитического осаждения изотопов плутония

Способ электролитического осаждения заключается в следующем: изотопы плутония, находящиеся в

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ СЧЕТНОГО ОБРАЗЦА ДЛЯ АЛЬФА-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ПЛУТОНИЯ

растворенном состоянии в растворе электролита, под действием электрического тока осаждаются на диске из нержавеющей стали, который выступает в качестве катода. Анод – платиновая проволока. На полноту осаждения влияет множество факторов, основные из них – напряжение и сила тока, конструкция электролитической ячейки, время проведения процесса, состав электролита [4, 5].



а)



б)

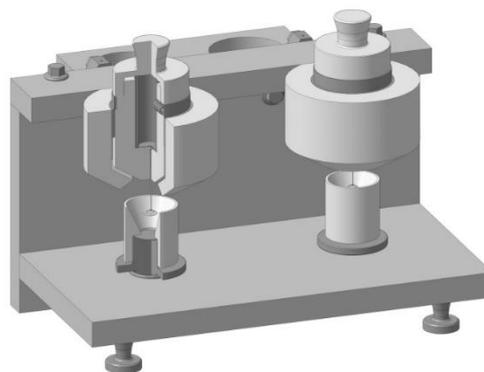
Рисунок 1. Экспериментальная фильтровальная установка: фильтровальная воронка (а); фото установки в сборе (б)

Геометрия электролитической ячейки определена как двухкамерный цилиндр диаметром 2,7 см, высотой 4 см, в верхнюю камеру которого заливается электролит объемом 10 см³, а в нижней камере лицевой стороной к электролиту находится круглая подложка (катод) из нержавеющей стали, закрывающая собой круглое отверстие в дне верхней камеры площадью 1,3 см².

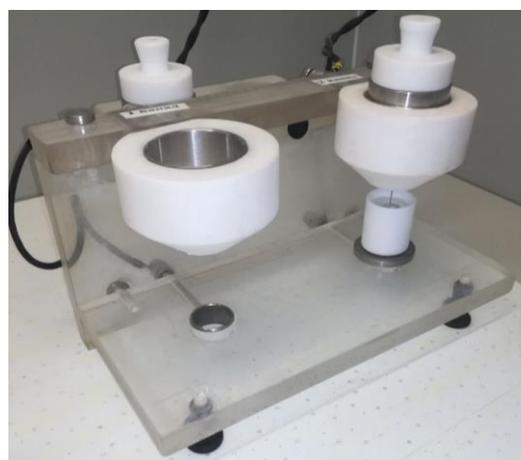
Специалистами Института радиационной безопасности и экологии была разработана и сконструирована установка для электролитического осаждения изотопов плутония, конструкция которой показана на рисунке 2.

Для построения зависимостей скорости счета от силы тока и от времени использовался трассер – раствор радионуклида плутония – 242. Трассер помещался в электролитическую ячейку, которая заполня-

лась 10 мл водного раствора электролита, содержащего два наименее химически агрессивных компонента: 1 М NH₄CL/ 0,01 М (NH₄)₂ C₂O₄ с pH=2,5.



а)



б)

Рисунок 2. Экспериментальная установка для электролитического осаждения изотопов Pu: чертеж установки в разрезе (а); фото установки (б)

Для определения оптимального значения силы тока выбрано фиксированное значение времени осаждения равное 1 часу. Выбраны также значения тока электролиза равные 400–1600 мА, при которых осаждался ²⁴²Pu (трассер). Расчет электрохимического выхода (X) изотопа плутония ²⁴²Pu осуществлялся согласно выражению:

$$X = N/\varepsilon Amp,$$

где: N – скорость счета в окне регистрации ²⁴²Pu; Amp – активность трассера, внесенного в электролит перед осаждением; ε – эффективность регистрации детектора.

Значение эффективности регистрации равно 0,3 было взято из паспорта прибора. Данное значение эффективности соответствует случаю, когда источник в измерительной камере располагается на минимальном расстоянии от детектора. Поэтому все измерения проводились при фиксированном расстоянии «источник-детектор».

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ СЧЕТНОГО ОБРАЗЦА ДЛЯ АЛЬФА-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ПЛУТОНИЯ

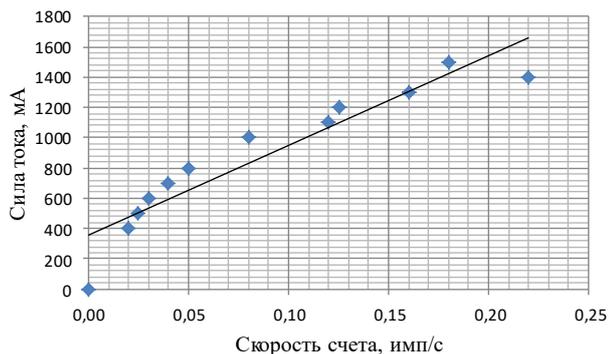


Рисунок 3. График зависимости скорости счета от силы тока

Анализ зависимости скорости счета от тока электролиза (рисунок 3) показывает, что максимальная скорость счета имеет место при токе осаждения равном 1400 мА.

Таким образом, приведенные результаты дают возможность сделать вывод о том, что для получения качественных счетных образцов с выбранной электролитической ячейкой необходимо использовать время осаждения равное 1 часу и силу тока 1300–1400 мА.

В свою очередь при полученном фиксированном значении тока электролиза (плотности тока) необходимо исследовать зависимость скорости счета осажденного ^{242}Pu от времени осаждения. Для изучения данной функции были выбраны значения времени осаждения трассера равные 30, 40, 50, 60 и 70 минут. Осаждение проводилось при фиксированном токе электролиза, равном 1400 мА.

Результаты экспериментальных данных, иллюстрирующие зависимость скорости счета от осаждаемого ^{242}Pu от длительности электролиза при токе 1400 мА, представлены на графике (рисунок 4).

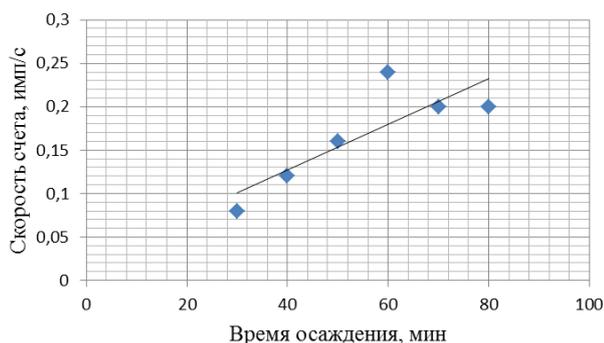


Рисунок 4. График зависимости скорости счета от времени осаждения

Как видно из графика, по истечении одного часа продолжать электролиз дальше не имеет смысла, поскольку к этому времени имеет место практически максимальный выход ^{242}Pu , при данной скорости счета определенный как 100%.

Во всех вышеизложенных экспериментальных исследованиях по определению оптимальных параметров электролитического осаждения использован оксолатно-аммонийный электролит. Для сравнительной оценки состава электролита проведены дополнительные исследования с применением 1 М H_2SO_4 с $\text{pH} = 3,2$. Осаждение проводилось при фиксированном значении силы тока – 1400 мА. Результаты представлены в виде графика (рисунок 5).

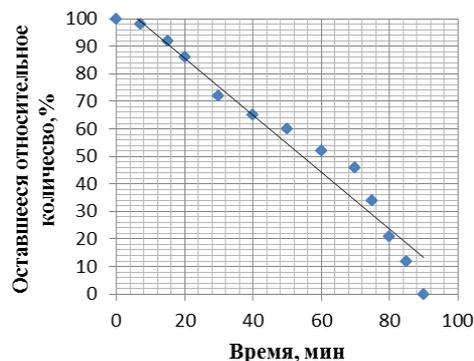


Рисунок 5. Электролитическое осаждение ^{242}Pu в 1 М H_2SO_4

Таким образом, результаты исследования показали, что для полного осаждения изотопов плутония время увеличивается до 80 минут. Данный факт позволяет сделать выводы о том, что состав оксолатно-аммонийного электролита наиболее оптимальный для проведения электролитического осаждения Pu.

Как отмечалось выше, в процессе подготовки счетного образца методом электролитического осаждения огромное значение имеет стабильность напряжения. Проведена сравнительная оценка результатов химического выхода изотопов плутония образцов почвы, полученных на разных электролитических установках (рисунок 6). В состав одной установки входил блок питания *НУКС-20А* со стабильностью напряжения $10 \pm 1,5$ В. В состав другой установки, входил блок питания *Б5-49М* со стабильностью напряжения $10 \pm 3,1$ мВ.

Из графиков, изображенных на рисунке, видно существенную разницу химического выхода. Результат с высоким процентом химического выхода встречается в разы чаще для образцов, полученных на электролитической установке с высоко стабилизированным напряжением.

Для выбора наиболее подходящего метода получения счетного образца для α -спектрометрического определения изотопов плутония была проведена сравнительная оценка двух рассмотренных методов – соосаждение с РЗЭ и электролитическое осаждение (рисунок 7). Тем и другим методом было проведено по 10 параллельных осаждений.

**ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ СЧЕТНОГО ОБРАЗЦА
ДЛЯ АЛЬФА-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ПЛУТОНИЯ**

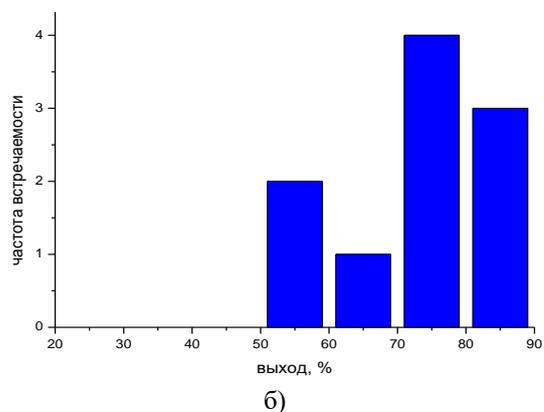
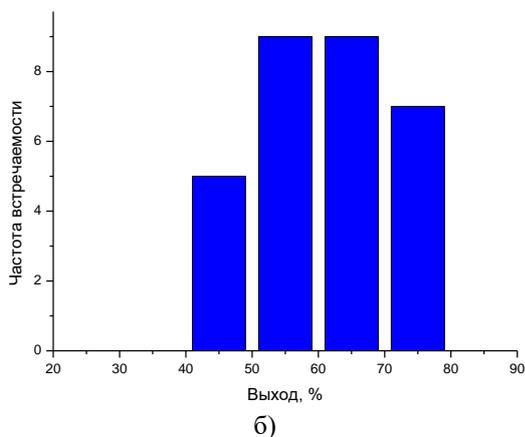
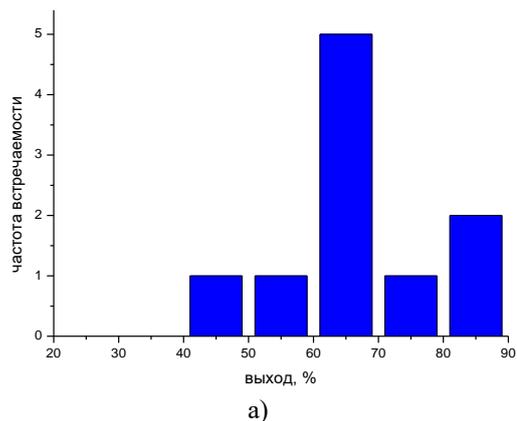
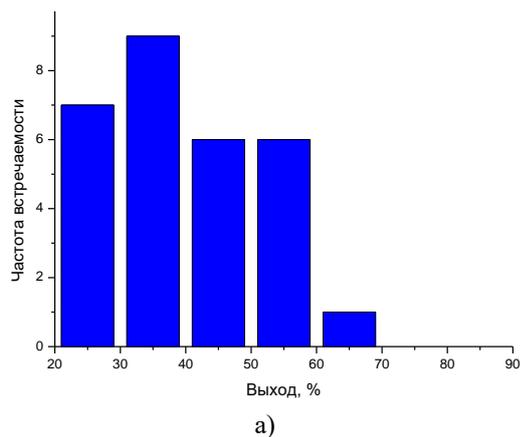


Рисунок 6. Результаты сравнительной оценки химического выхода изотопов плутония образцов почвы, полученных на электролитических установках с разной стабильностью напряжения: блок питания НУКС-20А (а); блок питания Б5-49М (б)

Рисунок 7. Результаты сравнительной оценки химического выхода изотопов плутония-242, полученных методом соосаждения с РЗЭ и электролитическим осаждением: соосаждение с РЗЭ (а); электролитическое осаждение изотопов плутония (б)

Исследования показали применимость двух методов получения счетных образцов для альфа-спектрометрических измерений изотопов плутония. В первом случае, средний химический выход составил 65%, во втором – 73%. В обоих случаях средний химический выход близок к 70%. Однако, при соосаждении изотопов плутония с РЗЭ количество результатов с выходом более 70% – 3 из 10. А при применении электролитического осаждения – 7 из 10.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных экспериментальных исследований определена эффективность наиболее часто используемых методов получения счетных образцов изотопов плутония для альфа-спектрометрии (соосаждение с РЗЭ и электролитическое осаждение). Установлено, что несмотря на отдельные недостатки (затраты времени и наличие подходящего оборудования) наилучшие источники для альфа-спектрометрии (хорошо воспроизводимые, особо тонкие образцы с равномерным распределением вещества по площади активного слоя) получают электролитическим осаждением.

В качестве электролита выбран следующий состав – 1 М NH₄Cl/ 0,01 М (NH₄)₂ C₂O₄ с рН=2,5. При этом оптимальными параметрами проведения электролитического осаждения будут: сила тока – 1300–1400 мА; время осаждения – 60 минут; геометрия электролитической ячейки – диаметр 2,7 см, высота 4 см, объем 10 см³. Также разработана и сконструирована улучшенная электролитическая установка с высоко стабилизированным напряжением, позволяющая получать одновременно несколько счетных образцов с высоким химическим выходом.

Исследования выполнены при поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан в рамках проекта грантового финансирования (номер проекта АР 05131530).

ЛИТЕРАТУРА

1. Астафуров, В. И. Определение плутония в объектах окружающей среды и биологических материалах / В. И. Астафуров, Н. А. Землянухина // Радиохимия. – 1984. – № 1. – С. 119–133.
2. Мясоедов Б.Ф. Аналитическая химия трансплутониевых элементов // Наука. – Москва, – С. 167–182.
3. Павлоцкая Ф. И. Основные принципы радиохимического анализа объектов природной среды и методы определения радионуклидов стронция и трансураниевых элементов // Журнал аналитической химии. – 1997. – Т. 52, № 2. – С. 126–143.
4. Довнар А. К., Н. В. Дударева, А. Б. Кухтевич. Определение оптимальных условий для электроосаждения америция // Матер. 10 Межд. конф. «Сахаровские чтения 2010 г.: экологические проблемы XXI в.». — Минск. – 2010. – Ч. 2. – С. 31–32.
5. Довнар, А. К., А. Б. Кухтевич. Метод электролитического приготовления счетных образцов для альфа-спектрометрического определения изотопов плутония // Сб. тез. II Межд. конф. «Физические методы в экологии, биологии и медицине». – Львов – Ворохта. – Украина. – 2009. – С. 138–139.

ПЛУТОНИЙ ИЗОТОПТАРЫН АЛЬФА-СПЕКТРОМЕТРИЯЛЫҚ АНЫҚТАУ ҮШІН ЕСЕПТІК ҮЛГІНІ АЛУДЫҢ ОҢТАЙЛЫ ӘДІСІН ТАҢДАУ

И.О. Зверева, В.В. Каширский

ҚР ҰАО РМК «Радиациялық қауіпсіздік және экология институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан

Мақалада, плутоний изотоптарын альфа-спектрометриялық анықтау үшін есептік үлгіні алудың ең көп таралған әдістері - сирек кездесетін жер элементтерін қатар тұндыру мен электролиттік тұндыру әдісі қарастырылған. Альфа-спектрометрия үшін ең жақсы көздер (жақсы көбейтілетін, аса жұқа үлгілер заттектің белсенді қабатының аумағы бойынша біркелкі бөлінетін) электролиттік тұндыру арқылы алынатындығы анықталды. Бұл әдіс үшін есептік үлгілерді алу процесінің оңтайлы параметрлері (ток күші, тұндыру уақыты, электролиттік ұяшық геометриясы) анықталды және электролиттің құрамы таңдалды. Кернеуінің тұрақтылығы жоғары жетілдірілген электролиттік қондырғы құрастырылды және әзірленді.

Кілт сөздер: плутоний, қатар тұндыру, сүзгілеу, сирек кездесетін жер элементтері, электролиттік тұндыру, электролит, химиялық шығу.

THE CHOICE OF AN OPTIMAL TECHNIQUE TO OBTAIN A COUNTING SAMPLE FOR THE ALPHA-SPECTROMETRIC DETERMINATION OF PLUTONIUM ISOTOPES

I.O. Zvereva, V.V. Kashirsky

Branch “Institute of Radiation Safety and Ecology” RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

The article addresses the most common techniques for obtaining a counting sample for the alpha-spectrometric determination of plutonium isotopes – co-precipitation with rare-earth elements and the electrolytic precipitation technique. It was found that the best source for alpha-spectrometry (well-reproduced, especially thin samples with a substance uniformly distributed over the area of the active layer) is obtained by electrolytic precipitation. Optimal parameters of the process to obtain counting samples (amperage, precipitation time, geometry of an electrolytic cell) were determined for this technique and electrolyte composition was chosen. An improved electrolytic unit with highly stabilized voltage was developed and constructed.

Keywords: plutonium, co-precipitation, filtration, rare-earth elements, electrolytic precipitation, electrolyte, chemical yield.