7. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПЛУТОНИЯ

Получение ^{239}Pu в реакторах связано с рядом неизбежных процессов образования других изотопов плутония и трансурановых элементов, а также разнообразных продуктов деления. Это обстоятельство оказывает влияние на качество плутония и выдвигает сложные проблемы технологического выделения плутония и анализа препаратов различного изотопного состава.

7.1 Очистка плутония

Особенностью препаратов плутония является необходимость их очистки после длительного срока хранения.

Выделение и очистку изотопов плутония осуществляют преимущественно экстракционными и сорбционными методами. Для промышленного производства ^{239}Pu используют пьюрекс-процесс, основанный на экстракции трибутилфосфатом в лёгком разбавителе. В первом цикле осуществляют совместную очистку Pu и U от продуктов деления, а затем их разделение. Во втором и третьем циклах плутоний подвергают дальнейшей очистке и концентрированию. Металлический плутоний получают восстановлением PuF_4 или $PuCl_3$ кальцием или магнием.

При выделении и очистке плутония широко используются различия в химическом поведении его отдельных окислительных состояний, а так же то, что плутоний легче, чем уран и нептуний восстанавливается до 4-валентного и труднее окисляется до 6-валентного состояния. Поэтому обычно при выделении плутония проводят ряд окислительно-восстановительных циклов, в ходе которых плутоний соосаждается с каким-либо носителем, после чего осаждение повторяется, но плутоний, переведенный в другое окислительное состояние, уже не захватывается осадком. Примером может служить лантанофторидный цикл, когда Pu^{IV}, получающийся путем восстановления с SO_2 (причем уран остается шестивалентным), соосаждается с фторидом лантана. После окисления плутония до шестивалентного состояния вновь осаждается LaF_3; плутоний остается в растворе.

7.1.1 Отделение осаждением неорганическими и органическими реагентами

Поведение веществ при индикаторных концентрациях существенно отличается от их поведения при весовых количествах. Для количественного выделения макроколичеств плутония основным критерием является малая растворимость выделяемого соединения. В индикаторных концентрациях плутоний обычно не способен образовывать твёрдую фазу и для его выделения в раствор приходится вводить носитель, с которым и происходит соосаждение плутония. Осаждение весовых количеств применяют в качестве арбитражных и прецизионных методов, а соосаждение используется для концентрирования плутония и очистки его растворов.

Под соосаждением понимают процесс переноса микроколичеств вещества из раствора в твердую фазу. Микрокомпонент (в нашем случае плутоний) может соосаждаться по двум различным механизмам. По первому механизму происходит выделение кристаллических осадков, при котором микрокомпонент входит в кристаллическую решетку и распределяется в объеме осадка непрерывно, хотя не обязательно однородно (изоморфная, изодиморфная сокристаллизация, образование аномально-смешанных кристаллов и т. д.). Во втором случае распределение имеет поверхностно-объемный характер, регулируемый законами адсорбции (первичная, вторичная и внутренняя адсорбция). Сокристаллизация имеет место в тех случаях, когда твердая фаза выделяется в форме хорошо образованных кристаллов с не очень сильно развитой поверхностью, а адсорбция - в случаях захвата микрокомпонента мелкокристаллическими или аморфными осадками с сильно развитой поверхностью.

В **Табл.** рассматривается взаимодействие урана, тория плутония и продуктов деления с химическими реагентами, обычно применяемыми для выделения и очистки плутония из облученного урана. Поскольку на практике чаще всего приходится иметь, дело с азотнокислыми растворами, то данные таблицы относятся именно к таким растворам. При этом предполагается, что в исходном растворе присутствуют уран в виде $UO_2(NO_3)_2$; церий - в виде смеси трех- и четырехвалентных соединений; цезий, стронций, барий, все РЗЭ, иттрий, родий - в виде нитратов; цирконий - в виде нитрата циркония; ниобий - в виде нитрата или взвеси пятиоксида ниобия; рутений — в виде растворимого нитрозонитрата рутения, теллур - в виде $Te_2O_3{\cdot}OH{\cdot}NO_3$; сурьма - в трех- и пятивалентном состояниях; йод - в виде смесей иодида с йодатом.

Табл. 19. Действие различных реагентов на азотнокислые растворы облучённого урана.

Реагент	Pu (VI)	Pu (IV)	Pu (III)	U (VI)	Th	Cs	Ba	Sr	La	Ce (IV)	Y	Nb	Ru	Rh	Sn (II)	Sn (IV)	Zr	Sb (III)
Сульфат калия	НО	О	О	НО	О	НО	О	О	О	О	НО	НО	НО	НО	НО	НО	НО	О
Фосфорная кислота и фосфаты	НО	О	О	РК	О	НО	РК	РК	О	РК	О	О	О	НО	О	О	О	О
Фтористоводородная кислота	НО	О	О	НО	О	НО	О	О	О	О	О	РК	НО	О	НО	НО	РК	НО
Ацетат натрия	О	НО	НО	О	О	НО	НО	НО	НО	О	НО	НД	НО	НД	НО	НД	О	НД
Щавелевая кислота	О	О	О	О	О	НО	РК	РК	О	О	О	НО	НО	НД	НО	НД	РК	НД
Иодат калия	О	О	О	О	О	НО	О	О	О	О	О	НД	НД	НД	НД	НД	О	НД
Перекись водорода	$\overrightarrow{Pu}$(IV) О	О	$\overleftarrow{Pu}$(IV) О	О	О	НО	НО	НО	О	О	О	О	О	О	$\overrightarrow{Sn}$(IV)		НД	НД
									в присутствии щелочи									
Едкая щелочь	О	О	О	О	О	НО	НО	НО	О	О	О	НО	НО	О	РО	РО	О	РО
Карбонаты	О	РО	РО	РО	РО	НО	О	О	О	РО	РО	НД	НО	О	О	РО	О	О

Примечание. О — при действии реагента катион образует осадок; НО — при действии реагента катион не образует осадка; РК — образуемый осадок растворим в минеральных кислотах; РО — образуемый осадок растворим в избытке осадителя; НД — нет данных.

Извлечение плутония из растворов облученного урана и очистка его представляют сложную задачу, которая обычно решается на основе осадительных, экстракционных или ионообменных методов. В основе очистки осадительными методами лежит способность плутония проявлять различные свойства в зависимости от степени окисления, которую можно, по желанию, изменять на протяжении всего процесса очистки. При отделении плутония от урана используют различия в скорости окислительно-восстановительных реакций этих элементов (так, в шестивалентном состоянии более устойчив уран, а в трех- и четырехвалентном - плутоний).

Отделение продуктов деления от плутония основывается на том, что, если данный элемент - продукт деления сходен с одной из валентных форм плутония, то он будет отличаться от плутония в других валентных состояниях. Подобрав число повторяющихся циклов можно очистить плутоний до необходимой чистоты. Из приведенных в **Табл. 19** и данных следует, что для использования сульфата калия, фосфорной, фтористоводородной, фитиновой и фениларсоновой кислот для извлечения и очистки плутония необходимо введение носителя (соли циркония, лантана, висмута и др.). При осаждении карбонатов или ацетатов из растворов, содержащих уран, сам уран служит носителем.

Иногда целесообразнее вместо нескольких одинаковых осадительных операций проводить ряд осаждений различными реагентами. В этих случаях после первоначальной очистки (когда проведено отделение от основной массы урана и продуктов деления одним из перечисленных выше реагентов) для более тщательного отделения плутония от оставшихся примесей применяют другие реагенты, а именно: йодат калия, перекись водорода и щавелевую кислоту. Из приведенных в **Табл. 19** носителей фениларсонат циркония, фитинат циркония и бензолсульфинат циркония наиболее специфичны для выделения четырехвалентного плутония, а уранилацетат натрия и уранилкарбонат калия - для шестивалентного плутония.

Осадительные методы очистки плутония имеют много вариантов. К ним относятся такие методы, как лантансульфатный, висмутфосфатный, лантанфторидный, натрийуранилацетатный, а также соосаждение с двойным селенатом лантана и калия, с сульфатом калия, с арсенатом висмута, с фосфатом циркония, на гидроксидах, с фениларсонатом циркония, с оксалатом лантана, иодатом свинца, иодатом тория, с карбонатами щелочных металлов, с фитинатом циркония, миндалятом циркония, с родизонатом калия, и с органическими соосадителями.

Табл. 20. Соосаждение индикаторных количеств плутония в главных валентных состояниях с различными носителями.

Состав носителя	Pu (III)	Pu (IV)	Pu (VI)
Гидроокиси	С	С	С
Фторид лантана	С	С	НС
Сульфат калия	С	С	НС
Калий лантансульфат	С	С	НС
Калий лантанселенат	С	С	НС
Фосфаты и арсонаты			
Фосфат висмута	С	С	НС
Фосфат циркония	НС	С	НС
Пирофосфат тория	НС	С	НС
Гипофосфат тория	—	С	НС
Гипофосфат урана (IV)	—	С	НС
Фитинат циркония	НС	С	НС
Арсонат висмута		С	НС
Фениларсонат циркония	НС	С	НС
Оксалаты			
Оксалат тория	С	С	НС
Оксалат урана (IV)	С	С	НС
Оксалат висмута	С	С	НС
Оксалат лантана	С	С	НС
Иодаты			
Иодат циркония		С	НС
Иодат тория		С	НС
Иодат церия (IV)		С	НС
Иодат свинца		С	НС
Бензолсульфинат циркония	НС	С	НС
Пероксид тория		С	
Уранилацетат натрия	НС	НС	С
Уранилкарбонат калия	НС	НС	С

Примечание. С — количественное соосаждение; НС — соосаждение меньше 1—2%.

В упомянутых выше методах количественное соосаждение микроколичеств плутония происходит и в том случае, когда

растворимость плутониевого соединения превышает его концентрацию в растворе. При осаждении же макроколичеств растворимость выделяемого соединения в данных условиях является основным критерием пригодности метода. В весовых количествах плутоний присутствует в растворах, прошедших предварительное концентрирование, в ходе которого происходит отделение плутония от основной массы урана и осколочных элементов, с которыми сбрасывается большая часть γ- и β-активности. Растворы, содержащие макроконцентрации плутония, в зависимости от применяемой технологии могут содержать заметные количества различных элементов: K, Na, Ag, Mg, Cu, Fe, Ca, Zn, Pb, Mn, Cr, Ni, Ce, La, Th, U, Np, Am и др., из которых наиболее трудноотделяемыми являются U, Fe, Cr, Zr, Th, Ce и Np.

В зависимости от объекта исследования и методов конечного определения плутония (радиометрический, титриметрический, весовой и спектрофотометрический) предъявляются различные требования и к методам отделения его. Так, в случае радиометрического конечного определения плутония необходимо тщательное отделение от всех элементов - α-излучателей и от основной массы нелетучих солей. Для объемных методов определения необходимо удаление элементов, взаимодействующих с титрующим реагентом. Для весового определения плутония основное требование - отсутствие примесей, не удаляющихся при переведении плутония в весовую форму. Поэтому выбор способа отделения плутония обусловлен составом анализируемого объекта и заданной степенью очистки перед определением.

К обсуждаемым здесь методам относится осаждение плутония (IV) гидроксидом аммония, перекисью водорода или фениларсоновой кислотой и её производными, осаждение иодата,фторида, селенита, фосфата, фитината, купферата, 8-оксихинолинта, бензосульфината, м-нитроббензоата, салицилата, плутония (IV), натрийплутонилтриацетата, оксалатов плутония (III и IV) и осаждение плутония (III) ферроцианидом.

7.1.2 Экстракционное отделение плутония

Экстракционные методы отделения и разделения элементов получили широкое применение в аналитической химии. Особенно большое распространение экстракция нашла в технологии ядерных материалов и переработке облученного ядерного горючего, а также для отделения актинидных элементов от примесей и их разделения в лабораторной практике. Это объясняется тем, что экстракционные методы имеют большие преимущества перед другими способами очистки и разделения, в частности перед методами осаждения. Малая поверхность раздела несмешивающихся фаз практически исключает адсорбционный и механический захват примесей. Кроме того, экстракционные методы характеризуются селективностью, быстрым разделением элементов, возможностью создания непрерывных методов разделения и сравнительной легкостью изготовления дистанционных установок, которые позволяют анализировать высокоактивные растворы. К достоинствам экстракции следует отнести также возможность извлечения очень малых количеств элемента, концентрация которого может быть ниже предела растворимости обычных осадков.

Плутоний в экстракционных процессах ведет себя по-разному в различных валентных состояниях и, переводя его из одного валентного состояния в другое, можно добиться отделения от многих элементов. В большинстве случаев экстрагируемость плутония увеличивается в ряду Pu(V)<Pu(III) <Pu(VI) <Pu(IV), аналогично ряду устойчивости их комплексных соединений. Выбор органического экстрагента определяется не только коэффициентами распределения и разделения, но и рядом других факторов. К последним относится химическая и радиационная устойчивость реагента, лёгкость и быстрота реэкстракции продуктов извлечения, удельный вес органической фазы по сравнению с водной, величина взаимной растворимости экстрагента и воды, величина поверхностного натяжения, вязкость, воспламеняемость, токсичность и стоимость. В качестве экстрагентов используют или кислородсодержащие соединения, такие как эфиры и кетоны, или фосфор-органические соединения, или амины. Применяют также сильные комплексообразователи типа купферона, теноилтрифторацетона, ацетилацетона и др.

Все известные для плутония экстракционные методы можно разделить на экстракцию плутония в виде молекулярных соединений с экстрагентами, на экстракцию в виде внутрикомплексных соединений или солей комплексных анионов плутония с аминами.

Экстракция плутония в виде молекулярных соединений с экстрагентом – один из основных методов выделения и очистки плутония. Большинство экстракционных методов отделения основано на растворимости нитратов плутония в различных органических растворителях. Плутоний экстрагируется в виде молекулярных соединений нитратных комплексов $Pu(NO_3)_4$ и $Pu(NO_3)_6^{2-}$ с экстрагентом. Нитраты плутония хорошо извлекаются кислородсодержащими экстрагентами: спиртами, эфирами, кетонами и эфирами неорганических минеральных кислот-, подобными трибутилфосфату. Известно, что в водных растворах прочность нитратных комплексов актинидных элементов в четырех- и шестивалентном состояниях значительно выше прочности комплексов ионов других металлов, включая трехвалентные актиниды и лантаниды. Методы экстракции плутония и других четырех- и шестивалентных актинидов из нитратных сред довольно селективны, так как многие двух- и трехвалентные элементы в этих условиях не экстрагируются.

Эфиры (например, диэтиловый эфир) применяют для экстракционного отделения плутония в четырёх- и пятивалентном состоянии. Разделение и очистку урана и плутония ведут путём использования в качестве экстрагента β,β'-дибутоксидиэтиловый эфир (бутекс), который легко экстрагирует U(VI), Pu(VI), Pu(IV), Ce(IV) $RuNO\cdot(NO_3)_3$. Коэффициент распределения трехвалентного плутония при всех концентрациях нитрат-иона намного меньше, чем коэффициенты распределения четырех- и шестивалентного плутония, а также шестивалентного урана. Это различие дает возможность разделить уран и плутоний.

Метилизобутилкетон $C_4H_9COCH_3$ (гексон) используют для выделения плутония из облученного урана и очистки его от большого числа других элементов. Четырех- и шестивалентный плутоний экстрагируется метил-изобутилкетоном из азотнокислых растворов. Pu(III), как и другие трехзарядные ионы, экстрагируется метилизобутилкетоном в незначительной степени. Это различие позволяет, комбинируя экстракцию Pu(IV) и Pu(VI) и реэкстракцию плутония в виде Pu(III) растворами, содержащими восстановитель, отделять плутоний от многих элементов. Экстракционное отделение диэтилкетоном $C_2H_5COC_2H_5$ во многом аналогично экстракции метилизобутилкетоном.

Трибутилфосфат (три-н-бутиловый эфир ортофосфорной кислоты или ТБФ) нашел широкое применение для экстракционного отделения плутония. Трибутилфосфат представляет собой неионизованный растворитель и вследствие этого особенно хорошо извлекает нитраты элементов, которые легче всего ассоциируются в молекулы. Основное достоинство экстракции плутония ТБФ заключается в высоких коэффициентах распределения, что позволяет за одну экстракцию практически количественно извлекать плутоний в органическую фазу в отсутствие высаливателей. Этот растворитель нелетуч (т. кип. 289°) и обладает низкой растворимостью в воде и азотнокислых растворах.

Трибутилфосфат очень устойчив в отношении термического разложения и химического окисления. ТБФ устойчив к действию окислителей, в том числе и азотной кислоты. Однако при температурах выше 135° ТБФ может довольно энергично реагировать с азотной кислотой. К положительным свойствам трибутилфосфата относится также его радиационная устойчивость. Основные недостатки трибутилфосфата - значительная вязкость (3,41 *с-пуаз* при 25°) и плотность (0,973), близкая к плотности воды, затрудняют разделение фаз. Для устранения этих помех применяют инертные разбавители: керосин, синтин, хлороформ, четыреххлористый углерод, бензол и парафиновые углеводороды. Коэффициенты распределения плутония при этом понижаются, но остаются достаточно высокими. Избирательность экстракции увеличивается.

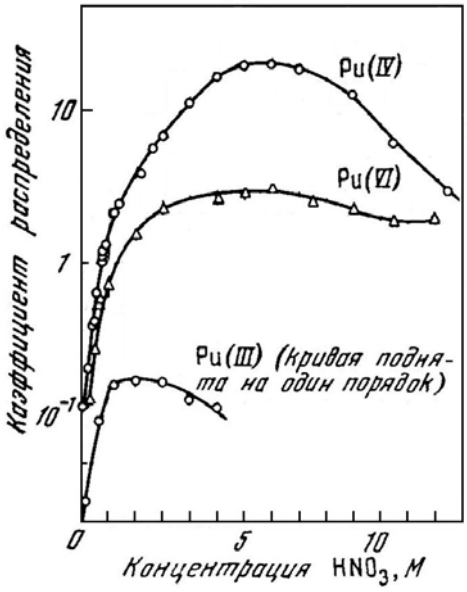


Рис. 18. Экстракция плутония трибутилфосфатом в зависимости от концентрации HNO_3 в водной фазе.

В случае четырехвалентных элементов экстракция улучшается в ряду: Th<Np(IV)<Pu(IV). В шестивалентном состоянии экстрагируемость увеличивается в обратном порядке: Pu(VI)< <Np(VI) <U(VI). Трёхвалентные актиниды экстрагируются трибутилфосфатом плохо. Комплексообразующее действие ТБФ зависит от концентрации азотной кислоты: с повышением кислотности коэффициент распределения увеличивается благодаря высаливающему действию нитрат-иона. При кислотности более 7М происходит уменьшение Kd из-за образования соединений ТБФ с азотной кислотой: концентрация свободного ТБФ падает и экстрагируемость плутония падает. Коэффициенты распределения Pu(IV) и Pu(VI) значительно увеличиваются, если часть азотной кислоты в водной фазе заменить нитратом натрия или другими азотнокислыми солями, нерастворимыми в ТБФ. Это позволяет устранить взаимодействие HNO_3 с ТБФ. Чрезмерное уменьшение кислотности может привести к понижению коэффициента распределения Pu(IV) вследствие его гидролиза.

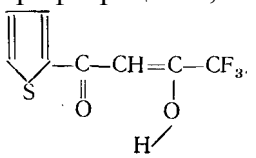
Согласно обычной методики из раствора Pu(IV) в 2,8М HNO_3, предварительно обработанного нитратом гидроксиламина и нитритом натрия, многократно экстрагируют плутоний 35об%-ным раствором трибутилфосфата в керосине. Реэкстакцию из органической фазы производят 0,1М раствором $NH_2OH\cdot HNO_3$. Разработан непрерывный процесс экстракции плутония трибутилфосфатом. Исходный 4-5 *N* азотнокислый раствор, содержащий уран, плутоний и продукты деления, обрабатывают нитритом натрия для переведения плутония в Pu(IV) и экстрагируют раствором ТБФ в углеводороде «Амско 123-15». На этой операции плутоний и уран отделяют от продуктов деления. Затем плутоний реэкстрагируют в разбавленную азотную кислоту, содержащую восстановитель. Хорошие результаты даёт применение ТБФ для экстракционного отделения плутония от урана и продуктов деления из солянокислых растворов. Разбавителем для ТБФ служит четырёххлористый углерод, высаливателем – соляная кислота. Преимущество системы соляная

кислота - ТБФ перед нитратной системой заключается в более высоком факторе разделения и высоких коэффициентах распределения.

При промышленном производстве плутония сначала Pu^{IV} и U^{VI} экстрагируют трибутилфосфатом, после чего органическая фаза приводится в соприкосновение с раствором, содержащим растворитель (например, гидразин). Образующийся при этом Pu^{III} переходит в водную фазу, уран же остается в ТБФ. Цикл очистки повторяется; окончательная очистка и концентрирование плутония достигаются с помощью ионнообменной хроматографии. Экстракцию плутония успешно проводят дибутилкарбитолом, в виде бензолсульфината и многими другими экстрагентами.

Известно большое число органических реагентов, взаимодействующих с плутонием с образованием внутрикомплексных соединений. Образующиеся теноилтрифторацетонаты, 8-оксихинолинаты, купферонаты и др. нерастворимы в воде, но хорошо экстрагируются бензолом, хлороформом, четыреххлористым углеродом и другими растворителями. Экстрагируемость актинидных элементов в виде внутрикомплексных соединений в зависимости от валентного состояния уменьшается в ряде IV >VI >III>V. Поэтому обычно проводят экстракцию актинидов в четырехвалентном состоянии. Эффективность экстракции элементов в виде внутрикомплексных соединений зависит от кислотности раствора. Изменяя кислотность водной фазы, можно избирательно извлекать металлы, образующие различные по прочности комплексы с одним и тем же хелатообразующем реагентом.

Из всех изученных хелатообразующих реагентов наиболее широкое применение получил теноилтрифторацетон, ТТА.



При комнатной температуре это твердое вещество, мало растворимое в воде, но легко растворимое во многих органических растворителях.

Константы равновесия для комплексов плутония в системе вода - теноилтрифторацетон - растворитель очень сильно различаются в зависимости от валентного состояния плутония. В системе плутоний – ТТА-бензол константы равновесия равны ~3 для Pu^{3+} и 1 10^{-5} для Pu^{4+}; значение константы для PuO_2^{2+} очень мало (по аналогии с UO_2^{2+}, вероятно, ~$1 \cdot 10^{-1}$ - 1 10^{-2}). Коэффициенты распределения плутония зависят от природы и концентрации кислоты. Наиболее эффективно Pu(IV) извлекается из азотно-, соляно- и хлорнокислых растворов. Максимальное извлечение плутония 0,1 *М* раствором ТТА в бензоле наблюдается в области концентраций кислот 0,5-1,0 *М*. При более низких концентрациях кислоты экстрагируемость плутония уменьшается вследствие образования гидролизованных полимеров. Поскольку коэффициенты распределения трех- и шестивалентного плутония при экстракции при помощи теноилтрифтор-ацетона значительно ниже коэффициента распределения Pu(IV), необходимо предварительно переводить плутоний в четырехвалентную форму. В случае присутствия в экстрагируемых растворах плутония в виде полимеров и коллоидов последние должны быть разрушены.

Плутоний из органической фазы может быть реэкстрагирован в слабокислый раствор, содержащий восстановитель. В качестве восстановителей используют солянокислый гидроксиламин, хлорид олова (II), хлорид железа (II) и иодид калия. Однако все эти реагенты медленно восстанавливают плутоний до трехвалентного. Быстрая реэкстракция плутония достигается при помощи 8-10 М растворов азотной или хлорной кислот.

Плутоний (IV) в кислых растворах образует с купфероном. осадки, растворимые в различных органических растворителях. Купферонат плутония(IV) хорошо экстрагируется хлороформом. Экстракционное отделение купферонатов металлов чаще всего проводят из солянокислых или сернокислых сред. В азотнокислых растворах наблюдается разрушение купферона, но достигаются хорошие коэффициенты распределения. Эффективность экстракции зависит от концентрации комплексообразующего агента и кислотности раствора. Извлечение плутония в виде купфероната рекомендуется проводить из растворов с кислотностью не выше 1,5 *N* HNO_3. N-Бензоилфенилгидроксиламин (БФГА) является аналогом купферона, но отличается от последнего устойчивостью по отношению к минеральным кислотам. Заметное разрушение реагента наблюдается только в растворах азотной кислоты выше 4 *М*. Кроме того, БФГА устойчив по отношению к свету и нагреванию.

В последнее время для экстракционного отделения плутония все более широкое применение находят высокомолекулярные амины. Амины, как и трибутилфосфат, обладают высокими экстракционными свойствами и могут использоваться в отсутствие высаливателей.

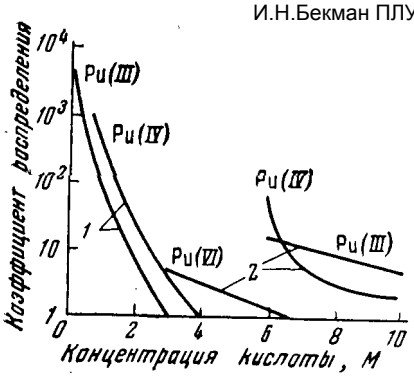


Рис. 19. Коэффициенты распределения ионов плутония в зависимости от концентрации кислоты: 1 – катионит С-50; HNO_3, 2- катионит дауэкс-50, HCl.

Преимущество аминов состоит в высокой радиационной устойчивости, что позволяет извлекать плутоний из высокоактивных сбросных растворов, а также неоднократно использовать экстрагент без очистки и регенерации. Свободные амины хорошо растворяются в органических растворителях, но их соли менее растворимы. Как правило, растворимость солей аминов понижается в следующей последовательности: сульфаты> бисульфаты>хлориды>нитраты, а также третичные>вторичные>первичные аммонийные соли. Для повышения растворимости солей аминов и для увеличения скорости разделения фаз к растворителю добавляют небольшое количество (3-5 объемн.%) высокомолекулярного алифатического спирта. В качестве растворителей для аминов применяют бензол, ксилол, хлороформ и др.

Экстракция аминами происходит тогда, когда извлекаемый элемент в водном растворе находится в виде комплексного аниона или незаряженного комплекса. Для сульфата плутония (IV) этот процесс описывается следующими уравнениями:

$$Pu^{4+} + 3\,SO_4^{2-} \rightleftarrows Pu\,(SO_4)_3^{2-},$$
$$2\,(RNH_3)_2SO_4 + Pu\,(SO_4)_3^{2-} \rightleftarrows (RNH_3)_4 \cdot Pu\,(SO_4)_4 + SO_4^{2-};$$
$$Pu^{4+} + 2\,SO_4^{2-} \rightleftarrows Pu\,(SO_4)_2,$$
$$2\,(RNH_3)_2\,SO_4 + Pu\,(SO_4)_2 \rightleftarrows (RNH_3)_4 \cdot Pu\,(SO_4)_4.$$

Существует следующий порядок экстракции плутония различными аминами из азотнокислых растворов: четвертичные>третичные>вторичные>первичные амины; из сернокислых растворов: первичные>вторичные>третичные. Для большинства реагентов экстрагируемость увеличивается в ряду Pu(IV)>Pu(VI)>Pu(III). Pu(IV) экстрагируется аминами из азотнокислых сред в большей степени, чем из сернокислых растворов, за исключением первичных аминов. На экстракцию плутония аминами также сильно влияет природа растворителя. Поэтому эффективность экстрагента характеризуется сочетанием амин - растворитель, а не одним амином.

7.1.3 Хроматографическое отделение плутония

В технологии и химико-аналитическом контроле плутония получили распространение методы ионообменной и распределительной хроматографии. В последнее время нашли применение также методы отделения плутония на неорганических сорбентах, которые привлекают своей радиационной устойчивостью и простотой приготовления.

Ионообменный метод разделения элементов заключается в селективном поглощении ионов из раствора путем обмена их с ионами активных групп ионита и последующем вымывании (десорбции) ионов с ионообменника. Разделение элементов в значительной степени улучшается при использовании разнообразных приемов вымывания их с ионита. Так, например, в **катионообменных методах** для десорбции часто применяют растворы комплексообразующих реагентов. В анионообменных методах используют, кроме того, восстановительную десорбцию.

Плутоний во всех окислительных состояниях легко сорбируется на катионитах из разбавленных кислых растворов. В основном используются иониты с сильнокислотными активными сульфогруппами. Селективность сорбции на таких ионитах невелика. Отделение от большинства элементов достигается на стадии элюирования специально подобранными элюентами. Из отечественных катиюнитов испытывались КУ-1 и КУ-2, из. зарубежных - дауэкс-50 и С50. Полная обменная емкость для указанных обменников лежит в пределах 4-6 *мг-экв/г.*

Сорбция плутония сильно зависит как от марки катионита, так и от ионной силы раствора. Очевидно, катионный обмен не может быть осуществлен, если концентрация электролита такова, что плутоний находится в виде анионных комплексов, не склонных сорбироваться на катионите. Именно этим можно объяснить парение K_d с увеличением концентрации азотной и соляной кислот.

На практике очистку плутония удобно проводить ионообменным методом с комбинированным хлорид-нитратным элюированием. При этом из очищаемого раствора осаждают плутоний и ряд других элементов пропусканием газообразного аммиака. Гидроксиды отделяют центрифугированием, многократно промывают водным раствором аммиака, снова центрифугируют и растворяют осадок в 8М HCl. Этот раствор пропускают через ионообменную колонку со смолой дауэкс, предварительно обработанной 8М HCl. На смоле остается Fe^{3+} в виде $[FeCl_6]^{3-}$ и Pu^{4+} в виде $[PuCl_6]^{2-}$; большинство посторонних ионов (Th^{4+}, Am^{3+},

Cm^{3+}, Ln^{3+}) не сорбируются. Колонку промывают несколькими объёмами 8М HCl, а затем вытесняют HCl 8М раствором HNO_3. При элюировании 8М HNO_3 железо вымывается в виде Fe^{3+}, а комплекс $[Pu(NO_3)_6]^{2-}$ задерживается на смоле. После полного удаления железа элюируют плутоний 0,35М раствором HNO_3, 0,1М раствором HCl или с помощью 0,5М H_2SO_4, насыщенной SO_2.

Другая группа методов хроматографии основана на **анионном обмене**. Здесь склонность ионов плутония образовывать отрицательно заряженные комплексы используется для ионообменного отделения плутония от сопутствующих элементов. Чаще применяются сильноосновные аниониты отечественных (АМ-1 и АВ-17) и зарубежных (дауэкс-1 и -2, амберлит IRA-400, деацидит FF) марок. Они представляют собой сополимеры полистирола и дивинилбензола с введенными в решетку ионита активными группами тетраметиламмония.

Широкое применение нашла сорбция четырехвалентного плутония из растворов азотной и соляной кислот и их солей, в которых Pu^{4+} способен присоединять до шести нитратных и хлоридных ионов. Шестивалентный плутоний в концентрированных растворах азотной и соляной кислот он существует в основном в виде анионов $[PuO_2(NO_3)_3]^-$ и $[PuO_2Cl_3]^-$. Методы анионного обмена Pu(VI) не получили распространения в связи с трудностью получения плутония в шестивалентной форме, а также из-за неполного отделения от мешающих элементов. В этих же средах трехвалентный плутоний присутствует в катионных формах и слабо сорбируется на анионитах. Это свойство трехвалентного плутония позволяет отделять плутоний от других четырехвалентных актинидов - Th(IV), U(IV) и Np(IV), которые ведут себя аналогично Pu(IV). Сорбция на анионообменниках из растворов соляной и азотной кислот позволяет отделять плутоний от многих элементов.

Существуют способы очистки плутония при помощи следующих друг за другом ионообменных процессов на катионите и анионите. Например метод, основанный на сорбции Pu(IV) из нитратных растворов сначала на анионите, а затем, после десорбции плутония гидроксиламином, на катионите. Возможен еще один анионообменный цикл.

Отделение плутония возможно и на неорганических сорбентах - труднорастворимых неорганических соединений (гидроокисей, окислов и фосфатов) элементов IV—VI групп периодической системы. В качестве сорбентов для отделения плутония испытывались SiO_2, TiO_2, Nb_2O_5, MnO_2, ZrO_2, CaF_2, фосфаты и пирофосфаты циркония, смешанные соединения типа кремнийфосфата циркония и силикагели. Сорбционные и обменные свойства неорганических соединений в значительной степени зависят от способа их приготовления. Они обладают рядом преимуществ перед ионообменниками на органической основе: относительно высокой устойчивостью к действию интенсивной γ-радиации и высокой температуры. К недостаткам большинства неорганических сорбентов следует отнести их сравнительно малые ёмкости, низкие скорости сорбции и неустойчивость к продолжительному воздействию концентрированных растворов минеральных кислот.

Методы **распределительной хроматографии** имеют много общего с экстракционными методами разделения элементов. Распределительно-хроматографическое экстрагирование осуществляется на специальных колонках, заполненных пористым носителем (силикагель, бумажная масса и тому подобные химически стойкие вещества). Часть носителя пропитывается чистым растворителем (называемым неподвижным), который не должен вымываться при пропускании через колонку несмешивающегося с ним подвижного растворителя. Этот слой носителя называют очистительным слоем. Другая часть носителя (распределительный слой) пропитывается неподвижным растворителем, содержащим анализируемую смесь, и вносится в верхнюю часть колонки, если подвижный растворитель протекает сверху, или в нижнюю часть, если пропускание его осуществляется снизу вверх. При пропускании подвижного растворителя происходит тем более быстрое извлечение компонентов смеси, чем ниже их коэффициенты распределения между неподвижным и подвижным растворителями.

Различают методы окислительного и восстановительного хроматографирования плутония. Первый из них основан на извлечении Pu(IV) и Pu(VI) в фазу подвижного растворителя и сорбции элементов, имеющих большие K_d. Во втором случае, наоборот, плутоний в виде Pu(III) задерживается в неподвижной водной фазе, а такие элементы, как U(VI), удаляются подвижным растворителем. Иногда становится необходимым последовательное использование обоих методов.

Метод **хроматографии на бумаге** прост и позволяет разделить очень малые количества веществ (порядка долей микрограмма). Небольшая порция анализируемого водного раствора наносится на бумажную полосу около одного ее конца и высушивается. Затем конец полосы, пропитанной раствором, помещают в сосуд с подвижным растворителем, который, продвигаясь вдоль полосы, увлекает за собой разделяемые вещества. Они движутся с различными скоростями в соответствии с их коэффициентами распределения. Скорости характеризуются величиной R_f (хроматографическая подвижность) - отношение смещения концентрационного максимума вещества к смещению за это же время фронта растворителя. Если R_i двух компонентов смеси разнятся более, чем на 0,1, они могут быть разделены, а области их концентрирования

локализированы. Проявление соответствующих областей осуществляется радиометрически или путем цветных реакций со специфическими реагентами. Количественное определение элемента может быть проведено также любым другим высокочувствительным методом, после извлечения его из занимаемой зоны. Отделение плутония методом бумажной хроматографии редко может конкурировать с многочисленными быстрыми методами, поскольку время, необходимое для его проведения, может иногда достигать 20 час и более. Этот метод полезен, когда доступны: очень малые объемы раствора с низкой концентрацией веществ, которые не могут быть проанализированы радиометрически или фотометрически без разделения.

7.2 Качественное определение плутония

Некоторые свойства плутония (α-радиоактивность, склонность к комплексообразованию и др.) могут быть использованы для быстрого качественного определения плутония. Наиболее подходящими для обнаружения плутония являются методы радиометрического и химического анализа. Качественное определение плутония в сложных по химическому составу объектах проводится довольно редко.

Рис. 20. Окрашивание водных растворов с плутонием в разных состояниях окисления (слева) и цвета растворов с плутонием только одной валентности (IV) но с различными анионами (справа).

Водные растворы ионов плутония в разных состояниях имеют следующие цвета:
PuIII, как Pu^{3+} (голубой бледно-лиловый)
PuIV, как Pu^{4+} (жёлто-коричневый)
PuVI, как PuO_2^{2+} (розово-оранжевый)
PuV, как PuO_2^{+} (первоначально розовый, но будучи нестабильным в растворе, этот ион диспропорционирует в Pu^{4+} и PuO_2^{2+}; Pu^{4+} затем окисляется, переходя из PuO^{2+} в PuO_2^{2+}, и восстанавливается в Pu^{3+}. Таким образом, водный раствор плутония со временем представляет собой смесь Pu^{3+} и PuO_2^{2}+.)
PuVII, как PuO_5^{2-} (тёмно-красный);гексавалентый ион является редким и существует только в чрезвычайно окислительных условиях.
Замечание. Цвет раствора с плутонием зависит как от его валентности, так и от природы аниона, причём существенное влияние оказывает способность плутония образовывать комплексы с кислотным анионом.

Для обнаружения плутония наибольшее значение приобрел радиометрический метод, основанный на измерении общего α-излучения плутония и его энергии. Этот метод не требует проведения сложных химических операций и больших затрат времени и характеризуется довольно высокой чувствительностью. Радиометрический метод позволяет обнаружить 0,0001 *мкг* ^{239}Pu. При наличии в анализируемом образце других α-излучателей идентификация плутония может быть выполнена измерением энергии α-частиц при помощи α-анализаторов.

В ряде химических и физико-химических методов качественного определения плутония используется различие в свойствах валентных форм плутония. Ион трехвалентного плутония в довольно концентрированных водных растворах можно обнаружить по ярко-голубой окраске, резко отличающейся от желто-коричневой окраски водных растворов, содержащих ионы четырехвалентного плутония.

Спектры светопоглощения растворов солей плутония в различных степенях окисления имеют специфические и узкие полосы поглощения, что позволяет проводить идентификацию валентных форм и обнаружение одной из них в присутствии других. Наиболее характерные максимумы светопоглощения Pu(III) лежат в области 600 и 900 *ммк,* Pu(IV) - 480 и 660 *ммк,* Pu(V) - 569 *ммк* и Pu(VI) 830—835 *ммк*.

Для открытия плутония могут быть использованы реакции с интенсивными окрашенными реагентами типа арсеназо и торона (**Табл. 21**).

Реагент	Окраска		Чувствительность реакции, *мкг/мл*
	реагента	комплекса Pu (IV)	
Торон I	Оранжево-желтая	Малиновая	0,2
Торон II	Оранжевая	Красная	0,6
Хлорфосторон	»	»	~0,5
Амниторон	Розовая	Фиолетовая	0,5
Арсеназо I	»	Синяя	0,1
Арсеназо II	»	Фиолетовая	~0,2
Арсеназо III	»	Голубовато-зеленая	0,01
Хлорфосфоназо I	Красная	Синяя	~0,5
Хлорфосфоназо III	Красно-фиолетовая	Фиолетовая	<0,01
Ализарин S	Лимонно-желтая	Красно-фиолетовая	2,0
Родамин 3Б	Розовая	Синяя	0,5

Табл. 21. Цветные реакции Pu(IV) с органическими реагентами.

Плутоний в различных окислительных состояниях образует большое число труднорастворимых соединений и экстрагируемых комплексов как с неорганическими, так и с органическими реагентами. Так, например, трехвалентный плутоний осаждается избытком аммиака или щелочи в виде гидроксида голубого цвета, а четырёхвалентный плутоний осаждается в виде гидроксида бурого цвета из нитратных, хлоридных, сульфатных и перхлоратных растворов. Кроме того, плутоний образует целый ряд труднорастворимых соединений - йодаты, фториды, фосфаты, оксалаты и многие другие, в том числе и соединения с органическими реагентами. Однако эти реакции, так же как цветные реакции, недостаточно специфичны, так как многие элементы: уран, нептуний, торий и цирконий, ведут себя аналогично плутонию.

7.3 Количественное определение плутония

7.3.1 Радиометрический метод

Радиометрический метод определения плутония получил большое распространение. Это обусловлено тем, что главный изотоп плутония, ^{239}Pu, имеет очень высокую α-радиоактивность, которая значительно превосходит активность других элементов, получающихся обычно в ядерном реакторе. Метод позволяет определять очень малые количества плутония (порядка 0,1 *мкг* и менее). Высокая чувствительность, сравнительно простая аппаратура и несложная техника работы позволяют широко использовать радиометрический метод в технологическом контроле производства плутония и в научных исследованиях.

Удельная активность ^{239}Pu составляет 136200 *расп/мин.мкг.* Энергетический спектр его α- частиц представлен двумя основными группами с энергией 5,147 и 5,134 *МэВ,* а также группой с энергией от 5,10 до 4,66 *МэВ*. Удельная плотность ионизации воздуха α-частицами намного выше, чем у β- и тем более γ-излучения, что позволяет осуществить определения α-активности на фоне преобладающей β^- и γ-активности сопутствующих элементов, что особенно важно при анализе реакторных материалов. Допустимые уровни β-активности в анализируемых пробах определяются природой излучения и используемой счётной аппаратурой. Так, например, при работе с импульсными ионизационными камерами можно проводить измерение α-излучения в присутствии β-активности с большой энергией частиц (например, ^{198}Au), превышающей $2{,}5\cdot10^{10}$ *расп/мин.* Допустимый уровень более мягкого β-излучения (например, ^{239}Np) составляет $5\cdot10^{8}$ *расп/мин.* Предельные количества β-активности при измерении на пропорциональных счетчиках для жестких β-частиц равны приблизительно $2\cdot10^{9}$ *расп/мин.*

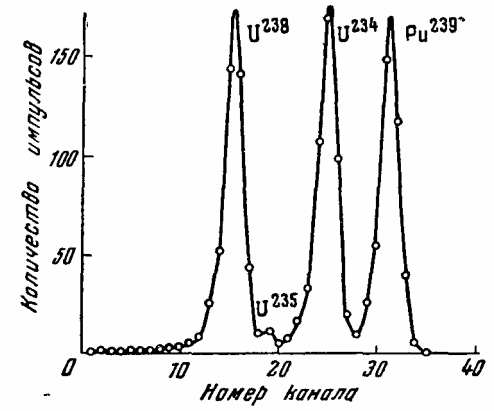


Рис. 21. α-Спектр образца урана, содержащего плутоний.

На результаты радиометрических измерений препаратов ^{239}Pu большое влияние оказывают другие α-излучатели. Определению ^{239}Pu мешает изотоп ^{240}Pu, который в составе своего излучения имеет α-частицы с энергией 5,15 *МэВ,* близкие по энергии к α-частицам ^{239}Pu.

Большинство радиометрических измерений проводят после нанесения порции раствора плутония на металлическую подкладку, выпаривания его и прокаливания тонкого слоя твердого вещества. Меньшее распространение получили методы измерения активности непосредственно с поверхности жидкости или из относительно толстого слоя твердого вещества, содержащего плутоний.

Выбор способа приготовления α-препаратов плутония зависит от поставленной задачи, концентрации плутония, солевого состава растворов и наличия посторонних α- и β-излучателей. Приготовление α-препаратов путем отбора аликвотной части раствора весовым или объёмным способом и выпаривания его получил самое широкое распространение в аналитической практике. Этот метод обеспечивает точное

количественное нанесение активного раствора. Однако получаемые плёнки неоднородны вследствие неравномерного испарения раствора и особенно кристаллизации в конце выпаривания. Качество слоёв улучшают добавлением тетраэтиленгликоля. Метод выпаривания даёт хорошие результаты только в тех случаях, когда анализируемые растворы содержат небольшие количества посторонних солей.

Пробы, приготовленные методом электролитического осаждения, получаются тонкими и очень однородными. Наиболее часто этот метод используется для приготовления эталонных препаратов из чистых растворов плутония, не содержащих посторонних солей. Метод довольно длительный и требует специальной аппаратуры. Методы возгонки позволяют получить тонкие гладкие и однородные слои. Однако метод возгонки является полуколичественным. Плёнки получаются непрочные и хранить их необходимо в вакууме. Метод возгонки требует сложной аппаратуры, вакуумной линии и высоких температур. Препараты, приготовленные этим способом, используются для α-спектрометрии. Метод приготовления препаратов соосаждением плутония на носителе не является точным.

Ошибка радиометрического метода определяется рядом факторов: а) точностью приготовления и разбавления измеряемых растворов, а также нанесения аликвотной части на подкладку; б) поглощением α-частиц, обусловленным неравномерным распределением и толщиной твердого вещества на подкладке; в) статистической погрешностью α-счета.

При определении общей α-радиоактивности плутония необходимо отделение других α-излучателей, а также необходим учет изотопного состава плутония. Использование анализаторов α-частиц позволяет во многих случаях производить определение одних α-излучателей на фоне других. Точность метода зависит от изотопного состава плутония (главным образом, от соотношения $^{239/240}Pu$).

7.3.2 Колориметрические и спектрофотометрические методы

Водные и органические растворы соединений плутония во всех валентных состояниях обладают специфической окраской.

Все известные фотометрические методы определения плутония можно разделить на три группы.

1. Методы, основанные на цветных реакциях ионов плутония с неорганическими анионами и простейшими бесцветными и слабоокрашенными органическими реагентами.

Ионы плутония в растворах имеют ряд полос светопоглощения, причём некоторые из них специфичны только для определенного валентного состояния. Светопоглощение растворов плутония не изменяется в течение длительного времени при условии сохранения данного валентного состояния. Чувствительность методов первой группы невысока и их аналитическое применение ограничивается определением миллиграммовых количеств элемента.

2. Методы, основанные на образовании внутрикомплексных соединений плутония с интенсивно окрашенными реагентами.

Резкое различие в окраске реагента и образующегося комплексного соединения объясняется перераспределением зарядов внутри молекулы реагента под действием катиона - комплексообразователя. Указанные методы являются наиболее чувствительными из всех химических методов определения плутония и позволяют определять доли миллиграмма плутония в литре раствора. Такие реагенты, как арсеназо III обладают довольно высокой избирательностью вследствие образования устойчивых комплексов, особенно с Pu(IV), в сильнокислых средах. Как правило, комплексы плутония с азокрасителями типа арсеназо и торона имеют один максимум светопоглощения в области 550—600 *ммк.*

3. Методы, основанные на цветных твердофазных реакциях плутония с некоторыми органическими красителями.

Образующиеся суспензии соединений отличаются по окраске от растворов самих красителей. Механизм этих реакций заключается в осаждении катиона тяжелого гидрофобного органического реагента анионным комплексом плутония. Эти реакции обладают очень высокой чувствительностью и относительно хорошей избирательностью, так как реагент осаждает лишь элементы, которые в тех же условиях дают анионные комплексы. Существенным недостатком этих методов является малая воспроизводимость.

Табл. 22. Полосы светопоглощения ионов плутония.

Степень окисления	Основные полосы светопоглощения, *ммк*	Молярный коэффициент погашения			
		Pu (III)	Pu (IV)	Pu (V)	Pu (VI)
Pu (III) (0,1 *M* $HClO_4$)	900	19,30*	4,00	5,16	0,52
	665	14,65	30,09	0,43	0,55
	603	35,40	0,96	0,60	1,20
	600	35,30	0,91	0,50	1,35
	560	36,10	11,64	3,62	2,50
Pu (IV) (0,5 *M* HCl)	815	14,63	19,61	1,55	2,30
	730	1,35	14,60	1,03	0,50
	700	0,75	10,88	0,44	0,25
	655	3,10	34,40	1,15	0,90
	470**	3,46	49,60	1,82	11,25
Pu (V) (0,5 *M* HCl)	775**	12,40	11,90	9,87	2,90
	569**	34,30	5,60	17,10	1,75
Pu (VI) (0,1 *M* $HClO_4$)	983	3,15	1,76	1,18	8,90
	953	1,20	0,40	1,76	19,90
	833**	5,25	15,50	4,00	~300,0

Измерение светопоглощения растворов плутония проводят при помощи фотоэлектрических приборов.

Наличие резких полос в спектрах светопоглощения растворов плутония свойственно для всех степеней окисления. Причем каждому валентному состоянию плутония присущи характерные максимумы и минимумы светопоглощения. На этих свойствах основаны спектрофотометрические методы идентификации плутония, а также методы определения концентрации одной валентной формы на фоне других. Наиболее важная полоса светопоглощения растворов четырехвалентного плутония лежит при 410 *ммк,* а растворов шестивалентного плутония - при 833 *ммк.* Обе полосы очень узкие, что затрудняет точное измерение оптической плотности. Однако высокий молярный коэффициент погашения полосы при 833 *ммк* повышает ее практическое значение. При этой длине волны возможно определение долей миллиграмма плутония в миллилитре раствора.

7.3.3 Титриметрические методы

Объемные методы определения обычно основаны на титровании плутония перманганатом и Ce^{IV} или на титровании тиосульфатом йода, выделившегося при окислении KJ четырехвалентного плутония. Несмотря на сравнительную простоту объемного метода, занимающего важное место в аналитической химии вообще, в аналитической химии плутония он занимает пока скромное место. Это связано с существованием радиометрического метода - наиболее избирательного и простого метода определения плутония. Ограничения радиометрического метода анализа, связанные с зависимостью результатов от изотопного состава плутония, стимулирует развитие новых методов определения плутония, в том числе - титриметрических. Титриметрические методы определения плутония более пригодны для анализа сравнительно чистых продуктов, содержащих плутоний. Применяются они для контроля продуктов конечных стадий переработки ядерного горючего, а также для стандартизации растворов плутония, используемых в лаборатории.

Особенностью **окислительно-восстановительного титрования** является факт наличия у плутония трёх устойчивых состояний окисления, в связи с чем возможны два варианта титрования с использованием пар Pu(III)/Pu(IV) и Pu(IV)/Pu(VI).

Поскольку плутоний в реальных растворах существует в виде нескольких валентных форм, титриметрические определения включают в себя подготовку растворов, заключающуюся в приведении различных валентных форм плутония к одной.

Определение плутония (III) связано с титрованием трехвалентного плутония до четырехвалентного. Это - наиболее распространенный вид титрования плутония. В качестве окислителя чаще всего применяют сульфат церия (IV). Реакция между Pu^{3+} и Ce^{4+} - быстрая и протекает по уравнению

$$Pu^{3+} + Ce^{4+} \rightleftarrows Pu^{4+} + Ce^{3+}.$$

Метод основан на предварительном восстановлении плутония в цинковом редукторе в растворе 1N H_2SO_4 и последующем титровании полученного раствора раствором сульфата церия (IV). В качестве индикатора используется раствор ферроина (комплекса Fe(II) с о-фенантолином). Здесь возникают трудности наблюдения перехода индикатора в конечной точке, поэтому рекомендуется проводить титрование при дневном освещении. Эту трудность можно преодолеть при помощи метода спектрофотометрического титрования. При больших концентрациях Pu(IV) коричневый цвет раствора маскирует изменение цвета ферроина от красного до светло-голубого. Однако это изменение цвета может быть отмечено на

спектрофотометре при 510 ммк, где имеется максимум светопоглощения фероина. Значительно чаще при титровании трёхвалентного плутония сульфатом церия (IV) применяется потенциометрическое определение эквивалентной точки.

Основное достоинство бихромата калия как окислителя заключается в его стабильности, благодаря чему он может использоваться непосредственно как первичный стандарт при окислительно-восстановительных титрованиях. Малое применение бихромата в качестве титранта для определения плутония связано с меньшим скачком потенциала в эквивалентной точке. Кроме того, бихромат калия обладает сравнительно невысоким эквивалентным весом по отношению к плутонию. Увеличить скачок потенциала можно путём применения электродов из полированного золота. Среди окислителей, которые пригодны для титрования трёхвалентного плутония, ванадат аммония является самым мягким. Перманганат калия при титровании плутония (III) имеет мало преимуществ перед другими окислителями, кроме собственной окраски, которая используется для определения эквивалентной точки. Титрование растворами $KMnO_4$ в кислой среде выполняется в две стадии. Первая проводится при комнатной температуре с окислением Pu(III) до Pu(IV), вторая - при 60° с дальнейшим окислением Pu(IV) до Pu(VI). Это позволяет производить определение плутония в присутствии железа и урана.

Определение плутония (IV) может быть проведено как окислительным, так и восстановительным титрованиями. При окислительном титровании применим метод перманганатометрии, при восстановительном титровании используют йодометрический метод. Титрование сульфата плутония (IV) осуществляют в 1N H_2SO_4 растворе раствором 0,05N $KMnO_4$ при температуре 60°. Ионы йода восстанавливают четырёхвалентный плутоний до трёхвалентного. Хорошие результаты даёт метод прямого титрования четырёхвалентного плутония до трёхвалентного растворами одновалентной ртути в родамидном растворе. Конечная точка титрования определяется при помощи индикатора. В качестве индикатора используют ионы Fe^{2+}, которые в условиях титрования восстанавливают Pu(IV) до Pu(III), а образующиеся ионы Fe^{3+} дают окрашенный комплекс с роданидом. В эквивалентной точке весь плутоний и железо оказываются в состоянии низшей валентности, и раствор обесцвечивается.

Титриметрическое определение Pu(VI) позволяет проводить его определение в присутствии железа и урана. Обычно потенциометрическое титрование Pu(VI) проводят раствором двухвалентного железа. Окисление плутония осуществляют персульфатом аммония в присутствии ионов серебра при нагревании. Возможно амперометрическое определение микрограммовых количеств плутония прямым титрованием Pu(VI) двухвалентным железом в растворе 2*N* H_2SO_4. Среди методов окислительно-восстановительного титрования плутония по достигнутой точности и малому влиянию многих примесей выделяется метод, основанный на количественном окислении плутония до шестивалентного выпариванием с хлорной кислотой и восстановлении Pu(VI) до Pu(IV) малым избытком стандартного раствора двухвалентного железа, который затем оттитровывается при помощи автотитратора раствором церия (IV).

В **комплексонометрических методах** определения плутония применяется этилендиаминотетрауксусная кислота (ЭДТА, комплексон II) или ее двунатриевая соль (комплексон III, трилон Б). ЭДТА образует со многими металлами весьма прочные и хорошо растворимые комплексы, Титрование плутония при помощи ЭДТА позволяет проводить его определение в присутствии ряда катионов и анионов в сернокислых, азотнокислых, солянокислых и ацетатных средах.

В некоторых случаях хорошие результаты даёт **титрование по методу осаждения.** Примером является метод амперометрического титрования четырехвалентного плутония йодатом калия, основанный на осаждении малорастворимого осадка $Pu(JO_3)_4$ в водно-ацетоновом растворе, содержащем 0,6 *N* HNO_3. Ход титрования контролируется амперометрически по волне восстановления йодат-ионов на платиновом вращающемся электроде. Эквивалентная точка располагается вблизи минимума кривой. Определению не мешают 4-кратные количества Cr(III) и до 25% Fe(III), мешают лантан и свинец.

7.3.4 Электрохимические методы

Электрохимические методы анализа материалов являются очень удобными методами для дистанционного и автоматического контроля, особенно необходимого в производстве плутония. В настоящее время для плутония усиленно развиваются методы кулонометрии и полярографии, которые обладают высокой селективностью, точностью и чувствительностью.

Рассмотрим **кулонометрическое определение плутония.** Кулонометрический метод анализа при заданном потенциале основан на законах электролиза и характеризуется широким диапазоном определяемых количеств плутония, от нескольких десятков микрограммов до сотен миллиграммов, при высокой точности (менее 0,1%) и чувствительности (до нескольких микрограммов). Селективность метода базируется на различии окислительно-восстановительных потенциалов элементов, которое можно регулировать добавлением подходящих комплексообразующих реагентов. Главное требование при кулонометрических определениях заключается в использовании электродных систем, обеспечивающих 100% эффективность

прошедшего тока, т.е. на электроде не должны протекать побочные реакции. Точность анализа зависит от точности измерения количества электричества. Кулонометрия с заданным потенциалом не требует определения конечной точки, так как процесс электролиза заканчивается равновесием, отвечающим заданному потенциалу рабочего электрода.

Кулонометры действуют на следующем принципе. Потенциал рабочего электрода, измеряемый вспомогательным электродом, сравнивается в приборе с заданным потенциалом. Разность этих величин усиливается и управляет током источника, питающего электролизер таким образом, чтобы поддержать, потенциал рабочего электрода на заданном уровне. Ток электролиза интегрируется в специальном устройстве; сумма тока выдается интегратором в виде напряжения и может быть измерена и зарегистрирована. Электронные приборы обладают быстрой реакцией на возможные изменения параметров процесса электролиза и ячейки и обеспечивают высокую точность измерения.

Кулонометрическое определение плутония проводят в цитратных, азотнокислых и солянокислых растворах. При этом используется легкообратимая электродная реакция

$$Pu^{3+} \rightleftarrows Pu^{4+} + e^-$$

Ацетаты, цитраты, оксалаты и тартраты изменяют потенциал в достаточной степени для того, чтобы можно было проводить окисление плутония до четырёхвалентного без анодного растворения ртути.

Для **полярографического определения плутония** наиболее пригодны легкообратимые пары ионов Pu(IV)/Pu(III) и Pu(VI)/Pu(V). Окислительно-восстановительные потенциалы этих пар в растворах хлорной, соляной, азотной и серной кислот лежат в положительной области, выше +0,7 В. Выбором сред, содержащих сильные комплексующие агенты, можно сместить окислительно-восстановительные потенциалы. Поскольку большинство комплексующих агентов образуют более прочные комплексы с ионами более высокого заряда, то при их добавлении происходит смещение потенциалов в сторону отрицательных потенциалов. Поэтому в полярографии плутония существуют два направления, отличающиеся характером используемых электродов. В области положительных потенциалов полярографические волны плутония могут быть получены на твёрдых, обычно платиновых, электродах. В области отрицательных потенциалов наиболее удобны ртутные электроды.

Оба метода имеют свои преимущества и недостатки. Твердые электроды позволяют работать непосредственно в средах обычных минеральных кислот при потенциалах, свойственных простым гидратированным ионам плутония. В то же время они отличаются неустойчивой эффективной поверхностью вследствие трудностей, связанных с ее обновлением. Классический ртутный капельный электрод позволяет получать более воспроизводимые результаты, но требует подбора специальных комплексующих сред для перемещения потенциалов плутония в область работы электрода. Полярографию плутония на ртутных электродах проводят в оксалатных, цитратных, тартратных или ацетатных растворах.

7.3.5 Весовые методы

Весовые методы определения плутония были использованы уже на первом этапе исследования свойств этого элемента, причём были разработаны весовые ультрамикрометоды. В настоящее время методы весового анализа применяют для определения миллиграммовых или граммовых количеств плутония в случаях, когда требуется высокая точность (0,1 - 0,2 отн. %). Большинство весовых методов основано на осаждении плутония из растворов в виде соединений четырехвалентного плутония. В этом валентном состоянии плутоний образует большое количество труднорастворимых соединений. Методы осаждения трех- или шестивалентного плутония используются для определения содержания одной валентной формы плутония в присутствии другой.

Весовые методы определения плутония состоят из двух операций: осаждение иона плутония в виде труднорастворимого соединения и переведение его в весовую форму. Хотя число труднорастворимых соединений плутония довольно велико, но *весовой формой* в большинстве случаев служит *диоксид плутония,* который лучше других соединений удовлетворяет требованиям предъявляемым к весовой форме. Прокаливанием и взвешиванием в виде PuO_2 заканчивается определение плутония после осаждения гидроксида плутония, пероксида плутония, оксалатов трех- и четырехвалентного плутония и многих органических соединений плутония. Другой весовой формой является $K_4Pu(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$, т.к. это соединение образуется в стехиометрически чистом виде, хорошо растворяется в HNO_3 и термически устойчиво. Его удобно его использовать для определения ^{238}Pu. $K_4Pu(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ представляет собой зелёные кристаллы, которые могут храниться без изменения в течение нескольких лет при относительной влажности 40-65%. $K_4{}^{238}Pu(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ следует хранить порциями в плотно закрытых сосудах из высококачественной стали, стоящих на охлаждаемом стальном столе. При 120° дигидрат превращается в безводное соединение, которое разлагается при 800° с выделением SO_3. В качестве весовой формы иногда используют йодат плутония (IV) и

его сульфат. Из органических соединений плутония только 8-оксихинолинат плутония используется в качестве весовой формы.

Один из наиболее удобных методов определения плутония - осаждение его в виде гидроксида. Гидроксид плутония (IV) осаждают из кислых растворов плутония растворами щелочей. Для количественного выделения плутония осаждение проводят в отсутствие карбоната, образующего с плутонием растворимые комплексные соединения. Применяемые для осаждения плутония гидроксисд аммония или едкая щелочь не должны содержать карбонат-ионов.

Важной частью аналитической химии является анализ плутония, его сплавов и соединений на наличие в них различного типа примесей. В зависимости от характера объекта, концентрации элемента и требований точности для анализа используют радиометрические, спектральные и физико-химические методы. Первые из них являются наиболее чувствительными. Радиометрические методы применяются для определения продуктов деления в плутониевом горючем, а также нептуния и америция в чистом плутонии. В каждом случае требуется высокая степень очистки от плутония, которая достигается химическими приёмами.

Спектральные методы применяют главным образом для анализа примесей в металлическом плутонии и его диоксида. Разработка этих методов наталкивается на специфические трудности, связанные с тем, что спектр самого плутония чрезвычайно сложен. Это часто делает невозможным непосредственное определение элементов, на аналитические линии которых налагаются мешающие линии плутония. Физико-химические (спектрофотометрические, полярографические и т. п.) методы применяют как для более точного определения отдельных примесей в чистом плутонии, так и для анализа сплавов.

7.4 Аппаратура для анализа плутония

Каждый ядерный материал имеет «своё лицо». Он несёт в себе отпечаток того завода, на котором получен, и тех задач, для которых предназначается. Информацию о происхождении и истории плутония можно получить, измерив количество ^{241}Am, накопившегося в ядерном материале при хранении за счёт распада ^{241}Pu: чем больше его превратилось в ^{241}Am, тем дольше лежал материал после переработки. Помимо изотопного состава могут быть использованы те свойства ядерного материала, которые меняются в зависимости от его предыстории: из какого соединения и как его получили, какие радиоактивные и нерадиоактивные примеси остались в нём после операций очистки и т.д.

Современная промышленность выпускает достаточно обширный ассортимент приборов по автоматическому анализу плутония и других актинидов в различных объектах.

Примером является денситометр, предназначенный для измерения концентрации тория, урана, нептуния, плутония и америция в растворах (**Рис. .)**. При этом возможно определение концентраций этих элементов в смешанных растворах: торий-уран, уран-плутоний и нептуний-плутоний-америций.

В системах безопасности, связанных с нераспространением компонентов ядерного оружия используются счётчики нейтронных совпадений. Например, прибор СНС-02А позволяет определять количество делящегося материала (изотопов урана и плутония), содержащегося в различных образцах и изделиях, методом неразрушающего анализа (без вскрытия оболочки или упаковки изделий). Он предназначен для измерения содержания ядерных материалов в изделиях и в отходах производства, для паспортизации и инвентарного учета продукции на предприятиях, связанных с производством, использованием и хранением ядерных материалов.

Рис. 22. Аппаратура для определения плутония и других актинидов в растворах.

Работа счётчика основана на измерении интенсивности и анализе временных корреляций нейтронного излучения исследуемых образцов, помещенных в измерительную камеру, окруженную высокоэффективными пропорциональными счётчиками нейтронов. Управление работой счётчика, накопление данных и обработка результатов выполняется дистанционно с помощью компьютера, связанного с детектором через электронный модуль. Возможны четыре режима работы счётчика: пассивный режим счёта полного числа нейтронов, испускаемых образцом, обеспечивает максимальную чувствительность при измерении спонтанно делящихся изотопов; пассивный режим счёта кратности совпадений в заданном временном окне позволяет отделить нейтроны спонтанного деления от нейтронов из реакции (α,n); активный режим счёта кратности совпадений нейтронов вынужденного деления при облучении образцов тепловыми нейтронами от внешнего источника нейтронов используется для определения содержания ^{235}U в низкообогащённом уране. Активный режим счёта кратности совпадений при облучении образцов быстрыми нейтронами от внешнего источника применяется для определения содержания ^{235}U в высокообогащенном уране.

В рамках программы нераспространения производятся измерения большего числа атрибутов плутония:

наличия плутония в контейнере;

соотношения изотопов ^{240}Pu и ^{239}Pu;

значимости массы плутония, превышающей некоторую пороговую величину;

наличия плутония в металлической фазе (отсутствия химических соединений плутония, например, диоксида);

наличия в плутонии примеси галлия.

Измерение первых двух атрибутов осуществляют методами неразрушающего анализа с помощью гамма - спектроскопии высокого разрешения путем определения характерного излучения плутония. Наличие плутония в контейнере с большой степенью достоверности может быть определено по присутствию пиковых значений гамма-излучения ^{239}Pu с энергией 646,0 кэВ и 658,9 кэВ. Система выполняет контрольные измерения с целью определения присутствия плутония и определения изотопного отношения $^{240}Pu/^{239}Pu$, анализирует полученный результат и сравнивает его с согласованными пороговыми значениями. Если полученные значения соответствуют требованиям, то система отображает положительный результат.

Системы учёта и контроля специальных ядерных материалов (в первую очередь – оружейных) необходимы на всех этапах технологического процесса. Они же используются в системах радиационной безопасности населения. За последние годы методы неразрушающего контроля стали важными аналитическими средствами для определения количественных характеристик ядерных материалов.

Метод неразрушающих измерений изотопного состава материалов, содержащих плутоний, с использование γ-спектроскопии (**Рис.**) является наиболее разработанным и не требует калибровки с помощью эталонов. Здесь используются известные значения фундаментальных физических констант и внутренняя калибровка или самокалибровка. Этот подход позволяет проводить измерения изотопного состава плутония в образцах различного размера, формы и физического и химического состава внутри контейнеров с неизвестными размерами и химическим составом, а также геометрии измерений, которую не требуется воспроизводить.

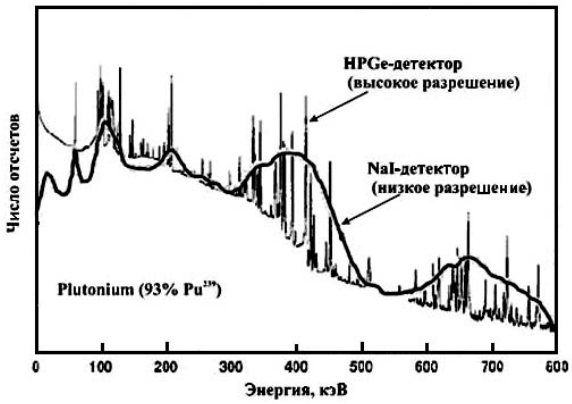


Рис. 23. Гамма-спектр плутония при низком и высоком энергетическом разрешении.

Счётчики для регистрации совпадений тепловых нейтронов интенсивно используются для неразрушающего контроля ядерных материалов. Детекторы - пропорциональные счетчики с ^{3}He с замедлителем из полиэтилена. Быстрые нейтроны из образца замедляются в полиэтилене и захватываются ядрами ^{3}He. Преимущество - скоррелированные по времени нейтроны напрямую соответствуют процессу деления и, следовательно, количеству ядерного материала.

Электроника, способная обрабатывать импульсы, позволяет различать нейтроны, скоррелированные по времени, и импульсы, поступающие от случайных нейтронов. Счетчики совпадений используются в пассивном режиме для анализа чётных, спонтанно делящихся изотопов плутония (^{238}Pu, ^{240}Pu, и ^{242}Pu) и в активном режиме для анализа вынужденно делящихся изотопов, преимущественно ^{235}U в ядерных

материалах. При работе в пассивном режиме не требуется внешний источник нейтронов. А при работе в активном режиме используются источники AmLi для вызывания деления в ^{235}U.

Пассивные счётчики совпадений хорошо служат для измерения довольно плотных материалов, содержащих плутоний, например, чистый металл и оксид, на довольно широком диапазоне масс. Величины случайной и систематической погрешностей намного лучше для чистых материалов, чем для материалов «скрапа». Для чистого оксида плутония имеются два первичных источника нейтронов и один вторичный источник. Два первичных источника - это спонтанное деление и реакция (α,n). Несколько плутониевых изотопов распадаются с большим выделением α-частиц, некоторые из которых вступают в реакцию с кислородом, в результате которой происходит образование одиночных нейтронов. Вторичный источник нейтронов в оксиде плутония - это быстрые нейтроны вынужденного деления, которые образуются во всех плутониевых изотопах. Для чистого металлического плутония источник нейтронов (α,n) равен нулю из-за отсутствия элементов с низким Z.

Для пассивного анализа плутониевых материалов методом обычного счёта совпадений тепловых нейтронов калибровка выполняется с использованием эталонов для построения кривой зависимости скорости счета действительных совпадений - *R* от массы ^{240}Pu (эффект.). В значение массы ^{240}Pu (эффект.) входит и значения от ^{238}Pu и ^{242}Pu: это представляет собой такую массу ^{240}Pu, от которой была бы получена такая же скорость счета совпадений, которая была получена от всех четных изотопов в образце. Если бы не было вынужденного деления в образце, то калибровочная кривая зависимости *R* от массы ^{240}Pu была бы линейной, и изготовление эталонов было бы довольно простым делом. Влияния вариаций, вызванных наличием примесей, геометрии измерений и плотности были бы сравнительно несущественны. Однако существования вынужденного деления (и размножения) в образце приводит к тому, что эти явления должны быть учтены при подготовке эталонов и для калибровки счётчиков.

Прибор “Шаффлер” с источником калифорния может выполнять пассивный и активный методы анализа нейтронного излучения для делящихся материалов. Пассивный анализ для плутония выполняется также как и на других приборах, специально предназначенных для проведения только пассивного анализа. Активный анализ проводится для урана (или любого другого делящегося материала), периодическим облучением образца нейтронами от источника ^{252}Cf, который резко убирается после каждой такой операции. Далее осуществляется регистрация запаздывающих нейронов (запаздывающие нейроны излучаются осколками деления спустя секунды или минуты после деления). Время проведения обычного анализа составляет от 10 мин. до 16 мин., включая регистрацию фоновой радиации в течение 3-4 минут и 20-35 перемещений источника ^{252}Cf для облучения образца. Материал, анализируемый с помощью такого прибора, может быть от нескольких миллиграмм в урановых отходах до нескольких килограмм очищенного урана. Смеси урана и плутония также могут подвергаться анализу в “Шаффлере” с использованием методов пассивного и активного анализа нейтронов.

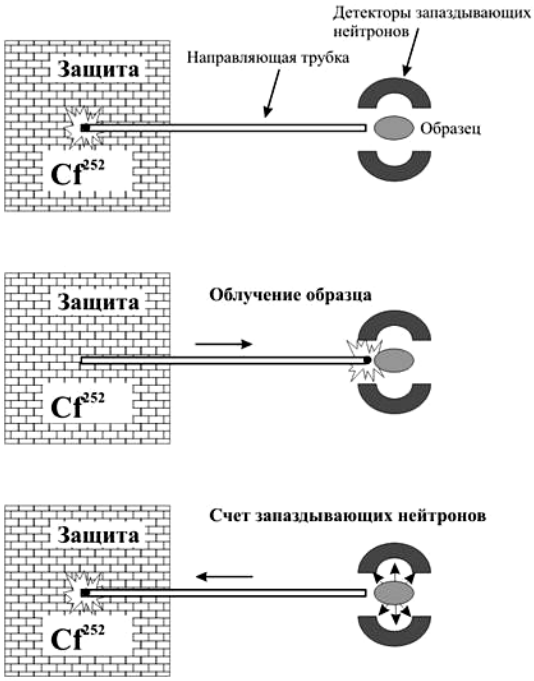


Рис. 24. Принципиальная схема работы прибора «Шаффлер». (1) – облучающий источник хранится в надежной защите. (2) – облучающий источник быстро перемещается в положение вблизи анализируемого ядерного материала и остается в таком положении несколько секунд. (3) - облучающий источник возвращается назад в защиту, после чего нейтронные детекторы регистрируют запаздывающее нейтроны наведенного деления.

Благодаря периодическому движению облучающего источника из защиты и назад прибор и получил свое название “Шаффлер” (Shuffler – тасующий карты).

При калориметрическом анализе радиоактивных материалов для определения массы ядерного материала внутри контейнера используется показатель тепловой мощности, производимой в результате радиоактивного распада. В часто встречающейся версии этого метода тепло, производимое в образце регистрируется тепловым датчиком из термически чувствительной проволоки, длиной несколько сот метров и располагающейся кольцами вокруг полости для образца. Образец для измерений помещается в полость для анализа и закрывается изолирующей пробкой. Поток тепла из контейнера измеряется с помощью теплового датчика. Тепловой датчик размещается так, чтобы он мог зарегистрировать репрезентативную часть всего тепла, выделяемого образцом. В результате этого калориметрические измерения являются независимыми от свойств образца, таких как плотность матрицы, химический состав, неоднородность, удельная теплоемкость или

теплопроводность. Для наиболее учитываемых ядерных материалов со значительной тепловой мощностью калориметр регистрирует почти 100% энергии распада, преобразованной в тепло. Для измерения количества ядерного материала или трития в образце нужно определить тепло, вырабатываемое образцом и удельную мощность радиоактивных изотопов в образце. Для образцов, имеющих в своем составе несколько изотопов, удельная мощность может быть определена определением изотопного состава образца и знанием основных констант ядерного распада. Для калориметрических измерений требуется эталонный источник тепла, который бы производил известное количество тепловой мощности.

Наличие изотопов в материалах, содержащих плутоний, обычно определяется с помощью гамма-спектроскопической системы высокого разрешения с использованием детектора на германии. Масс-спектроскопия и альфа-спектроскопия используются для определения присутствия изотопов плутония для тепловых эталонов ^{238}Pu.

Существует и аппаратура для экспрессного определения изотопного состава плутония в сверхследовых концентрациях в образцах окружающей среды. Определение плутония в образцах окружающей среды является важнейшим индикатором ядерного загрязнения из различных источников. Знание изотопного состава плутония служит показателем источника происхождения этого плутония. Следовательно, одновременное определение сверхследовых концентраций плутония и его изотопного состава является весьма важным. Эту задачу обычно решают масс-спектрометрическими методами, например, с помощью установки ***ICP/HR-MS*** ***ELEMENT2***. В этом приборе получаются пики с плоскими вершинами в режиме низкого разрешения, причём он может работать в режимах быстрого электрического сканирования и перепрыгивания от пика к пику, можно значительно снизить влияние флуктуаций сигнала и абстрагироваться от ошибок, возникающих при определении высот пиков изменяющейся формы. Измерениям подвергаются образцы, полученные экстракцией осадочных пород соляной кислотой. Условия работы прибора: горячая плазма, разрешение 300. Измеряются два изотопа плутония ^{239}Pu и ^{240}Pu. Измерения проводятся как методом сканирования пиков с прописыванием их профилей, так и методом перепрыгивания электрическим полем между плоскими вершинами пиков. Реальные пределы обнаружения, наблюдаемые при детектировании плутония оцениваются как приблизительно 8 ppq на изотопе ^{239}Pu и 1.3 ppq на ^{240}Pu. Одновременно измеряются изотопные отношения ^{240}Pu/^{239}Pu. Точность определения изотопных отношений может достигать десятых долей процентов. Таким образом, при использовании ICP/HR-MS ***ELEMENT2*** можно анализировать плутоний с чувствительность несколько ppq с однозначной идентификацией этого элемента. При наличии соответствующих стандартных образцов могут быть очень точно измерены изотопные соотношения.

Радионуклид (линия)	Энергия, кэВ (внешний выход)
$Pu \to U$ L_α	13,61
$Pu \to U$ $L_\beta+L_\eta$	17,01
$Pu \to U$ L_γ	20,28
^{238}Pu	43,5 ($3{,}9\cdot10^{-4}$)
^{239}Pu	38,6 ($1{,}0\cdot10^{-4}$)
^{239}Pu	51,6 ($2{,}7\cdot10^{-4}$)
^{240}Pu	45,2 ($4{,}5\cdot10^{-4}$)
^{241}Pu	44,5 ($5{,}0\cdot10^{-8}$)
^{241}Pu	56,5 ($3{,}5\cdot10^{-8}$)
$Am \to Np$ L_α	13,93 ($1{,}3\cdot10^{-1}$)
$Am \to Np$ $L_\beta+L_\eta$	17,51 ($1{,}9\cdot10^{-1}$)
$Am \to Np$ L_γ	21,01 ($4{,}8\cdot10^{-2}$)
^{241}Am	26,4 ($2{,}4\cdot10^{-2}$)
^{241}Am	59,5 ($3{,}9\cdot10^{-1}$)

Важным классом аппаратуры являются спектрометры излучений человека, предназначенные для определения содержания в нём плутония и америция.

Табл. 22. Энергии и внешние выходы фотонного излучения изотопов плутония и америция.

Для прижизненного определения содержания изотопов плутония и америция в организме человека можно использовать как прямые, так и косвенные методы измерений. Наиболее просто организовать косвенные измерения по различным выделениям. Здесь мы имеем дело со стандартной геометрией измерений. Прямые методы связаны с измерением фотонного излучения из внутренних органов и тканей человека. Но выхода γ-излучения и характеристического КХ-излучения на один распад для всех изотопов плутония и ^{241}Am чрезвычайно малы. Поэтому для реальных измерений может быть выбран только диапазон энергий до 60 кэВ, где расположены две заметные γ-линии ^{241}Am 59,5 кэВ и 26,4 кэВ или диапазон энергий КХ-излучения от 13 кэВ до 21 кэВ. В **Табл. 22** приведены энергии и внешние выходы фотонного излучения изотопов плутония и америция в указанных диапазонах.

Разработаны три методики прямых измерений: определение содержания ^{241}Am в лёгких; – определение содержания ^{241}Am в коленном суставе; определение средней глубины залегания плутония при раневом поступлении. Линии характеристического LX-излучения L_α, L_β и L_γ в тканях человека имеют очень малые пробеги – 5,3 мм,10,2 мм и 16,7 мм соответственно, и не дают возможности достоверно измерить содержание плутония в лёгких или в костной ткани, где пробеги на порядок меньше. Поэтому для лёгких и коленного сустава методики ограничены только измерением ^{241}Am, пробег для линии 59,5 кэВ мягких тканях

составляет 54 мм (для легочной ткани в четыре раза больше), а для костной ткани – 22 мм. Средняя глубина залегания может быть достоверно оценена лишь для плутония при условии отсутствия ^{241}Am, поскольку здесь измерения необходимо проводить для линий LX-излучения, а линия вылета для энергии 59,5 кэВ, вместе с ее рассеянным в тканях излучением, а также гамма линия 26,4 кэВ ^{241}Am будут мешать измерениям в диапазоне LX-излучения.

В методиках измерений используются тонкие (толщина 1 мм) сцинтилляционные NaJ(Tl) детекторы: до четырех детекторов диаметром 63 мм при измерении легких, один детектор диаметром 40 мм при измерении коленного сустава и один детектор диаметром 40 мм с бериллиевым окном для определения раневых поступлений. Четыре детектора легочного СИЧ устанавливаются следующим образом: два в подключичной области, два – в области нижних ребер. Такой способ позволяет уменьшить неопределенность, связанную с возможным неравномерным распределением радионуклидов по объему легких.

В рутинных методах анализа актинидов в окружающей среде для количественного определения плутония используют кулонометрический (чувствительность $5\cdot10^{-9}$ г/мл), люминесцентный ($5\cdot10^{-9}$ г/мл), радиометрические с адсорбцией на сцинтилляторе или после предварительного концентрирования ^{239}Pu до содержания 1.9 Бк/л и другие методы.

Надёжные результаты, характеризующие содержание плутония в почвах, получают путём его радиохимического выделения с последующим α-спектрометрическим измерением. Методика анализа включает этапы: отбор и подготовка пробы почвы; отбор аналитической навески; внесение изотопного трассёра (^{242}Pu или ^{236}Pu) и вскрытие аналитической навески; хроматографическое отделение плутония от элементов, слагающих основу пробы; экстракционная доочистка плутония с использованием ТТА и перевод в сульфатную форму; электролитическое осаждение плутония на счётной мишени; α-спектрометрическое измерение активности определяемых изотопов плутония (^{239,240}Pu, ^{238}Pu) и трассёра (^{242}Pu или ^{236}Pu); расчёт удельной активности изотопов плутония (^{239,240}Pu, ^{238}Pu) с учётом выхода изотопного трассёра (^{242}Pu или ^{236}Pu).

Система пробоотбора состоит в том, что с помощью специальных буров диаметром 30 мм отбирают образцы почвы из расчета 25 штук равномерно на 10 га пашни. Эти 25 образцов (т.е. керны диаметром 30 мм и высотой 20 см) объединяют в одну пробу, которая высушивается в воздушном потоке при t=40°, а затем измельчается и тщательно перемешивается. На анализ берутся образцы почвы весом 50 г. Для количественного определения плутония используется метод изотопного разбавления с трассером ^{236}Pu, который в количестве 0,06 ÷ 0,24 Бк вносится в исследуемый образец почвы перед операцией прокаливания при t=700°. После радиохимического выделения плутония на полупроницаемую мембрану плутоний определяется на полупроводниковых α-спектрометрах с детекторами площадью 20 см^2.