

## МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ И ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СМЕШАННОГО УРАН – ПЛУТОНИЕВОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА МЕТОДАМИ ВНУТРЕННЕГО И ВНЕШНЕГО ГЕЛИРОВАНИЯ (ОБЗОР)

*\*\*В.И.Астафуров, \*Е.Ю.Репина, \*С.И.Ровный  
\* ПО "Маяк"*

*456780, Озерск, пр.Ленина, 31*

*\*\* АО "Институт аналитических исследований"  
123160, Москва, Рогова, 5А*

Сделан обзор методов определения органических соединений, используемых и образующихся при производстве микросферического ядерного топлива золь-гель методами. Приведена схема превращений органических веществ, используемых при получении смешанного ядерного топлива методом внутреннего гелирования. Предложены универсальные избирательные методики определения мочевины и формальдегида независимо от форм их существования в растворах сложного химического состава. Представлены балансы по органическим соединениям, подлежащим контролю при получении микросфер методом внутреннего гелирования. Показана приоритетность использования турбидиметрии для определения полиакриламида (ПАА) в технологических растворах производства смешанного ядерного топлива методом внешнего гелирования. Представлены результаты исследований различных факторов на образование устойчивой и воспроизводимой суспензии ПАА для его турбидиметрического определения в технологических растворах. Приведены результаты изучения распределения ПАА по ходу технологического процесса с использованием разработанной методики.

**Астафуров Владимир Иванович** – заведующий лабораторией Всероссийского научно – исследовательского института неорганических материалов им. А.А. Бочвара, кандидат химических наук.

**Область научных интересов:** радиохимия, аналитическая химия.

**Автор 60 публикаций.**

**Репина Елена Юрьевна** – инженер II категории центральной заводской лаборатории – опытно-научно-исследовательской станции ПО "Маяк".

**Область научных интересов:** аналитический контроль радио-химического производства.

**Автор 3 публикаций.**

**Ровный Сергей Иванович** – начальник центральной заводской лаборатории – опытно-научно-исследовательской станции ПО "Маяк".

**Область научных интересов:** прикладная радиохимия.

**Автор более 100 публикаций**

При получении смешанного уран–плутониевого топлива (МОХ-топлива) для атомных электростанций наряду с достижением требуемых технологических показателей конечного продукта приоритет отдается вопросам экологической безопасности.

В последние годы в странах, являющихся основными производителями ядерных материалов, проводятся широкие исследования в области разработки "непылящих" технологий получения МОХ-топлива, в частности технологии получения микросферического ядерного топлива методом гелирования. Использование таких технологий позволяет существенно снизить уровень загрязнения воздуха производственных цехов и окружающей среды радиоактивными высокотоксичными аэрозолями, что можно расценивать как значительное продвижение в решении проблем повышения радиационной и экологической безопасности производства МОХ-топлива.

Разработанные в России "непылящие" технологии получения МОХ-топлива с использовани-

ем методов внутреннего и внешнего гелирования получили название соответственно "Жемчуг" и "Гранат".

В этих технологиях используются органические соединения: уротропин, мочевины, полиакриламид, поливиниловый спирт и др.

Вводимые в технологический цикл органические соединения способны претерпевать разнообразные превращения, в том числе с образованием осадков и газообразных веществ, что может оказывать влияние на состояние и поведение радиоактивных элементов в технологическом процессе. По этой причине информация о превращениях, формах и распределении органических веществ в технологических цепочках является важным компонентом разрабатываемых технологий получения ядерного топлива.

Методы аналитического контроля, используемые для получения такой информации, должны отвечать определенным требованиям, главными из которых являются:

- ♦ простота выполнения (должны использоваться достаточно простые в исполнении и в управлении методы контроля, позволяющие проводить анализ высокорadioактивных растворов в защитных боксах);
- ♦ универсальность (должна быть обеспечена возможность определения компонентов, присутствующих в различных формах);
- ♦ экспрессность (должна быть обеспечена возможность проведения анализа в ходе техно-

логического процесса);

- ♦ приемлемая точность (относительная погрешность определения измеряемых величин должна находиться в пределах 5-30 %).

К началу испытаний технологий "Жемчуг" и "Гранат" методики контроля органических веществ, используемых и образующихся в ходе получения микросферического ядерного топлива методами гелирования, практически отсутствовали. Также отсутствовали рекомендации по разработке таких методик. В связи с этим были недостаточно изучены формы и превращения используемых органических веществ.

В период с 1988 по 1999 гг. в ГНЦ "ВНИИ неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара", ПО "Маяк" и ЗАО "Институт аналитических исследований" были проведены необходимые исследования и разработан комплекс методик аналитического контроля органических веществ в продуктах технологий "Жемчуг" и "Гранат". Ниже представлены существо разработанных методов и результаты их производственных испытаний.

**Контроль органических веществ, используемых и образующихся в технологии "Жемчуг"**

Схема производства микросферического ядерного топлива методом внутреннего гелирования на установке "Жемчуг" представлена на рисунке.

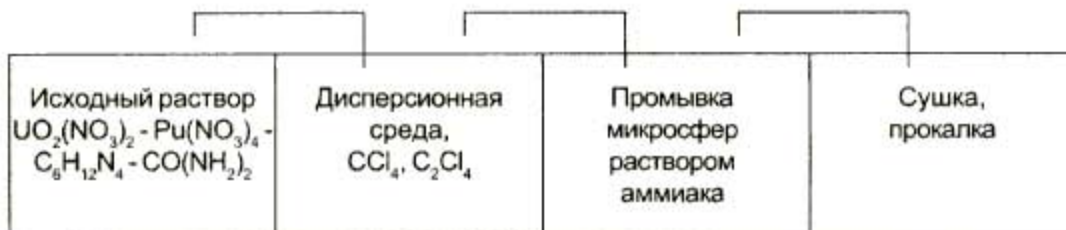


Схема производства микросферического ядерного топлива на установке "Жемчуг"

При проведении процесса получают несколько типов растворов, содержащих мочевины и уротропин:

№ 1 - исходный раствор, содержащий в качестве основных компонентов нитрат уранила, нитрат плутония (IV), уротропин и мочевины;

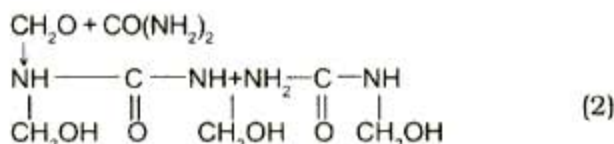
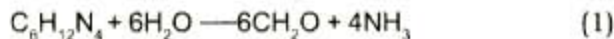
№ 2 - аммиачный раствор после промывки полученных микросфер;

№ 3 - раствор, полученный после завершения процесса и отмытки оборудования от остатков исходных реагентов;

№ 4 - раствор мочевины, уротропина и продуктов их превращений в дисперсионной среде.

Ниже представлена наиболее вероятная схе-

ма превращений указанных органических соединений при производстве МОХ-топлива методом внутреннего гелирования:



Наиболее нестабильным соединением в рас-

смаатриваемой системе является уротропин, легко гидролизующийся, особенно в кислой среде, до формальдегида.

Образующийся формальдегид взаимодействует с мочевиной с образованием метилолмочевины и диметилмочевины (ДММ). Формирование метилолмочевины протекает как в кислой, так и в щелочной среде, причем скорость образования этих соединений пропорциональна концентрации соответственно  $H^+$  или  $OH^-$  [1, 2]. Поэтому метилолмочевины могут присутствовать в технологических растворах независимо от кислотности последних.

В кислой среде метилольные соединения способны отщеплять воду и превращаться в метилен- и диметиленмочевину, полимеризующиеся с образованием мочевиноформальдегидных смол (МФС).

Из представленной схемы следует, что определение индивидуальных органических соединений в данной системе является чрезвычайно трудной задачей вследствие большого разнообразия получающихся продуктов и сложной динамики изменения их концентрации.

Рациональным путем решения задачи контроля технологических растворов является определение отдельных органических соединений, информация о содержании которых достаточно полно характеризует протекание технологического процесса. К таким соединениям, по нашему мнению, относятся:

- ◆ свободная мочевина, ДММ, связанная мочевина в составе МФС;
- ◆ свободный формальдегид, связанный формальдегид в составе уротропина, связанный формальдегид в составе МФС.

#### Определение мочевины и ее производных

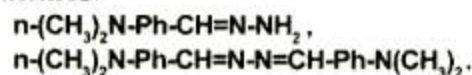
В аналитической практике используется ряд методов определения мочевины:

- ◆ мочевины предварительно разрушают (см. уравнения (1), (2) и ее содержание измеряют по выделившемуся азоту (метод Кьельдаля) или по выделившемуся  $CO_2$  (абсорбируют  $CO_2$  раствором щелочи и ее избыток оттитровывают).
- ◆ содержание мочевины в растворе находят спектрофотометрическим методом, измеряя светопоглощение окрашенных продуктов аналитической реакции;
- ◆ содержание мочевины устанавливают, измеряя массу осадка, полученного в результате аналитической реакции.

Наиболее простым и экспрессным методом определения мочевины является спектрофото-

метрический метод, основанный на образовании окрашенного соединения при взаимодействии мочевины с пара-диметиламинобензальдегидом (ДАБ). Реакцию проводят в солянокислом [3] или азотнокислом [4] растворах. Интенсивность окраски существенно зависит от кислотности раствора, в которой протекает реакция [5, 6].

В работе [6] исследована возможность применения ДАБ для спектрофотометрического определения мочевины в растворах, содержащих гидразин и ионы аммония. Мешающее действие гидразина обусловлено тем, что гидразин реагирует с ДАБ с образованием интенсивно окрашенных гидразинов:



Реакция образования окрашенного соединения ДАБ с гидразином с максимумом поглощения при 458 нм значительно более чувствительная, чем реакция ДАБ с мочевиной [7], поэтому авторы работы [6] определяли мочевины с ДАБ при 420 нм при мольном отношении  $N_2H_4 : CO(NH_2)_2$  не более 1 : 100.

Мешающее влияние гидразина можно устранить окислением его сульфатом церия (IV) до свободного азота [3, 4]. В работе [8] при отработке методики определения мочевины в растворах установки "Жемчуг" для окисления гидразина был применен более доступный и распространенный окислитель - перманганат калия. Одновременно с разрушением гидразина устраняется мешающее влияние нитрит-ионов, окислов азота, превышающих результаты определения мочевины с ДАБ в условиях проведения анализа.

Разработана методика косвенного фотометрического определения содержания ДММ в растворах [10]. В ходе исследований было показано, что реакция образования ДММ в кислой среде обратима. Путем нагревания раствора ДММ с ДАБ удалось количественно сместить равновесие реакции образования ДММ в сторону исходных продуктов - мочевины и формальдегида. Выделяющуюся мочевины определяют фотометрическим методом с ДАБ.

В основу методики определения общего содержания мочевины в технологических растворах положен метод, основанный на выделении мочевины из продуктов конденсации с формальдегидом нагреванием растворов в присутствии азотной кислоты и перманганата калия при  $(70 \pm 5)^\circ C$  [11, 12, 43]. В выбранных условиях достигается полнота окисления формальдегида, за счет чего равновесие реакции образования МФС сдвигается в сторону исходного продукта - моче-

вины, которая в этих условиях не окисляется.

Наряду с указанными органическими соединениями, технологические растворы содержат уран, плутоний и ряд других катионов металлов, появление которых в растворе обусловлено коррозией аппаратуры.

Мешающее влияние катионов металлов на фотометрическое определение мочевины с ДАБ исследовано в работе [12].

U (VI) не образует с ДАБ окрашенные комплексы и не мешает фотометрическому определению мочевины с ДАБ.

Присутствие железа (III), хрома (III), никеля (II) в анализируемом растворе завывает его оптическую плотность, что обусловлено как образованием окрашенных комплексов ионов трехвалентных металлов с ДАБ, так и собственной окраской ионов  $Ni^{2+}$ .

Для устранения мешающего влияния Fe (III) рекомендовано вводить в раствор фосфорную кислоту. Интенсивность окраски образующихся фосфатных комплексов железа (III) незначительна по сравнению с интенсивностью окраски соединения мочевины с ДАБ и, начиная с отношения  $H_3PO_4 : Fe(III) = 8 : 1$ , практически не зависит от количества добавляемой фосфорной кислоты. Учет интенсивности собственной окраски фосфатных комплексов позволяет определять содержание мочевины в присутствии больших количеств Fe (III).

Введение фосфорной кислоты для устранения мешающего влияния Cr (III) является менее эффективным. Проведенные исследования позволили эмпирически установить, что предельное содержание Cr (III) в анализируемой пробе составляет 250 мкг.

Pu (IV) образует с ДАБ окрашенные соединения, мешающее влияние которых можно устранить также введением в раствор фосфорной кислоты. Однако при высоких концентрациях плутония наблюдается образование осадков фосфатов Pu(IV), которые необходимо отфильтровывать непосредственно перед фотометрированием.

Ионы никеля (II) не образуют окрашенных комплексов с ДАБ. Однако необходимо вносить поправку на собственное поглощение ионов никеля (II).

Указанные подходы, используемые для устранения мешающего влияния ионов металлов, являются общими при проведении анализа свободной мочевины, ДММ и общего содержания мочевины в продуктах конденсации мочевины с формальдегидом, в том числе и в МФС. Проведенные исследования позволили разработать простую,

экспрессную и надежную методику определения общего содержания мочевины в технологических растворах производства МОХ-топлива методом внутреннего гелирования [12].

### **Определение формальдегида и его производных**

Содержание формальдегида в растворах определяет химическую безопасность при хранении технологических растворов, направляемых на переработку, что обуславливает необходимость разработки экспрессных методик определения формальдегида, как в свободном, так и в связанном виде в технологических растворах.

Для определения свободного формальдегида, в зависимости от его концентрации в растворе, используют либо оксиметрическое титрование, либо измерение светопоглощения окрашенного основания Шиффа, получающегося при взаимодействии формальдегида с диазосоединением, образующимся в результате окисления фенилгидразина избытком феррицианида калия [1].

Оба указанных метода применены для анализа технологических растворов производства МОХ-топлива [43]. Для определения уротропина разработаны методики, основанные на гидролизе уротропина с последующим измерением выделившегося формальдегида титриметрическим или фотометрическим методом. Для определения связанного формальдегида разработаны методики с фотометрическим или титриметрическим окончанием, основанные на выделении формальдегида путем его отгонки из продуктов конденсации с мочевиной в присутствии фосфорной кислоты при 105°C.

### **Исследование распределения формальдегида и мочевины в технологических растворах**

Разработанные методики позволили получить данные о характере распределения органических соединений в технологической цепочке и оценить их возможное влияние на технологический процесс в целом [13, 43].

Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2.

Полученные балансы по мочеvine, уротропину и продуктам их превращений в основных технологических растворах подтверждают правильность выбранного подхода при разработке методов анализа технологических растворов и достоверность результатов, полученных с использованием разработанных методик.

Таблица 1

Распределение общего содержания формальдегида и мочевины в растворах

Раствор	Содержание в растворе, % от введенного количества	
	Мочевина и продукты ее превращений	Формальдегид и продукты его превращений
№ 2	90,0	87,0
№ 3	1,0	1,0
№ 4	1,8	8,0
Растворенные микросферы	7,0	4,0

Таблица 2

Распределение мочевины, формальдегида и продуктов их превращений в технологических растворах

Раствор	Содержание в растворе (% от общего содержания в растворе по результатам анализов)					
	Мочевина			Формальдегид в составе уротропина	Свободный формальдегид	Формальдегид в составе ДММ и смол
	свободная	в составе ДММ	в составе смол			
№ 2	94	6	0	69	23	8
№ 3	64	36	0	0	77	23
№ 4	100	0	0	92	8	0

#### Контроль органических веществ, используемых и образующихся в технологии "Гранат"

В технологии "Гранат" для получения микросферического ядерного топлива используется метод внешнего гелирования. Этот метод включает аммиачное осаждение гидроксидов урана и плутония в присутствии ПАВ с последующей промывкой, сушкой и прокаливанием полученных микросферических частиц. В качестве ПАВ применяют полиакриламид (ПАА) и поливиниловый спирт [14, 15].

В маточных растворах, получаемых после осаждения сфер, остается небольшое количество урана и плутония, подлежащее извлечению. Присутствие в растворе ПАА отрицательно влияет на полноту извлечения металлов вследствие образования пленок и осадков, что требует контроля за его содержанием.

#### Определение ПАА

В аналитической практике используется ряд методов определения ПАА:

- ♦ косвенные методы определения ПАА по количеству азота или его оксидов [16, 17], выделяющихся в процессе разложения полимера при его нагревании или сжигании, или по количеству аммиака, образующегося в результате гидролиза амидных групп [18];

- ♦ фотометрические методы [19-31];

- ♦ нефелометрические и турбидиметрические методы, основанные на измерении оптической плотности суспензии, образующейся либо при гидролизе ПАА в среде минеральной кислоты [9, 33-38], либо в результате обработки ПАА различными реагентами [38, 39].

Косвенные методы не обеспечивают требуемой точности. Это обусловлено тем, что технологические растворы от производства ядерного топлива методом внешнего гелирования содержат вещества, выделяющие азот, оксиды азота или аммиак в условиях выполнения анализа.

Известные фотометрические методы [19-31] не являются избирательными, поскольку определению ПАА мешают другие вещества, содержащие аминогруппы. Кроме того, эти методы непригодны для анализа технологических растворов, так как даже небольшие концентрации ионов металлов мешают определению ПАА.

Известные методики нефелометрического и турбидиметрического определения ПАА имеют существенный недостаток: в ходе проведения анализа используется продолжительный нагрев, что нежелательно при анализе радиоактивных растворов. Проведенная оценка метрологических характеристик известных турбидиметрических методик позволила сделать вывод, что стадия нагревания вносит существенный вклад в фор-

мирование случайной составляющей погрешности анализа. Следует также отметить, что использование большинства турбидиметрических и нефелометрических методик для определения ПАА в технологических растворах либо невозможно из-за мешающего влияния ионов металлов [38-40], либо не изучено [9, 32, 34-37].

Предложен способ нефелометрического определения ПАА в водных растворах с использованием перманганата калия, который, по мнению авторов [9], выполняет функцию высаливающего агента. Анализируемый раствор обрабатывают перманганатом калия при массовом отношении ПАА :  $\text{KMnO}_4 = 1 : (2-10)$  в течение 20-25 мин при концентрации соляной кислоты 0,8-1,4 моль/дм<sup>3</sup>, избыток перманганата калия разрушают щавелевой кислотой и проводят нефелометрическое измерение образующейся суспензии.

В работе [42] представлены результаты исследования возможности применения методики [9] для турбидиметрического определения ПАА в технологических растворах, образующихся при производстве ядерного топлива. Показано, что для получения достоверных результатов во всем диапазоне определяемых содержаний ПАА необходим двух-четырёхкратный избыток  $\text{KMnO}_4$  по отношению к ПАА. Увеличение избытка  $\text{KMnO}_4$  приводит к занижению результатов анализа. Определению ПАА не мешают: 20-кратный по массе избыток мочевины, 5-кратный – нитрита натрия, 100-кратный – нитрата натрия, 100-кратный – нитрата аммония, 1000-кратный – урана, 500-кратный – железа и 10-кратный – плутония. При содержании ПАА в анализируемом объеме 160, 800 и 1180 мкг относительное стандартное отклонение результатов определения составило соответственно 0,06; 0,02 и 0,02.

Авторы работы [42, 45] исследовали причины образования суспензии ПАА в системе ПАА –  $\text{HCl}$  –  $\text{KMnO}_4$ . Как показали ИК-спектроскопические исследования, при обработке ПАА перманганатом калия в кислой среде состав функциональных групп исходного полимера меняется незначительно, однако изменяется конформационное состояние молекул ПАА, что сопровождается усилением водородных связей  $\text{C}=\text{O} \dots \text{H}-\text{N}$  между молекулами. Уменьшение дипольного момента ПАА приводит к снижению гидрофильности и, как следствие, к уменьшению растворимости ПАА в воде, вплоть до появления суспензии.

В работе [41] с целью изучения возможности использования других окислителей в качестве катализирующих агентов для образования суспензии ПАА и последующего определения ПАА

турбидиметрическим методом были исследованы  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

В солянокислом растворе для образования устойчивых и воспроизводимых суспензий необходимо 20-30-кратный по массе избыток  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  по отношению к ПАА, оптимальная кислотность 1,2-3 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{HCl}$ . Использование  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  позволяет получить устойчивую суспензию через 1 мин после введения реагента. Образующаяся суспензия устойчива, по крайней мере, в течение 40 мин. При содержании ПАА в анализируемом объеме 1700, 740 и 160 мкг относительное стандартное отклонение составило соответственно 0,04; 0,04 и 0,06. Определению ПАА с применением сульфата церия не мешает 50-кратный избыток нитрата аммония и 25-кратный избыток мочевины. Уран и железо мешают определению ПАА.

При использовании в качестве окислителя бихромата калия уран и железо начинают мешать определению ПАА при 500-кратном их избытке. Однако суспензия образуется только при нагревании растворов.

Исследования, проведенные авторами [45], позволили предположить, что процесс образования суспензии ПАА состоит из двух стадий:

- ♦ кислотный гидролиз с образованием карбоксильных групп:
- ♦ образование поликомплексов за счет изменения конформационного состояния молекул полимера и установления многочисленных водородных связей между концевыми группами  $-\text{COOH}$  и  $-\text{CONH}_2$ .

Наличие и природа окислителя оказывает существенное влияние на кинетику обеих стадий. В присутствии сильного окислителя в указанных системах стадия гидролиза проходит почти мгновенно. Присутствие в растворе ионов четырехвалентных металлов ускоряет процесс образования поликомплексов. Таким образом, применение окислителей, содержащих или образующих в ходе реакции ионы четырехвалентных металлов, ускоряет обе стадии процесса, что позволяет использовать такие окислители для экспрессного турбидиметрического определения ПАА в технологических растворах.

Нами изучено распределение ПАА и урана в процессе получения микросфер при производстве  $\text{MOX}$ -топлива методом внешнего гелирования. Установлено, что в штатном режиме процесса 99% ПАА соосаждается с гидроксидами урана и плутония. Получен баланс по органическим и неорганическим компонентам, используемым и образующимся в данной технологии. С примене-

нием метода ИК-спектроскопии идентифицированы вещества, образующиеся при разрушении ПАА. Представлена схема деструкции ПАА при его нагревании с азотной кислотой. Установлено, что легковоспламеняющиеся и токсичные вещества (акрилонитрил, акриловая кислота) не образуются.

#### Выводы

- разработаны методики определения содержания мочевины, уротропина, формальдегида и продуктов их превращений в технологических

растворах получения микросферического ядерного топлива:

- разработаны методики определения содержания ПАА в технологических растворах при получении микросферического ядерного топлива;
- разработанные методики проверены на действующих установках ПО "Маяк" и могут быть рекомендованы для использования в других отраслях промышленности, в том числе для контроля сбросных растворов и мониторинга окружающей среды.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Уокер Дж.Ф. Формальдегид. М.: Химическая литература, 1957. С.328-336.
2. Зотов А.Т. Мочевина. М.: Химическая литература, 1963. 52 с.
3. Черная А.В., Дрозд А.В. Одновременное определение мочевины и гидразина в промстоках // Заводская лаборатория. 1985. № 5. С.15.
4. Карпюк А.Д., Коляда Н.С., Клыгин А.Е. Фотометрическое определение мочевины в присутствии гидразина // Заводская лаборатория. 1989. Т.55, №4. С.21-23.
5. Cline Richard E., Fink Robert M. // Anal. Chem. 1956. V.28, №1. P.47-52.
6. Watt George W., Chrisp Joseph D. // Anal. Chem. 1954. V.26, №3. P.452-453.
7. Watt George W., Chrisp Joseph D. // Anal. Chem. 1952. V.24, №12. P.2006-2008.
8. Карпюк А.Д., Коляда Н.С., Клыгин А.Е. Определение мочевины в присутствии гидразина // Заводская лаборатория. 1990. № 5. С.33.
9. А.с. № 1678140 СССР. Способ определения полиакриламида / Карпюк А.Д., Коляда Н.С. // Бюл. изобрет. 1991. № 34.
10. Клыгин А.Е., Карпюк А.Д., Коляда Н.С. Спектрофотометрическое определение диметилломочевины в растворах. // Журн. аналит. химии. 1990. № 5. С.24.
11. А.с. № 1545153 СССР. Способ определения общего содержания мочевины в мочевино-формальдегидных смолах. / Карпюк А.Д., Коляда Н.С., Клыгин А.Е., Вахрушева М.В. // Бюл. изобрет. 1990. № 7.
12. Карпюк А.Д., Коляда Н.С., Пшеничникова Е.Ю. Фотометрическое определение в технологических растворах общего содержания мочевины в мочевино-формальдегидных смолах // Заводская лаборатория. 1991. Т.57, №12. С.8-9.
13. Карпюк А.Д., Макаров В.Н. и др. Превращения мочевины и уротропина в растворах при получении микросферических частиц оксидов металлов методом внутреннего гелирования. М., 1989, 10 с. (ВИНИТИ 31.03.89, № 279-89 Ден).
14. Stringer B., Russell P.I. et al. // Radiochimica Acta. 1984. V.36. P.31-36.
15. Jamagishi S. // J. Nuclear Sci. & Technol. 1985. V.22, № 2. P.935.
16. Рябикова В.М., Зинченко В.А. Быстрое определение азота полумикрометодом Кьельдаля в полимеризационных пластмассах /Черкассы.ОНИИТЭХИМ. № 1044-76 Ден.).
17. Клайн Г. Аналитическая химия полимеров: В 3 т. М.: Мир, 1966. Т.3. С.65.
18. Гороновский И.Т., Когановский А.М. Краткий справочник по химии. Ч.1. Киев: Наукова Думка, 1980. 500 с.
19. Клячко Ю.А., Михайлова Н.В. Определение полиакриламида в питьевой воде адсорбционно-фотометрическим методом // Гигиена и санитария. 1971. №11. С.77.
20. Клячко Ю.А., Михайлова Н.В. О взаимодействии полиакриламида с метиленовым синим // Журн. Всесоюз. хим. общества. 1972. Т.17, №1. С.115.
21. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных и сточных вод. М.: Химия, 1984. С.350.
22. Михайлова Н.В. Адсорбционно-фотометрический метод определения полиакриламида и других флокулянтов на его основе в питьевой воде и винах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1971.
23. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974. 243 с.
24. Клячко Ю.А., Шнайдер М.А. Метод определения модифицированного полиакриламида в сулах и винах // Виноделие и виноградарство СССР. 1977. №3. С.34.
25. Унифицированные методы анализа вод. М.:Химия, 1971. 375 с.
26. Лисецкая Г.С., Макаренко Т.К. Определение полиакриламида в рассоле // Заводская лаборатория. 1973. Т.39, № 10, С.1198.
27. Салаямон Г.С., Петрова Н.А. Определение микрограммовых количеств полиэтиленаминов в воде // Гигиена и санитария. 1972. №5. С.59-62.
28. Клячко Ю.А., Шнайдер М.А. Спектрофотометри-

- ческое определение диметилфосфита // Заводская лаборатория. 1974. Т.40, № 7. С.796.
29. А. с. № 709985 СССР. Способ количественного определения полиакриламида / Алмаев Р.Х., Рахимкулов И.Ф. // Бюл. изобрет. 1980. № 2.
30. А. с. № 928220 СССР. Способ количественного определения полимеров, содержащих аминогруппы / Федоров В.А., Душина А.П. // Бюл. изобрет. 1982. №18.
31. А. с. № 900171 СССР. Способ количественного определения полимеров акриламида в водных растворах / Городнов В.П., Масленников В.А. Заявл. 18.10.79. // Бюл. изобрет. 1982. № 3.
32. Базазян И.В., Куликова Г.И. и др. Фототурбидиметрическое определение полиакриламида // Заводская лаборатория. 1972. Т.38, №4. С.415.
33. А. с. № 1326957 СССР. Способ определения концентрации водного раствора ПАА / Хлебцов Н.Г., Фомина В.И. // Бюл. изобрет. 1987. № 28.
34. А. с. № 900173 СССР. Способ определения неионогенных ПАВ / Гнеева В.И., Басов В.Н. // Бюл. изобрет. 1982. № 3.
35. А. с. № 868490 СССР. Способ количественного определения полимеров акриламида в водных растворах / Алмаев Р.Х., Базекина Л.В. // Бюл. изобрет. 1981. № 36.
36. Сахаров Б.П., Гордиенко В.И. Проблемы аналитической химии. Т. 1. М.: Наука, 1970. 329 с.
37. Васильева Т.В. Определение акриламида и полиакриламида в промывных водах при получении гидрогелей // 5-я Всесоюз. конф. по аналит. химии органических соединений: Тез. докл. М., 1984. С.146.
38. Crummett W.B., Hummel R.A. // J. Am. Water Works Assos. 1963. V. 55. P.209-219.
39. Attia Y.A., Rubio J. Br. // Polym. J. 1975. № 7. P.135-138.
40. Hendrickson E.R., Neuman R.D. // Anal. Chem. 1984. V.56, №3. P.454.
41. Карпюк А.Д., Коляда Н.С., Пшеничникова Е.Ю. Турбидиметрическое определение полиакриламида в водных растворах с применением окислителей // Журн. аналит. химии. 1992. Т.47, №6. С.1107-1111.
42. Карпюк А.Д., Коляда Н.С., Пшеничникова Е.Ю. Определение полиакриламида, поливинилового спирта турбидиметрическим методом с помощью перманганата калия в технологических растворах // Заводская лаборатория. 1993. Т.59, №4. С.4-6.
43. Ровный С.И., Астафуров В.И., Репина Е.Ю. Применение органических реагентов в аналитическом контроле органических веществ, используемых и образующихся при производстве ядерного топлива для АЭС // 7-я Всероссийская конференция "Органические реагенты в аналитической химии": Тез. докл. Саратов, 1999. С.180.
44. Ровный С.И., Астафуров В.И., Репина Е.Ю. Спектрофотометрическое определение мочевины и продуктов ее превращений в растворах производства микросферического ядерного топлива с использованием диметиламинобензальдегида // 7-я Всероссийская конференция "Органические реагенты в аналитической химии": Тез. докл. Саратов, 1999. С.181.
45. Ровный С.И., Астафуров В.И., Репина Е.Ю. Турбидиметрическое определение полиакриламида в технологических растворах производства микросферического ядерного топлива, сточных водах и объектах окружающей среды // 7-я Всероссийская конференция "Органические реагенты в аналитической химии": Тез. докл. Саратов, 1999. С.179.

\* \* \* \* \*