

УДК 543.3+546.791.4

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОНОГИДРАТА ТРИОКСИДА УРАНА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА ТРИОКСИДА УРАНА, АТТЕСТОВАННОГО ПО МАССОВОЙ ДОЛЕ ВОДЫ**

***А.В. Сапрыгин, В.М. Голик, С.А. Трепачев, Н.Г. Герасимович,  
Е.В. Якубовская***

*624130, г. Новоуральск, Свердловской обл., Дзержинского 2,  
ОАО «Уральский электрохимический комбинат»  
[czl@ueip.ru](mailto:czl@ueip.ru)*

Поступила в редакцию 1 февраля 2011 г.

Исследованы свойства гидрата триоксида урана с целью разработки стандартного образца состава триоксида урана, аттестованного по массовой доле химически связанной воды. Разработана методика синтеза гидрата триоксида урана. Экспериментально подтверждена возможность разделения адсорбированной и химически связанной воды в гидратированном триоксиде урана. Исследована стабильность моногидрата триоксида урана. Установлено, что гидрат триоксида урана стабилен при длительном хранении. Предложено для создания стандартных образцов состава, аттестованных по массовой доле химически связанной воды, использовать гидрат триоксида урана.

**Сапрыгин Александр Викторович** – начальник Центральной заводской лаборатории ОАО «УЭХК», доктор технических наук, лауреат Государственной премии РФ.

**Область научных интересов:** радиометрические и масс-спектрометрические методы анализа урановых материалов.

**Голик Василий Михайлович** – заместитель начальника ЦЗЛ ОАО «УЭХК» по контрольно-аналитическим работам, кандидат химических наук.

**Область научных интересов:** аналитическая химия высокочистых веществ, атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный и масс-спектрометрический с индуктивно связанной плазмой анализ урановых материалов.

**Трепачев Сергей Александрович** – руководитель группы спектрального анализа химико-аналитической лаборатории ЦЗЛ ОАО «УЭХК», кандидат технических наук.

**Область научных интересов:** атомно-эмиссионный и масс-спектрометрический с индуктивно связанной плазмой анализ урановых материалов.

**Герасимович Наталия Геннадьевна** – ведущий инженер-химик группы спектрального анализа химико-аналитической лаборатории ЦЗЛ ОАО «УЭХК».

**Область научных интересов:** аналитическая химия урана и его соединений, химические методы определения примесей в урановых материалах, разработка стандартных образцов состава урановых материалов.

**Якубовская Елена Владимировна** – инженер-химик группы спектрального анализа химико-аналитической лаборатории ЦЗЛ ОАО «УЭХК».

**Область научных интересов:** аналитическая химия урана и его соединений, химические методы определения примесей в урановых материалах, разработка стандартных образцов состава урановых материалов.

## Введение

Применение стандартных образцов (СО) является одним из факторов обеспечения эффективной деятельности аналитических лабораторий. Индустрия стандартных образцов состава самых разных веществ успешно развивается в современном мире, однако стабильные при хранении стандартные образцы, аттестованные по массовой доле воды, отсутствуют.

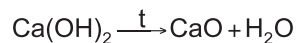
В Государственном реестре зарегистрированы ГСО состава калия хлористого, разработанные во ФГУП УНИИМ (регистрационные номера Госреестра – ГСО 9046-2008, ГСО 9045-2008), аттестованные по массовой доле воды. Срок годности экземпляров составляет всего 30 дней, что является их существенным недостатком.

Для октаоксида триураната ( $U_3O_8$ ) и других урансодержащих соединений и материалов объективный контроль влажности имеет большое значение. Содержание воды в урансодержащих соединениях и материалах важно знать для обеспечения ядерной безопасности. Кроме того, с влажностью и процессами увлажнения связано изменение массы продукта, передаваемого от поставщика к потребителю, что необходимо учитывать при контроле ядерных материалов.

В атомной отрасли из-за отсутствия СО влажности используются аттестованные смеси [1]: кварцевого порошка и бария хлористого  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ; кварцевого порошка и натрия вольфрамвокислого  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ; октаоксида триураната и бария хлористого  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  или натрия вольфрамвокислого  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ , имеющие срок хранения 1 месяц.

Сложность в создании любых стандартных образцов, аттестованных по массовой доле воды, заключается в том, что количество воды может изменяться в зависимости от температуры и влажности окружающей среды. Кроме того, на изменение содержания воды во времени оказывают влияние способ хранения, способ приготовления образцов, степень измельчения. Вода может содержаться в веществах в химически несвязанном виде (адсорбированная на поверхности твердого вещества, сорбированная капиллярами аморфных веществ, окклюдирующая полостями минералов, кристаллов и др.). Такая вода присутствует как загрязнение из атмосферы или раствора, в котором формировалось анализируемое вещество. Вещества могут содержать также химически связанную воду (иногда ее называют стехиометрической водой), то есть являющейся неотъемлемой частью молекулярной или кристаллической структуры твердого вещества. К химически связанной воде относится кристаллизационная вода (на-

пример, в соединениях  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  и т. д.) и конституционная вода, выделяющаяся в результате разложения вещества при нагревании, например



При хранении веществ содержание адсорбированной (или гигроскопической) воды может изменяться и будет зависеть от парциального давления паров воды в окружающей атмосфере. Некоторые вещества в так называемом воздушно-сухом состоянии могут содержать до 10 % мас. и более адсорбированной воды. Для количественного удаления адсорбированной воды чаще всего проводят высушивание вещества при температуре выше 100 °С [2]. Содержание химически связанной воды в веществах определяется константой диссоциации для вещества при данной температуре.

В настоящем исследовании авторами рассмотрена возможность создания принципиально нового типа СО состава триоксида урана, аттестованного по массовой доле химически связанной воды, сохраняющего свои метрологические характеристики во времени, стабильного при длительном хранении. В качестве носителя размера массовой доли воды в СО для аттестации предлагается использовать не всю воду, а только химически связанную после предварительного удаления адсорбированной воды сушкой.

Одним из требований, предъявляемым к создаваемым стандартным образцам, является близость их состава к составу анализируемых проб. Поэтому при выборе соединения с целью создания СО для контроля влажности  $U_3O_8$  обратили внимание на триоксид урана ( $UO_3$ ). Октаоксид триуранат, получаемый в промышленных условиях, может содержать в виде свободных фаз триоксид урана [3], который связывает воду из атмосферного воздуха при комнатной температуре. Согласно литературным данным, при кипячении в воде триоксид урана легко образует практически нерастворимый желто-оранжевый моногидрат  $UO_3 \cdot H_2O$ , который ведет себя как урановая кислота  $H_2UO_4$  [4], т. е. соединение, предельно насыщенное водой в данных условиях, содержащее химически связанную воду. В связи с этим предположили, что создаваемый СО на основе гидрата триоксида урана в нормальных условиях не должен терять и поглощать воду, иметь устойчивую (стабильную) аттестованную характеристику массовой доли химически связанной воды. Устойчивость аттестуемой характеристики (массовой доли воды) может быть обеспечена:

- максимально возможным насыщением материала триоксида урана водой с образованием кристаллогидрата;

- устойчивостью кристаллогидрата в нормальных условиях;
- возможностью надежно разделять адсорбированную и химически связанную воду.

Возможность количественного разделения адсорбированной и химически связанной воды продемонстрирована на рис. 1, где приведены результаты исследований гидратированного триоксида урана с помощью анализатора RC 412 фирмы LECO при нагреве в диапазоне от 105 °С до 500 °С с выдержкой в течение 300 с при двух температурах (150 °С и 500 °С).

Представленная на рис. 1 кривая показывает, что при нагревании увлажненного триоксида урана дегидратация его происходит в два этапа: до 150 °С удаляется адсорбированная вода, а в интервале температур от 200 до 500 °С – вода, относящаяся к химически связанной.

Необходимо особенно отметить, что для удаления адсорбированной воды триоксид урана можно нагревать до температуры 150 °С. Выделение химически связанной воды начинается при более высокой температуре (при температуре от 200 °С и выше). Таким образом, существует интервал температур, в котором адсорбированная вода уже полностью удалена, а химически связанная остается в триоксиде урана.

### Триоксид урана и его свойства

Согласно литературным данным [5-6], триоксид урана – кристаллическое или аморфное вещество от светло-желтого до оранжевого цвета, существует в следующих полиморфных модификациях:  $\alpha$ -UO<sub>3</sub>,  $\beta$ -UO<sub>3</sub>,  $\gamma$ -UO<sub>3</sub>,  $\delta$ -UO<sub>3</sub>,  $\epsilon$ -UO<sub>3</sub>,

$\eta$ -UO<sub>3</sub>. Образование той или иной модификации зависит от структуры исходного вещества и условий получения UO<sub>3</sub>. Желтая  $\gamma$ -модификация UO<sub>3</sub> устойчива на воздухе до 600 °С [7], все остальные модификации разлагаются при более низкой температуре.

Модификации UO<sub>3</sub> возможно получить по технологической схеме [8], приведенной на рис. 2. Жирные линии на данной схеме обозначают процессы при высоком давлении O<sub>2</sub>.

Из перечисленных выше модификаций для изучения свойств с целью разработки СО, аттестованных по массовой доле воды, была выбрана  $\gamma$ -модификация UO<sub>3</sub> ( $\gamma$ -UO<sub>3</sub>), которая может быть получена в лабораторных условиях и образует кристаллогидрат UO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O при кипячении с водой. Эта модификация UO<sub>3</sub>, как отмечалось выше, устойчива до температуры 600 °С, что является важным условием при аттестации массовой доли химически связанной воды в гидрате триоксида урана гравиметрическим методом при температуре 500 °С.

### Средства измерения

Для исследования свойств триоксида урана и его гидрата использовали анализатор влажности АВ-712 УМ производства ЗАО «НЗХК-ИНЖИНИРИНГ», предназначенный для определения массовой доли воды в оксидах урана кулонометрическим методом, анализаторы углерода и влажности RC 412 и RC 612 фирмы LECO (США), предназначенные для определения свободной и кристаллизационной воды в неорганических материалах методом инфракрасной (ИК) абсорбции. Также применяли тер-

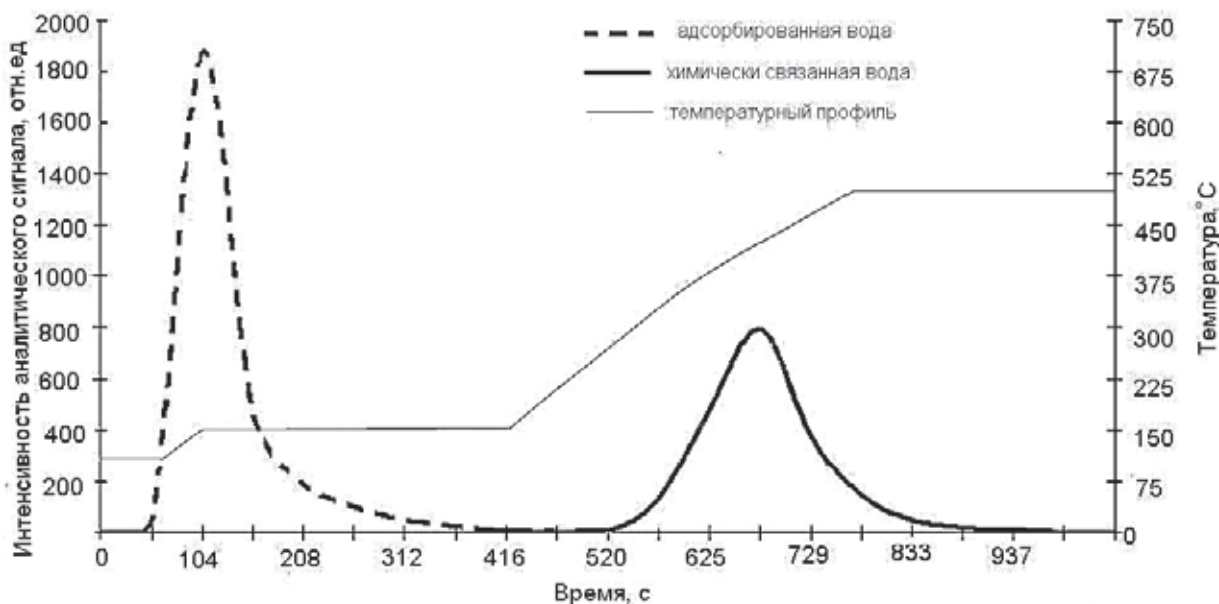


Рис. 1. Кривая выделения воды из гидратированного триоксида урана в процессе нагревания на анализаторе RC 412

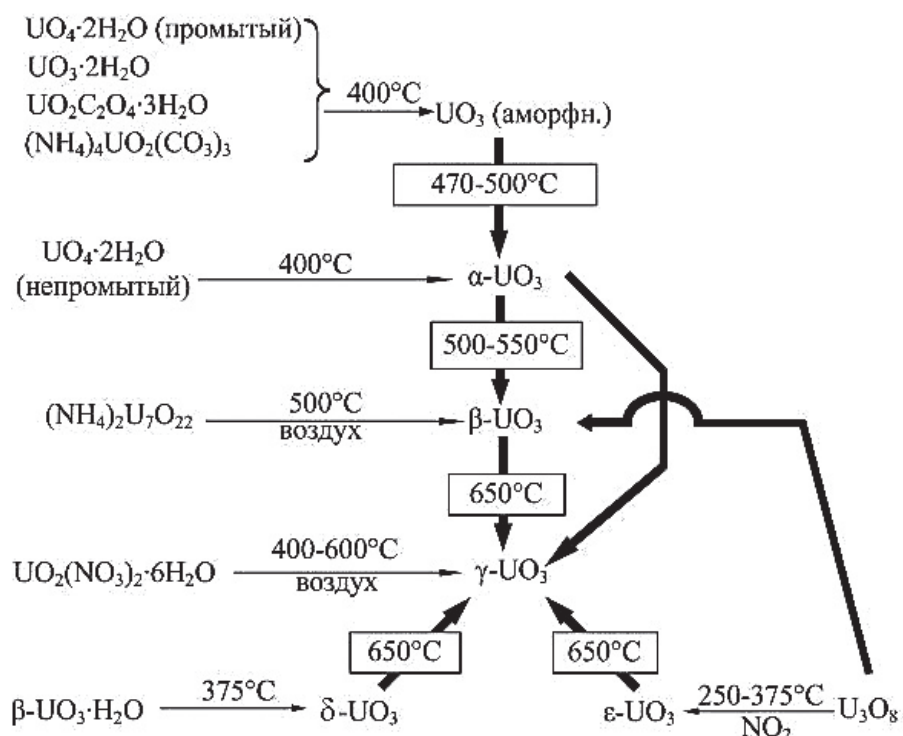


Рис. 2. Технологическая схема получения отдельных модификаций  $UO_3$

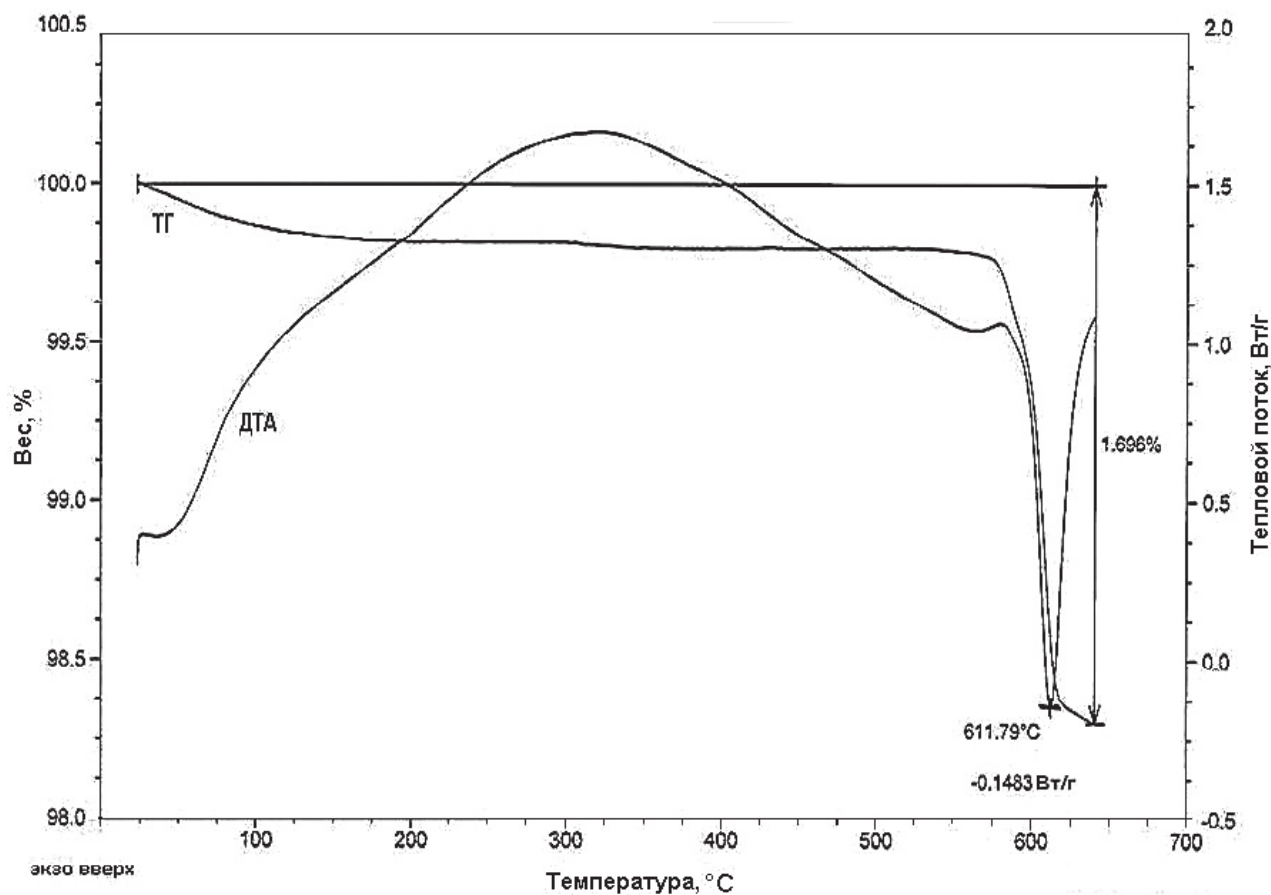


Рис. 3. Кривые термического анализа триоксида урана

моанализатор SDT Q600 фирмы T.A. Instrument, ИК-спектрометр Nicolet 5700 (Thermo Fisher Scientific) и универсальный рентгеновский дифрактометр URD-6 (Германия).

## Экспериментальная часть

### Синтез и исследование триоксида урана

Триоксид урана  $\gamma$ -модификации получали методом термической диссоциации при температуре 500 °С в микроволновой муфельной печи MAS 7000 предварительно высушенного при температуре 160 °С нитрата уранила. Процесс термической диссоциации нитрата уранила проводили путем медленного нагревания с постоянно заданной скоростью 2 °С/мин до заданной температуры 500 °С и последующего выдерживания при этой температуре в течение 1 часа.

Экспериментальные условия получения  $\gamma$ - $\text{UO}_3$  близки к условиям, приведенным в работе [9].

Для контроля полноты термического разложения нитрата уранила до  $\text{UO}_3$  в образце триоксида урана определяли массовую долю азота по методике, регламентированной ОСТ 95 406 [10]. По результатам анализа массовая доля азота составила  $6 \cdot 10^{-4}$  %, что свидетельствовало о полной термодиссоциации нитрата уранила до  $\text{UO}_3$ . Для подтверждения соответствия триоксида урана  $\gamma$ -модификации был проведен рентгенофазовый анализ экспериментального образца  $\text{UO}_3$  на универсальном рентгеновском дифрактометре URD-6. По данным рентгенофазового анализа исследуемый образец соответствовал  $\gamma$ -модификации  $\text{UO}_3$ . Для исследования термической устойчивости триоксида урана был про-

веден термический анализ образца  $\text{UO}_3$  с помощью термоанализатора SDT Q600. Полученные кривые – термогравиметрическая (ТГ) и дифференциальная кривая теплового потока (ДТА) приведены на рис. 3.

Наблюдаемый на кривой ДТА эндотермический эффект с максимумом при температуре ~ 612 °С, сопровождающийся убылью массы (на кривой ТГ), соответствовал процессу разложения образца  $\text{UO}_3$ . Согласно литературным данным, при этой температуре разлагается модификация  $\gamma$ - $\text{UO}_3$ . Все остальные модификации разлагаются при более низких температурах.

### Синтез и исследование гидрата триоксида урана

Гидрат триоксида урана получали гидратацией в воде триоксида урана  $\gamma$ -модификации при температуре 100 °С. Время, необходимое для насыщения триоксида урана водой при гидратации, было установлено экспериментально. Для этого триоксид урана кипятили с водой в течение разных промежутков времени, сушили при температуре 105 °С до постоянной массы и определяли в нем массовую долю химически связанной воды на анализаторе АВ 712УМ. Было установлено, что кипячение в течение двух часов обеспечивает насыщение триоксида урана водой.

На рис. 4 приведена кривая выделения воды из синтезированного гидрата триоксида урана, полученная в процессе его нагревания на анализаторе RC 612 после предварительного удаления адсорбированной воды, содержащейся в гидрате, сушкой при температуре 105 °С.

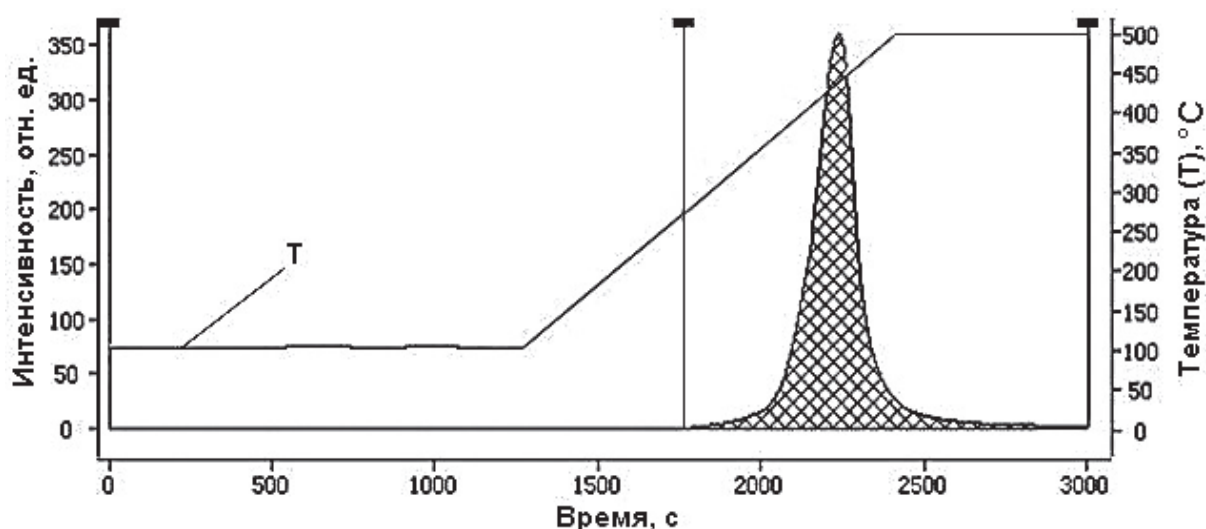


Рис. 4. Кривая выделения воды из гидрата триоксида урана в процессе нагревания на анализаторе RC 612

На кривой выхода воды видно, что дегидратация исследуемого образца гидрата триоксида урана протекает в интервале температур от 200 °С до 500 °С и соответствует выделению химически связанной воды. Массовая доля выделившейся химически связанной воды, содержащейся в гидрате  $UO_3$ , составила  $(5,51 \pm 0,28) \%$ .

По условиям синтеза исследуемый гидрат триоксида урана подобен гидрату  $\alpha$ -модификации  $\alpha-UO_3 \cdot H_2O$  [11], или орторомбическому I [12]. Согласно литературным данным [11], этот гидрат почти всегда содержит менее одной молекулы воды, может иметь состав  $UO_3 \cdot (0,8 \pm 0,1)H_2O$ . По результатам анализа гидрата триоксида урана на анализаторе АВ 712УМ значение массовой доли воды в нем составило 5,5 %, что соответствует соединению  $UO_3 \cdot 0,9H_2O$ . На основании этих данных предположили, что модификация синтезированного гидрата триоксида урана соответствует  $\alpha$ -модификации. Для подтверждения данного предположения и идентификации синтезированного гидрата триоксида урана провели исследование методами термического анализа и ИК-спектроскопии.

На рис. 5 приведены результаты термического анализа синтезированного гидрата триоксида урана на термоанализаторе SDT Q600. На кривой ДТА эндотермический максимум при температуре 440,09 °С соответствует полному выделению химически связанной воды при термической диссоциации гидрата

триоксида урана, при температуре  $\sim 670$  °С происходит потеря кислорода триоксидом урана. Форма кривой ДТА, приведенная на рис. 6, соответствует кривой для гидрата  $UO_3 \cdot H_2O$  (или орторомбической  $\alpha$ -модификации), приведенной в работе [12]. Температура разложения гидрата триоксида урана соответствует справочному значению 400 °С [13].

При сопоставлении приведенных на рис. 6 ИК-спектров гидрата триоксида урана и гидратов, описанных в работе [11], было установлено, что ИК-спектры синтезированного гидрата триоксида урана и  $\alpha-UO_3 \cdot (0,8 \pm 0,1)H_2O$  по количеству и форме полос поглощения, а также по частотам колебаний близки между собой, что дает основание предполагать о некотором сходстве кристаллических строений этих соединений.

### Исследование стабильности гидрата триоксида урана

Для исследования стабильности, характеризующейся неизменностью значения массовой доли химически связанной воды во времени, гидрат триоксида урана хранили в условиях ускоренного старения при влажности окружающего воздуха, близкой к 100 %. В течение периода исследования стабильности отбирали пробы гидрата триоксида урана массой примерно по 0,5 г, сушили при температуре 105 °С для удаления адсорбированной воды и определяли в них массовую долю химически связанной воды

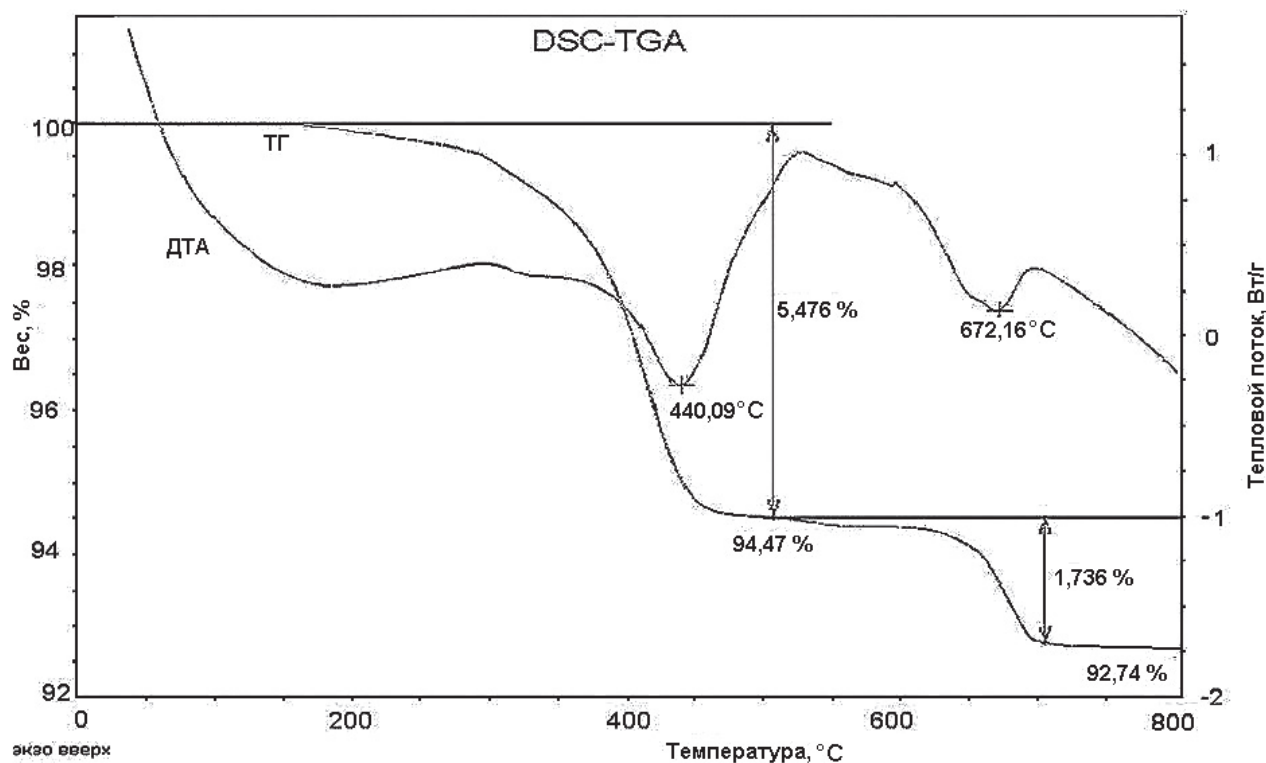


Рис. 5. Кривые термического анализа синтезированного гидрата триоксида урана

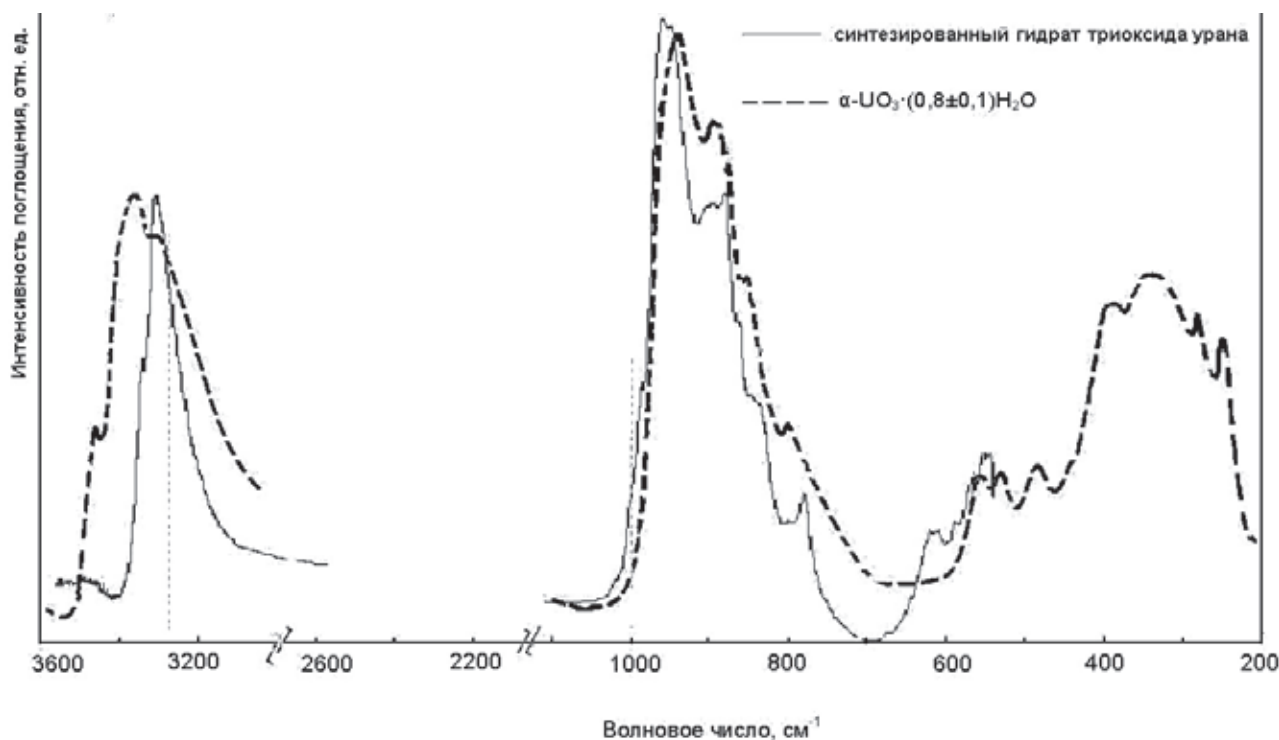


Рис. 6. Сопоставление ИК-спектров синтезированного гидрата триоксида урана и гидрата  $\alpha\text{-UO}_3 \cdot (0,8 \pm 0,1)\text{H}_2\text{O}$  [11]

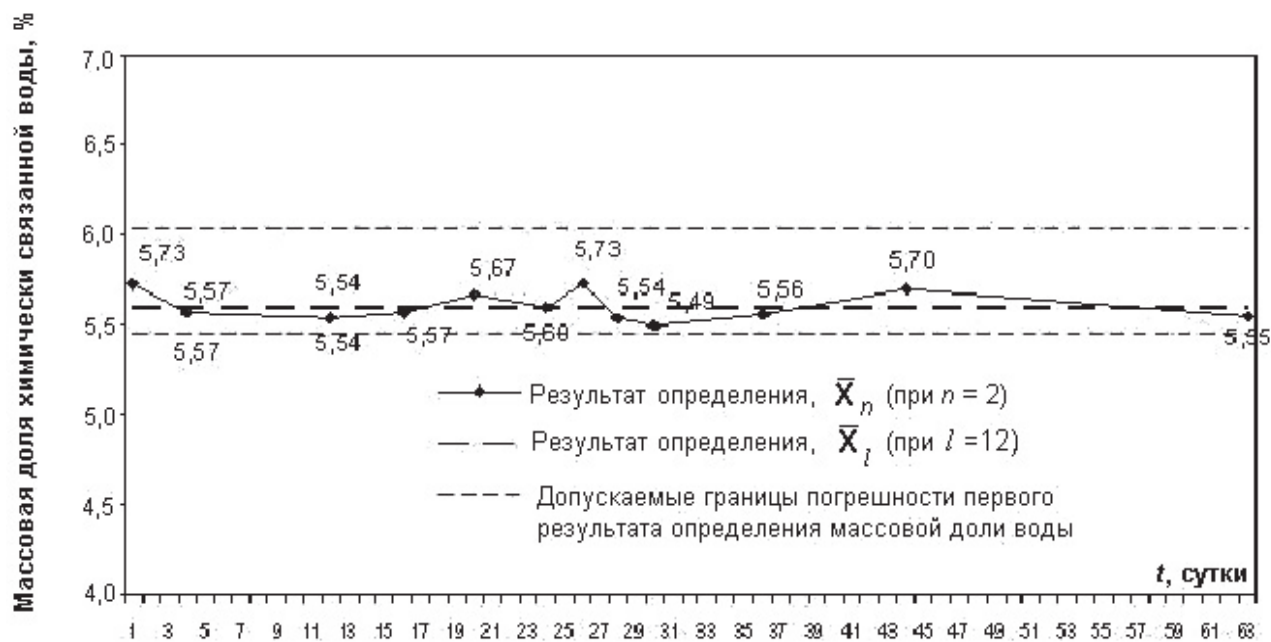


Рис. 7. Изменение массовой доли химически связанной воды в гидрате триоксида урана в течение срока хранения

на анализаторе RC 412. Зависимость массовой доли химически связанной воды в гидрате триоксида урана от продолжительности его хранения при влажности окружающего воздуха, близкой к 100 %, приведена на рис. 7.

Как показывают экспериментальные данные, приведенные на рис. 7, массовая доля химически связанной воды в гидрате триоксида урана стабильна в течение срока исследования

и не изменяется в пределах погрешности метода измерения, составляющей 5 % отн.

Синтезированный гидрат триоксида урана стабилен при длительном хранении в нормальных условиях. На рис. 8 приведена кривая выделения воды из синтезированного гидрата триоксида урана, полученная в процессе его нагревания на анализаторе RC 612 без предварительного удаления адсорбированной воды суш-

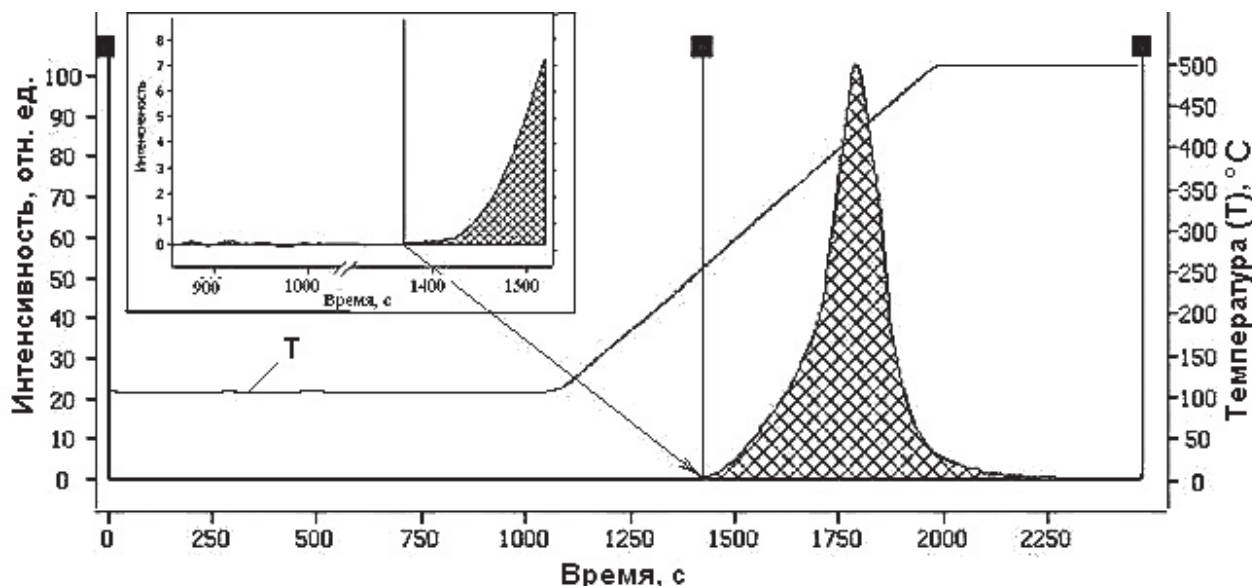


Рис. 8. Кривая выделения воды из синтезированного гидрата триоксида урана

кой. Аттестованное значение массовой доли химически связанной воды в гидрате триоксида урана, установленное гравиметрическим методом, составило  $(5,475 \pm 0,015) \%$ . После изготовления гидрат хранили в стеклянном бьюксе в нормальных условиях 1,5 года.

На кривой выхода воды (рис. 8) при температуре  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  выделения адсорбированной воды не выявлено, содержание адсорбированной воды ниже чувствительности метода измерения. Значение массовой доли выделившейся химически связанной воды и содержащейся в гидрате триоксида урана составило  $(5,49 \pm 0,28) \%$ . Таким образом, за период хранения (1,5 года) исследуемого гидрата триоксида урана в нормальных условиях массовая доля химически связанной воды в нем не изменяется относительно аттестованного значения (в пределах погрешности измерения).

## Заключение

В ходе экспериментальных работ был получен образец триоксида урана  $\gamma$ -модификации, что подтверждается рентгенофазовым и термическим анализами. При гидратации образца  $\gamma\text{-UO}_3$  в воде при температуре  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  был получен гидрат триоксида урана. Исследованы свойства гидрата триоксида урана методами ИК-спектроскопии и с помощью термоанализаторов, проведена его идентификация с данными, имеющимися в литературе. При сопоставлении было установлено, что ИК-спектр синтезированного гидрата триоксида урана коррелирует с ИК-спектром, соответствующим гидрату  $\alpha\text{-UO}_3 \cdot (0,8 \pm 0,1)\text{H}_2\text{O}$ . Сопоставление кривых термического анализа исследуемых гидратов также показало их хорошее совпадение. Это позволило предположить, что синтезированный

гидрат триоксида урана соответствует гидрату  $\alpha$ -модификации.

Установлено, что массовая доля химически связанной воды в гидрате триоксида урана стабильна и не изменяется в пределах погрешности метода измерения, составляющей  $5 \%$  отн.

Проведенные исследования свойств гидрата триоксида урана подтвердили возможность его использования для синтеза СО состава триоксида урана, аттестованного по массовой доле химически связанной воды, который может быть стабилен при длительном хранении. Показана принципиальная возможность аттестации массовой доли химически связанной воды.

Впервые предложено для создания СО состава, аттестованных по массовой доле химически связанной воды, использовать гидрат триоксида урана. Для создания СО гидрат триоксида урана может быть использован как индивидуальное вещество, а также в качестве кристаллогидрата (носителя размера массовой доли химически связанной воды) в смеси с инертным, не содержащим химически связанную воду, наполнителем.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Оксиды урана. Методика кулонометрического определения содержания воды. ОСТ 95 974-2006.
2. Основы аналитической химии. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения / Ю.А. Золотов [и др.] // М.: Высшая школа, 1996. 383 с.
3. О контроле влажности закиси-оксида урана, получаемой промышленным способом / А.В.Сапрыгин [и др.] // Аналитика и контроль. 1999. № 1. С. 26-29.
4. Уран. Методы его определения / В.К. Марков [и др.] // М.: Атомиздат, 1964. 503 с.



5. Химическая энциклопедия: В 5 т. / [Под ред. И.Л. Кнунянц]. М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. Т. 5. 639 с.
6. Власов В.Г., Жуковский В.М., Ткаченко Е.В., Бекетов А.Р. Кислородные соединения урана. М.: Атомиздат, 1972. 254 с.
7. Воронов Н.М., Сафронова Р.М., Войтехова Е.А. Высокотемпературная химия окислов урана и их соединений. М.: Атомиздат, 1971. 360 с.
8. Химия актиноидов / Пер. с англ. [под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морса]. М.: Мир, 1991. Т. 1. 525 с.
9. Cordfunke E.H.P., Westrum E.F.Jr. The thermodynamic properties of  $\beta$ - $\text{UO}_3$  and  $\gamma$ - $\text{UO}_3$  // *Thermochim. Acta*, 1988. V. 124. P. 285-296.
10. Урана гексафторид, тетрафторид, окислы. Фотометрический метод определения массовой доли азота. ОСТ 95 406.
11. Hoekstra H.R., Siegel S. The uranium trioxide-water system // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1973. V. 35. P. 761-779.
12. Wheeler V.J., Dell R.M., E. Walt. Uranium trioxide and the  $\text{UO}_3$  hydrates // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1964. V. 26. P. 1829-1845.
13. Справочник химика / Никольский Б.П. [и др.]. М.: Химия, 1964. Т. 2. 1168 с.

## **A STUDY OF PROPERTIES OF MONOHYDRATE URANIUM TRIOXIDE FOR THE DEVELOPMENT OF URANIUM TRIOXIDE CERTIFIED REFERENCES MATERIAL (CRM) CERTIFIED FOR WATER MASS FRACTION**

***A.V. Saprygin, V.M. Golik, S.A. Trepachev, N.G. Gerasimovich,  
E.V. Yakubovskaya***

The properties of hydrate uranium trioxide for the purpose of development of uranium trioxide Certified Reference Materials (CRMs) certified for chemically bound water mass fraction have been investigated. A hydrate uranium trioxide synthesis test method has been developed. The separation condition of the adsorbed and chemically bound water in hydrated uranium trioxide is proved by experiment. Monohydrate stability of uranium trioxide has been investigated. Established that hydrate uranium trioxide is stable during long-term storage. The usage of hydrate uranium trioxide has been proposed for the development of CRMs certified for chemically bound water mass fraction.