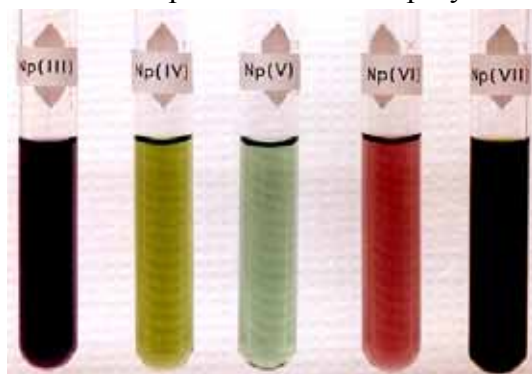


7. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НЕПТУНИЯ

7.1 Основные аналитические реакции

Основные аналитические реакции нептуния приведены в **Табл. .** Для всех валентных состояний нептуния в водных растворах или в присутствии воды характерно образование соединений с ковалентными связями элемента с кислородом (Np-O), а также с галогенами (Np-Cl, Np- F) или их аналогом роданидом (Np-SCN). Обычно эти связи наиболее прочны для Np^{4+} , далее по прочности связи следуют ионы NpO_2^{2+} , Np^{3+} и наименее прочные связи образуют NpO_2^+ . Как уже упоминалось, вследствие пространственного влияния



структуры реагента Np^{3+} и NpO_2^{2+} могут поменяться местами в ряду, характеризующем прочность связи образующихся соединений.

Рис. 20. Качественный анализ на нептуний – окраска ионов различной валентности нептуния в водном растворе (от +3 до +7):

Np (III) – фиолетовый (как прометий), Np (IV) – желтовато-зелёный, Np(V)-зелёно-голубой, Np (VI) – розовый.

В аналитической практике широко используются реакции № 1, 2, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 15, 16 (см. **Табл. 23**). Примерами их являются экстракция одноосновными фосфорорганическими

Табл. 23. Основные аналитические реакции нептуния.

№ п/п	Валентность	Аналитические реакции	Применение в анализе
1	IV	Образование простых связей с кислородом реагента	+
2	VI	То же	+
3	III	» »	—
4	V	» »	+
5	IV, VI, V	Образование циклических связей с двумя и более атомами кислорода реагента	+
6	VI, VI, V	То же, с атомами кислорода и азота реагента	+
7	IV	Образование гидролитических полимеров	—
8	IV	Образование анионных комплексов с нитратом	+
9	IV	То же, с хлоридом	+
10	IV, VI	Комплексообразование с фторидом	+
11	IV, VI	Комплексообразование с другими анионами	—
12	V	Диспропорционирование	—
13	III	Окисление до IV	—
14	IV	То же, до V	—
15	V	То же, до VI	+
16	VI	Восстановление до V	+
17	V	То же, до IV	—
18	IV	То же, до III	—
19	VI	Окисление до VII	—

кислотами (№ 1, 2, 4), цветные реакции с реагентами групп арсеназо, торон, хлорфосфоназо (№ 5), экстракция с тиофенкарбонилтрифторацетоном и купфероном (№ 5), осаждение с 8-оксихинолином № 6), сорбция на анионитах и экстракция аминами (№ 8, 9), растворение двуокиси нептуния в азотной кислоте в присутствии ионов F^- (№ 10), кулонометрическое определение (№15,16), титрование щавелевой кислотой (№ 16). Такие реакции, как № 7 и 12, обычно мешают проведению многих аналитически важных реакций и для аналитических целей пока не использованы. Для аналитических целей перспективна реакция № 11: комплексообразование ионов нептуния с роданидом, сульфатом и др. Реакции № 8 и 9 могут найти новое применение в методах анализа нептуния. Так, например, на их основе можно разработать цветные реакции, аналогичные известным цветным реакциям осаждения для плутония (IV) с бутилпроламином и др. Вероятно, найдет применение для аналитических целей реакция № 19: окисление Np(VI) до Np(VII). Кроме того, для определения нептуния широко применяются методы, основанные на измерении радиоактивности изотопов Np^{239} , Np^{238} , Np^{237} : методы β - и α -счета, γ - и α -спектрометрии, α, γ -совпадений и др. Применяются физические методы: поглощение ядрами мягких γ -квантов с энергией в десятки килоэлектронвольт, рентгенофлуоресценция атомов, поглощение ионами, видимого света и др.

7.2 Выделение и очистка нептуния

Определению нептуния обычно предшествует его отделение от мешающих элементов. С этой целью используются методы осаждения и соосаждения, экстракция, ионообменная хроматография и др.

7.2.1 Осаждение

Для отделения нептуния от катионов щелочных металлов и большинства анионов применяют осаждение его в виде гидроокисей или соосаждение с гидроокисями других элементов и различными уранатами. Однако гидроокись нептуния (V) является малорастворимой лишь при $\text{pH} > 12$. Нептуний (V) в определенных условиях не соосаждается с гидроокисями количественно. Для полноты соосаждения требуется перевести нептуний в четырех- или шестивалентное состояние или использовать трехкратное дробное введение носителя. Для полноты соосаждения требуется перевести нептуний в четырех- или шестивалентное состояние или использовать трехкратное дробное введение носителя. Тогда достигается очистка нептуния от урана в 100-200 раз. От остальных элементов очистка нептуния происходит в значительно меньшей степени. Для предварительной очистки нептуния и других актинидов используют соосаждение их с пероксидами других элементов из слабокислой среды. Наиболее полное осаждение пероксида нептуния происходит из 2,5 М HNO_3 , содержащей 6,5 М H_2O_2 .

Для отделения нептуния от большинства примесей широко используют окислительно-восстановительные циклы, основанные на осаждении фторидов лантана и церия, двойных сульфатов лантана и калия, фосфатов висмута или циркония, двойного ацетата уранила и натрия. С двойным ацетатом уранила и натрия нептуний соосаждается в шестивалентном состоянии, а с остальными коллекторами - в четырехвалентном. В период, когда еще не были разработаны экстракционные методы, широко применялся лантанфторидный метод. С фторидом лантана Np(IV) , соосаждается на 97+2%; соосаждение урана из сернокислых растворов составляет 0,01-0,1%.

При осаждении фторида церия (IV) нептуний отделяется от Am(III) и PЗЭ , так как Ce(IV) , являясь сильным окислителем, быстро переводит нептуний в шестивалентное состояние. Соосаждение с фторидом лантана используют также для разделения валентных форм нептуния. Избирательными носителями для четырехвалентных актинидов являются фосфаты циркония и висмута, иодат тория. Так, из раствора 3М HNO_3 и 0,5 М H_3PO_4 , содержащего 1 мг Zr /мл, Np(IV) , полученный восстановлением с Fe(II) , соосаждается с фосфатом циркония и отделяется от U(VI) , Pu(III) , Am(III) и многих продуктов деления. Для лучшего отделения последних предварительно проводят осаждение фосфата циркония из растворов, в которых нептуний находится в шестивалентном состоянии. Для отделения циркония осадок фосфата, промытый раствором 3М HNO_3 и 0,5М H_3PO_4 , перемешивают с раствором $\text{La(NO}_3)_3$, содержащего 0,1 мг La . После добавления смеси 1М HNO_3 и 1М HF цирконий переходит в раствор, образуя фторидный комплекс, а нептуний захватывается осадком фторида лантана.

Избирательным носителем шестивалентного нептуния является двойной ацетат уранила и натрия. В описанном методе выделения нептуния вначале его восстанавливают и основную массу урана осаждают в виде двойного ацетата. К фильтрату, отделенному от осадка, добавляют аммиак для осаждения оставшегося урана. Этот осадок служит носителем нептуния и некоторых продуктов деления. После растворения осадка диураната в минимальном объеме HNO_3 проводят окисление нептуния. Затем снова осаждают уран в виде двойного ацетата, при этом происходит очистка от оставшихся продуктов деления. Остаток растворяют в разбавленной уксусной кислоте и отделяют уран осаждением в виде 8-оксихинолината.

Метод осаждения плутония в виде оксалатов имеет два варианта: первый основан на различной растворимости оксалатов нептуния (IV) и плутония (III) в растворе оксалата аммония, а второй - на различии в растворимости оксалатов нептуния (V) и плутония (IV) в азотнокислых средах. В обеих методиках выход нептуния достигает 98%, а коэффициенты очистки от плутония составляют 100. Четырехвалентный нептуний может быть соосаждён с сульфатом бария на 99%, а захват Np(VI) составляет 0,3%. Соосаждение Np(IV) связано с образованием двойных солей типа $\text{BaK}_2[\text{Np(SO}_4)_4]$. С сульфатом бария соосаждаются 99% Ce , Th , La и Bi , 80% Sr , 10-20% Nb и Zr ; степень очистки от U(VI) и других актинидов в шестивалентном состоянии составляет 100-300 раз.

Методика очистки ^{239}Np с целью определения его с помощью β -счета или γ -спектрометрии основана на чередовании осаждений в окислительных и восстановительных условиях. Вначале восстанавливают нептуний перекисью водорода и соосаждают Np(IV) с BaSO_4 ; затем, растворив осадок, нептуний окисляют до Np(VI) бихроматом и соосаждают примеси с BaSO_4 ; из полученного маточника снова выделяют нептуний после его восстановления. Методика включает много операций и является весьма трудоемкой. Выход нептуния равен 97%. Коэффициент очистки от большинства продуктов деления и тория составляет 10^3 , а от ^{96}Zr - 250.

Выделить нептуний можно его осаждением органическими реагентами, например, в виде фениларсонатов.

Методы электроосаждения актинидов нашли применение для приготовления препаратов с тонким равномерным слоем радиоактивного вещества, особенно необходимых при проведении α -спектро- и радиометрических измерений. Вследствие большой электроотрицательности актинидов они не могут быть осаждены из водных растворов в виде металлов. Независимо от исходной кислотности растворов электроосаждение их (в том числе и нептуния) происходит после того, как в прикатодной области pH раствора станет равным величине pH осаждения гидроокиси. При электроосаждении обычно не происходит разделения актинидов, они совместно выделяются на катоде в виде тонкой пленки гидроокисей.

7.2.2 Экстракция

Вследствие высокой эффективности методы экстракции нашли широкое применение при отделении актинидов, в том числе нептуния. Чаще всего экстракцию производят из азотнокислых растворов, реже из солянокислых, роданидных и некоторых других. Такие анионы, как сульфат, фторид, фосфат и др., образующие гидрофильные комплексы с катионами актинидов, обычно должны отсутствовать или присутствовать в минимальных количествах, так как они подавляют экстракцию. Нептуний, подобно другим актинидам, может экстрагироваться из азотнокислых растворов в виде различных соединений: 1) молекулярных, недиссоциированных нитратов, сольватированных молекулами нейтрального органического экстрагента; 2) комплексных нитратных анионов, образующих соли с крупными органическими катионами или с катионными формами экстрагентов; 3) солей с органическими кислотами, которые могут быть также сольватированы молекулами органической кислоты - экстрагента; 4) внутрикомплексных соединений с органическими реагентами.

Такие кислородсодержащие растворители, как диэтиловый эфир, гексон и т. п., экстрагируют $Np(IV)$ и $Np(VI)$ в виде соединений первого и второго типа. Трибутилфосфат (ТБФ) и другие нейтральные фосфорорганические соединения экстрагируют нептуний в разных валентных состояниях в виде координационных соединений первого типа (прочных сольватов). Различные алкиламины экстрагируют главным образом $Np(IV)$ в виде соединений второго типа. Алкилфосфорные, алкилфосфиновые и другие органические кислоты, как, например, ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (ДЭГФК), образуют с ионами нептуния соединения третьего типа. Разнообразные хелатообразующие реагенты (купферон, теноилтрифторацетон (ТТА) и другие) образуют соединения четвертого типа, которые растворимы в таких малополярных растворителях, как бензол и хлороформ.

Экстракция нептуния определяется его валентным состоянием: в большинстве случаев, коэффициент распределения падает в ряду: $Np(IV) > Np(VI) > Np(V) > Np(III)$. Коэффициенты распределения актинидов в одинаковом валентностном состоянии и одинаковых условиях экстракции обычно близки. В то же время с возрастанием атомного номера они увеличиваются. По сравнению с $Pu(IV)$ данные по экстракции $Np(IV)$ иногда значительно занижены вследствие его окисления. В **Табл. 24** приведены данные, характеризующие экстракцию нептуния в различных валентных состояниях.

Табл. 24. Коэффициенты распределения нептуния в различных валентных состояниях.

Органическая фаза	Водная фаза	Коэффициент распределения				
		$Np(III)$	$Np(IV)$	$Np(V)$	$Np(VI)$	$Pu(IV)$
Диэтиловый эфир	1 М HNO_3 , насыщенная NH_4NO_3	—	0,1	10^{-3}	4,6	0,5
Гексон	6 М HNO_3	—	0,3	10^{-3}	3,5	10
	0,5 М HNO_3 + 1 М $Al(NO_3)_3$	—	1	10^{-3}	3	1,3
Три-н-бутилфосфат (19%-ный раствор в керосине)	4 М HNO_3	—	3	0,1	11	12
Трилауриламмин (10%-ный раствор в ксилоле)	2 М HNO_3	10^{-3}	35	0,03	1,5	140
Теноилтрифторацетон (0,5 М раствор в ксилоле)	1 М HNO_3	10^{-6}	10^4	10^{-4}	10^{-3}	10^4
Ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота (0,1 М раствор в углеводородах)	2 М HNO_3	0,01	10^4	0,1	14	—

Реакции экстракции являются частным случаем комплексообразования. Как было отмечено выше, к комплексообразованию наиболее склонны четырехзарядные ионы актинидов. В то же время из экспериментальных данных по экстракции эфиром и гексоном из слабокислых растворов видно, что при этом лучше экстрагируются шести-, а не четырехвалентные формы. Эти наблюдения подтверждают предположение о различных механизмах экстракции этих ионов при низкой кислотности водных растворов.

Исследования спектров светопоглощения растворов уранилнитрата в эфирах и кетонах показали, что с увеличением кислотности водной фазы механизм экстракции шестивалентных актинидов изменяется от сольватного (экстракция недиссоциированных нитратов) к ониеовому (экстракция нитратных анионных комплексов). В последнем случае, а также при экстракции солей с органическими кислотами изменение коэффициентов распределения нептуния соответствует изменению комплексобразующих свойств в ряду: $\text{Np(IV)} > \text{Np(VI)} > \text{Np(V)}$. При экстракции эфирами и кетонами из слабокислых растворов положение валентных форм в ряду изменяется: $\text{Np(VI)} > \text{Np(IV)} \gg \text{Np(V)}$.

№ п/п	Экстрагент	Концентрация HNO_3 , М	$\lg K_s^*$
1	0,3 М ТОА	2–10	6,95±0,1
2	0,003–0,9 М ТОА	4	
3	0,01–0,6 М ТОА	8	
4	0,1 М ТОА	0,1**	7,2±0,3
5	0,3 М ТОА	0,6–5	7,5±0,5
6	0,058–0,46 М ТОА	0,2–10	7,3±0,3
7	0,3 М ТАА***	0,03–2	7,9±0,2
8	0,3 М ТДА	0,6–5	7,3±0,5
9	0,3 М ТИОА	1–8	7,0±0,06
10	0,08–0,25 М ТИОА	0,1–12	7,0±0,2
11	0,5 М ТБФ	1–10	4,9±0,3
12	3,6 М ТБФ	0,5–10	

Табл. 21. Константы экстракции Np(IV) растворами аминов и ТБФ в ксилоле.

Следует отметить, что из-за близости окислительно-восстановительных потенциалов разных пар ионов нептуния поведение элемента при экстракции необязательно однозначно будет определяться его валентностью в исходном растворе, особенно в условиях, когда велики значения константы скорости и константы равновесия реакции диспропорционирования. При длительном контакте с различными экстрагентами возможен переход слабо экстрагируемого Np(V) в другую, хорошо экстрагируемую валентную форму. Этот процесс может помешать

количественному выходу Np(V) при экстракционном отделении от U(VI) и Pu(IV) . Благоприятным является то обстоятельство, что диспропорционирование Np(V) существенно замедляется при низких его концентрациях.

В практике аналитического определения нептуния наиболее широкое применение нашли следующие экстракционные приемы:

1) экстракция Np(IV) нейтральными фосфорорганическими соединениями (трибутилфосфат, диизоамиловый эфир метилфосфоновой кислоты), аминами (триоктиламин (ТОА), триалкиамина (ТАА), триизоактиламин (ТИОА), трилауриламмин, 4-Метил-м-фенилендиамин 2,4-Диаминотолуол 2,4-(ТДА) и хелатообразующими реагентами (тиофенкарбонилтрифторацетон или теноилтрифторацетон, ТТА) с целью отделения нептуния от большинства элементов, не экстрагирующихся в выбранных условиях;

2) экстракция Np(VI) нейтральными фосфорорганическими соединениями; 3) экстракция из раствора нептуния (V) примесей: прежде всего Th, Zr, Pu(IV) и U(VI) , частично трехвалентных РЗЭ, Am и Cm, нейтральными фосфорорганическими соединениями (трибутилфосфат, ТБФ; диизоамилметилфосфонат, ДАМФ), фосфорорганическими кислотами (ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота, Д2ЭГФК) или растворами хелатообразующих реагентов (ТТА), а также Fe(III) в виде роданидных комплексов с изоамиловым спиртом. Обычно с помощью третьего приема производят дополнительную тонкую очистку нептуния от некоторых примесей, наиболее сильно мешающих анализу.

Табл. 26. Константы экстракции ионов нептуния

Равновесная реакция	Состав водной фазы	Экстрагент (М)	Растворитель	lg K _э
$[\text{Np}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_{\text{водн}} + 2[\text{TOAHNO}_3]_{\text{орг}} \rightleftharpoons \rightleftharpoons [(\text{TOAH})_2\text{Np}(\text{NO}_3)_6]_{\text{орг}} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,1—10 М ННО ₃ 0,1 М ННО ₃ , 1—4 М NaNO ₃ 2—10 М ННО ₃	ТОА (0,06—0,5) ТОА (0,1) ТОА (0,003—0,9)	Ксилол » »	7,15±0,07 7,2±0,3 6,95±0,1
$[\text{Np}^{4+} + 4\text{NO}_3^+]_{\text{водн}} + 2[\text{TOAHNO}_3]_{\text{орг}} \rightleftharpoons \rightleftharpoons [(\text{TOAH})_2\text{Np}(\text{NO}_3)_6]_{\text{орг}}$	0,1 М ННО ₃	ТОА	Ксилол	7,1±0,2 3,5
$[\text{Np}^{4+} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^-]_{\text{водн}} + 2[\text{TOAHNO}_3]_{\text{орг}} \rightleftharpoons \rightleftharpoons [(\text{TOAH})_2\text{Np}(\text{NO}_3)_6]_{\text{орг}} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,1 М — 10 М ННО ₃	»	»	7
$[\text{Np}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_{\text{водн}} + 2[\text{ТНОАННО}_3]_{\text{орг}} \rightleftharpoons \rightleftharpoons [(\text{ТНОАН})_2\text{Np}(\text{NO}_3)_6]_{\text{орг}} + 2\text{H}_2\text{O}$	1—8 М ННО ₃	ТНОА (0,3)	»	7,0±0,06
$[\text{Np}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_{\text{водн}} + 2[\text{ТААННО}_3]_{\text{орг}} \rightleftharpoons \rightleftharpoons [(\text{ТААН})_2\text{Np}(\text{NO}_3)_6]_{\text{орг}} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,03—2 М ННО ₃	ТАА (0,3)	Полиал- килбензол	7,9±0,2
$[\text{Np}^{4+}]_{\text{водн}} + 4[\text{H}_2(\text{Д}2\text{ЭГФК})_2]_{\text{орг}} \rightleftharpoons \rightleftharpoons \{\text{Np}[\text{H}(\text{Д}2\text{ЭГФК})_2]_4\}_{\text{орг}} + 4[\text{H}^+]_{\text{водн}}$	0,5 М НСl	Д2ЭГФК (0,2)	Толуол	5,3
$[\text{NpO}_2^{2+}]_{\text{водн}} + 2[\text{H}_2(\text{Д}2\text{ЭГФК})_2]_{\text{орг}} \rightleftharpoons \rightleftharpoons \{\text{NpO}_2[\text{H}(\text{Д}2\text{ЭГФК})_2]_2\}_{\text{орг}} + 2[\text{H}^+]_{\text{водн}}$	0,5 М НСlО ₄	Д2ЭГФК (0,15)	»	4,3

7.2.3 Хроматографическое отделение нептуния

Для отделения нептуния используют катионообменную, анионообменную и распределительную хроматографии, в том числе распределительную хроматографию с «обращенными фазами», которую называют также экстракционной хроматографией. Описано поведение нептуния (VI) при сорбции на неорганических сорбентах.

В хроматографии высокая эффективность разделения элементов достигается за счет применения селективного адсорбента или состава раствора, благоприятствующего селективной адсорбции или десорбции. Многократное повторение процессов сорбции и десорбции по мере промывания адсорбента и движения хроматографических полос по колонке позволяет эффективно разделять элементы даже при очень небольших различиях в их коэффициентах распределения. При использовании селективного адсорбента хроматографию проводят фронтальным способом, который является самым высокопроизводительным. В других случаях разделение проводят способами элюативной или вытеснительной хроматографии.

Пригодность ионитов для целей выделения и отделения нептуния или других элементов определяется величинами емкости и коэффициентов их распределения. В ионообменной хроматографии коэффициент распределения определяют как отношение равновесных количеств элемента, поглощенных 1 г ионита и оставшихся в 1 мл раствора. Отношение коэффициентов распределения (фактор разделения) определяет возможность разделения ионов в данных условиях. От величины фактора разделения зависит необходимая длина промывной зоны хроматографической колонки. Емкость ионита определяется числом миллиграммов-эквивалентов элемента, поглощенных 1 г ионита.

Методы распределительной и экстракционной хроматографии основаны на использовании процессов экстракции. При этом одна из двух несмешивающихся жидких фаз удерживается на твердом, иногда пористом инертном носителе. В качестве последнего используют силикагель, бумагу и бумажную массу, песок, стружку фторопласта и др. На носителе удерживают или водную, или органическую фазы. В последнем случае носитель гидрофобизируют. Фаза, которая используется для промывания колонки, предварительно насыщается неподвижной фазой. В экстракционной хроматографии, в отличие от экстракции, органическая фаза фиксируется на носителе обычно в неразбавленном виде, а хелатообразующие реагенты - в твердом виде.

Нептуний, как и другие актиниды, во всех валентных состояниях способен сорбироваться на **катионитах** из растворов разбавленных минеральных кислот. Чаще всего используют катиониты с сильнокислотными активными сульфогруппами (КУ-1, КУ-2, дауэкс-50, амберлит IR-120 и др.). Селективность сорбции на катионитах невелика, поэтому разделение с их помощью достигается при элюировании специально подобранными растворами комплексообразующих реагентов. Как известно, относительная величина сорбции актинидов в различных валентных состояниях снижается в следующем ряду: IV > III > VI > V. Нептуний (VI) легко восстанавливается смолами до пятивалентного состояния.

Изменение относительной величины сорбции на катионите дауэкс-50 иллюстрируется данными **Табл.** при концентрации 3,2 М HCl. В этой таблице показаны также изменения объема элюента, используемого для вымывания различных ионов нептуния и плутония, в зависимости от концентрации кислоты.

Табл. 27. Вымывание нептуния и плутония растворами HCl с катионита дауэкс-50.

Концентрация HCl, М	Объем элюента, мл					
	Np(VI)	Pu(VI)	Np(V)	Np(IV)	Pu(IV)	Pu(III)
3,20	10,1	8,2	2,6	1000	1000	102
6,2	—	2,8	2,0	100	70	27
9,3	—	2,0	2,0	16	7	20
12,2	—	2,0	2,0	8	7	12

Сорбцию на катионите часто используют для очистки 0,3-1 М азотнокислых растворов нептуния (V). При этом он остается в фильтрате, а большинство прочих элементов поглощается катионитом.

Концентрация HNO ₃ , М	Коэффициент распределения	Концентрация Ca(NO ₃) ₂ , М *	Коэффициент распределения
3	80	1	60
4	200	2	400
5	400	2,5	1 500
6	1000	3	6 000
7,5	3000	3,5	18 000
8,5	2500	3,2	55 000
10	1100	4,7	90 000
11	700	5,2	120 000
12	300	6	180 000
14	50		

Табл. 28. Коэффициенты распределения Np(IV) между анионитом дауэкс-1 и нитратными растворами.

При отделении нептуния чаще применяют **анионообменный метод** вследствие его большей селективности по сравнению с катионным обменом. Анионные комплексы нептуния, образуемые с нитрат- и хлорид-ионами, хорошо сорбируются на анионитах дауэкс-1, дауэкс-2, АМ, АВ-17 и др. Подобно другим актинидам, сорбция нептуния падает в ряду Np (IV) >

Np (VI) > Np (III) > Np (V), который соответствует ряду ослабления комплексообразующих свойств ионов актинидов. Пяти- и трехвалентные актиниды, кроме Pa (V), практически не сорбируются анионитами при любой концентрации HCl. Нептуний (VI) сорбируется из растворов 6М HCl, а нептуний (IV) - из 4 М HCl. Исходя из близости свойств Np (III) и Am (III), можно предположить, что Np (III) должен сорбироваться на анионитах из 20 М растворов LiCl. Добавление в солянокислые растворы этанола приводят к увеличению коэффициента распределения Np (V): при сорбции на анионите леватит М-500 из 2-8 М HCl он равен 1 (максимальное значение равно 6 из 1,3М HCl, а в 80%-ном спирте он достигает максимального значения 16 в 5М HCl).

С помощью анионного обмена осуществляют тонкую очистку нептуния. В типичной методике сочетается отделение нептуния от посторонних металлов с помощью нитратного элюирования и отделение от других актиноидов с помощью хлоридного элюирования, а также замена нитратной среды на хлоридную.

Аппаратура. Анионообменную колонку из стекла (длина 60 см, диаметр 15 см, площадь поперечного сечения 180 см²), заканчивающуюся фланцами PVC, заполняют 10 л смолы дауэкс 1Х4, 50-100 меш (400- 1600 отв./см²), в нитратной форме.

Подготовка к работе. Промывают колонку смесью 6,5 М HNO₃ + 0,1 М FeSCN₄ + 0,1 М гидразин в количестве, равном двум объемам пустой колонки (V).

Проведение эксперимента. 200 г очищаемого NpO₂ выдерживают в 2 л конц. HNO₃ + 0,1 М HF при 100° в течение 2 ч. Обработку повторяют три раза, используя такие же количества свежей кислоты, до полного растворения вещества. Разбавляют раствор дистиллированной водой до концентрации ионов H⁺ 6,5 моль/л. Чтобы перевести нептуний в состояние Np⁴⁺, а плутоний — в Pu³⁺, прибавляют гидразин и FeSO₄ и доводят их концентрации до 0,1 М. Гидразин следует добавлять в первую очередь, он разрушает присутствующий в растворе NO₂, который снижает восстановительную способность Fe²⁺.

Приготовленный раствор пропускают через колонку со скоростью 0,3 мл/(мин·см²) (10 мг Np/(мг·см²)). Колонку промывают последовательно смесью 6,5 М HNO₃ + 0,1 М FeSO₄ + 0,1 М N₂H₄ (объем равен 5V), раствором 6,5 М HNO₃ + 0,1 М N₂H₄ (также 5V), а затем смесью концентрированной HCl + 0,1 М NH₃ОНCl (4V), чтобы перевести адсорбированный на смоле нитратный комплекс нептуния в хлоридный. Восстанавливают оставшийся Pu⁴⁺ до Pu³⁺, пропуская 2V смеси конц. HCl + 0,1 М HI, Pu³⁺ элюируют раствором конц. HCl + 0,1 М NH₃ОНCl (объем 6V). Нептуний вымывают из колонки 5 М HCl (3V). После этого подготавливают колонку для повторного пропускания раствора, содержащего Cl⁻, для чего смывают со смолы уран одним объемом воды и переводят смолу в соответствующую форму с помощью смеси конц. HCl + 0,1 М HI. К первой фракции, содержащей нептуний, добавляют LiCl и доводят концентрацию Cl⁻ до 10,5 М, а концентрацию HI — до 0,1 М. Этот раствор снова пропускают через колонку со скоростью 1,5 мл/(мин·см²) (10 мг Np/(мг·см²)), промывают смесью конц. HCl + 0,1 М NH₃ОНCl (10V) и элюируют нептуний 5 М HCl. Из раствора осаждают нептуний щавелевой кислотой в виде оксалата и прокалывают его сначала в течение 6 ч при 600°, а затем 6 ч при 700°C. Содержание нептуния определяют спектроскопически (искровой разряд) или путем измерения полного числа α-частиц, испускаемых препаратом.

Существует метод глубокой очистки ²³⁷Np и ²³⁹Pu от Am, U, Fe, Al и др., основанный на **распределительной хроматографии** U (VI), Np(IV) и Pu(III) в системе диэтиловый эфир - раствор 0,5 М

HNO_3 , насыщенный NH_4NO_3 и содержащий 0,1 М сульфата железа (II). Коэффициент очистки нептуния от плутония достигает 2000. Повторная очистка нептуния тем же способом позволяет получить продукт, не содержащий даже следов плутония.

Выделение нептуния из облученного урана можно осуществить методом распределительной хроматографии с обращенными фазами (экстракционной хроматографии), с использованием в качестве экстрагентов ТБФ, ТОА и ТЛА. Органическую фазу удерживают гидрофобизированными носителями, порошком диатомита и кизельгуром, обработанными парами дихлордиметилсилана, бумагой и полифторэтиленом.

Описан метод разделения нептуния и плутония, основанный на различной летучести их галогенидов. При 600° тетрагидрид нептуния более летуч, чем тригидрид плутония. Галогениды получаются действием CCl_4 на смесь двуокисей или оксалатов при 650° ; при этом нептуний собирается в конденсате возгонов. Коэффициент очистки нептуния (первоначально содержащего 4% Pu от плутония равен $3 \cdot 10^3$; выход нептуния равен 96%. С целью отделения нептуния от осколочных элементов - Ge, As, Se, Br, Tc, Ru, Sn, Sb, J, Xe и Kг, образующих летучие соединения, - пробы выпаривали почти досуха и обрабатывали разными кислотами. Гексафторид нептуния по своей летучести близок аналогичным соединениям урана и плутония (несколько уступает первому и превосходит второе). Фториды многих других элементов отличаются значительно меньшей летучестью. Вероятно, при использовании летучести гексафторида нептуний легко может быть отделён от многих элементов, кроме урана и плутония.

Из сравнения различных методов отделения нептуния следует, что экстракционные и хроматографические методы значительно более эффективны, чем методы осаждения. Последние характеризуются небольшой продолжительностью и используются в основном для концентрирования нептуния и отделения его от мешающих анионов. Отделение нептуния от ионов Cl^- , NO_3^- и ClO_4^- проводят осаждением Np(IV) и Np(VI) аммиаком или соосаждением с диуранатом аммония. Для отделения от сульфат-, оксалат-, тартрат-, ЭДТА-ионов и др. применяют осаждение щелочью. Экстракционные методы характеризуются высокими коэффициентами очистки от некоторых элементов, большой скоростью выполнения, но они не универсальны и малопригодны для концентрирования нептуния. Сочетание различных экстракционных методов позволяет достигнуть эффективного разделения с наибольшими коэффициентами очистки от основных мешающих элементов. Для отделения нептуния от Fe, Cr, Al, PЗЭ, Ca, Na и других элементов используют экстракцию Np(IV) аминами или с ТТА, экстракцию Np(VI) с ТБФ или ДАМФ. Для отделения от Рн и U применяют экстракцию Np(IV) с ТТА или экстракцию Pu и U с ДАМФ или ДЭГФК в присутствии Np(V) . Если очистка экстракцией диизоамиловым эфиром метилфосфиновой кислоты недостаточна, то предварительно проводят экстракцию Np(IV) аминами. С целью отделения от урана применяют экстракцию с ДАМФ из солянокислой среды. Отделение Np(V) от U, Pu, Zr, PЗЭ, Th и Fe проводят экстракцией последних с ДАМФ из роданидных растворов. Методы хроматографии позволяют отделить нептуний за одну операцию от большего числа элементов и достичь очень высоких коэффициентов очистки. Однако они трудоемки в исполнении и довольно продолжительны. Однако следует заметить, что возможности их пока далеко не исчерпаны, и они могут быть значительно улучшены.

7.3 Определение нептуния

Аналитическому определению нептуния обычно предшествует его концентрирование, выделение и очистка. Чаще всего для количественного определения нептуния используют радио-метрические и спектрофотометрические методы.

7.3.1 Радиометрические методы

Радиометрические методы являются главными для идентификации и количественного определения нептуния. Это более чувствительные методы, чем химические и спектральные методы. Для определения ^{237}Np наиболее подходящей является α -радиометрия, а для измерения ^{239}Np используется γ -спектроскопия.

Удельная α -активность ^{237}Np составляет 1540 α -частиц/(мкг•мин). Определение ^{239}Np и ^{238}Np проводят изменением β -активности (чувствительность 37 Бк) или γ -излучения (чувствительность $3,7 \cdot 10^4$ Бк) с энергией соотв. 100 и 1000 кэВ. В отсутствие мешающих α -излучателей (таких как ^{239}Pu и ^{241}Am) ^{237}Np может быть отделён с помощью пропорционального счётчика. Чувствительность радиоактивационного определения ^{237}Np (по γ -линии ^{238}Np) 10^{-3} мкг. Приготовление α -активных препаратов осуществляют несколькими способами: выпариванием, электролитическим осаждением, распылением раствора в электрическом поле и др.

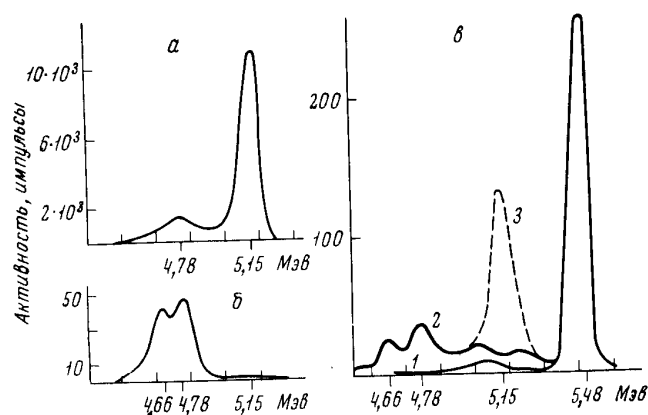


Рис. 21. α -Спектры препаратов. α - спектр смеси ^{237}Np и ^{239}Pu в соотношении 1:12 (по активности); б - то же, в совпадении с γ -квантами с энергией 90 кэВ; в - спектры совпадения: 1 - чистый препарат ^{239}Pu с небольшой примесью ^{238}Pu и ^{241}Am ; 2 - смесь ^{237}Np и ^{239}Pu в соотношении 1:1000 по активности; 3 — то же, с добавкой 0,1 мкюри ^{137}Cs

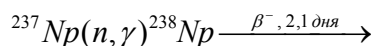
Ввиду низкой удельной α -активности ^{237}Np радиометрический метод определения его по α -счету отличается невысокой чувствительностью - 0,1 мкг Np - и малой избирательностью по отношению к прочим α -излучателям. Так, определению ^{237}Np мешает ^{239}Pu при весовом соотношении к ^{237}Np , равном $5 \cdot 10^{-4}$: 1; ^{241}Am мешает в количестве примерно в 50 раз меньшем (10^{-5} :1). Для повышения избирательности по отношению к этим элементам можно определять нептуний с помощью γ -спектрометрии по γ -линии ^{237}Np и дочернего ^{233}Pa в области 90 кэВ. Однако в этом случае чувствительность определения снижается в 100-1000 раз, уменьшается также избирательность метода по отношению к продуктам деления. Более эффективно повышение избирательности с помощью измерения α -спектров и особенно α -спектров в совпадении с γ -квантами с энергией около 90 кэВ.

Чувствительность радиометрического определения ^{239}Np и ^{238}Np в пересчете на вес нептуния значительно выше (10^{-2} - 10^{-3} нг этих изотопов), но из-за более высоких уровней фона β -излучения по сравнению с фоном α -излучения она значительно ниже по числу распадов в минуту, чем при измерении ^{237}Np , и составляет 10^{-2} - 10^{-3} расп/мин. Определение этих изотопов методом расчета не избирательно. Для уменьшения влияния продуктов деления предпочитают определять ^{239}Np и ^{233}Np с помощью γ -спектрометрии по γ -линиям в области 100 и 1000 кэВ соответственно. ^{239}Np определяют также по γ -линиям с энергией в области 200 кэВ.

Чувствительность определения нептуния измерением α -спектра или методом α,γ -совпадений практически совпадает с чувствительностью определения его по общей α -активности, хотя при использовании метода α,γ -совпадений число зарегистрированных импульсов на 1 мкг ^{237}Np примерно в 30 раз меньше, чем при измерении α -активности. Это обусловлено тем, что при измерении спектра совпадений в еще большей степени падает фон, регистрируемый установкой.

7.3.2 Радиоактивационный метод

Для увеличения чувствительности определения ^{237}Np можно использовать радиоактивационный метод. При облучении медленными нейтронами происходит следующая ядерная реакция (сечение активации 170 барн):



При этом образуется короткоживущий изотоп ^{238}Np , удельная активность которого превышает удельную активность ^{237}Np в $4 - 10^8$ раз. Вследствие этого для увеличения чувствительности радиометрического определения нептуния в 100 раз достаточно превратить в ^{238}Np всего $10^{-3}\%$ ^{237}Np . Определение ^{238}Np ведут по его γ -линии в области 1.0 МэВ. Измерению ^{238}Np мешают короткоживущие продукты деления ^{239}Pu и ^{235}U , отчасти продукты активации La и Al. Избирательность метода невысока, хотя многие из прочих элементов могут присутствовать в значительных количествах. Для увеличения избирательности выделяют нептуний как из проб перед облучением, так и из растворов облученных препаратов.

При использовании химических методов отделения нептуния (как до, так и после облучения) радиоактивационный метод позволяет определять сотые доли микрограмма нептуния в присутствии до 10^6 -кратных количеств Pu и до 10^8 -кратных количеств естественного урана. Ошибка определения нептуния этим методом составляет +10-30%. Время облучения зависит от мощности нейтронного источника; время выдержки после облучения равно 1-2 дням..

7.3.3 Спектрофотометрические методы

Спектрофотометрические методы применяются ограниченно вследствие низкой чувствительности, что обуславливает необходимость работы с большими пробами и выполнения операций в перчаточных боксах. Однако такие методы позволяют получать количественную информацию по концентрациям нептуния в разных окислительных формах при их совместном присутствии. Количественные измерения проводят при длинах волн, соответствующих нескольким узким полосам поглощения.

Водные и органические растворы нептуния имеют характерные спектры поглощения. По этим спектрам можно определять как состояние нептуния, так и его количество. Аналитически важные полосы поглощения ионов нептуния лежат в ультрафиолетовой (УФ) области. Поглощение растворов подчиняется закону Бера, и оно может быть использовано для количественного анализа. Определение нептуния по этим полосам является весьма малоизбирательным, так как УФ-излучение поглощается многими примесями. Для количественного определения нептуния наиболее пригодна интенсивная полоса Np(V) при длине волны 983 нм, так как в инфракрасной области поглощение, обусловленное примесями, значительно слабее.

Большой чувствительностью (~ 2 мкг нептуния) обладают методы, основанные на реакциях с органическими реагентами. Существенное повышение чувствительности спектрофотометрического определения нептуния даёт использование его окрашенных комплексов с очень высокими молярными коэффициентами поглощения. Наибольшее применение нашли о-арсоно-(или о-фосфоно-)-о'-оксизосоединения: реагенты групп арсеназо - торон и хлорфосфоназо. Эти реагенты образуют прочные внутри комплексные соединения с ионами нептуния, особенно с Np(IV) , давая контрастные и высокочувствительные цветные реакции. Прочный, окрашенный в зелёный цвет, комплекс образует Np(IV) с арсеназо (III). Возникающие окраски не являются специфичными только для нептуния, так как и другие элементы образуют с этими реагентами окрашенные комплексные соединения. В связи с наибольшей устойчивостью нептуния в пятивалентном состоянии используют цветные реакции Np(V) , т.к. для других однозарядных ионов цветные реакции практически отсутствуют. Нашли применение цветные реакции Np(IV) , которые вполне аналогичны реакциям ионов четырехвалентных элементов (Th, U, Pu и Zr). Наиболее чувствительными и оптически селективными (т. е. отличающимися наибольшим сдвигом длины волны максимума поглощения соединения по сравнению с положением максимума самого реагента) являются реакции с арсеназо III, хлорфосфоназо III и 4-(2-пиридилазо) резорцином (ПАР).

7.3.4 Титриметрические методы

Из различных титриметрических методов наиболее разработан комплексометрический метод определения нептуния. Окислительно-восстановительные титрования были использованы преимущественно при исследовании и для идентификации валентных состояний нептуния. Например, применяют спектрофотометрическое титрование, основанное на окислении нептуния (V) церием (IV) и на восстановлении нептуния (VI) железом (II) и оловом (II). Оптическую плотность измеряют в полосе поглощения нептуния (V) при 984 нм. Иодометрическое титрование было применено для идентификации семивалентного состояния нептуния.

Чувствительный метод определения нептуния (IV) основан на образовании в слабокислых растворах прочного комплексного соединения нептуния (IV) с ЭДТА состава 1:1. В качестве индикатора использован ксиленоловый оранжевый (КО). Титрование проводят при pH 1,3-2,0 растворами комплексона III с концентрацией не менее $2 \cdot 10^{-3}$ М.

7.3.5 Электрохимические методы

Электрохимические методы определения нептуния (полярографический, методы амперометрического, потенциометрического и кулонометрического титрования) основаны на окислительно-восстановительных реакциях типа $\text{Np(IV)} \leftrightarrow \text{Np(III)}$ и $\text{Np(V)} \leftrightarrow \text{Np(VI)}$. Сравнивая электродные потенциалы соответствующих пар ионов с потенциалами аналогичных пар ионов других элементов - постоянных спутников нептуния, можно заметить, что лишь немногие из прочих элементов склонны претерпевать превращения в области потенциалов пар ионов нептуния. Поэтому избирательность этих методов определения нептуния может быть достаточно высокой. К тому же ею можно управлять с помощью добавления комплексообразующих веществ для сдвига равновесий тех или иных превращений. Электрохимические методы привлекают к себе внимание химиков-аналитиков также тем, что они являются весьма удобными для проведения дистанционного и автоматического контроля. Недостатками этих методов являются использование довольно сложных приборов и малая чувствительность. Так, самый чувствительный из известных для нептуния электрохимических методов - метод квадратно-волновой полярографии требует наличия в пробе по крайней мере нескольких микрограммов. Чувствительность электрохимических методов может быть повышена за счет использования микроэлектродов с низкими абсолютными величинами фоновых токов. В то же время методы электрометрического титрования отличаются высокой точностью. При использовании достаточно больших навесок и соблюдении необходимых условий можно анализировать чистые препараты и растворы с ошибкой $\pm 0,1\%$. Такая высокая точность трудно достижима при применении других методов.

Обратимость окислительно-восстановительных реакций в парах Np(III)/Np(IV) и Np(V)/Np(VI) положена в основу полярографического определения нептуния после его отделения экстракцией с ТТЛ. Хорошо выраженные полярограммы наблюдались в 1 М HCl при использовании квадратно-волнового и обычного полярографов. В 1 М HCl в присутствии 0,1 М хлорида гидроксилamina потенциал полуволны

пары Np (III)/Np (IV) равен $-0,11\text{В}$. Полярнографическому определению нептуния (IV) мешают U(VI) и ион Cl^- .

В амперо-метрическом методе сначала окисляют Np (V) до шестивалентного состояния стандартным раствором Ce(IV) . Титр раствора Ce (IV) определяют амперометрически по стандартному раствору гидрохинона, а титр гидрохинона - по бихромату.

Описаны два потенциометрических метода определения $10\text{-}100\text{ мг}$ нептуния. В первом методе Np (V) титруют до шестивалентного состояния стандартным раствором Ce (IV) , а во втором методе Np (VI) титруют до пятивалентного состояния стандартным раствором перхлората железа (II).

В кулонометрическом титровании при постоянном токе используют, основанный на окислении Np (V) до шестивалентного состояния с помощью электрогенерированного Ce(IV) . Для определения конечной точки титрования они применили амперометрические методы с двумя и одним платиновым электродами.

Кулонометрические методы количественного анализа основаны на измерении количества электричества, затраченного на протекание электродной реакции в соответствии с законом Фарадея, устанавливающим связь между количеством прореагировавшего вещества и количеством израсходованного на реакцию электричества. В методе кулонометрии с контролируемым потенциалом процесс электролиза заканчивается равновесием, отвечающим, согласно уравнению Нернста, заданному потенциалу рабочего электрода. Основными достоинствами этого метода являются: а) малое мешающее влияние многих примесей, сопровождающих нептуний; б) возможность анализа без предварительной калибровки прибора по образцам с известным содержанием определяемого компонента (при наличии разработанной методики); в) малая ошибка определения. Избирательность определения этим методом можно регулировать как путем добавления подходящих комплексообразующих реагентов, изменяющих величины формальных потенциалов электродных процессов различных конкурирующих пар, так и изменением величины потенциала рабочего электрода, вследствие чего на основании уравнения Нернста изменяются степени превращения определяемого элемента и примесей.

7.3.6 Определение содержания валентных форм нептуния

Содержание различных валентных форм нептуния при концентрациях элемента выше $0,1\text{ г/л}$ обычно определяют спектрофотометрическим методом. Измерение светопоглощения только при одной длине волны, соответствующей максимуму светопоглощения, в точных количественных анализах является недостаточным, поскольку в области полосы поглощения, характерной для каждой валентной формы нептуния, заметно поглощают и другие его формы. Поэтому измерение светопоглощения производят при нескольких длинах волн, характерных для определяемых валентных состояний. Затем для каждой длины волны составляют систему уравнений вида

$$\varepsilon_1 x_1 + \varepsilon_2 x_2 + \varepsilon_3 x_3 = D,$$

где ε_1 , ε_2 и ε_3 - молярные коэффициенты поглощения растворов ионов Np (IV) , Np (V) и Np (VI) соответственно; x_1 , x_2 и x_3 - молярные концентрации указанных форм; D - оптическая плотность анализируемого раствора при данной длине волны. Решением системы уравнений определяют соотношение валентных форм нептуния. Такой подход применяют для спектрофотометрического определения Np(IV) и Np(V) в их смеси в азотнокислых растворах. Недостаток этого метода состоит в том, что величины молярных коэффициентов поглощения изменяются вследствие комплексообразования ионов нептуния с анионами.

Идентификацию валентного состояния и определение относительного содержания каждой валентной формы для малых количеств нептуния проводят на основе использования избирательных методов выделения каждой валентной формы нептуния. При этом используют только методы, при применении которых не изменяется валентное состояние нептуния. Для отделения Np(IV) от Np(V) и Np(VI) используют избирательное соосаждение Np(IV) с фенил arsonатом и фосфатом циркония, с оксалатом урана (IV). Np(V) количественно соосаждается с фторидом лантана, что позволяет его отделить от шестивалентных актинидов. Для соосаждения и определения нептуния Np (VI) применяют уранилтриацетат натрия.

Кроме методов осаждения, могут быть применены также методы экстракции и ионного обмена. Для отделения Np (IV) используют экстракцию с ТТА, ТОА и другими аминами, а также сорбцию на анионите. Для определения содержания Np(V) проводят отделение его четырех- и шестивалентных форм экстракцией с ТБФ, ДЭГФК и ДАМФ. Известен метод разделения валентных форм нептуния, основанный на противоточной экстракции с ТБФ на 60 ступенях из $5,4\text{ М}$ HCl , в котором Np(VI) полностью концентрируется в органической фазе, Np(IV) - в водной фазе первых 40 ступеней, а Np(V) - в водной фазе последних 10 ступеней. Для разделения четырех-, пяти- и шестивалентного нептуния используют экстракционную хроматографию. В качестве носителя применяют гидрофобизированный кизельгур, пропитанный трибутилфосфатом. После проведения разделения нептуний обычно определяют в каждой фракции радиометрическими методами.

Распределение малых количеств нептуния между двумя валентными формами - Np(IV) и Np(V) определяют по цветным реакциям Np(IV) с арсеназо III и с ксиленоловым оранжевым.

Для определения субмикрограммовых количеств нептуния используют люминесцентные методы.

В **Табл.** приведены аналитические характеристики различных методов анализа: чувствительность, избирательность, предел применения, ошибка и продолжительность анализа.

Самым чувствительным методом определения нептуния является радиоактивационный. За ним следуют методы α -спектрометрии и спектрофотометрический с арсеназо III. Чувствительность метода α -спектрометрии сильно зависит от техники эксперимента. Она является наибольшей, если водный раствор после отделения нептуния от других элементов выпарить досуха, остаток растворить и нептуний полностью осадить на подложку с помощью электролиза. Если же, как описано во многих радиохимических методиках определения нептуния, наносить на подложку аликвотную часть очищенного водного или органического раствора, то чувствительность метода ухудшается в 10-100 раз. Поэтому для определения нептуния более пригоден спектрофотометрический метод с использованием арсеназо III, который позволяет проводить определение нептуния в объеме 3-10 мл. Применение радиоактивационного метода ограничено ввиду его длительности и необходимости иметь весьма мощный источник нейтронов.

Для характеристики избирательности методов в **Табл. 29** приведены основные мешающие элементы, их допустимые количества и дана качественная оценка избирательности. Допустимыми считаются такие количества примесей, в присутствии которых возникающая систематическая ошибка определения нептуния не превышает указанной в таблице случайной ошибки анализа. Наиболее избирательными методами анализа нептуния являются спектрофотометрическое определение с ксиленоловым оранжевым и кулонометрическое определение при контролируемом потенциале. и широко α -спектрометрический и спектрофотометрический с арсеназо III являются малоизбирательными по отношению к плутонию или урану. Поэтому при их применении почти всегда проводят предварительное отделение нептуния от примесей. С этой целью используют экстракционные или хроматографические методы. К наиболее точным методам определения нептуния относятся амперометрический, кулонометрический и комплексонометрический. Величины случайных ошибок анализа во всех методах определения нептуния в большинстве случаев являются допустимыми, но иногда могут возникать существенные систематические ошибки недостаточно полного отделения примесей. Поэтому большое практическое значение имеют приемы идентификации нептуния после его выделения и очистки.

Табл. 29. Методы определения нептуния (^{237}Np).

Метод	Чувствительность метода, $\mu\text{г}$	Мешающий элемент	Допустимое количество его (по отношению к весу Np)	Избирательность	Определяемое количество Np, $\mu\text{г}$	Ошибка определения, %	Продолжительность анализа
Радиоактивационный (поток нейтронов $10^{18} \text{ нейтрон} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$)	10^{-3}	$\text{Pu}^{239}, \text{U}^{235}$	1	Низкая	0,01—1	$\pm 20 \div 30$	2—6 суток
α -Спектрометрический	10^{-1}	U^{238}	300	»	1—100	$\pm 5 \div 20$	1—2 часа
		Прочие	100				
		Pu^{239}	0,2				
Спектрофотометрический с арсеназо III	10^{-1}	U	50	»	1—15	$\pm 5 \div 20$	10 мин.
		Прочие	50				
		Th	0,1				
		U	1				
Тот же, с измерением прироста светопоглощения	0,5	Pu	100	»	1—10	$\pm 5 \div 20$	30 мин.
		Прочие	1000				
		Th	5				
Спектрофотометрический с ксиленоловым оранжевым	0,5	U	50	Высокая	1—15	± 10	50—100 мин.
		Pu	0,1				
		U	1000				
		Pu	100				
Спектрофотометрический с тороном	1	Fe	100	Средняя	10—100	± 2	30 мин.
		Прочие	100				
		U	10				
		Cr	25				
		Прочие	≥ 50				
Метод квадратно-волновой полярографии	1	Pu	$\leq 0,1$	Низкая	50—500	± 10	30—100 мин.
Комплексометрическое титрование	5	U	> 1	Средняя	50—300; 200; 3000	$\pm 10; \pm 3; \pm 0,5$ соответственно	50—100 мин.
		Cu	> 1				
		Pu	10 ($\leq 2 \text{ мг}$)				
Кулонометрический с контролируемым потенциалом в интервале 0,75—0,98 в	5	Fe	20	Высокая	20; 1000	$\pm 12; \pm 0,1 \div 0,5$ соответственно	1—3 часа
		U	100 (40 мг)				
		Прочие	50				
		Tl	0,01				
Спектрофотометрический (по полосе Np (V) 983 нм)	10	Pu	100	Низкая	100	± 2	30 мин.
		Fe	100				
		U	1000				
		Pu	1				
Спектрофотометрический (по полосе Np (VI) 1230 нм)	100	U	300	Средняя	10 мг	± 1	10—30 мин.
		Прочие	100				
		U	10				
		Pu	10				
Амперометрический	—	Прочие	10	Низкая	1 мг	$\pm 0,2$	1—2 часа

Для этой цели применяют как радиометрические (α - и γ -спектрометрия), так и спектрофотометрические методы. Так, например, ^{237}Np идентифицируют по полосе в спектре α -излучения с энергией 4,78 МэВ, по γ -квантам с энергией в области 90 кэВ и методом α, γ -совпадений (из прочих элементов близкую энергию α -частиц имеют изотопы ^{233}U и ^{234}U ; ^{239}Np - по определению γ -квантов с энергией в области 100, 230 и 270 кэВ и по величине периода полураспада (2,3 дня); ^{238}Np - по γ -линии в области 1,0 МэВ и по периоду полураспада (2,1 дня).

Спектрофотометрический метод основан на измерении спектров светопоглощения растворов нептуния. Используют полосу Np(V) при 983 нм. При спектрофотометрическом определении Np (IV) с арсеназо III идентификация по спектрам не может быть произведена, так как они практически совпадают со спектрами соединений элементов - аналогов: Th, Pu (IV), Zr и для арсеназо III - U(VI). В этих случаях идентификация основана на различии окислительно-восстановительных свойств нептуния и прочих элементов и измерении оптических плотностей раствора в присутствии нептуния как в пяти- так и в четырехвалентных состояниях, при условии, что валентности Th (IV), Zr (IV), U (VI) остаются неизменными. Идентификация нептуния спектрофотометрическими методами затруднена, если содержание плутония превышает 10% от содержания нептуния.

В Табл. 29 приведено также время выполнения определения, включающее время подготовки раствора или препарата для измерения и проведения самого измерения. Для оценки полного времени анализа к указанному в Табл. 29 нужно добавить время затраченное на очистку нептуния от примесей.

Табл. 30. Важнейшие полосы поглощения и молярные коэффициенты погашения нептуния в различных растворах.

Соединение	Полоса поглощения, нм	Молярные коэффициенты погашения, л/(моль.см)		
		1 М НСlO ₄	2 М НСlO ₄	КОН
Np(III)	552	44,5	—	—
	602	25,8	—	—
	661	30,5	—	—
	786	—	44 ^a (50–60°C)	—
Np(IV)	504	22,9	—	—
	590,5	16,1	—	—
	723	—	127	—
	743	43,0	—	—
	825	24,5	—	—
	960	—	162	—
Np(V)	428	11,1	—	—
	617	—	22 ^a	—
	980	—	395	—
Np(VI)	476	6,4	—	—
	557	6,8	—	—
	1223	—	1223 ^a	—
Np(VII)	413	—	—	1370 ± 40
	618	—	—	382 ± 10

7.3.7 Гамма-резонансная спектроскопия

Гамма-резонансная (мёссбауэровская) спектроскопия – важный метод исследования электронного строения, структуры и магнитных свойств твёрдых соединений и металлических фаз нептуния. Метод основан на резонансном поглощении ядрами ²³⁷Np в основном состоянии γ -квантами с энергией 59 кэВ, испускаемых этим изотопом при переходе на возбуждённое 5/2+ состояние в основное 5/2- состояние. Разрешение метода настолько велико, что позволяет измерять очень незначительные изменения энергии ядерных уровней при взаимодействии с электронными облаками (сверхтонкие взаимодействия).

Методами мессбауэровской спектроскопии можно регистрировать три типа сверхтонких взаимодействий, отвечающих различным моментам электростатического и магнитного распределения ядерного заряда. К ним относятся: а) изомерный сдвиг, указывающий смещение пика резонансного поглощения с изменением электронной плотности на ядре; б) квадрупольное взаимодействие между электростатическим квадрупольным моментом ядра и тензором градиента электрического поля, действующим на ядро и приводящим к увеличению числа пиков поглощения в спектре; в) магнитное сверхтонкое взаимодействие между магнитным моментом ядра и действующим на него магнитным полем.

Изомерный сдвиг относительно стандарта NpAl₂, для всех ионных соединений нептуния закономерно возрастает с понижением состояния окисления металла, он также меняется в достаточно широких пределах в зависимости от химического окружения нептуния в сплавах и соединениях. В случае соединений наблюдаются дискретные области колебания значений изомерного сдвига для каждого состояния окисления металла. В каждом состоянии окисления наиболее отрицательный изомерный сдвиг проявляется на фторидах нептуния (от NpF₃ NpF₆), что свидетельствует о максимальной ионности связей Np=F и согласуется с большим различием электроотрицательностей. Изомерный сдвиг нептуния (IV) зависит от электроотрицательности лигандов: NpF₄, NpO₂, NpCl₄ и NpBr₄, но в случае галогенидов Np³⁺ такой зависимости не наблюдается.

В интерметаллических соединениях на изомерный сдвиг оказывает влияние зонная делокализация валентных 5f-, 6d- и 7s-электронов, а также гибридизация орбиталей. Различия в изомерных сдвигах для ковалентных и ионных соединений Np(III) были использованы как доказательства того, что Np₂S₃ относится к соединению ионного типа, подобно Pu₂S₃, и отличается от полуметаллического U₂S₃.

При благоприятных обстоятельствах с использованием поликристаллических образцов мессбауэровская спектроскопия даёт информацию о фазовых переходах в магнитной и кристаллической структурах. Спектр α -Np при 4,2К имеет два квадрупольно-расщеплённых комплекса с различными величинами градиента электрического поля и изомерного сдвига. Эти два резонанса могут быть отнесены к двум неэквивалентным положениям Np в ромбической ячейке. Температурные изменения интенсивности линий сверхтонкого расщепления указывают на наличие анизотропных колебаний решётки для одного из положений и очень слабое проявление этого эффекта в случае другого положения.

7.4 Анализ нептуния в объектах окружающей среды

Коротко остановимся на методах качественного и количественного анализа нептуния.

Существует способ определения нептуния ИСП-масс-спектрометрическим методом в объектах окружающей среды. Недостатками этого способа являются многостадийность процесса очистки нептуния от близких по массе элементов, а также необходимость концентрирования нептуния. Известен способ люминесцентного определения нептуния в объектах окружающей среды, включающий подготовку кислотной вытяжки из образца, стабилизацию Np до Np(IV), экстракционное извлечение Np, внесение полученной пробы в матрицу, прокаливание ее и последующее люминесцентное определение. Очистку нептуния от мешающих элементов ведут с использованием триоктилметиламмония (раствор Томана). Недостатками данного способа являются многостадийность, низкая степень концентрирования нептуния и необходимость регистрации сигнала люминесценции при 77 К.

Снижение порога обнаружения нептуния и увеличение экспрессности определения нептуния обеспечивает способ, основанный на извлечении нептуния на мембранном фильтре, импрегнированном раствором триоктилметиламмония, и помещённом на матрицу из молибдена свинца. Способ включает подготовку кислотной вытяжки из озоленного образца, стабилизацию Np до Np(IV), экстракционное извлечение нептуния, внесение полученной пробы в матрицу, прокаливание ее в течение 50 – 70 мин при 900 – 1000°, последующее измерение сигнала люминесценции нептуния в диапазоне волн $\lambda = 1713 \pm 20$ нм, и определение содержания нептуния по величине измеренного сигнала.

П р и м е р. Два образца озоленной почвы "серозема" (ЧАЭС) по 50 г дважды обрабатывают 25 мл 7,5 моль/л раствором азотной кислоты в присутствии бромноватокислого калия при 80°C. В охлажденные кислотные вытяжки добавляют в качестве метки ^{239}Np . Для стабилизации нептуния в вытяжки добавляют 2,4 г азотнокислого гидразина и 0,1 мл $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л фосфорвольфрамата калия ($\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$). Полученный раствор греют 30 мин при 80°C. В охлажденные растворы помещают мембранные фильтры (2 см), импрегнированные 30%-ным раствором Томана в толуоле. После двух часов встряхивания мембранные фильтры помещают в два кварцевых тигля с 200 мг молибденовокислого свинца, в один из них добавляют аликвоту стандартного раствора ^{237}Np , высушивают и прокаливают при 950°C 1 ч. Сигнал люминесценции измеряют при 1713 нм. Содержание нептуния рассчитывают по формуле

$$C_{\text{Np}} = \frac{I_1}{I_2 - I_1} \cdot C_{\text{CT}} \cdot \frac{A}{m \cdot A_{\text{исх}}},$$

где I_1 - интенсивность люминесценции анализируемого образца; I_2 - интенсивность люминесценции анализируемого образца с добавкой ^{239}Np ; A - активность ^{239}Np на мембранном фильтре; $A_{\text{исх}}$ - активность ^{239}Np , введенного в вытяжку почвы; m - навеска почвы. В результате определения найдено $5 \cdot 10^{-11}$ г Np/г сухого вещества.

Погрешность определения нептуния данным способом не превышает 30%. Способ позволяет концентрировать нептуний на мембране и проводить определение непосредственно на ней. Это позволяет резко увеличить степень концентрирования и избежать многочисленных стадий выделения и очистки. Предел обнаружения способа составляет $2,0 \cdot 10^{-13}$ г/г сухого вещества.

В настоящее время промышленность выпускает люминесцентные анализаторы для определения малых содержаний урана, плутония и нептуния в объектах окружающей среды (почва, природные воды), технологических растворах, местах хранения радиоактивных отходов. Определение содержания актинидных элементов проводится по интенсивности люминесцентного излучения специального кристаллофосфора, в состав которого вводятся анализируемые пробы. Выделение полос люминесценции отдельных элементов в видимой и ближней ИК области спектра осуществляется сменными интерференционными фильтрами.

Высокая селективность люминесцентного излучения кристаллофосфоров позволяет определять малые содержания урана, плутония и нептуния без их предварительного разделения и очистки от других актинидов. Не требуется также очистка от щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов. Такие элементы как железо, никель, хром, кобальт практически также не влияют на результаты анализа (при использовании метода добавок можно проводить определение актинидов при превышении содержаний мешающих элементов до 10^6 - 10^7 раз). Анализ возможен в кислых, щелочных, карбонатных и органических средах, причем в последнем случае вследствие особенностей приготовления кристаллофосфора (спекание в муфеле при 800-1000°C) полностью отсутствует влияние величины содержания органических веществ на результаты анализа.

Пределы обнаружения: (прямое определение)	растворы	почвы
Уран	$2 \cdot 10^{-9}$ г/мл	$2 \cdot 10^{-8}$ г/г
Плутоний	$2 \cdot 10^{-9}$ г/мл	$2 \cdot 10^{-8}$ г/г
Нептуний	$2 \cdot 10^{-10}$ г/мл	$2 \cdot 10^{-9}$ г/г