

УДК 543.253:546.791.6

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЧИСТОМ УРАНЕ МЕТОДОМ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

*И.И. Садыков, А.В. Рахимов*

*Институт Ядерной Физики АН РУз  
Узбекистан, 100214, г. Ташкент, Улугбек,  
amard\_05@mail.ru*

Поступила в редакцию 18 марта 2008 г.

Разработана методика радиохимического нейтронно-активационного анализа (РНАА) чистого урана с помощью экстракционно-хроматографической системы «ТБФ - 6М HNO<sub>3</sub>». Оценено влияние продуктов деления урана-235 на результаты РНАА. Методика позволяет определять более 25 примесных элементов с пределами обнаружения  $n \cdot 10^{-5}$ - $n \cdot 10^{-9}$  % при  $s_r = 0,10$ - $0,25$ . Методика может быть использовано для определения микрокомпонентного состава чистого урана и его соединений.

**Ключевые слова:** уран, экстракционно-хроматографическое разделение  $^{239}\text{Np}$ , нейтронно-активационный анализ, примесные элементы, продукты деления урана-235.

Садыков Илхам Исмаилович - кандидат химических наук, зав. лабораторией активационного анализа чистых материалов Института Ядерной Физики Академии Наук Республики Узбекистан (ИЯФ АН РУз).

Область научных интересов – радиохимия, аналитическая химия, ядерная физика, нейтронно-активационный анализ.

Опубликовано более 50 работ.

Рахимов Алимардон Восибович - аспирант лаборатории активационного анализа чистых материалов Института Ядерной Физики Академии Наук Республики Узбекистан (ИЯФ АН РУз).

Область научных интересов – радиохимия, аналитическая химия, нейтронно-активационный анализ.

Опубликовано 5 работ.

### Введение

На сегодняшний день во всем мире имеется интерес к металловедению ядерного горючего и конструкционных материалов, применяемых в ядерных реакторах. В связи с этим определение элементного состава исходного урана и его соединений является одной из актуальных задач аналитической химии. Для ее решения необходимы, в частности, многоэлементные методы определения примесного состава урансодержащих образцов.

В настоящее время в литературе имеются работы, посвященные различным высокочувствительным методам анализа урана [1-3] и некоторые работы по изучению выхода осколков деления [4-6]. Однако работ по нейтронно-активационному анализу (НАА) урана крайне мало [7, 8].

Целью данных исследований является разработка высокочувствительной и многоэлементной методики НАА чистого урана и его соединений.

### Экспериментальная часть

**Методы исследования.** Исследования поведения элементов в экстракционных и хроматографических системах проводили методом радиоактивных индикаторов.

**Облучение образцов** проводили в вертикальном канале ядерного реактора ВВР-СМ (ИЯФ АН РУз) с плотностью потока нейтронов  $\Phi = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ .

**Реактивы.** В работе были использованы трибутилфосфат (ТБФ) квалификации – х.ч., растворы азотной кислоты, приготовленные разбавлением концентрированной HNO<sub>3</sub> квалификации х.ч. В качестве твердого носителя для неподвижной фазы использовали тефлоновый порошок. Радиоактивные индикаторы исследуемых элементов получали облучением чистых металлов или подходящих соединений в ядерном реакторе. В качестве образца урана использовали соль уранилацетата -

$UO_2(CH_3COO)_2$  квалификации х.ч. Для окисления Np (IV) и Np (V) до состояния Np (VI) использовали перманганат калия. Хроматография. Для приготовления сорбента (неподвижная фаза) 30 мл ТБФ, постоянно перемешивая, по каплям наносили на 100 г тefлонового порошка. Заливали 300 мл 0,1 М раствора  $HNO_3$  и 200 мл дистиллированной воды, переносили в круглодонную колбу объемом 1000 мл и под разряжением водоструйного насоса кипятили в водяной бане. После оседания сорбента на дно колбы останавливали кипячение, охлаждали и переносили в склянки с притертой крышкой для хранения. В качестве хроматографических колонок использовали стеклянные трубки с внутренним диаметром 1,0-1,2 см и длиной 20-30 см с одноходовым краном, в нижнюю часть которых запаены стеклянные фильтры. Колонки заполняли суспензионным методом. Свободный объем колонки определяли по проскоку  $^{24}Na$  [9].

Образцы сравнения. Ввиду отсутствия стандартных образцов состава особо чистых веществ в НАА обычно применяют синтетические образцы сравнения,готавливаемые путем закрепления известного количества определяемого элемента на каком-либо мало активизирующемся носителе: фильтровальной бумаге, полиэтиленовой пленке, фенолформальдегидной смоле. Так как в НАА не требуется адекватность макро- и микрокомпонентного состава исследуемого образца и образца сравнения, то такой подход считается приемлемым.

В качестве образцов сравнения мы использовали полоски фильтровальной бумаги, на которые наносили аликвоты (10 мкл) разбавленных (0,5 - 1,0 М) растворов солянокислых и/или азотнокислых растворов элементов.

Концентрацию элементов выбирали таким образом, чтобы содержание элемента в образце сравнения превышало его содержание в бумаге на 1,5-2 порядка. Кроме того, содержание элемента в образце должна обеспечивать низкую (>5%) погрешность при измерении активности. Желательно также, чтобы регистрируемая активность аналитического фотопика не превышала  $10^2-10^3$  имп/с, что исключает перегрузку спектрометрического тракта и позволяет провести измерение активности образцов сравнения без дополнительного разбавления.

Аппаратура и условия измерения. Гамма-активность измеряли с помощью гамма спектрометра, состоящего из HPGe детектора GC1518 (эффективность регистрации 15 %, энергетическое разрешение 1,7 кэВ по линии 1332,5 кэВ радионуклида  $^{60}Co$ ) и многоканального анализатора DSA-1000 (Canberra, США). Во время измерения  $\gamma$ -активности образцов соблюдались одинаковые условия (объем измеряемого раствора во флаконах, расстояние "образец-детектор" и пр.) для обеспечения идентичной "геометрии счета". Спектры обрабатывали с использованием программного пакета Genie-2000.

## Результаты и их обсуждение

Нами разработана процедура радиохимического отделения матричных радионуклидов (рис.1) для НАА урана, которого описана в работе [10].

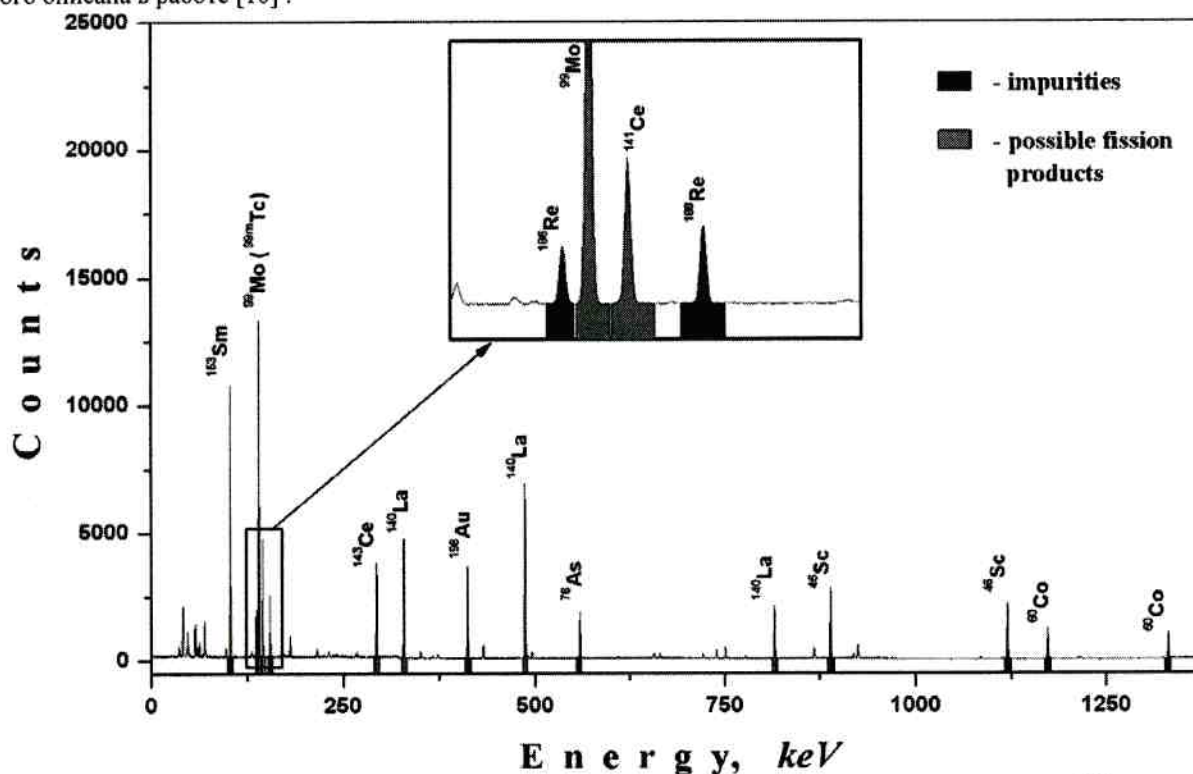


Рис. 1.  $\gamma$ -спектр образца урана после радиохимического разделения матричных радионуклидов ( $^{239}Np$ ) от примесных элементов

Основная сложность НАА урана заключается в учете помех от продуктов деления на результаты анализа. Как известно, при облучении  $^{235}U$  реакторными нейтронами образуется ряд изотопов элементов с массовым числом 91-104, 131-

144 и довольно высокой радиоактивностью. Поэтому работ по НАА урана, из-за сложности проведения анализа и учета помех от осколков деления  $^{235}\text{U}$  практически нет.

Для оценки помех продуктов деления на результаты анализа и уменьшения общей радиоактивности образца, проводили анализ того же образца в варианте НАА с предварительным концентрированием (НАА ПК). Из рис. 2 видно, что после проведения предварительного концентрирования в спектре практически отсутствуют гамма пики осколков деления.

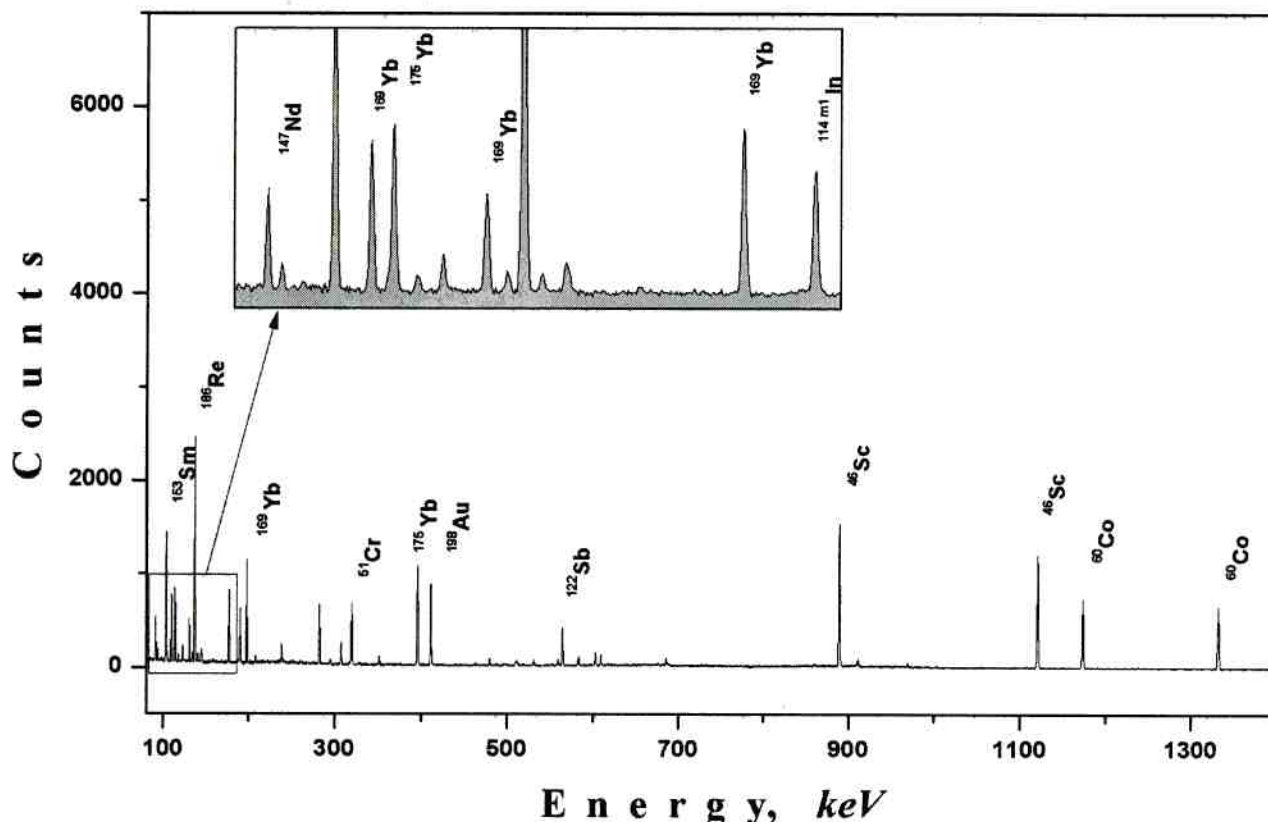


Рис. 2.  $\gamma$ -спектр образца урана после проведения предварительного концентрирования (НААПК)

Сравнение результатов анализа НАА урана в радиохимическом варианте и с НААПК приведено в табл. 1. Из таблицы видно, что продукты деления урана-235 сильно влияют на результаты анализа и кажущаяся концентрация молибдена, церия и цезия (например) составляет 1,2, 5,3 % и 0,6 % при истинной концентрации  $3,4 \cdot 10^{-4}$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$  и  $4,1 \cdot 10^{-5}$  %, соответственно.

### Методика радиохимического нейтронно-активационного анализа (РНАА)

0,1 г образца облучали в вертикальном канале ядерного реактора ВВР-СМ с плотностью потока нейтронов ( $\Phi = 1 \cdot 10^{14}$  нейт.см $^{-2}$ с $^{-1}$ ) в течение 5 часов. Через день после облучения образец распаковывали, растворяли в 5 мл 6 М  $\text{HNO}_3$  и наносили в колонку с ТБФ. Пропускали раствор до уровня сорбента со скоростью 0,7-0,8 мл/мин и с такой же скоростью элюировали 65 мл 9 М  $\text{HNO}_3$ . Элюат упаривали до 8-10 мл. Во время упаривания, для удаления  $J(^{131}\text{J}$  и  $^{132}\text{J})$ , несколько раз добавляли по 3-5 мг йодида калия (KJ). Остаток переливали в полиэтиленовый флакон и измеряли гамма активность на гамма-спектрометре.

### Методика НАА урана в варианте предварительного концентрирования (НААПК)

Образец взвешивали (0,1 г), растворяли в 5 мл 6 М  $\text{HNO}_3$  и наносили в колонку с ТБФ (носитель - тефлоновый порошок). Пропускали раствор до уровня сорбента со скоростью 0,7-0,8 мл/мин и с такой же скоростью элюировали 65 мл 6 М  $\text{HNO}_3$ . Элюат упаривали до 2-3 мл, переливали в чашечку из полиэтиленовой пленки и упаривали до сухих остатков под ИК-лампой. Полиэтиленовую чашечку заворачивали, запаивали в полиэтиленовый пакетик, затем помещали в алюминиевую фольгу и вместе с образцами сравнения определяемых элементов запаивали в кварцевую ампулу. Образец облучали в вертикальном канале реактора ВВР-СМ в течение 5 ч. На следующий день после облучения образец распаковывали, сухой остаток из полиэтиленовой чашечки растворяли 5 мл 6 М  $\text{HNO}_3$ , переливали в полиэтиленовый флакон и измеряли гамма активность образца на гамма-спектрометре.

Таблица 1

Сравнение результатов определения некоторых элементов в соли урана в вариантах РНАА и НААПК

Элемент	Результат измерения, % масс.		
	РНАА	НААПК	Контрольный опыт
Na	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$
K	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
Sc	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$
Cr	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Fe	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Ga	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$
Mo	1,2	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Cs	0,6	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Ce	5,3	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$
Sm	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$
Eu	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
Gd	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$
Tb	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$
W	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Re	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
Au	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$

Таблица 2

Предел обнаружения (ПО) примесных элементов в уране, % масс

Определяемый элемент	ПО	Определяемый элемент	ПО
Na	$5 \cdot 10^{-8}$	Cd	$4 \cdot 10^{-6}$
K	$2 \cdot 10^{-5}$	In	$2 \cdot 10^{-6}$
Sc	$3 \cdot 10^{-8}$	Sb	$3 \cdot 10^{-7}$
Cr	$3 \cdot 10^{-6}$	Te	$2 \cdot 10^{-6}$
Co	$1 \cdot 10^{-7}$	Sm	$7 \cdot 10^{-7}$
Fe	$9 \cdot 10^{-5}$	Eu	$8 \cdot 10^{-7}$
Ni	$1 \cdot 10^{-5}$	Gd	$5 \cdot 10^{-6}$
Cu	$9 \cdot 10^{-8}$	Tb	$4 \cdot 10^{-6}$
Zn	$6 \cdot 10^{-6}$	Dy	$3 \cdot 10^{-6}$
Ga	$1 \cdot 10^{-6}$	Hf	$8 \cdot 10^{-7}$
As	$4 \cdot 10^{-8}$	W	$6 \cdot 10^{-7}$
Rb	$1 \cdot 10^{-5}$	Re	$4 \cdot 10^{-5}$
Ag	$2 \cdot 10^{-6}$	Au	$5 \cdot 10^{-9}$

## Заключение

Разработана методика НАА урана с использованием экстракционно-хроматографического отделения радионуклидов матричных и примесных элементов в системе ТБФ-6М  $\text{HNO}_3$ . Эксперименты показали, что кажущаяся концентрация Y, Zr, Mo, Cs, Ba, La, Ce, Pr и Nd, найденная в радиохимическом варианте методики при облучении 0,1 г урана в течение 5 часов в потоке нейтронов  $1 \cdot 10^{14}$  ней см<sup>2</sup>/с, превышает их истинную концентрацию в 2500-3000 раз и определение этих элементов в радиохимическом варианте невозможно. Однако разработанная методика позволяет определить более 25 примесных элементов с пределами обнаружения  $n \cdot 10^{-5}$ - $n \cdot 10^{-9}$  % (Табл.2) при  $s_r = 0,10$ - $0,25$ ). Данная методика может быть использована для определения микропримесного состава чистого урана и его соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Crain J.S. Determination of trace elements in uranium oxides by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry / J.S. Crain, D.L. Gallimore // *J. of Anal. Atom. Spectr.* 1992. V. 7. P. 605-610.
2. Purohit P.J. Electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry for trace metal determination in uranium and thorium compounds without prior matrix separation / P.J. Purohit, N. Gayal, S.K. Thulasidas, A.G. Page, M.D. Sastry // *Spectrochimica Acta. Part B.* 2000. V. 55. P. 1257-1270.
3. Dung N.T.K. Application of atomic absorption spectrometry for the quantitative determination of metallic impurities in pure uranium compounds / N.T.K. Dung, D.T. Son, H.V. Trung // *Analytical Sciences.* 002. V. 18, №11. P. 1263-1266.
4. Dongguang Y. . Separation of gram quantities of uranium from fission products by extraction chromatography / Y. Dongguang, L. Yufu, M. Zengsheng, L. Baolong, B. Chunqi, L. Zhifu // *J. of Rad. and Nucl. Chem.* 2002. V. 254, №3. P. 629-631.
5. Kennedy G. Interference from uranium in neutron activation analysis of rare-earths in silicate rocks / G. Kennedy, A. Fowler // *J. of Rad. and Nucl. Chem.* 1983. V. 78, № 1. P. 165-169.
6. Corte De F. Determination and evaluation of fission  $k_0$  factors for the correction of the  $^{235}\text{U}$  (n,f) interference in  $k_0$ -NAA / F. De Corte, S. Van Lierde // *J. of Rad. and Nucl. Chem.* 2001ю V. 248, № 1. P. 97-101.
7. Ozek F. Optimum timing parameters in thermal neutron activation analysis of uranium using delayed neutron counting / F. Ozek, A.Z. Ortaovali // *Turkish J. of Nuclear Sciences.* 1981. № 8. P. 37-42.
8. Rosenberg R.J. Determination of impurities in nuclear fuel element components by neutron activation analysis/ R.J. Rosenberg, R. Zilliagus // *J. of Analytical Chemistry.* 1993. V. 169, № 1. P. 113-124.
9. Браун Т. Экстракционная хроматография /Т. Браун, Герсини. М: Мир. 1978. С.615
10. Садыков И.И. Высокоэффективное радиохимическое отделение нептуния при радиохимическом нейтронно-активационном анализе / И.И. Садыков, А.В. Рахимов // *Аспирант и Соискатель*, 2008. № 2. С. 134-138

## DETERMINATION OF IMPURITY ELEMENTS IN PURE URANIUM BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

*I. I. Sadikov, A.V. Rakhimov*

The technique for RNAA of pure uranium with using extraction chromatographic system of the developed technique has been developed. The estimation of influence of fission products of U-235 on the analysis results of radiochemical neutron activation analysis has been carried out. This technique allowed determining of 26 impurity elements with detection limit  $n \cdot 10^{-5}$ - $n \cdot 10^{-9}$  % mass. Under SD. 0,10-0,25. This is developed technique may be use for determination of microelement contents of uranium and its compounds.

**Keywords:** Uranium, extraction-chromatographic separation  $^{239}\text{Np}$ , neutron activation analysis, impurity elements, fission products uranium-235.