

5. Analysis of K-ras oncogene mutations in chronic pancreatitis with ductal hyperplasia / J. A. Rivera. [et al.] // *Surgery*. — 1997. — Vol. 121. — P. 42–49.
6. Castells, A. K-ras mutations in DNA extracted from plasma of patients with pancreatic carcinoma: diagnostic utility and prognostic significance / A. Castells, Puig, J. Mora // *J. Clin. Oncology*. — 1999. — № 17. — P. 578–584.
7. Bradley, A. Introduction: BRCA1 and BRCA2 in mammary gland development and tumorigenesis / A. Bradley, D. Medina // *J. Mammary gland Biol/Neoplasia*. — 1998. — № 3(4). — P. 363–364.
8. Sherr, C. J. Pasing Ink4a/Arf: «pure» p16-null mice/ C. J. Sherr // *Cell*. — 2001. — Vol. 106. — P. 531–534.
9. Immunohistochemical analysis of p53 and MIB-1 in tissue specimens obtained from endoscopic ultrasonography-guided fine needle aspiration biopsy for the diagnosis of solid pancreatic masses / T. Itoi [et al.] // *Oncol. Rep.* — 2005. — № 13. — P. 229–234.
10. Кочатков, А. В. Молекулярно-генетические факторы при раке поджелудочной железы / А. В. Кочатков, И. Б. Зборовская, В. А. Кубышкин // *Хирургия*. — 2003. — № 4. — С. 61–65.
11. Molecular alteration associated with improved survival in pancreatic cancer patients treated with radiation or Chemotherapy / S. T. Dergman [et al.] // *J. Hepatobiliary Pancreat. Surg.* — 1998. — № 5. — P. 272–296.

Поступила 30.07.2012

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕДИЦИНА И БИОЛОГИЯ

### УДК 546.799.4 + 546.799.5]:543.53 РАДИОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ПЛУТОНИЯ И АМЕРИЦИЯ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ АЛЬФА-СПЕКТРОМЕТРИЕЙ

А. К. Довнар, А. В. Лысенкова

Гомельский государственный медицинский университет

В статье представлены основные методы, применяемые в радиохимической подготовке образцов для альфа-спектрометрии, рассмотрены их преимущества и недостатки.

**Ключевые слова:** альфа-излучающие радионуклиды, альфа-спектрометрия, методы извлечения радионуклидов, методы концентрирования, разделения и очистки, методы приготовления счетных образцов.

### RADIOCHEMICAL METHODS FOR DETERMINATION OF PLUTONIUM AND AMERICIUM ISOTOPES IN ENVIRONMENTAL SAMPLES BY ALPHA-SPECTROMETRY

A. K. Dovnar, A. V. Lysenkova

Comel State Medical University

The article presents the principal methods used in radiochemical preparation of alpha-spectrometry samples as well as describes the major parameters of the methods, their advantages and drawbacks.

**Key words:** alpha emitters, alpha spectrometry, sample destruction methods, preconcentration, separation and purification methods, source preparation techniques.

#### Введение

Интенсивное развитие атомной энергетики и расширяющееся использование радиоактивных изотопов в медицине, космической технике и научных исследованиях обуславливают необходимость осуществления их надежного контроля в объектах окружающей среды и биологических материалах.

В последние три десятилетия, особенно в связи с Чернобыльской катастрофой, большое внимание во всем мире уделяют долгоживущим альфа-излучающим трансурановым элементам (ТУЭ) — изотопам  $^{238,239,240}\text{Pu}$  и  $^{241}\text{Am}$ . В результате аварии на Чернобыльской АЭС загрязнение территории Республики Беларусь изотопами  $^{238,239,240}\text{Pu}$  с плотностью более  $0,37\text{ кБк/м}^2$  охватывает  $4,0\text{ тыс. км}^2$ , или почти 2 % площади республики [1]. Более того, нали-

чие в чернобыльском выбросе значительного количества  $^{241}\text{Pu}$  ( $\beta$ -излучатель,  $T_{1/2} = 14,4$  года) приводит к увеличению содержания  $^{241}\text{Am}$  ( $T_{1/2} = 432$  года), который вследствие своей более высокой геохимической подвижности представляет еще большую радиологическую опасность, чем  $^{239}\text{Pu}$ . К настоящему времени около 70 % чернобыльского  $^{241}\text{Pu}$  уже распалось и превратилось в  $^{241}\text{Am}$ , причем активность этого изотопа продолжает увеличиваться и достигнет максимума к 2060 г., превысив активность суммы изотопов плутония приблизительно в два раза [2].

#### Методы, применяемые в радиохимической подготовке образцов для альфа-спектрометрии

Альфа-спектрометрия — широко распространенный метод определения активности альфа-излучающих трансурановых радионук-

лидов. Детекторы нескольких типов можно использовать для измерений активности: ионизационные камеры, пропорциональные счетчики, жидкостно-сцинтилляционные детекторы, полупроводниковые детекторы. Но наибольшее применение для идентификации и количественного определения альфа-излучающих нуклидов получили полупроводниковые детекторы, поскольку имеют высокое энергетическое разрешение, низкий уровень фона и относительно хорошую счетную эффективность [3]. Продукт современной технологии полупроводников, широко адаптированный в альфа-спектрометрии, — пассивированные ион-имплантированные планарные кремниевые детекторы (PIPS-детекторы). Счетная эффективность для этого вида детекторов находится в пределах от 10 до 45 % в зависимости от размера источника и детектора и расстояния «источник-детектор». Энергетическое разрешение (ПШПВ) составляет от 15 до 55 кэВ в зависимости от расстояния «источник-детектор», размера и толщины источника, а уровень фона — менее 0, 05 импульс/час/см<sup>2</sup> в диапазоне энергий от 3 до 8 МэВ.

Для обеспечения качественных результатов спектрометрического определения альфа-излучающих радионуклидов требуется надежное химическое разделение целевых радионуклидов от стабильных макро- и микрокомпонентов и мешающих радионуклидов, например, <sup>241</sup>Am (5,486 МэВ) и <sup>238</sup>Pu (5,499 МэВ), которое позволит минимизировать самопоглощение альфа-частиц в источнике и явления спектральной интерференции, способствующие уменьшению счетной эффективности и ухудшению энергетического разрешения альфа-спектра. По этой же причине существенным в альфа-спектрометрии является приготовление тонких источников [3].

Подготовка образца для альфа-спектрометрии включает следующие основные этапы:

1. Предварительная обработка.
2. Химическое разделение.
3. Изготовление счетного образца/источника.

#### 1. Предварительная обработка

**Твердые образцы** (почва, донные отложения, растения), прошедшие первичную подготовку к радиохимическому анализу (просеивание, измельчение), высушивают при 105 °С до постоянной массы. Разрушение органической части образцов в большинстве случаев проводят озолением в муфельной печи при 400–600 °С в течение 2–24 часов [4, 5, 6, 7]. Для контроля химического выхода радиохимической процедуры в анализируемые образцы добавляют трассеры: в случае определения изотопов плутония — <sup>242</sup>Pu (иногда <sup>236</sup>Pu или <sup>244</sup>Pu), америция — <sup>243</sup>Am.

Перед последующим химическим разделением целевые радионуклиды должны быть ос-

вобождены из матрицы образца и переведены в раствор. Это осуществляют либо кислотным воздействием, либо щелочным сплавлением.

Два метода кислотного воздействия используют для извлечения радионуклидов из зольных остатков анализируемых образцов: кислотное выщелачивание (частичное разрушение) и метод полного вскрытия образца. Выбор способа извлечения определяется природой образца и формами нахождения в нем радионуклидов. Так, при загрязнении объектов природной среды глобальными радиоактивными выпадениями, газоаэрозольными выбросами АЭС, содержащими растворимые формы ТУЭ, применяется метод кислотного выщелачивания. Из зольных остатков почв при кипячении в 7,5–8 М HNO<sub>3</sub> извлекается 91–97 % плутония [8]. Кроме того, в качестве выщелачивающих агентов применяются: HNO<sub>3</sub> конц. [9], 8 М HNO<sub>3</sub>-6 HCl [10], смесь 16М HNO<sub>3</sub>-12М HCl [7, 11, 12], 8М HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> конц. [6, 13] при нагревании на плитке (180–200 °С) в течение 2–6 часов.

Однако если целевые радионуклиды находятся в виде труднорастворимых соединений, например, PuO<sub>2</sub>, в анализируемых образцах, например, горячих частицах, выпавших после Чернобыльской аварии, а также в тех случаях, когда не известны формы нахождения радионуклидов, кислотное выщелачивание не является достаточным. Для полного разрушения матрицы и освобождения входящих в образец радионуклидов применяют обработку проб минеральными кислотами в присутствии HF, HClO<sub>4</sub> или окислителей (KClO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) [4, 5, 14].

Для извлечения радионуклидов из образцов почв могут также использоваться методы щелочного сплавления с гидроксидами, пероксидами, карбонатами, гидросульфатами, пиросульфатами или боратами щелочных металлов. При анализе почв, прокаленных при температуре более 700 °С, необходимо применять только метод сплавления, поскольку обработка минеральными кислотами в данном случае не приводит к количественному извлечению радионуклидов [15].

Сплавление — экстремально агрессивный метод, выполняемый при нагревании образца с плавнем, содержащим различные добавки, при атмосферном давлении в графитовом, никелевом или платиновом тигле. Смесь нагревается до температуры выше температуры плавления плавня (обычно более 1000 °С) в пламени горелки или в муфельной печи до тех пор, пока не образуется гомогенная масса, которую сразу или после охлаждения растворяют в разбавленных HNO<sub>3</sub> или HCl растворах [16, 17].

Сплавление является одним из самых эффективных методов разрушения твердых образцов, содержащих силикаты и труднораство-

римые соединения радионуклидов. Его главное преимущество — ограничение в использовании сильных кислот и отсутствие HF, которая для облегчения дальнейшего химического разделения обязательно должна быть удалена из анализируемого раствора (либо испарением с  $\text{HClO}_4$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , либо комплексообразованием с  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Метод сплавления применим для небольшого количества анализируемого образца (до нескольких граммов), но становится ненадежным, когда масса превышает 5–10 граммов, что во многих случаях является необходимым.

**Водные образцы** (природная, сточная вода) сразу после отбора для анализа подкисляют до pH 1–2, поскольку частицы, образующиеся в результате гидролиза радионуклидов, имеют большое сродство к окружающим поверхностям, включая стенки контейнера. Твердые частицы, содержащиеся в анализируемом образце, необходимо отфильтровать и проанализировать на содержание радионуклидов как образец почвы. Трассер добавляется в анализируемый раствор после подкисления, чтобы предотвратить его гидролиз.

Радионуклиды обнаруживаются в природных водах во много раз более низких концентрациях, чем в других видах образцов окружающей среды. Соответствующая методу чувствительность иногда достигается, когда анализируется большой объем образца. В этом случае перед проведением операций по химическому разделению следует сконцентрировать анализируемый раствор до меньшего объема. Для образцов с низким содержанием солей для целей предварительного концентрирования может быть использован метод выпаривания. Но этот метод неприемлем как для больших объемов образцов (больше 10 л), так и для образцов, содержащих высокие уровни общих растворенных веществ, таких как морская вода. В этих случаях альтернативным методом предварительного концентрирования трассерных уровней содержания радионуклидов является соосаждение [7, 18, 19]. Более подробно этот метод будет рассмотрен ниже.

## 2. Химическое разделение и очистка

Для концентрирования ТУЭ из полученных растворов, разделения и очистки от естественных альфа-излучателей (уран, торий, актиний, продукты их распада) и химических элементов (щелочные и щелочноземельные металлы, железо, алюминий, кремний и др.), присутствующих в объектах природной среды в значительных количествах, используются методы соосаждения на коллекторах, сорбции на ионитах и комплексообразующих сорбентах, экстракции и экстракционной хроматографии. В большинстве методик применяется сочетание двух и более перечисленных методов.

### 2.1. Соосаждение

Соосаждение — метод, обычно используемый для предварительного концентрирова-

ния ТУЭ и удаления матричных компонентов из растворов образцов, следующий за выщелачиванием/полным вскрытием образца или щелочным сплавлением.

Соосаждение основано на выделении малорастворимого соединения, присутствующего в микроконцентрации, с осадком нерастворимого соединения макрокомпонента. Наличие у ТУЭ нескольких валентных форм объясняет их разное поведение в реакциях осаждения [20].

Наиболее часто для соосаждения ТУЭ используют следующие реагенты: фториды лантаноидов ( $\text{NdF}_3$ ,  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$ ),  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  или  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , фосфаты ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{BiPO}_4$ ), кальций оксалат ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ) [8, 12, 14, 15, 18, 20].

Фториды лантаноидов,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  широко используются для разделения актиноидов от щелочных, большей части переходных металлов и анионов — сульфатов и фосфатов, мешающих ионообменным и экстракционно-хроматографическим операциям. Эти соосаждения позволяют также разделить 3-х- и 4-х-валентные актиноиды от 5-ти- и 6-валентных. Соосаждение Pu (III, IV), Am (III) с  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  предпочтительно использовать для образцов с высоким содержанием железа, которое при pH 5,5–6,0 образует растворимые комплексы со щавелевой кислотой и остается в растворе. Соосаждение с  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  или  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  — лучший метод концентрирования ТУЭ из больших объемов водных образцов (100–500 л).

Соосаждение актиноидов, особенно с  $\text{NdF}_3$  или  $\text{CeF}_3$ , является общим методом приготовления счетных препаратов для альфа-спектрометрии как альтернатива электроосаждению.

### 2.2. Жидкостная экстракция

Жидкостная экстракция применяется либо как метод предварительного концентрирования ТУЭ, либо как метод выделения индивидуальных радионуклидов.

Жидкостная экстракция — процесс распределения растворенного вещества между 2-мя несмешивающимися жидкими фазами, одной из которых в большинстве случаев является вода, а 2-й — несмешивающийся с водой избирательный органический растворитель (экстрагент). Задача экстракции состоит в том, чтобы полно и селективно перевести растворенное вещество из водной фазы в органическую. Этот переход из одного растворителя в другой происходит в результате разности концентраций и неодинаковой растворимости растворенного вещества в обоих растворителях. Извлечение металла в органическую фазу возможно только в том случае, если растворимость его соединений в органическом растворителе выше, чем в воде. Одно из условий проведения экстракции — нейтрализация заряда. Присутствующие в растворе ионы металлов необходимо перевести в незаряженный

комплекс либо в ионный ассоциат с подходящим ионом противоположного знака [21].

В случае анализа ТУЭ целевые радионуклиды, находящиеся в водном растворе после предварительной обработки, в результате экстракции переносятся в виде незаряженных комплексов металлов (хелатные комплексы, ионные пары) в органическую фазу. Достижимый эффект экстракции — концентрирование радионуклида(ов) и разделение от элементов матрицы образца и от элементов, которые могут мешать в последующем анализе. При экстракции из кислых растворов (наиболее распространенный метод), как правило, лучше всего экстрагируются ионы 4-х- и 6-валентных актиноидов, хуже — 3-х- и 5-валентных [22].

Для группового выделения ТУЭ и их разделения в качестве экстрагентов применяют амины, фосфоорганические и другие хелатообразующие соединения, а также их смеси: Д2ЭГФК (ди(2-диэтилгексил) ортофосфорная кислота), ТТА (теноилтрифторацетон), ТОА (трин-октиламин), ТИОА (триизооктиламин), ТОФО (триоктилфосфиноксид) и ТБФ (трибутилфосфат) [8, 13, 14, 15, 22].

Реэкстракцию ТУЭ осуществляют растворами азотной, соляной или серной кислот различной концентрации либо их смесями с фтороводородной, иодоводородной и щавелевой кислотами, перекисью водорода, солянокислым гидроксиламином, способствующими восстановлению Pu (IV) до Pu (III) либо образованию комплексных соединений с ТУЭ [14].

Главные преимущества экстракционных методов для разделения и концентрирования ТУЭ — высокая селективность, относительная простота эксперимента, быстрое и практически полное разделение валентных форм. Недостатком жидкостной экстракции являются некоторые трудности, связанные с фазовым разделением, и большие объемы органических растворителей, образующиеся в ходе разделительной процедуры.

### 2.3. Ионообменная хроматография

Метод ионообменной хроматографии основан на различной способности разделяемых ионов к ионному обмену с фиксированными ионами сорбента (ионита), образующимися в результате диссоциации ионогенных групп последнего. Разделение осуществляют в динамических условиях. В простейшем виде эти условия реализуются при прохождении анализируемого раствора через колонку, содержащую слой ионита.

Органические иониты (ионообменные смолы), которые преимущественно используются в настоящее время для разделения ТУЭ, представляют собой химически стойкие нерастворимые пространственные сополимеры, к которым прочно присоединены ионогенные группы, способные вступать в реакции обмена с ионами раствора.

Наибольшее распространение получили смолы, являющиеся сополимерами стирола и дивинилбензола, который осуществляет поперечную связанность полимерных цепочек [23]. В качестве ионогенных групп в катионитах выступают:  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ , фенольная и др.; в анионитах: аминогруппы, четвертичные аммониевые основания, например,  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$  и др.

Для быстрых ионообменных разделений преимущественное значение имеют быстродействующие и универсальные монофункциональные сильноосновные катиониты и аниониты. Для выделения и разделения ТУЭ чаще всего используют сильнокислотные катиониты, содержащие сульфогруппу ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ): КУ-2, Dowex-50, Амберлит IR-120; и сильноосновные аниониты, получаемые введением в смолы четвертичных аминогрупп: АВ-17, Dowex-1, BioRad AG 1, Амберлит IR-400.

Благодаря способности Pu (IV) образовывать анионные комплексы анионообменная хроматография является одним из самых широко применяемых методов разделения плутония [4, 5, 7, 9, 11, 13, 15]. В основе разделения плутония на анионообменнике лежит сильная адсорбция анионных комплексов  $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ , образующихся в  $\text{HNO}_3$  среде. Большинство матричных элементов не может образовывать комплексы в этих условиях и не сорбируется на колонке, равно как и III, V и VI валентные состояния плутония и других трансурановых элементов, таких как америций. Торий подобно Pu (IV) образует сильные нитратные комплексы, в то время как уран образует только слабые комплексы и поэтому может быть легко отделен от плутония анионным обменом в азотнокислой среде.

Принимая во внимание различные валентные состояния плутония в растворах, важным моментом в анионообменном разделении плутония является стабилизация его четырехвалентного состояния. Для этих целей используют пероксид водорода, натрий нитрит и др. [6, 7, 11, 13, 16, 24]. Для ускорения конверсии и селективного превращения всего плутония в Pu (IV) может быть использована двухшаговая процедура: восстановление плутония до Pu (III) сильными восстановителями (Fe (II), гидразин) с последующим окислением Pu (III) до Pu (IV) нитритом. Для превращения всего плутония в Pu (IV) достаточно нескольких минут [4, 5, 6].

Ионообменное разделение плутония от матричных компонентов и радионуклидов состоит из следующих шагов: валентной стабилизации плутония в растворе образца, загрузки образца в анионообменную колонку в 7–8 М  $\text{HNO}_3$ , промывки колонки 7–8 М  $\text{HNO}_3$  для удаления большинства матричных компонентов, а также америция и урана, промывки 9–12 М  $\text{HCl}$  для удаления тория, и окончательно, элюи-

рования плутония, используя восстановитель, содержащий ( $\text{NH}_4\text{I}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) раствор  $\text{HNO}_3$  или  $\text{HCl}$  [4–7, 9, 11, 13, 24].

Надо отметить, что катионообменные процессы используются гораздо реже, главным образом, для разделения америция от редкоземельных элементов [12, 13].

Метод ионообменной хроматографии имеет ряд достоинств: разделительная процедура проста и может быть при необходимости автоматизирована, небольшие количества радионуклидов могут быть сконцентрированы из больших объемов образцов, ионообменные смолы являются высокоспецифичными и имеют высокий фактор очистки. Недостатками метода являются продолжительность разделения, связанная с использованием больших колонок (объем 10–20 мл) и определенной скоростью пропускания растворов, и образование больших объемов вредных отходов из-за использования концентрированных растворов кислот во время ионообменных операций. Эти отходы могут быть загрязнены радионуклидами.

#### 2.4. Экстракционная хроматография (твердофазная экстракция)

Метод экстракционной хроматографии — это вариант сочетания жидкостной экстракции с техникой хроматографии, выполняемой на колонке. Экстракционно-хроматографические системы, в которых могут осуществляться операции предварительного концентрирования и разделения радионуклидов, состоят из трех компонентов: инертной твердой поддержки, стационарной фазы и мобильной фазы. Инертная твердая поддержка обычно выполнена из пористого кремния или органического полимера с размером частиц типично 50–150  $\mu\text{m}$ . Стационарная фаза — это молекулы экстрагента (или раствора экстрагента в органическом растворителе), которые либо ковалентно связаны с твердой поддержкой, либо сорбированы на ее частицах. Растворы кислот, обычно азотной или соляной, проходящие через гранулы смолы — это мобильная фаза. Actиноидные ионы, находящиеся в растворах, образуют комплексы с нитрат- или хлорид-ионами и адсорбируются стационарной фазой смолы. Поскольку сила удерживания зависит от раствора кислоты ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ ), концентрации кислоты, дополнительных комплексообразующих агентов ( $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) и окислительного состояния актиноидных ионов, удерживание и смывание различных нуклидов может быть контролируемым.

Последние несколько лет экстракционная хроматография рассматривается как весьма привлекательный метод, используемый для разделения ТУЭ [4, 6, 7, 16, 25] из-за значительного сокращения времени, легкости операционных процедур и надежности коммерческих актиноидно-специфичных смол, таких как

TEVA, TRU и UTEVA (Eichrom Technologies, США и Triskem International, Европа).

Стационарная фаза смолы TRU — смесь производного карбамоилметилфосфиноксида (КМФО) и трибутилфосфата (ТБФ) обеспечивает высокие коэффициенты распределения для 3-х-, 4-х- и 6-валентных актиноидов в 1–3 М  $\text{HNO}_3$  растворах и сильную зависимость их степени удерживания от концентрации кислоты и окислительного состояния актиноидов в  $\text{HCl}$  растворах, что лежит в основе их разделения. Единичная TRU колонка была использована для разделения америция, плутония и тория из растворов образцов почв и донных отложений [16, 25].

Смола TEVA содержит триалкилметиламмония нитрат — соль четвертичного аммониевого основания как стационарную фазу, имеет высокие коэффициенты распределения для четырехвалентных актиноидов ( $\text{Pu}$  (IV),  $\text{Th}$  (IV)), обеспечивает их селективную сорбцию в виде нитратных комплексов из 2–4 М  $\text{HNO}_3$  растворов и очистку от 3-х- ( $\text{Am}$  (III)) и шестивалентных ( $\text{U}$  (VI)) актиноидов и матричных элементов. Разделение  $\text{Pu}$  (IV) и  $\text{Th}$  (IV) происходит при элюировании  $\text{HCl}$  растворами разной концентрации ( $\text{Th}$  (IV) — 6 М  $\text{HCl}$ ,  $\text{Pu}$  (IV) — 0,5 М  $\text{HCl}$ ) [6]. Другое важное направление применения TEVA — разделение америция от редкоземельных элементов [17].

Экстрагент в UTEVA смоле, диамил-амилфосфонат (ДА[АФ]) сорбирует 4-х- и 6-валентные актиноиды из 3–8 М  $\text{HNO}_3$  растворов и обеспечивает очистку от трехвалентных актиноидов и большей части матричных элементов. Единичная UTEVA колонка может быть использована для разделения тория и урана, но чаще UTEVA используется в комбинации с TRU. Использование тандема UTEVA-TRU позволяет в 1-й колонке разделить уран и торий, а во 2-й — америций и плутоний [16, 25].

Экстракционная хроматография — быстрый и селективный метод разделения радионуклидов, производящий меньше отходов растворов кислот, чем ионообменная хроматография и жидкостная экстракция. Кроме того, в ряде случаев экстракционная хроматография имеет преимущества перед обычной экстракцией. Поскольку анализируемый раствор, содержащий разделяемые элементы, непрерывно протекает через новые слои сорбента, эффект частичного разделения, достигаемый при экстракции в статических условиях, оказывается многократно усиленным. Ограничение в использовании экстракционно-хроматографических смол связано с их высокой стоимостью и возможным аналитическим сбоем (засорение колонки, вспенивание смолы, низкий выход целевого радионуклида и др.) для образцов с высоким содержанием мешающих матричных компонентов.

### 3. Изготовление счетного образца/источника

Основным требованием, предъявляемым к счетным образцам для альфа-спектрометрии, является получение тонкого и однородного по толщине и распределению слоя альфа-излучающего элемента в отсутствие посторонних веществ, приводящих в особых случаях к деградации альфа-спектра.

Короткий (10–100 мкм) пробег типичных альфа-частиц в твердых материалах объясняет требование геометрии «тонкого слоя» и проведения измерений под вакуумом. Тонкий счетный образец необходим для предотвращения явления самоадсорбции альфа-частиц в веществе. В случае «толстого» источника (часто благодаря лантаноидам и железу) происходит размывание пиков и смещение их к более низким энергиям в альфа-спектре. Надежное химическое разделение также позволит избежать спектральной интерференции, обусловленной малым различием в энергии альфа-частиц некоторых альфа-излучателей.

Испарение, соосаждение, электростатическое осаждение, вакуумная сублимация, катодное распыление и другие методы используются для приготовления счетных образцов для альфа-спектрометрии [3, 15]. Но наибольшее применение получили методы соосаждения [4, 5, 16] и электроосаждения [6, 7, 9, 11, 12, 13].

При получении счетного образца методом соосаждения определяемый радионуклид осаждают с небольшими количествами (обычно 50–100 мкг) редкоземельных элементов-носителей (Ce, Nd, La и т. д.). Элементы-носители могут быть осаждены в виде фторидов (при добавлении фтористоводородной кислоты) либо гидроксидов (при добавлении гидроксида аммония). Осадок отфильтровывается через мембранный фильтр с размером пор 0,1 мкм, который высушивается, укрепляется на подложке и используется для альфа-спектрометрии. Этот метод быстр, недорог и обеспечивает разрешение, близкое к получаемому при электролитическом осаждении, практически при том же выходе.

Способ электролитического осаждения состоит в том, что радиоактивный изотоп, находящийся в растворенном состоянии в растворе электролита, под воздействием электрического тока осаждается на одном из электродов — катоде (диск из нержавеющей стали, меди, никеля или др.), который контактирует с электролитом одной поверхностью. Анод всегда из платины. Электролитическое осаждение осуществляют в ячейке, которую включают в электрическую цепь вместе с приборами измерения и регулирования силы тока и напряжения.

На полноту осаждения радиоизотопа влияют величина тока, продолжительность электролиза, тип ячейки, размеры анода, катода, выбор элек-

тролита, величина pH буферного раствора и другие параметры, которые для конкретных условий и конкретного радионуклида устанавливают опытным путем, поскольку при ультрамалых концентрациях радионуклидов уравнение Нернста, позволяющее рассчитать потенциал выделения определенного иона, не выполняется.

При проведении электролиза в разборной электролитической ячейке из тефлона (объем 50 мл, высота 60 мм, диаметр активного пятна 25 мм) 99,8 % выход плутония обеспечивает воспроизведение следующих условий электролиза:  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{NH}_4\text{Cl}$  буферный раствор с pH = 2,5 (10 мл), сила тока — 0,8 А, напряжение — 10 В, время электролиза — 1 час [26]. Количественное осаждение америция осуществляется при электролизе из 2 % сульфатно-аммонийного буферного раствора с pH = 3–4 (10 мл), силой тока — 0,8 А, напряжением — 10 В и временем электролиза — 1 час 15 мин [27].

Наилучшие источники для альфа-спектрометрии получают электролитическим осаждением — хорошо воспроизводимые, долговечные, особо тонкие образцы с равномерным распределением вещества по площади активного слоя, обеспечивающее высокое разрешение альфа-спектра. Однако подготовка счетного образца электролитическим осаждением требует затрат времени (1–2 ч на один образец), подходящего оборудования, что является ограничениями для использования данного метода.

#### Заключение

В статье рассмотрены основные методы извлечения ТУЭ из природных образцов, концентрирования и выделения из полученных растворов, методы приготовления счетных образцов, применяемые в настоящее время в радиохимических процедурах подготовки образцов для альфа-спектрометрии, их преимущества и недостатки.

На практике, то есть при разработке новых и усовершенствовании имеющихся методик радиохимической пробоподготовки счетных образцов для альфа-спектрометрии, выбор того или иного метода определяется исходя из целей, стоящих перед исследователем, характера и массы образца, предполагаемого уровня загрязнения, наличия реактивов и аппаратуры, других показателей, обеспечивающих минимальные пределы обнаружения и надежность полученных результатов.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. 20 лет после Чернобыльской катастрофы: последствия в республике Беларусь и их преодоление. Национальный доклад / под ред. В. Е. Шевчука, В. Л. Гурачевского. — Минск: Комитет по проблемам последствий катастрофы на Чернобыльской АЭС при СМ РБ, 2006. — 112 с.
2. Герменчук, М. Г. Прогноз радиоактивного загрязнения окружающей среды на территории Беларуси после Чернобыльской катастрофы / М. Г. Герменчук [и др.] // Международное сотрудничество Чернобылю/ Сб. тез. докл. VI конф. Междунар. Чернобыльского центра — Славутич, 2003. — 220 с.
3. Xiaolin, H. Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental,

- biological and nuclear waste samples / Hou Xiaolin, Per Roos // *Analytica Chimica Acta*. — 2008. — Vol. 608. — P. 105–139.
4. *Moreno, J.* Combined procedure for determination of  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{241}\text{Am}$  and  $\text{Pu}$  radionuclides in soil samples / J. Moreno [at al.] // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. — 1997. — Vol. 226. — P. 279–284.
5. *Larosa, J. J.* Radiochemical methods used by the IAEA's laboratories at Seibersdorf for the determination of  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{144}\text{Ce}$  and  $\text{Pu}$  radionuclides in environmental samples collected for the international Chernobyl project / J. J. Larosa [at al.] // *Journal of Environmental Radioactivity*. — 1992. — № 17. — P. 183–209.
6. *Chamizo, E.* Isolation of  $\text{Pu}$ -isotopes from environmental samples using ion chromatography for accelerator mass spectrometry and alpha spectrometry / E. Chamizo [at al.] // *Analytica Chimica Acta*. — 2008. — Vol. 606. — P. 239–245.
7. International Atomic Energy Agency (IAEA) Generic procedures for monitoring in a nuclear or radiological emergency / IAEA-TECDOC-1092. ISSN 1011-4289. Vienna, 1999
8. *Павлоцкая, Ф. И.* Основные принципы радиохимического анализа объектов природной среды и методы определения радионуклидов стронция и трансурановых элементов / Ф. И. Павлоцкая // *Журнал аналитической химии*. — 1997. — Т. 52, № 2. — С. 126–143.
9. *Salar Amoli, H.* Rapid analysis of americium and plutonium in environmental samples by alpha-spectrometry / H. Salar Amoli, J. Barker // *Indian Journal of Chemistry*. — 2007. — Vol. 46a. — P. 1618–1620.
10. *Kim, G.* Efficient preconcentration and separation of actinide elements from large soil and sediment samples / G. Kim, W. C. Burnett, E. P. Horwitz // *Analytical Chemistry*. — 2000. — Vol. 72. — № 20. — P. 4882–4887.
11. *Chu, N. Y. C.* Plutonium determination in soil by leaching and ion-exchange separation / Norton Y. Chu // *Analytical Chemistry*. — 1971. — Vol. 43, № 3. — P. 449–452.
12. *Holm, E.* A method for ion-exchange separation of low levels of americium in environmental samples / E. Holm, S. Ballestra, R. Fukai // *Talanta*. — 1979. — Vol. 26. — P. 791–794.
13. Совершенствование методик радиохимического анализа  $^{90}\text{Sr}$  и трансурановых элементов в объектах агробиосферы / Н. В. Дударева [и др.] // *Медико-биологические проблемы жизнедеятельности*. — 2011. — № 1 (5). — С. 159–166.
14. *Павлоцкая, Ф. И.* Определение трансурановых элементов в объектах природной среды / Ф. И. Павлоцкая, Б. Ф. Мясоедов // *Радиохимия*. — 1996. — Т. 38, № 3. — С. 193–209.
15. *Астафуров, В. И.* Определение плутония в объектах окружающей среды и биологических материалах / В. И. Астафуров, Н. А. Землянухина // *Радиохимия*. — 1984. — № 1. — С. 119–133.
16. Rapid method for the determination of actinides in soil and sediment samples by alpha spectrometry / N. Vajda [at al.] // *Radiochimica Acta*. — 2009. — Vol. 97, № 8. — P. 395–401.
17. Rapid procedure for plutonium and uranium determination in soils using a borate fusion followed by ion-exchange and extraction chromatography / I. Croudace [at al.] // *Analytica Chimica Acta*. — 1998. — Vol. 371. — P. 217–225.
18. Nordic nuclear safety research NKS-129 ISBN 87-7893-191/ RADCHEM 2005 — Radiochemical analysis in emergency and routine situations // Institute for Energy Technology, Norway, 2006. — P. 15–18.
19. *Мясоедов, Б. Ф.* Проблемы анализа природных объектов при определении содержания и форм нахождения / Б. Ф. Мясоедов, А. П. Новиков, Ф. И. Павлоцкая // *Журнал аналитической химии*. — 1996. — Т. 51, № 1. — С. 124–130.
20. Аналитическая химия трансплутониевых элементов / Б. Ф. Мясоедов [и др.]. — М.: Наука, 1972. — С. 167–182.
21. *Улахович, Н. А.* Экстракция как метод разделения и концентрирования / Н. А. Улахович // *Соросовский образовательный журнал*. — 1999. — № 6. — С. 39–46.
22. *Мясоедов, Б. Ф.* Методы разделения и концентрирования в решении актуальных проблем радиохимии / Б. Ф. Мясоедов // *Российский химический журнал*. — 2005. — Т. XLIX, № 2. — С. 64–67.
23. Радиохимия и химия ядерных процессов / Под ред. А. Н. Мурина, В. Д. Нефедова, В. П. Шведова. — Л.: Госхимиздат, 1960. — С. 386–391.
24. Методика определения плутония в почве / Ф. И. Павлоцкая [и др.] // *Радиохимия*. — 1984. — № 4. — С. 460–466.
25. Development of extraction chromatographic separation procedures for the simultaneous determination of actinides / N. Vajda [at al.] // *Radiochimica Acta*. — 2009. — Vol. 97, № 1. — P. 9–16.
26. *Довнар, А. К.* Метод электролитического приготовления счетных образцов для альфа-спектрометрического определения изотопов плутония / А. К. Довнар, А. Б. Кухтевич // *Сб. тез. II Межд. конф. «Физические методы в экологии, биологии и медицине»*. — Львов – Ворохта, Украина, 2009. — С. 138–139.
27. *Довнар, А. К.* Определение оптимальных условий для электроосаждения америция / А. К. Довнар, Н. В. Дударева, А. Б. Кухтевич // *Матер. 10 Межд. конф. «Сахаровские чтения 2010 г.: экологические проблемы XXI в.»*. — Минск, 2010. — Ч. 2. — С. 31–32.

Поступила 14.09.2012

УДК: 546.15

## ТБК-АКТИВНЫЕ ПРОДУКТЫ ПЕРИКИСНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛИПИДОВ ЭРИТРОЦИТОВ В УЗ-ПОЛЕ И ПРИ НАЛИЧИИ ЭТАНОЛА

В. А. Игнатенко, А. В. Лысенкова, А. Л. Калинин, А. Л. Казушич

Гомельский государственный медицинский университет

Получены новые данные об образовании активного продукта — тиобарбитуровой кислоты (ТБК) из этилового спирта, имеющего максимум поглощения света на длине волны 532 нм, при взаимодействии с радикалами кислорода, которые возникают в водных растворах под действием ультразвуковых волн. Результаты образования ТБК-активных продуктов подтверждены в эксперименте по защите мембран эритроцитов этанолом от перекисного окисления в ультразвуковом поле и прямым действием ультразвука на растворы этанола. Предложен предполагаемый механизм образования ТБК-активного продукта, малонового диальдегида (МДА) из раствора спирта при взаимодействии с радикалами кислорода в нормальных условиях. Показаны механизмы образования молекулярного йода и железа (III) в ультразвуковом поле. Обсуждается роль спирта в образовании молекулярного йода, железа и перекисное окисление липидов (ПОЛ) мембран эритроцита.

**Ключевые слова:** ТБК-активные продукты, малоновый диальдегид, радикалы кислорода, йод, железо, эритроциты, тени эритроцитов мет и окси форм, ультразвук, ПОЛ.

## TBA-ACTIVE PRODUCTS OF LIPID PEROXIDATION IN ERYTHROCYTES OF ULTRASONIC FIELD AND IN THE PRESENCE OF ETHANOL

V. A. Ignatenko, A. V. Lysenkova, A. L. Kalinin, A. L. Kazuskych

Gomel State Medical University

There are new data that provide evidence on formation of the active product of TBA from ethanol which has maximum light absorption at a wavelength of 532 nm in the interaction with oxygen radicals, which occur in aque-