

УДК 543.42.062

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛУТОНИЯ ПО СОБСТВЕННОМУ СПЕКТРУ СВЕТОПОГЛОЩЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦЕРИЯ(IV)

К.И.Карезин, О.В.Старовойтова, О.В.Степанова
ФГУП "ПО "Маяк", ЦЗЛ
456780, Озерск, Челябинская обл., Ленина, 31
cpl@po-mayak.ru

Поступила в редакцию 28 марта 2005 г.

Предложена методика количественного определения плутония по собственному спектру поглощения при использовании церия (IV) в качестве окислителя. Установлены оптимальные условия проведения анализа. Изучено влияние отдельных компонентов технологических растворов на кинетику реакции окисления плутония и его спектрофотометрическое определение. Рекомендовано проводить определение в диапазоне концентраций от 5 до 200 мг/л. Проведена оценка метрологических характеристик методики. Показано, что минимальная погрешность анализа составляет 4 %.

Карезин Константин Игоревич – кандидат химических наук, руководитель группы ЦЗЛ ПО "Маяк".

Область научных интересов: аналитическая химия актиноидов.

Автор 13 печатных работ.

Старовойтова Ольга Викторовна – инженер-радиохимик ЦЗЛ ПО "Маяк".

Область научных интересов: спектрофотометрические методы анализа актиноидов.

Автор 1 печатной работы.

Степанова Ольга Викторовна – лаборант-радиохимик ЦЗЛ ПО "Маяк".

Область научных интересов: спектрофотометрические методы анализа актиноидов.

Автор 4 печатных работ.

Введение

В процессе переработки отработанного ядерного топлива необходим постоянный аналитический контроль за содержанием ряда элементов, в частности плутония. Одним из методов анализа, широко используемым для данной цели, является спектрофотометрия. Этому способствует наличие узких полос в спектрах светопоглощения плутония, свойственное для всех его степеней окисления [1,2]. Так, определение плутония в шестивалентном состоянии проводят по полосе поглощения при длине волны 831 нм. Данная методика отличается хорошей чувствительностью, что обусловлено высоким коэффициентом молярного поглощения используемой полосы и избирательностью, так как в этой области спектра помехи за счет светопоглощения других элементов минимальны.

В большинстве случаев задача аналитического контроля осложняется высокой активностью исследуемых растворов. В связи с этим, метод анализа, помимо чувствительности и избирательности, должен сравнительно легко адаптироваться к условиям работы в защитных камерах. До недавнего времени на ФГУП "ПО "Маяк" плутоний в шестивалентное состояние переводили посредством кипячения с бихроматом калия. Необходимость этой стадии осложняла и удлиняла процедуру анализа. В связи с этим представлялось целесообразным исключить стадию ки-

пячения, подобрав окислитель, способный быстро переводить плутоний в шестивалентное состояние при комнатной температуре.

В качестве такого окислителя был выбран церий (IV), который в азотнокислых растворах обладает окислительно-восстановительным потенциалом, превышающим потенциал бихромат-иона [2]. При этом реакция окисления плутония протекает быстро, при комнатной температуре.

Целью данной работы стало изучение закономерностей протекания реакции окисления плутония церием (IV) и разработка методики определения массовой концентрации плутония в технологических продуктах с использованием данной реакции.

Экспериментальная часть

Аппаратура, реактивы, растворы

Двухлучевой спектрофотометр Lambda-2 фирмы PerkinElmer. Раствор бихромата калия с массовой концентрацией 10,0 г/л в 1 М HNO_3 . Раствор церия (IV) сернокислого с массовой концентрацией по церию 10,0 г/л в 1 М HNO_3 . Раствор плутония с массовой концентрацией 10,73 г/л в 3,2 М HNO_3 . Раствор урана с массовой концентрацией 400 г/л. Раствор нептуния с массовой концентрацией 1,5 г/л. Имитационный раствор №1: HNO_3 -2,0 моль/л; Mo-0,5 г/л; Cr-0,2 г/л; Ni-0,2 г/л; Cl-2,0 г/л; Sr-1,0 г/л; Cs-2,0 г/л; Hg-0,5 г/л; Mg-0,25 г/л; V-1,0 г/л; Zr-0,1 г/л; Pb-0,1 г/л. Имитационный раствор №2 включает в себя все компоненты имитационного раствора №1, а также U-360 г/л; Np-70,0 мг/л; Pu-3,0 г/л.

Методика проведения экспериментов

В колбу вместимостью 25 мл отбирали аликвоту анализируемого раствора, добавляли необходимые объемы вспомогательных растворов, доводили до метки 1 М HNO_3 и перемешивали. В качестве раствора сравнения использовали раствор 1 М HNO_3 , в который вводили раствор сульфата церия (IV) необходимой концентрации. Измерение светопоглощения проводили в кюветках толщиной поглощающего слоя 5 см.

Спектры растворов записывали в диапазоне длин волн от 400 до 1000 нм. Скорость сканирования 240 нм/мин. Ширина спектральной щели 2 нм.

Результаты и их обсуждение

Выбор оптимальных параметров проведения анализа

Кипячение плутонийсодержащих растворов с бихроматом калия приводит к полному переходу

плутония в высшую для него степень окисления (+6) [3,4]. Выбрав эту реакцию в качестве эталона, провели сравнение спектров двух растворов с одинаковой концентрацией плутония, один из которых содержал сульфат церия (IV), а другой прошел предварительную обработку бихроматом калия. Сравнение показало, что спектры плутония при использовании двух разных окислителей практически идентичны. Это свидетельствует о том, что церий (IV) количественно переводит плутоний в шестивалентное состояние в 1 М HNO_3 при комнатной температуре без предварительного нагревания.

Первым шагом в разработке методики стало определение минимального количества церия (IV), достаточного для полного перевода плутония в шестивалентное состояние. При определении плутония с использованием бихромата калия область определяемых концентраций лежит в диапазоне от 5 до 200 мг/л. С учетом показанной выше идентичности действия церия и бихромата калия как окислителей, было принято решение сохранить указанный интервал концентраций. Было приготовлено четыре серии растворов. В пределах каждой серии концентрация плутония оставалась постоянной и составляла 5, 50, 150 и 200 мг/л, а концентрация церия менялась от образца к образцу. Результаты представлены на рис. 1.

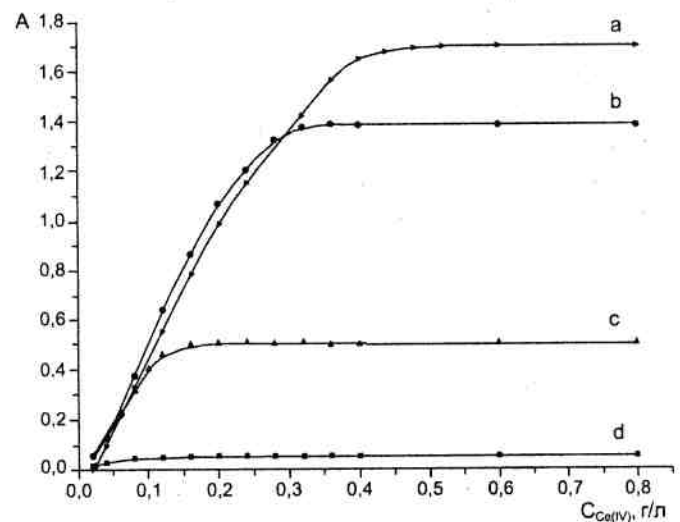


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов плутония от концентрации церия (IV). Концентрация плутония: а – 200 мг/л; б – 150 мг/л; в – 50 мг/л; д – 5 мг/л

Видно, что максимальная оптическая плотность раствора с концентрацией плутония 200 мг/л (кривая а) достигается при концентрации церия в анализируемом растворе 0,53 г/л и далее не меняется. Для трех других рассмотренных концентраций процесс окисления плутония проходит при меньших концентрациях церия. Ос-

новываясь на полученных результатах, в дальнейших исследованиях для перевода плутония в шестивалентное состояние использовали раствор сульфата церия (IV) с концентрацией по церию 0,6 г/л.

Для выявления возможного изменения оптической плотности раствора плутония (VI) в присутствии церия с течением времени было измерено светопоглощение растворов с различной массовой концентрацией плутония в течение 1 ч с интервалом 2 мин. Результаты представлены на рис. 2.

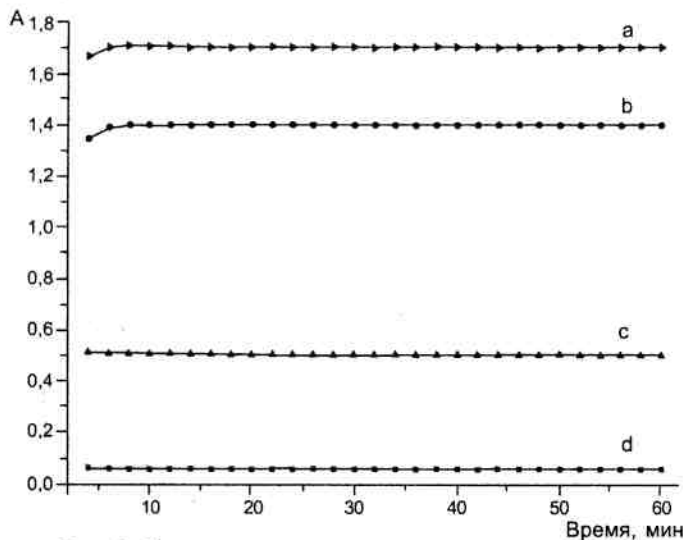


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора плутония от времени при концентрации церия 0,6 г/л. Концентрация плутония: а – 200 мг/л; б – 150 мг/л; с – 50 мг/л; д – 5 мг/л

Видно, что для растворов с концентрацией плутония 200 мг/л (кривая а) и 150 мг/л (кривая б) оптическая плотность достигает своего максимального значения в течение первых 10 мин и далее не меняется. Для менее концентрированных растворов реакция окисления проходит практически мгновенно. Кроме того, для всех исследуемых растворов значимого изменения оптической плотности не наблюдалось в течение 5 суток, что свидетельствует об устойчивой стабилизации плутония в шестивалентном состоянии с помощью церия (IV). Дальнейшие эксперименты проводились с предварительной выдержкой растворов не менее 10 мин.

При выбранных условиях было проведено измерение светопоглощения растворов плутония в диапазоне концентраций от 5 до 300 мг/л. Результаты аппроксимации полученной зависимости представлены на рис. 3.

Видно, что линейность зависимости оптической плотности от концентрации сохраняется лишь в диапазоне концентраций плутония от 5 до 100 мг/л (кривая а). В широком интервале концентраций плутония полученные значения

оптической плотности хорошо аппроксимируются квадратичной зависимостью (кривая б). Полученный результат свидетельствует о возможности расширения выбранного ранее диапазона определяемых концентраций плутония до 300 мг/л. Тем не менее, в разрабатываемой методике было принято решение ограничиться интервалом от 5 до 200 мг/л, так как анализируемые растворы плутония зачастую обладают высокой радиоактивностью. Этот факт требует проведения анализа при максимально возможном разбавлении и делает вопрос о верхней границе диапазона определяемых концентраций плутония непринципиальным.

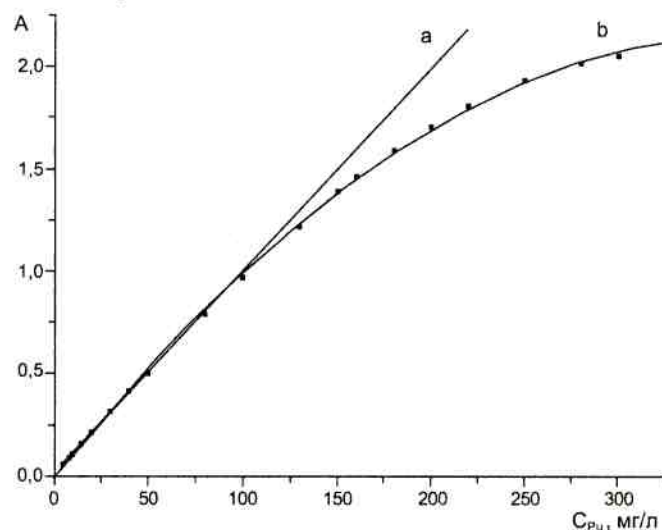


Рис. 3. Аппроксимация зависимости оптической плотности раствора плутония от его концентрации: а – линейная; б – квадратичная

Выявление мешающего влияния компонентов технологических растворов на определение плутония.

Анализируемые технологические растворы, как правило, имеют сложный солевой состав. В связи с этим необходимо было определить возможное мешающее влияние сопутствующих элементов на определение плутония. Исследования были проведены на основе технологического раствора, содержащего сложную смесь катионов и анионов в различных степенях окисления и массовым соотношением урана к плутонию 120:1 (имитационный раствор № 2).

Известно, что уран в азотнокислых растворах находится в высшей для него степени окисления (+6). Это исключает взаимодействие урана с церием (IV). Кроме того, шестивалентный уран не имеет полос поглощения в области от 800 до 900 нм [5]. Однако, поскольку концентрация урана в анализируемом растворе велика, это могло оказать существенное влияние на величину фона в рабочем диапазоне длин волн. Сравнение спектра

раствора шестивалентного плутония в смеси с ураном ($C_U = 24$ г/л) с раствором, содержащим только шестивалентный плутоний, показало, что полосы светопоглощения растворов полностью совпадают. Это позволило сделать вывод о том, что даже при более чем стократном избытке урана по отношению к плутонию, он не мешает его определению.

Соотношение плутония к нептунью в исследуемом растворе составляет 43:1. Нептуний в азотнокислой среде находится преимущественно в пятивалентном состоянии и легко окисляется до шестивалентного таким сильным окислителем, как церий (IV) [4]. В свою очередь, нептуний (VI) не имеет полос поглощения в исследуемой области длин волн [6]. Таким образом, его присутствие в растворе не должно мешать определению плутония. Однако вследствие расхода церия на окисление нептуния, необходимо было проверить, достаточно ли введенного количества церия для полного перевода плутония в шестивалентное состояние. Сравнение спектров двух растворов плутония, один из которых, помимо церия (IV), содержал указанное выше количество нептуния, показало, что присутствие нептуния не оказывает заметного влияния на определение плутония, поэтому расходом церия на его окисление можно пренебречь.

Для оценки степени мешающего влияния остальных компонентов исследуемого раствора на определение плутония были записаны спектры имитационного раствора № 1 и этого же раствора в присутствии 0,6 г/л церия (IV). Полученные спектры представлены на рис. 4.

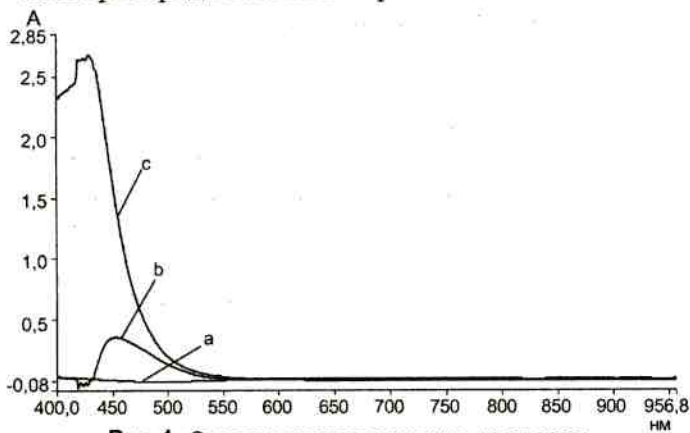


Рис. 4. Спектры светопоглощения растворов: а - имитационный раствор № 1; б - раствор сульфата церия (IV) с массовой концентрацией по церию 0,6 г/л; с - имитационный раствор № 1 в присутствии церия (IV) с массовой концентрацией 0,6 г/л

Видно, что в диапазоне длин волн от 800 до 900 нм оптические плотности исследованных растворов практически не отклоняются от нулевой отметки. Таким образом, ни один из компо-

нентов имитационного раствора № 1 не только не имеет максимумов поглощения, но и не влияет на величину фона в области длин волн от 400 до 1000 нм. Однако, при сравнении спектров б и с, можно сделать однозначный вывод о взаимодействии церия с отдельными компонентами матрицы. Для оценки влияния такого взаимодействия на определение плутония были сняты спектры растворов, представленные на рис. 5.

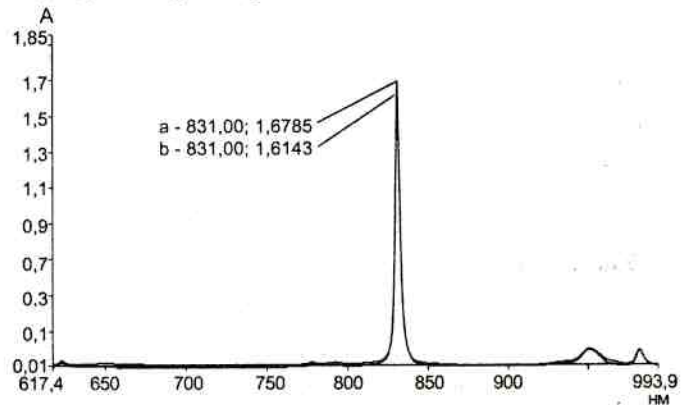


Рис. 5. Спектры светопоглощения растворов: а - плутония с массовой концентрацией 200 мг/л; б - имитационный раствор № 1 в присутствии церия (IV) с массовой концентрацией 0,6 г/л и плутония с массовой концентрацией 200 мг/л

Установлено, что оптическая плотность пика плутония (VI) в спектре имитационного раствора № 1 (спектр б) ниже значения оптической плотности пика в спектре раствора, содержащего только плутоний (спектр а). Это указывает на то, что подобранного ранее количества церия (IV) не хватает для полного окисления плутония.

Таким образом, мешающее влияние компонентов технологических растворов на определение плутония, вероятнее всего, может быть полностью нивелировано увеличением концентрации церия (IV) в реакционной смеси.

Для определения концентрации церия (IV), необходимой для полного перевода плутония в шестивалентное состояние, была приготовлена серия проб на основе имитационного раствора № 2. Растворы перед измерением разбавляли в 15 раз. Таким образом, концентрация плутония в исследуемых растворах составила 200 мг/л, концентрация церия (IV) менялась от образца к образцу. Результаты представлены на рис. 6.

Видно, что оптическая плотность исследуемых растворов достигает своего максимума при концентрации церия (IV) около 0,75 г/л и далее практически не меняется. Исходя из результатов эксперимента, и с учетом того, что содержание компонентов в составе реальных технологических продуктов может меняться, в разработанной методике рекомендуется использовать концентрацию церия (IV) не ниже 0,8 г/л.

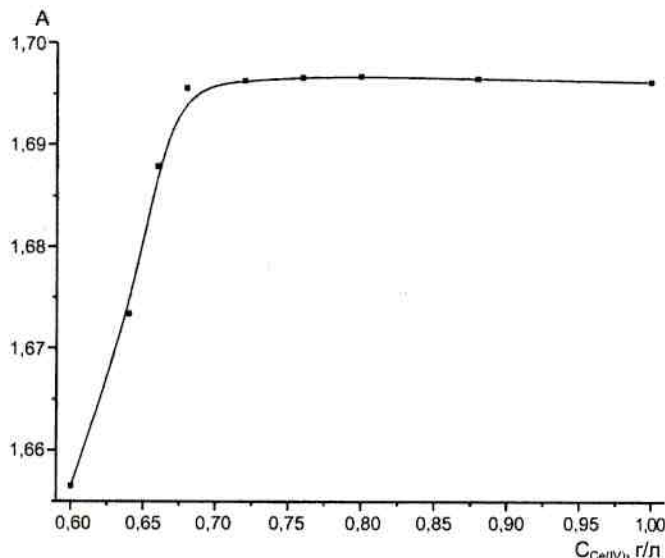


Рис. 6. Зависимость оптической плотности плутония в имитационном растворе № 2 от концентрации церия (IV) при длине волны 831 нм

Измерив светопоглощение плутония в растворе-имитаторе № 2 в течение 1 ч с интервалом 2 мин установили, что взаимодействие элементов имитационного раствора с церием (IV) не оказывает влияния на скорость окисления плутония и его устойчивость в шестивалентном состоянии с течением времени. Как и для растворов плутония без примесей, оптическая плотность исследуемого раствора достигает своего максимального значения в течение первых 10 мин. Таким образом, рекомендуемое время выдержки растворов осталось прежним.

С учетом оптимизированных параметров анализа на заключительном этапе разработки методики было проведено построение градуировочной зависимости для определения концентрации плутония в технологических растворах (рис. 7).

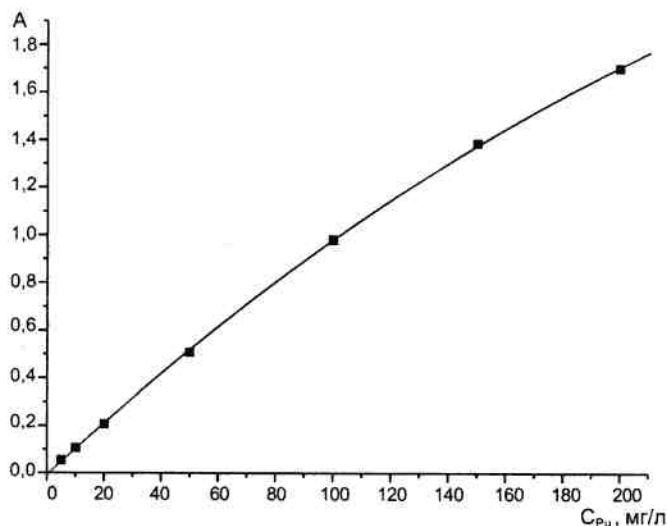


Рис. 7. Зависимость оптической плотности плутония ($\lambda=831$ нм) от его содержания в технологических растворах

В результате математической обработки экспериментальных данных было установлено, что зависимость наилучшим образом описывается уравнением второго порядка с коэффициентом корреляции 0,9996:

$$A = -0,0182 + 0,0117 \cdot C - 1,57 \cdot 10^{-5} \cdot C^2,$$

где A - оптическая плотность анализируемого раствора, C концентрация плутония, мг/л.

Методика определения массовой концентрации плутония по собственному спектру светопоглощения при использовании церия (IV) в качестве окислителя выглядит следующим образом:

Градуировочную зависимость получают при использовании не менее 5 растворов плутония в диапазоне концентраций от 5 до 200 мг/л. В колбы на 25 мл помещают соответствующие аликвоты раствора плутония, добавляют 2 мл раствора сульфата или нитрата церия (IV), доводят до метки 1 М HNO_3 и перемешивают. В качестве раствора сравнения используют раствор 1 М HNO_3 , содержащий 2 мл раствора соли церия (IV). Время выдержки растворов перед измерением 10 мин. Измерение светопоглощения анализируемых растворов проводят в кюветах толщиной поглощающего слоя 5 см при длинах волн 800 и 831 нм. График строят в координатах: $A - C$, где A - оптическая плотность, равная разности оптических плотностей раствора, измеренных при длинах волн 831 и 800 нм соответственно, $A = A_{831} - A_{800}$; C - концентрация плутония, мг/л.

Выполнение измерений: в две мерные колбы вместимостью 25 мл помещают равные по объему аликвоты анализируемого продукта, содержащие от 0,125 до 5,0 мг плутония каждая. Далее действуют по аналогии с построением градуировочного графика.

По градуировочному графику с учетом результатов фотометрических измерений находят массовые концентрации плутония в фотометрируемых растворах.

Массовую концентрацию C_j , мг/л, в аликвоте анализируемого продукта вычисляют по формуле:

$$C_j = \frac{V_2 \cdot C \cdot K}{V_1},$$

где C - массовая концентрация плутония, полученная по градуировочному графику, мг/л; V_2 - объем фотометрируемого раствора, $V_2=25$ мл; K - коэффициент, учитывающий разведение пробы; V_1 - объем аликвоты анализируемого продукта, мл.

Результат анализа \bar{C} , мг/л, вычисляют по формуле:

$$\bar{C} = \frac{C_1 + C_2}{2},$$

где C_1, C_2 – результаты параллельных определений массовых концентраций плутония в аликвоте анализируемого продукта, мг/л.

Оценка метрологических характеристик предлагаемой методики проводилась на стандартных растворах (табл. 1), приготовленных из имитационного раствора № 2.

Таблица 1

Значения массовых концентраций плутония в стандартных растворах, мг/л

C _н	5,0		10,0		20,0		100,0		200,0	
	1-ая	2-ая	1-ая	2-ая	1-ая	2-ая	1-ая	2-ая	1-ая	2-ая
	параллель	параллель	параллель	параллель	параллель	параллель	параллель	параллель	параллель	параллель
1	5,42	5,70	10,37	10,24	19,92	19,71	99,89	98,67	200,33	201,02
2	5,37	5,62	10,25	10,44	19,86	19,42	99,56	98,91	201,31	199,08
3	5,31	5,66	10,14	9,92	19,90	19,98	99,54	100,19	199,62	200,15
4	5,17	5,60	10,15	10,24	19,88	19,88	99,18	99,08	200,38	199,41
5	5,72	5,39	10,38	9,81	19,75	19,43	99,70	100,24	202,11	201,77
6	5,23	5,44	10,49	10,28	19,85	19,91	100,13	100,01	201,35	202,64
7	5,40	5,42	10,16	10,00	19,37	19,88	99,99	100,22	202,36	202,43
8	5,27	5,41	10,07	10,10	19,89	20,00	100,23	99,87	199,24	200,31
9	5,35	5,62	10,21	10,31	19,90	19,88	100,14	100,04	201,26	201,17
10	5,17	5,42	10,04	9,77	19,88	19,74	99,97	100,21	202,20	200,90
11	5,44	5,49	10,31	10,44	19,96	20,23	98,99	99,23	199,37	199,14
12	5,34	5,40	10,40	10,53	20,31	19,75	100,03	100,31	200,76	200,96
13	5,35	5,32	10,26	10,68	20,03	20,34	100,15	100,00	201,41	201,15
14	5,27	5,46	10,09	10,27	20,31	20,12	99,96	99,69	200,32	200,89
15	5,36	5,16	9,87	10,01	19,96	20,23	98,79	99,96	199,68	200,96
16	5,31	5,23	9,72	9,99	20,22	19,99	100,04	100,30	200,14	199,33
17	5,10	5,14	10,32	10,26	20,16	20,00	99,05	99,62	200,36	200,06
18	5,33	5,38	9,95	9,84	20,25	20,03	100,00	100,19	201,15	200,38
19	5,42	5,31	10,16	9,99	20,00	19,57	100,00	99,48	201,47	200,99
20	5,21	5,29	10,25	10,15	20,11	20,33	100,24	100,05	199,01	200,84
C _{сп}	5,37		10,17		19,95		99,80		200,69	

Примечание: C_{ст} – аттестованное значение концентрации плутония, мг/л; C_н – концентрация плутония в стандартном растворе, найденная по данной методике; C_{сп} – среднее значение концентрации плутония в стандартном растворе

Оценивание характеристик погрешности результата анализа проведено расчетным способом по установленным значениям характеристик ее

случайной и систематической составляющих во всем диапазоне определяемых концентраций плутония по [8]. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики погрешности результата анализа

Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение результата анализа) $\sigma_{п}$, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение результата анализа) $\sigma_{вп}$, %	Границы, в которых находится неисключенная систематическая относительная погрешность анализа с P = 0,95 $\delta_{сист}$, %	Границы, в которых находится относительная погрешность анализа с P = 0,95 δ , %
от 0,3 до 3	от 0,4 до 2,1	от + 4 до + 13	от + 4 до + 14

Таким образом, разработана методика определения плутония по собственному спектру свечения в технологических продуктах при использовании в качестве окислителя церия (IV).

Установлено, что данная методика может быть использована для определения плутония в растворах с массовой концентрацией от 5 до 200 мг/л включительно. Проведена оценка мет-

рологических характеристик разработанной методики на растворах, имитирующих состав реальных технологических продуктов. Показано, что минимальная погрешность результата анализа

составляет 4 %. Методику рекомендуется использовать для анализа плутония в технологических продуктах сложного солевого состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ровный С. И. Атлас спектров валентных состояний плутония, характерных для растворов переработки отработавшего ядерного топлива на комплексе РТ-1 / С.И.Ровный, В.М.Тараканов, Л.В.Неделина. Справочное пособие, 2002. 75 с.
2. Милюкова М. С. Аналитическая химия плутония / М.С.Милюкова, Н.И.Гусев, И.Г.Сентюрин, И.С.Скляренко. М.: Наука, 1965. 455 с.
3. Вдовенко В. М. Современная радиохимия. М.: Атомиздат, 1969. 542 с.
4. Актиниды / Под ред. Г.Т.Сиборга и Дж.Дж.Каца М.:Издательство иностранной литературы, 1955. 701 с.
5. Марков В. К. Аналитическая химия урана / В.К.Марков, Е.А.Верный, А.П.Виноградов и др. М.: Атомиздат, 1964. 429 с.
6. Михайлов В. А. Аналитическая химия нептуния. М.: Наука, 1971. 221 с.
7. Сиборг Г. Т. Химия актинидных элементов / Г.Т.Сиборг, Дж.Дж.Кац. М.: Атомиздат, 1960. 542 с.
8. МИ 2336-2002. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. Екатеринбург, 2002. 47 с.

* * * * *

PLUTONIUM DETERMINATION FROM ITS LIGHT ABSORPTION SPECTRUM IN PROCESS SOLUTIONS USING CERIUM (IV) AS AN OXIDANT

K.I.Karezin, O.V.Starovoitova, O.V.Stepanova

The paper suggests a technique for plutonium quantification from its absorption spectrum using cerium (IV) as an oxidant. Optimum conditions for analysis have been determined. Influence of individual components of process solutions on the plutonium oxidation kinetics and its spectrophotometric determination has been investigated. It is advisable to determine plutonium within the concentration range from 5 to 200 mg/l. Metrological characteristics of the technique have been evaluated. The minimal error of the analysis is 4 %.
