

ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕПТУНИЯ И ПЛУТОНИЯ В РАФИНАТНЫХ РАСТВОРАХ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЕНТА, ИМПРЕГНИРОВАННОГО СМЕСЬЮ ФОСФОРИЛПОДАНДА КИСЛОТНОГО ТИПА И НИТРАТА МЕТИЛТРИОКТИЛАММОНИЯ

**Е.В. Чухланцева¹, А.Н. Усолкин¹, В.Е. Баулин^{2,3},
О.В. Коваленко², Л.К. Неудачина⁴, А.Ю. Цивадзе³**

¹ ФГУП «ПО Маяк»

456780, Челябинская обл., г. Озерск, ул. Ленина, 31
ekaterina4_82@mail.ru

² Учреждение Российской академии наук Институт физической химии
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31-4

³ Учреждение Российской академии наук Институт физиологически
активных веществ РАН

142432, г. Черноголовка, Северный проезд, 1

⁴ Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 26 апреля 2013 г.

Осуществлено экстракционно-хроматографическое выделение Np(IV), Pu(IV) из рафинатных растворов переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) полимерным сорбентом, импрегнированным смесью фосфорилподанда кислотного типа – 1,5-бис[2-(оксиэтоксифосфинил)-4-(этил)феноксид]-3-оксапентаном, с четвертичным аммониевым основанием нитратом метилтриоктиламмония. Изучено влияние концентрации азотной кислоты, оксалата аммония на сорбцию нептуния, плутония, урана, тория и циркония. Предложены методики измерений содержания Np(IV) и Pu(IV) в продуктах переработки ОЯТ в варианте высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофотометрическим детектированием. Пределы обнаружения нептуния и плутония составили $5 \cdot 10^{-5}$ г/дм³ и $1.3 \cdot 10^{-5}$ г/дм³ соответственно. Продолжительность анализа с учетом выполнения двух параллельных определений – не более 40 мин.

Ключевые слова: экстракционная хроматография, фосфорилподанд, метилтриоктиламмоний нитрат (МТОАН), носитель, плутоний, нептуний

Чухланцева Екатерина Владимировна – руководитель группы физико-химических методов анализа центральной заводской лаборатории ФГУП «ПО «Маяк».

Область научных интересов: хроматографические методы анализа актиноидов и лантаноидов, физико-химические методы анализа материалов на основе актиноидов и объектов окружающей среды.

Автор 13 публикаций.

Усолкин Анатолий Николаевич – к.х.н, ведущий инженер-радиохимик специального конструкторского бюро аналитического приборостроения ФГУП «ПО «Маяк».

Область научных интересов: хроматографические методы анализа актиноидов и лантаноидов, физико-химические методы анализа трансурановых элементов.

Автор более 10 публикаций.

Коваленко Ольга Васильевна – младший научный сотрудник лаборатории новых физико-химических проблем Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

Область научных интересов: разработка новых сорбентов на основе подандов и их применение для хроматографического разделения металлов.

Автор более 5 публикаций.

Неудачина Людмила Константиновна – к.х.н., зав. кафедрой аналитической химии ИЕН УрФУ им. Б.Н. Ельцина.

Область научных интересов: свойства и аналитическое применение координационных соединений; физико-химические свойства хелатных сорбентов на органической и неорганической матрицах и их применение для разделения и концентрирования ионов металлов.

Автор более 100 публикаций.

Баулин Владимир Евгеньевич – д.х.н., главный научный сотрудник лаборатории новых физико-химических проблем Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, ведущий научный сотрудник, руководитель группы химии комплексообразователей Института физиологически активных веществ РАН.

Область научных интересов: органическая химия, химический дизайн комплексообразующих соединений с заданными свойствами, экстракция, экстракционно-хроматографические материалы.

Автор более 150 публикаций.

Цивадзе Аслан Юсупович – д.х.н., академик Российской академии наук.

Область научных интересов – комплексообразование щелочных, переходных и радиоактивных элементов с краун-лигандами, разделение элементов и их изотопов с помощью макроциклических полиэфиров, дизайн супрамолекулярных структур на основе полиэфирных соединений.

Автор более 700 публикаций.

ВВЕДЕНИЕ

Переработка отработанного ядерного топлива (ОЯТ) включает в себя выделение урана, плутония и нептуния, их разделение и глубокую очистку от продуктов деления. В результате переработки ОЯТ образуются рафинатные растворы, представляющие собой смесь продуктов деления и сопутствующих элементов, образующихся при коррозии технологического оборудования. Определение содержания нептуния и плутония в рафинатных растворах является необходимой и неотъемлемой задачей для системы контроля качества технологического процесса выделения нептуния и плутония. Такая необходимость вызвана также требованиями проведения учета потерь ценных извлекаемых компонентов в процессе переработки ОЯТ.

При выборе метода анализа рафинатов следует принимать во внимание высокую радиоактивность анализируемых растворов, что обуславливает применение простых, быстрых и по возможности легко дистанционируемых методов анализа в целях снижения дозовой нагрузки на персонал. Кроме того, следует учитывать сложность состава радиоактивных растворов и невозможность определения в них малых концентраций нептуния и плутония без отделения последних от ряда мешающих веществ.

Основываясь на приведенных выше требованиях к методу анализа, закономерным является выбор высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения актиноидных элементов в радиоактивных растворах, используя селективные по отношению к плутонию и нептунью сорбенты. Учитывая содержание определяемых элементов в анализируемых растворах, ориентировочный состав

которых приведен в табл. 1, наиболее предпочтительным является спектрофотометрический метод детектирования подвижной фазы, позволяющий при использовании реагента арсеназо М определять нептуний и плутоний на уровне концентраций 0.1-200 мг/дм³. Наиболее мешающими конечному спектрофотометрическому определению нептуния и плутония в рафинатах ОЯТ, и поэтому требующими обязательного отделения, являются такие элементы, как цирконий и торий [1].

Из хроматографических методов выделения наиболее перспективным нами признан вариант экстракционной хроматографии, основанный на использовании распределительно-хроматографических колонок с «обращенными фазами». Техника экстракционно-хроматографического отделения сильносорбируемого компонента (элютивный вид хроматографии) заключается в пропускании через колонку раствора пробы, промывании колонки соответствующим элюентом для очистки межзернового пространства и неподвижной фазы от слабо- и несорбируемых компонентов пробы. После такой промывки через колонку пропускают десорбирующий раствор, который извлекает вещество. В полученном таким образом элюате проводят измерение определяемого компонента.

В качестве сорбентов в экстракционной хроматографии используют импрегнированные сорбенты, обладающие следующими свойствами [2]:

- хорошей подвижностью органического реагента в фазе сорбента и хорошей подвижностью иона металла в процессе диффузии между сорбентом и водным раствором;
- высокой емкостью и селективностью, что обеспечивается свойствами применяемых органического реагента и носителя;

Таблица 1

Состав имитационного раствора

Элемент	Массовая концентрация, мг/дм ³	Элемент	Массовая концентрация, мг/дм ³
Cr	100	La	200
Mn	100	Ce	300
Fe	400	Nd	800
Co	100	Sm	300
Ni	100	Eu	20
Sr	50	Gd	10
Y	50	Th	-
Zr	500	Np	-
Mo	500	Pu	-
Cs	200		

Примечание: «-» – нитрат металла не добавляли в процессе приготовления имитационного раствора

- химической и механической прочностью, что в основном определяется выбором подходящего носителя;

- малыми потерями органического реагента.

В качестве сорбента выбран сополимер стирола с дивинилбензолом, импрегнированный смесью фосфорилподанда кислотного типа (ФП) – 1,5-бис[2-(оксиэтоксифосфинил)-4-(этил)фенокси]-3-оксапентана и нитрата метилтриоктиламмония (МТОАН). Выбор данного сорбента обусловлен высокой селективностью по отношению к плутонию и нептуну, легкостью регенерации, возможностью многократного использования [3, 4].

В настоящей работе исследованы сорбенты, импрегнированные следующим фосфорилподандом кислотного типа (рис. 1):

В качестве носителя использовали сферический полистирол, сшитый дивинилбензолом, «LPS-500» компании «Синтез полимерных сорбентов». Данный носитель обладает однородностью размера сферических гранул и хорошими механическими свойствами, обеспечивает низкое сопротивление хроматографических колонок, превосходно удерживает экстрагент.

Основными задачами данной работы являлись:

- изучение сорбции урана, циркония, тория, нептуния и плутония сорбентом, импрегнированным смесью ФП и МТОАН;

- выбор оптимальных условий отделения мешающих компонентов от нептуния и плутония;

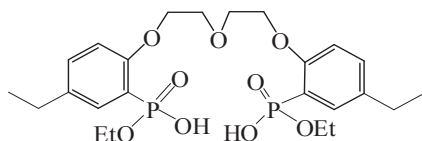


Рис. 1. Структурная формула фосфорилподанда кислотного типа 1,5-бис[2-(оксиэтоксифосфинил)-4-(этил)фенокси]-3-оксапентана

- разработка экстракционно-хроматографических методик измерений нептуния и плутония в рафинатных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые реактивы и растворы

Для проведения исследований использовали исходный раствор тория (IV), приготовленный из нитрата тория (IV) растворением навески в азотной кислоте с концентрацией 2 моль/дм³.

Исходный раствор урана (VI) готовили путем растворения навески триураноктооксида в растворе азотной кислоты с концентрацией 2 моль/дм³ при нагревании. Концентрацию тория, урана в исходных растворах определяли титриметрическим методом.

Исходный раствор нептуния (IV) готовили из аффинажных растворов доочистки нептуния. Массовую концентрацию нептуния (IV) в исходном растворе определяли кулонометрическим методом.

Исходный раствор плутония (IV) готовили путем растворения навески диоксида плутония в растворе азотной кислоты с концентрацией 8 моль/дм³. Для более полного растворения добавляли в раствор фторид аммония до концентрации 0.001 моль/дм³. Растворы упаривали до влажных солей. Влажные соли плутония растворяли в растворе азотной кислоты с концентрацией 4 моль/дм³. Массовую концентрацию плутония в исходном растворе определяли кулонометрическим методом.

Исходный раствор циркония (IV) готовили растворением навески нитрата циркония в растворе азотной кислоты с концентрацией 8 моль/дм³ при нагревании с добавлением фторида аммония до концентрации 0.001 моль/дм³. Растворы упаривали до влажных солей. Влажные соли растворяли в растворе азотной кислоты с концентрацией 4 моль/дм³. Растворы фильтровали через бумажный фильтр. Массовую концентрацию циркония в полученном растворе определяли титриметрическим методом.

Растворы с меньшей концентрацией элементов готовили разбавлением исходных растворов.

Растворы азотной кислоты готовили из концентрированной азотной кислоты разбавлением дистиллированной водой. Растворы оксалата аммония готовили из соответствующей соли путем растворения в растворе азотной кислоты с соответствующей концентрацией.

Для стабилизации нептуния в состоянии Np(IV) использовали раствор сульфамината железа (II), приготовленный следующим образом: 4.8 г сульфаминовой кислоты и 1.4 г металлического железа растворяли при перемешивании в 25 см³ раствора азотной кислоты с молярной концентрацией 1.5 моль/дм³. После полного растворения железа раствор фильтровали через бумажный фильтр. Срок хранения данного раствора составляет не более 10 дней.

Окисление нептуния до Np(V) проводили следующим образом: к раствору нептуния приливали по каплям раствор перманганата калия с концентрацией 10 г/дм³ до розового окрашивания. Далее по каплям к раствору прибавляли раствор нитрита натрия с концентрацией 100 г/дм³ до обесцвечивания раствора.

Правильность разработанных методик анализа проверяли на имитационном растворе, приготовленном растворением нитратов соответствующих металлов или их оксидов в растворе азотной кислоты с концентрацией 3 моль/дм³ при нагревании. Состав имитационного раствора приведен в табл. 1.

В качестве фотометрического реагента для определения циркония, тория, урана, плутония и нептуния использовали арсеназо М [1]. Раствор арсеназо М с концентрацией 100 мг/дм³ готовили разбавлением дистиллированной водой раствора с концентрацией арсеназо М 2 г/дм³.

В качестве неподвижной фазы использовали смесь ФП (рис. 1) и МТОАН.

Хроматографическая система

Исследования проводили в режиме высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием модульной хроматографической системы со спектрофотометрическим детектированием, схема которой представлена на рис. 2. В состав системы входили три насоса высокого давления «Knauer», система ввода образца – инжектор «Rheodyne-7010», спектрофотометр «Knauer-2800», снабженный проточной кюветой с длиной светопоглощающего слоя 1 см. Один из насосов высокого давления предназначен для подачи промывного раствора (раствор кислоты), другой – для подачи реагента, образующего светопоглощающий комплекс с исследуемым элементом (раствор арсеназо М), третий – для раствора элемента, либо десорбирующего раствора. Длина волны фотометрирования составляла 660 нм.

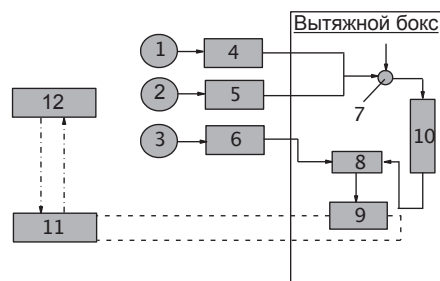


Рис. 2. Блок-схема хроматографической установки: 1, 2, 3 – емкости для подвижной фазы; 4, 5 – насосы для подвижной фазы; 6 – насос для реагента; 7 – кран-дозатор; 8 – постколоночный реактор; 9 – проточная кювета; 10 – хроматографическая колонка; 11 – спектрофотометрический детектор; 12 – компьютер

Приготовление сорбента и заполнение колонки

Сорбенты готовили следующим способом: навеску ФП массой 0.1 г смешивали с 3.3 г МТОАН и смесь растворяли в 20 см³ хлороформа. После полного растворения смесь приливали к навеске носителя массой 7 г и перемешивали до удаления паров хлороформа. Массовая доля ФП в полученном сорбенте составила 1 %, массовая доля МТОАН – 33 %.

В качестве носителя использовали сильносшитый сополимер стирола с дивинилбензолом «LPS-500» со следующими характеристиками:

- размер фракции: 40-70 мкм;
- площадь поверхности 700-800 м² на 1 г носителя;
- объем пор 2.0 см³ на 1 г носителя;
- диаметр пор 5-50 нм.

В настоящей работе использовали металлическую хроматографическую колонку, оснащенную фриттами и ферулами, с внутренним диаметром 4.6 мм и длиной 5 см. Хроматографическую колонку заполняли «сухим» способом, помещая навеску сорбента внутрь колонки. Оставшийся свободный объем колонки заполняли инертным носителем.

Определение коэффициентов распределения

Сорбцию урана, нептуния, тория, плутония, циркония и нептуния исследовали во фронтальном режиме путем получения фронтальных выходных кривых. В качестве подвижной фазы использовали растворы с одинаковой концентрацией исследуемых элементов. По полученным фронтальным выходным кривым рассчитывали динамические коэффициенты распределения. Коэффициент распределения измеряли объемом раствора, который может быть профильтрован через слой сорбента до момента «проскока» в фильтрат заданной концентрации извлекаемого вещества. В качестве «проскоковой» концентрации использовали так называемую «половинную» концентрацию, которая в два раза меньше исходной. Целесообразность выбора в качестве «проскоковой» именно этой концентрации изложена в [5]. Динамические коэффициенты распределения D (см³/г) вычисляли по формуле

$$D = \frac{w \cdot (t_{0.5C_{исх}} - t_{св})}{m}, \quad (1)$$

где w – объемная скорость потока раствора, см³/мин; $t_{0.5C_{исх}}$ – время, соответствующее выходу «половинной» концентрации извлекаемого вещества, мин; $t_{св}$ – время заполнения свободного объема колонки, мин; m – масса экстрагента в слое сорбента, г.

Изучение влияния концентрации азотной кислоты на сорбцию Th(IV), U(VI), Np(IV), Pu(IV) и Zr(IV)

Сорбцию исследуемых элементов проводили в среде с концентрацией азотной кислоты 0.8 моль/дм³. Эксперимент заключался в пропускании через предварительно промытую раствором азотной кислоты колонку азотно-кислого раствора соответствующего элемента. Полученные в ходе эксперимента фронтальные выходные кривые соответствующих элементов изображены на рис. 3. После получения каждой выходной кривой сорбент из колонки удаляли и заполняли колонку вновь.

По полученным фронтальным выходным кривым рассчитаны коэффициенты распределения урана, тория, нептуния, плутония и циркония, значения которых приведены в табл. 2.

Из полученных результатов (рис.3, табл. 2) видно, что коэффициенты распределения элементов при сорбции из раствора азотной кислоты с концентрацией 0.8 моль/дм³ возрастают в ряду U(VI) < Th(IV) < Zr(IV) < Np(IV) < Pu(IV). Исследуемый сорбент наиболее эффективен для извлечения нептуния (IV) и плутония (IV), при этом торий и цирконий являются частично извлекаемыми и мешающими дальнейшему спектрофотометрическому определению элементами.

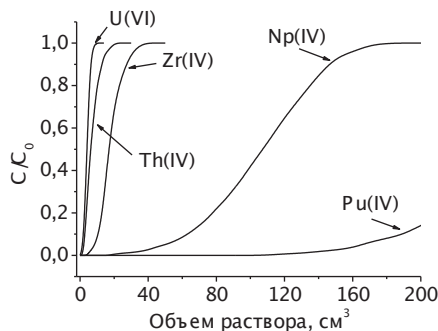


Рис. 3. Фронтальные выходные кривые U(VI), Th(IV), Zr(IV), Np(IV) и Pu(IV). Условия эксперимента: масса сорбента 40 мг, скорость 1 см³/мин, концентрация металла 5 мг/дм³

Таблица 2

Коэффициенты распределения U(VI), Th(IV), Zr(IV), Np(IV) и Pu(IV)

Элемент	Коэффициент распределения, см ³ /г
U(VI)	244
Th(IV)	570
Zr(IV)	1384
Np(IV)	8470
Pu(IV)	21906

Изучение влияния оксалата аммония на сорбцию Zr(VI), Th(IV), Np(IV) и Pu(IV)

Сорбцию перечисленных элементов исследовали в среде, содержащей оксалат аммония с концентрацией от 0.02 до 0.1 г/дм³ и азотную кислоту с концентрацией 0.8 моль/дм³. Для этого через предварительно промытую раствором азотной кислоты колонку пропускали азотно-кислый раствор исследуемого элемента, содержащий оксалат аммония. По полученным в ходе эксперимента фронтальным выходным кривым (рис. 4-6) рассчитывали коэффициенты распределения элементов (рис. 7).

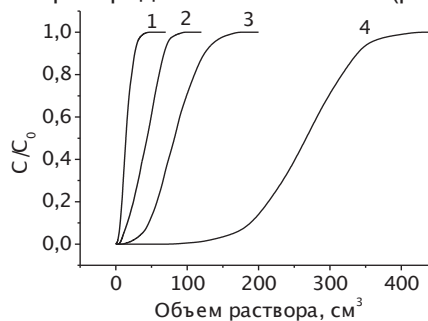


Рис. 4. Фронтальные выходные кривые Pu(IV) при различной концентрации оксалата аммония: 1 – 100 мг/дм³, 2 – 50 мг/дм³, 3 – 20 мг/дм³, 4 – без оксалата аммония. Условия эксперимента: масса сорбента 40 мг, скорость 1 см³/мин, концентрация Pu(IV) 5 мг/дм³

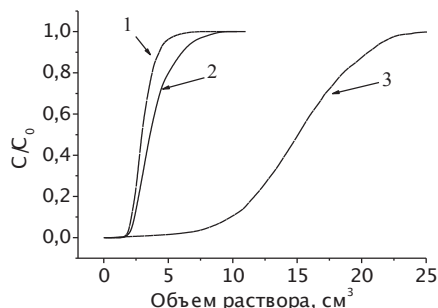


Рис. 5. Фронтальные выходные кривые Zr(IV) при различной концентрации оксалата аммония: 1 – 25 мг/дм³, 2 – 12.5 мг/дм³, 3 – без оксалата аммония. Условия эксперимента: масса сорбента 40 мг, скорость 1 см³/мин, концентрация Zr(IV) 5 мг/дм³

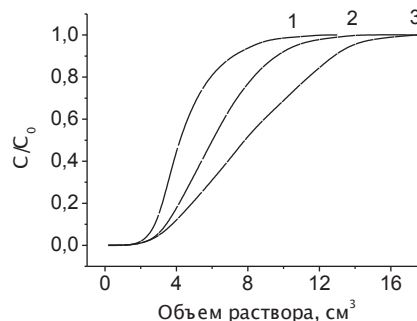


Рис. 6. Фронтальные выходные кривые Th(IV) при различной концентрации оксалата аммония: 1 – 100 мг/дм³, 2 – 25 мг/дм³, 3 – без оксалата аммония. Условия эксперимента: масса сорбента 40 мг, скорость 1 см³/мин, концентрация Th(IV) 5 мг/дм³

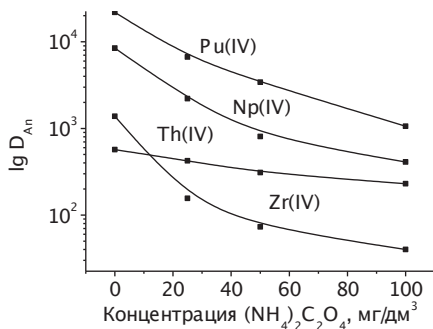


Рис. 7. Зависимость коэффициентов распределения Zr(IV), Th(IV), Np(IV) и Pu(IV) от концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Условия эксперимента: масса сорбента 40 мг, скорость 1 см³/мин, концентрация металла 5 мг/дм³, концентрация HNO_3 0.8 моль/дм³

Из рис. 7 видно, что введение оксалата аммония приводит к существенному снижению коэффициентов распределения циркония (IV). Применение на стадии промывки в качестве элюента раствора азотной кислоты с малым содержанием оксалата аммония обеспечивает эффективное отделение плутония от мешающих компонентов рафинатных растворов – циркония и тория.

Методика измерений массовой концентрации нептуния в рафинатных растворах

На основании полученных данных, а также исследований, изложенных в [3, 4], были выбраны условия определения нептуния в рафинатных растворах. Методика измерения концентрации нептуния заключалась в следующем.

В четыре пробирки вместимостью 10 см³ помещали аликвотную часть анализируемого раствора (табл. 1). В две из них добавляли стандартный раствор нептуния (добавка нептуния). Далее в пробирки приливали по 0.5 см³ раствора сульфамината железа (II). Объем растворов в пробирках доводили до 10 см³ раствором азотной кислоты с концентрацией 1 моль/дм³, растворы перемешивали и выдерживали в течение 2 мин. При этом нептуний, присутствующий в реальных пробах, восстанавливается до Np(IV), а плутоний

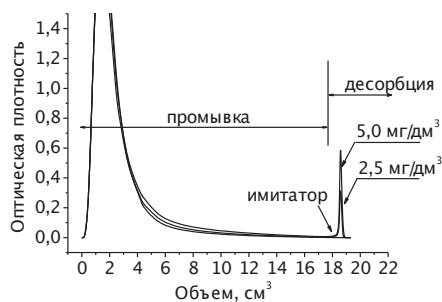


Рис. 8. Анализ Np(IV) в имитационном растворе. Условия эксперимента: масса сорбента 100 мг, объем пробы 1.0 см³, скорость 1 см³/мин

– до Pu(III), который практически не извлекается сорбентом [3, 4].

Далее проводили анализ полученных растворов (две пробы, две пробы с добавкой) с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографической установки, применяя в качестве промывного раствора азотной кислоты с концентрацией 0.8 моль/дм³, десорбирующего – раствор оксалата аммония с концентрацией 4 г/дм³ в растворе азотной кислоты с концентрацией 0.8 моль/дм³. Масса сорбента в колонке составляла 100 мг. По полученным хроматограммам рассчитывали концентрацию нептуния в анализируемом растворе, сравнивая высоту хроматографического пика, полученного при анализе пробы, с высотой пика, полученного при анализе пробы с добавкой. Расчет концентрации нептуния проводили по формуле:

$$C = \frac{H_1 \cdot C_{\text{доб}} \cdot V_{\text{доб}}}{(H_2 - H_1) \cdot V_{\text{пробы}}}, \quad (2)$$

где H_1 – высота пика, полученного при анализе пробы; $C_{\text{доб}}$ – концентрация стандартного раствора, мг/дм³; $V_{\text{доб}}$ – объем стандартного раствора, добавленного к анализируемой пробе, см³; H_2 – высота пика, полученного при анализе пробы с добавкой; $V_{\text{пробы}}$ – объем пробы, взятый на анализ, см³.

Хроматограммы, полученные при анализе имитационного раствора (табл. 1) согласно изложенной методике, представлены на рис. 8.

Методика измерений массовой концентрации плутония в рафинатных растворах

В четыре пробирки вместимостью 10 см³ помещали аликвотную часть анализируемого раствора. В две из них добавляли стандартный раствор плутония (добавка плутония). Далее в пробирки приливали по каплям раствор перманганата калия до розового окрашивания и затем по каплям раствор нитрита натрия до обесцвечивания. При этом нептуний, присутствующий в реальных пробах, окисляется до Np(V) и практически не извлекается сорбентом [3]. Плутоний же остается в устойчивом состоянии Pu(IV). Объем растворов в пробирках доводили до 10 см³ раствором азотной кислоты с концентрацией 0.8 моль/дм³. Растворы перемешивали и выдерживали в течение 5 мин.

Далее проводили анализ полученных растворов (две пробы, две пробы с добавкой) с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографической установки, применяя в качестве промывного раствора азотной кислоты с концентрацией 0.8 моль/дм³, содержащей оксалат аммония с концентрацией 20 мг/дм³, десорбирующего – раствор оксалата аммония с концентрацией 8 г/дм³. Масса сорбента в колонке составляла 100 мг. По полученным хроматограммам рассчитывали

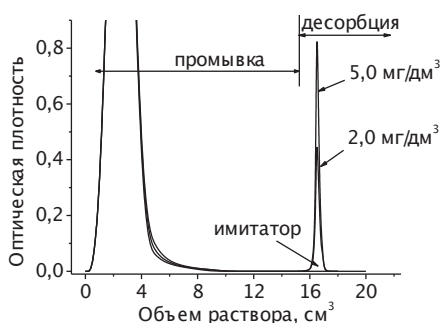


Рис. 9. Анализ Pu(IV) в имитационном растворе. Условия эксперимента: масса сорбента 100 мг, объем пробы 1.0 см³, скорость 1 см³/мин

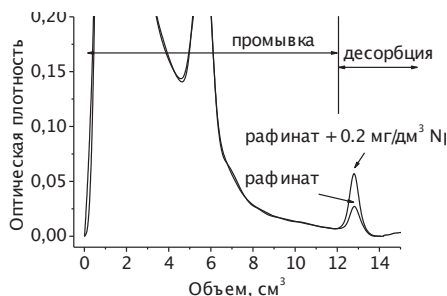


Рис. 10. Анализ Pu(IV) в реальном рафинатном растворе. Условия эксперимента: масса сорбента 110 мг, объем пробы 1.0 см³, скорость 2 см³/мин

концентрацию нептуния в анализируемом растворе по формуле (2).

Хроматограммы, полученные при анализе имитационного рафинатного раствора (табл. 1), представлены на рис. 9.

Из рис. 8 и 9 видно, что высота хроматографических пиков плутония и нептуния пропорционально возрастает в увеличением вводимой добавки нептуния и плутония. При этом продолжительность проведения одного определения составляет не более 20 мин.

Методика измерений содержания Pu(IV) с использованием сорбента, импрегнированного ФП и МТОАН, была опробована также на реальных рафинатных растворах, образующихся при переработке ОЯТ на ФГУП «ПО «Маяк». Полученные хроматограммы представлены на рис. 10. Второй хроматографический пик, образующийся на стадии промывки колонки от мешающих компонентов пробы, вероятно, обусловлен присутствием тория в анализируемом растворе [4].

Правильность анализа

Правильность анализа по разработанным методикам проверяли методом стандартных добавок. В качестве пробы использовали имитационный раствор, не содержащий определяемых веществ (табл. 1). В качестве добавок применяли стандартные растворы нептуния и плутония. Полученные результаты измерений представлены в табл. 3.

Оценку значимости систематической погрешности оценивали по [6]. Как видно из полученных данных, оценка систематической погрешности не значима, поскольку $t_m \leq t_{табл}(t)$.

Доверительный интервал при найденной концентрации плутония и нептуния ΔC , мг/дм³, рассчитывали по формуле

$$\Delta C = \pm \frac{t_{p,n} \cdot S}{\sqrt{n}}, \quad (3)$$

где $t_{p,n}$ – коэффициент Стьюдента для заданной доверительной вероятности $P = 0,95$; S – стандартное отклонение результатов измерений.

Предел обнаружения, рассчитанный по величине сигнала фона и его стандартного отклонения [7], составил для методик измерений концентрации нептуния и плутония порядка $5 \cdot 10^{-5}$ и $1.3 \cdot 10^{-5}$ г/дм³ соответственно.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе исследована возможность использования сорбента, импрегнированного смесью МТОАН и фосфорилподанда кислотного типа, в методиках определения нептуния и плутония в рафинатах, образующихся при переработке ОЯТ. Изучено влияние концентрации азотной кислоты на сорбцию U(VI), Th(IV), Np(IV), Pu(IV) и Zr(IV). Исследовано влияние оксалата аммония на извлечение Th(IV), Np(IV), Pu(IV) и Zr(IV). На основании полученных данных разработаны методики измерений Np(IV) и Pu(IV) в продуктах переработки отработанного ядерного топлива. Проверена правильность разработанных методик анализа и рассчитаны пределы обнаружения нептуния и плутония, равные $5 \cdot 10^{-5}$ и $1.3 \cdot 10^{-5}$ г/дм³ соответственно.

Таблица 3

Результаты анализа имитационного рафинатного раствора

Определяемый элемент	Введено, мг/дм ³	Среднее значение результатов измерений $C \pm \Delta C$, мг/дм ³	СКО результатов измерений ($n = 5$), мг/дм ³	Рассчитанный t-критерий	Коэффициент Стьюдента $t_{табл}(f)$ при $P = 0.95$ и $f = 4$ [6]
Нептуний	5.0	4.94 ± 0.30	0.24	0.19	2.78
Плутоний	5.0	4.96 ± 0.37	0.30	0.13	2.78

Разработанные методики измерений Np(IV) и Pu(IV) имеют следующие преимущества:

- низкие пределы обнаружения определяемых элементов, обусловленные использованием эффективного сорбента и высокоэффективной жидкостной хроматографической установки;
- невысокая продолжительность проведения анализа вследствие использования малой навески сорбента (порядка 100 мг), составляющая с учетом выполнения двух параллельных определений не более 40 мин;
- автоматизация и дистанционированность процесса сорбции, десорбции и детектирования вследствие применения модульной хроматографической установки, позволяющей за счет выноса дозирующего устройства, хроматографической колонки и спектрофотометрической проточной ячейки в лабораторную камеру снизить радиационное воздействие на персонал.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саввин С. Б. Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971. 350 с.
2. Браун Т., Гертсина Г. Экстракционная хроматография. М.: Мир, 1978. 628 с.
3. Баулин В.Е. Фосфорилсодержащие поданды. Синтез, свойства и применение. Автореф. ... д-ра хим. наук. М., 2012. 49 с.
4. Экстракционно-хроматографическое выделение и разделение тория, урана, нептуния и плутония сорбентами, импрегнированными фосфорилподандом кислотного типа и его смесями с нитратом метилтриоктиламмония / Е.В. Чухланцева и [др.] // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 2. С. 219-227.
5. Экстракционно-хроматографическое отделение плутония от других веществ с применением альфа-детектора для измерения его концентрации в растворах / В.К. Марков и [др.] // Радиохимия. 1976. Т. 18, № 5. С. 751-765.
6. МИ 2335-2003. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. ФГУП «УНИИМ», 2003.
7. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.

EXTRACTION CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF NEPTUNIUM AND PLUTONIUM IN RAFFINATE REPROCESSING SOLUTIONS OF SPENT NUCLEAR FUEL USING SORBENT IMPREGNATED WITH A MIXTURE OF ACID TYPE PHOSPHORYLPDAND AND METHYLTRIOCTYLAMMONIUM NITRATE

E.V. Chukhlantseva¹, A.N. Usolkin¹, V.E. Baulin^{2,3}, O.V. Kovalenko², L.K. Neudachina⁴, A.Yu. Tsivadze³

*Federal State Unitary Enterprise "Production Association Mayak"
31 Lenin St., Ozyorsk 456780, Russia
ekaterina4_82@mail.ru*

*²Russian academy of sciences A.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS
31-4 Leninsky Avenue, Moscow 119991, Russia*

*³Russian academy of sciences Institute of Physiologically Active Compounds RAS
1 Severny Passage, Chernogolovka 142432, Russia*

*⁴Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin
51 Lenin Avenue, Ekaterinburg 620000, Russia*

An extraction chromatographic separation of Np(IV) and Pu(IV) from the raffinate reprocessing solutions of spent nuclear fuel using polymer sorbent impregnated with the mixture of acid type phosphorylpodand 1,5-bis[2-(oxyethoxyphosphinyl)-4-(ethyl)phenoxy]-3-oxapentan and quaternary ammonium base methyltrioctylammonium nitrate was performed. The effect of nitric acid and ammonium oxalate concentrations on the sorption of neptunium, plutonium, uranium, thorium and zirconium was studied. The techniques for measuring the content of Np(IV) and Pu(IV) in the processed products of spent nuclear fuel using high performance liquid chromatography with spectrophotometric detection were proposed. Limits of detection for neptunium and plutonium were $5 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ and $1.3 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ respectively. The duration of the analysis considering two parallel determinations does not exceed 40 min.

Key words: extraction chromatography, phosphorylpodand, methyltrioctylammonium nitrate (MTOAN), carrier, plutonium, neptunium.