

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-4-12-15

УДК (UDC) 543.51,543.67,543.054

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УЛЬТРАНИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ УРАНА И ТОРИЯ В АНТИЧНОМ СВИНЦЕ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ПОСЛЕ ИХ ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ СО СВОБОДНОЙ НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗОЙ¹

© Наталья Николаевна Федюнина², Петр Сергеевич Федотов^{2,3},
Дмитрий Владимирович Философов⁴,
Евгений Александрович Якушев⁴

¹ Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-01096 мол_а.

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия;
e-mail: nataliafedyunina@mail.ru

³ Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва, Россия.

⁴ Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Россия.

Статья поступила 14 ноября 2017 г.

Предложен методический подход к снижению предела обнаружения урана и тория в античном свинце, включающий выделение элементов в экстракционной системе на основе тетрафенилметилendifосфиндиоксида и их последующее МС-ИСП определение. В условиях статической экстракции изучено влияние времени контакта фаз, кислотности среды и концентрации экстрагента на извлечение урана и тория из азотнокислых растворов. Показано, что матричный элемент — свинец — не извлекается в используемой экстракционной системе. Полученные результаты позволили выбрать и оптимизировать условия концентрирования урана и тория и их элюирования водным раствором этидроновой кислоты в режиме жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой. Установлено, что содержание урана и тория в образце античного свинца, поднятого со дна океана, находится на уровне ниже 10^{-10} % масс.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой; концентрирование; жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой; уран; торий; античный свинец.

ICP-MS DETERMINATION OF ULTRALOW CONTENTS OF URANIUM AND THORIUM IN ANTIQUE LEAD AFTER THEIR ISOLATION BY COUNTERCURRENT CHROMATOGRAPHY (LIQUID-CHROMATOGRAPHY WITH A FREE STATIONARY PHASE)

© Natalia N. Fedyunina,⁵ Petr S. Fedotov,^{6,7}
Dmitry V. Filosofov,⁸ and Evgeny A. Yakushev⁸

⁵ National University of Science and Technology “MISIS”, Moscow, Russia; e-mail: nataliafedyunina@mail.ru

⁶ National University of Science and Technology “MISIS”, Moscow, Russia.

⁷ V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

⁸ Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia.

Submitted November 14, 2017.

A methodical approach to reduction of the limit of uranium and thorium detection in antique lead is proposed. The approach includes separation of the elements in the extraction system based on tetraphenylmethylenediphosphine dioxide and their subsequent ICP-MS determination. The influence of phase contact time, medium acidity, concentration of the extractant on the extraction of uranium and thorium from nitric acid solutions was studied under conditions of batch extraction. It is shown that the matrix element (lead) is not recovered in the considered extraction system. We specified and optimized conditions for concentration of uranium and thorium and their elution with an aqueous solution of etidronic acid using countercurrent chromatography. The content of uranium and thorium in the sample of antique lead raised from the ocean floor are less than 10^{-10} % wt.

Keywords: inductively coupled plasma mass-spectrometry; preconcentration; countercurrent chromatography; uranium; thorium; antique lead.

Одной из важнейших задач ядерной физики является изучение свойств нейтрино. Информация об их массе и взаимопревращениях поможет лучше понять, как субатомные частицы повлияли на развитие вселенной. Для проведения экспериментов детекторы должны быть размещены глубоко под землей и изготовлены из высокочистых материалов. В частности, защитный кожух должен представлять собой сверхчистый свинец, содержание урана и тория в котором не превышало бы 10^{-10} % масс. [1, 2]. Однако свинец, который произведен в наше время, имеет фон, обусловленный радиоактивным ^{210}Pb ($T_{1/2} = 22,2$ года) и его дочерними изотопами ^{210}Bi и ^{210}Po ($T_{1/2}$ — 5,012 дня и 138,376 дня соответственно), входящими в состав естественного радиоактивного ряда ^{238}U — ^{226}Ra и в достаточно больших количествах присутствующими в любой свинецсодержащей руде. Для уменьшения радиоактивного фона, обусловленного ^{210}Pb , в 1000 раз необходимо выдерживать свинец в течение более 10 периодов полураспада, т.е. более 222 лет. Одним из перспективных источников такого выдержанного свинца является античный свинец, полученный на Римских рудниках в Испании и Англии более 2000 лет назад и найденный на местах кораблекрушений.

Определение урана и тория в античном свинце требует использования наиболее чувствительных многоэлементных методов анализа. Метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) позволяет определять большинство элементов с пределами обнаружения до пг/л. Существенное ограничение метода состоит в том, что содержание матричных элементов в анализируемом растворе не должно превышать 0,1 – 0,5 % в зависимости от атомного номера и потенциала ионизации [3]. В связи с этим ограничением, а также с необходимостью переведения анализируемого образца в раствор реальные пределы обнаружения при анализе различных материалов обычно не превышают 10^{-8} % масс.

Для снижения предела обнаружения применяют сочетание МС-ИСП с такими методами концентрирования, как ионный обмен, экстракция, флотация, сорбция [4]. С одной стороны, концентрирование позволяет существенно снизить пределы обнаружения, однако зачастую это приводит к возрастанию влияния окружающей среды, чистоты используемых реактивов, лабораторной посуды и т.п. на получаемые результаты, что негативно сказывается на их достоверности. Заметно увеличиваются также трудоемкость и продолжительность анализа. Можно существенно улучшить результаты определения с применением концентрирования при его проведении в закрытой системе с использованием минимального ко-

личества как реагентов, так и лабораторной посуды. Разделение веществ методом жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой (ЖХСНФ) основано на их распределении между двумя несмешивающимися жидкими фазами во вращающейся спиральной колонке (ВСК). Такая колонка позволяет удерживать в качестве неподвижной фазы одну из фаз различных двухфазных систем за счет действия силового поля, возникающего при вращении колонки вокруг своей оси и ее одновременном обращении вокруг центральной оси планетарной центрифуги. Успех разделения компонентов во многом определяется выбором состава двухфазной системы. При разделении элементов в качестве неподвижной фазы используют растворы экстракционных реагентов в органических растворителях. Водные растворы комплексообразующих реагентов, минеральных солей и кислот служат подвижной фазой. Варьирование объема анализируемой пробы (от 0,1 мл до 1 л и более) позволяет достичь высоких факторов концентрирования. Осуществление процесса пробоподготовки в ВСК выглядит перспективным, так как капиллярная колонка изготовлена из тефлона — одного из самых чистых инертных материалов, использование которого практически исключает дополнительное загрязнение анализируемого раствора [5, 6].

В настоящей работе показано, что сочетание ЖХСНФ, где разделение проходит в закрытой системе, и определения примесных элементов методом МС-ИСП позволяет достичь требуемого уровня определяемых содержаний, который составляет порядка 10^{-10} % масс.

Оборудование и реактивы. Измерения проводили с использованием квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7900 (Япония). Управление прибором осуществлялось с помощью программного обеспечения ICP-MS MassHunter 4.1. Характеристики работы прибора приведены ниже:

Параметры	Настройки
	Плазма
Мощность генератора, Вт	1550
Скорость плазмообразующего потока аргона, л/мин	15
	Масс-спектрометр
Разрешение, масс	0,8
Вакуум без плазмы, торр	$1 \cdot 10^{-5}$
Вакуум с плазмой, торр	$1 \cdot 10^{-4}$
	Подача пробы
Скорость аргона-носителя, л/мин.	1,0 – 1,2
Скорость подачи пробы, мл/мин	1,0
	Параметры измерения
Число точек на а.е.м.	3
Число проходов	100
Общее время измерения на точке, с	0,1

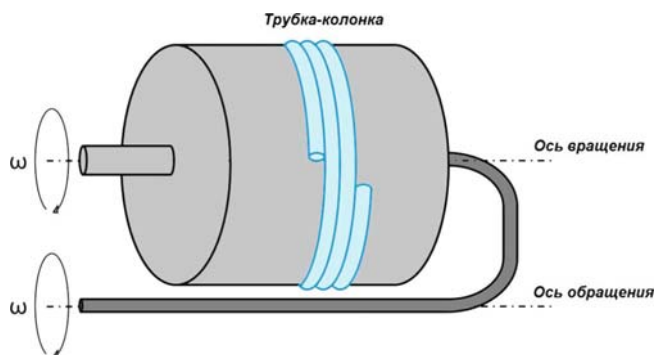


Рис. 1. Схема планетарной центрифуги

В динамических условиях концентрирование проводили методом ЖХСНФ с использованием планетарной центрифуги с вертикально расположенной колонкой (Институт аналитического приборостроения РАН, Россия) в однослойной спиралевидной колонке (радиус обращения $R = 90$ мм, радиус вращения $r = 50$ мм), представляющей собой тefлоновую трубку внутреннего диаметра 1,6 мм. Скорость вращения узла колонки ω была равна его скорости обращения и составляла 500 мин^{-1} . Скорость потока подвижной фазы составляла 1 мл/мин. Принципиальная схема установки представлена на рис. 1.

Для прокачивания растворов через колонку применяли перистальтический насос 120U/DV Watson-Marlow (Великобритания).

Деионизованную воду ($18,2 \text{ М}\Omega/\text{см}$) получали с помощью установки Millipore Simplicity (Millipore, Франция).

Взвешивание осуществляли с помощью весов САРТОГОСМ МВ210-А (Россия) с точностью $\pm 0,01$ мг.

В работе использовали дозаторы переменных объемов: 100 – 1000 мкл, 1 – 5 мл (Thermo Scientific, Россия), одноразовые наконечники (Thermo Scientific, Россия) и полипропиленовые пробирки объемом 15 и 50 мл (Labcon, США).

Для приготовления растворов использовали концентрированную азотную кислоту (65 %) марки «suprapur» (Merck, Германия) и многоэлементный стандартный раствор ICP-MS-68A-A (High-Purity Standards, США), содержащий 10 мг/л каждого исследуемого элемента.

Для приготовления неподвижной фазы применяли хлороформ хч (Химреактив, Россия) и тетрафенилметилendifосфиндиоксид, синтезированный в Институте физиологически активных веществ РАН. Для приготовления подвижной фазы использовали моногидрат этидроновой кислоты (Fluka).

Концентрирование и определение урана и тория. Первоначально изучили возможность прямого инструментального определения при-

родных радиоактивных элементов в образце античного свинца. Для этого античный свинец (50 мг) растворяли в закрытой системе в 10 мл 3 М HNO_3 . Перед измерением для снижения влияния матрицы свинца раствор разбавляли в 25 раз азотной кислотой, концентрация которой в конечном растворе составляла 1 моль/л.

Пределы обнаружения (ПО) рассчитывали следующим образом: $\text{ПО} = C_{\text{фон}} + 3\sigma$, где $C_{\text{фон}}$ — концентрация элемента в фоновом растворе, σ — стандартное отклонение фонового сигнала.

Фоновым раствором служила 1 М HNO_3 . Полученные нами пределы обнаружения урана и тория составили $5 \cdot 10^{-7}$ и $2 \cdot 10^{-8}$ % масс. соответственно. При этом содержания урана и тория в образце были ниже пределов обнаружения.

Для концентрирования урана и тория методом ЖХСНФ в качестве неподвижной фазы использовали раствор тетрафенилметилendifосфиндиоксида (ДФО) в хлороформе. Предварительно в условиях статической экстракции изучили влияние времени контакта фаз, кислотности среды, концентрации реагента и сопутствующих элементов на коэффициенты распределения урана и тория. Для этого раствор реагента в хлороформе соответствующей концентрации встряхивали с модельным раствором изучаемых элементов в азотной кислоте. Во всех экспериментах модельный раствор содержал по 100 мкг/л Pb, U и Th. Время контакта фаз варьировали от 5 до 30 мин. Было показано, что пяти минут достаточно для установления равновесия. Концентрацию азотной кислоты варьировали от 0,2 до 3 моль/л при концентрации экстрагента 0,01 моль/л. Показано, что оптимальная для извлечения обоих элементов концентрация азотной кислоты составляет 1 моль/л (рис. 2).

Концентрацию экстрагента варьировали в диапазоне 0,0001 – 0,1 моль/л. На рис. 3 представлена зависимость коэффициентов распределения урана и тория от концентрации ДФО. При концентрации экстрагента ниже 0,005 моль/л уран не извлекается. Торий начинает экстрагироваться при концентрации ДФО выше 0,001 моль/л. Концентрация экстрагента, равная 0,01 моль/л, является достаточной для количественного извлечения урана и тория в режиме ЖХСНФ, которая по сути представляет собой многоступенчатую экстракцию.

Найденные оптимальные условия: концентрация реагента — 0,01 моль/л, концентрация азотной кислоты — 1 моль/л. Установлено, что свинец в этих условиях не экстрагируется.

В условиях динамической экстракции методом ЖХСНФ колонку заполняли неподвижной фазой, затем во время вращения на ее вход подавали подвижную фазу. После установления ди-

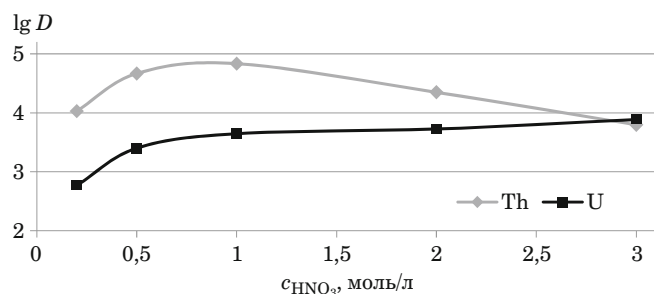


Рис. 2. Зависимость извлечения урана и тория 0,01 М раствором ДФО в хлороформе от концентрации HNO_3

намического равновесия вводили модельный раствор или раствор античного свинца.

В качестве неподвижной фазы использовали 0,01 М раствор ДФО в хлороформе, а в качестве подвижной — 1 М HNO_3 . При этом удерживание в колонке постоянного объема неподвижной фазы при непрерывном прокачивании подвижной фазы составило 72 % от общего объема колонки. В качестве элюента применяли 0,01 М раствор этидроновой кислоты. При использовании модельных растворов показано, что уран и торий количественно реэкстрагируются с первой же фракцией элюента объемом 5 мл. Степень извлечения обоих элементов составляет 99 %.

Античный свинец (1 г) растворяли в закрытой системе в 5 мл 3 М HNO_3 . Раствор довели до объема 50 мл и кислотности 1 М HNO_3 . На стадии концентрирования урана и тория полученный раствор прокачивали через колонку, затем на вход колонки подавали элюент (20 мл этидроновой кислоты), а реэкстракт собирали по фракциям, объем которых составлял 2 мл. В качестве фоновой кислоты использовали 0,01 М этидроновую кислоту. Полученные пределы обнаружения составили: для урана — $8 \cdot 10^{-10}$ % масс., а для тория — $7 \cdot 10^{-10}$ % масс. Содержание урана и тория в каждой из фракций не превышало пределов обнаружения.

Таким образом, применение методического подхода, основанного на выделении урана и тория методом ЖХСНФ и их последующем МС-ИСП определении, позволило на 2–3 порядка величины снизить пределы обнаружения (по сравнению с прямым инструментальным определением) и достичь уровня 10^{-10} % масс. при определении этих элементов в образце античного свинца.

Авторы благодарят В. Баулина из Института физиологически активных веществ РАН за синтез экстрагента.

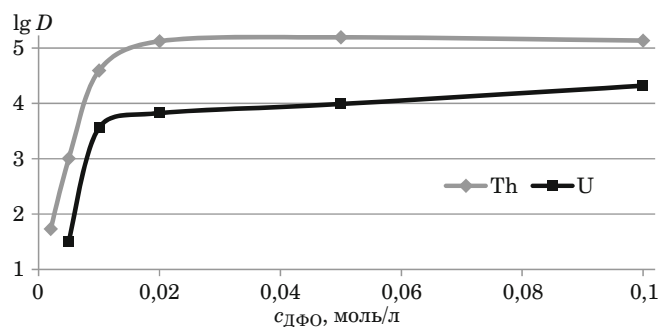


Рис. 3. Зависимость извлечения урана и тория от концентрации ДФО при экстракции из 1 М HNO_3

ЛИТЕРАТУРА

1. Leonard D. S., Grinberg P., Weber P., et al. Systematic study of trace radioactive impurities in candidate construction materials for EXO-200 / Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 2008. Vol. 591. N 3. P. 490 – 509.
2. Grinberg P., Willie S., Sturgeon R. E. Determination of thorium and uranium in ultrapure lead by inductively coupled plasma mass spectrometry / Anal. Chem. 2005. Vol. 77. N 8. P. 2432 – 2436.
3. Nelms S. M. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook. — U.K.: Blackwell Publishing, 2005. — 356 p.
4. Rao Prasada T., Metilda P., Gladis Mary J. Preconcentration techniques for uranium (VI) and thorium (IV) prior to analytical determination — an overview / Talanta. 2006. Vol. 68. N 4. P. 1047 – 1064.
5. Maryutina T. A., Fedotov P. S., and Spivakov B. Ya. Application of Countercurrent Chromatography in Inorganic Analysis / Countercurrent Chromatography, J.-M. Menet and D. Thiébaud, eds., Chromatographic Science Series. Vol. 82. — NY: Marcel Dekker Inc., 1999. P. 171 – 221.
6. Спываков Б. Я., Марюткина Т. А., Федотов П. С. и др. Разделение веществ во вращающихся спиральных колонках: от микроэлементов до микрочастиц / Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1096 – 1103.

REFERENCES

1. Leonard D. S., Grinberg P., Weber P., et al. Systematic study of trace radioactive impurities in candidate construction materials for EXO-200 / Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 2008. Vol. 591. N 3. P. 490 – 509.
2. Grinberg P., Willie S., Sturgeon R. E. Determination of thorium and uranium in ultrapure lead by inductively coupled plasma mass spectrometry / Anal. Chem. 2005. Vol. 77. N 8. P. 2432 – 2436.
3. Nelms S. M. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook. — U.K.: Blackwell Publishing, 2005. — 356 p.
4. Rao Prasada T., Metilda P., Gladis Mary J. Preconcentration techniques for uranium (VI) and thorium (IV) prior to analytical determination — an overview / Talanta. 2006. Vol. 68. N 4. P. 1047 – 1064.
5. Maryutina T. A., Fedotov P. S., and Spivakov B. Ya. Application of Countercurrent Chromatography in Inorganic Analysis / Countercurrent Chromatography, J.-M. Menet and D. Thiébaud, eds., Chromatographic Science Series. Vol. 82. — NY: Marcel Dekker Inc., 1999. P. 171 – 221.
6. Spivakov B. Ya., Maryutina T. A., Fedotov P. S., et al. Separation of substances in rotating coiled columns: from trace elements to microparticles / J. Anal. Chem. 2002. Vol. 57. N 10. P. 928 – 934.