

Спектрофотометрическое определение нептуния, америция и плутония в водных растворах при их совместном присутствии

© В. Н. Момотов*^а, Е. А. Ерин^а, А. Ю. Волков^а

^а Научно-исследовательский институт атомных реакторов,
433510, Димитровград Ульяновской обл., Западное шоссе, д. 9; * e-mail: momotov@niiar.ru

Получена 27.08.2018, после доработки 12.11.2018, принята к публикации 14.11.2018

УДК 543.062

Разработан спектрофотометрический метод совместного определения Pu, Am и Np в растворах серной и хлорной кислот. Определены коэффициенты молярного погашения ϵ . Показано, что в диапазоне концентраций Pu, Am $1.0 \cdot 10^{-4}$ – $2.0 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ и Np $5.0 \cdot 10^{-4}$ – $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ суммарная погрешность метода не превышает 5%. Установлены пределы обнаружения, равные $3.0 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ для Pu и Am и $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ для Np.

Ключевые слова: спектрофотометрическое определение, спектрофотометрическое титрование, америций, плутоний, нептуний, спектр поглощения, оптическая плотность, длина волны, коэффициент молярного погашения.

DOI: 10.1134/S0033831119040099

Для аналитического определения массового содержания Pu, Am и Np известны и широко применяются различные методы: радиометрический, масс-спектрометрический, кулонометрический, радиоактивационный, спектрофотометрический и т.д. [1–3]. Применение перечисленных методов для совместного определения Pu, Am и Np связано с определенными трудностями. Так, при использовании кулонометрического метода можно достичь очень малой суммарной погрешности определения массового содержания Pu [4] и Np [5], не превышающей десятых долей процента. Однако в этом случае невозможно определение содержания Am ввиду очень высокого значения окислительного потенциала (E_0^p) пары Am(IV)–Am(III) в минеральных кислотах [6]. В присутствии сильных комплексообразователей, например фосфат-, фосфорвольфрамат-ионов, титриметрическое определение Am в минеральных кислотах становится возможным [7, 8]. Однако для оперативного контроля использование указанных ионов нецелесообразно ввиду длительности анализа. При использовании метода изотопного разбавления с масс-спектрометрическим окончанием необходима длительная пробоподготовка, связанная с предварительным фракционированием Pu и Am [9, 10]. Радиометрический метод позволяет проводить измерения индикаторных количеств этих элементов, однако возникают сложности, например, при определении ²³⁸Pu и ²⁴¹Am, так как энергии α -частиц при распаде этих радионуклидов практически одинаковы [11]. Определение Np радиометрическим методом требует глубокой его очистки от α -радионуклидов ввиду незначительной удельной α -активности ²³⁷Np (26.08 Бк·мкг⁻¹).

В последнее время все чаще возникает необходимость исследовать образцы, одновременно содержа-

щие Pu, Am и Np, например, при радиохимическом анализе отработанного ядерного топлива [9].

Целью данной работы являлась разработка простого и экспрессного метода совместного определения Pu, Am и Np в пробах без предварительного их разделения.

Экспериментальная часть

В работе использовали препарат ²⁴¹Am, который очищали от Pu, Np и нерадиоактивных примесей экстракционно-хроматографическими методами с использованием Д2ЭГФК [11, 12] и ТОФО [13]. Препараты моноизотопов ²³⁹Pu и ²³⁷Np также дополнительно очищали с использованием смолы Dowex 1×8 [2, 3].

Хлорная, серная, азотная кислоты, нитрит натрия (NaNO₂) были марки х.ч. и дополнительной очистке не подвергались. Все растворы готовили с использованием бидистиллированной воды. Спектрофотометрические измерения проводили с помощью регистрирующих спектрофотометров Beckman DU-640 и Cary 5000.

Для определения концентраций Pu, Am и Np в исходных растворах были выбраны независимые методы, обладающие малой суммарной погрешностью.

Массовое содержание Pu и Am определяли масс-спектрометрическим методом с изотопным разбавлением [9, 10]. Метку готовили из отраслевых стандартных образцов (ОСО) на основе азотнокислых растворов ²⁴²Pu, ²⁴³Am, приготовленных в Радиовом институте им. В. Г. Хлопина (Санкт-Петербург).

В случае Np были применены радиометрический метод и метод спектрофотометрического титрования

[14]. В качестве титранта выбран раствор KMnO_4 , приготовленного с использованием стандарт-титра. Это обусловлено тем, что реакция окисления NpO_2^+ до NpO_2^{2+} перманганатом калия протекает быстро и количественно; кроме того, присутствие ионов K^+ , MnO_4^- , Mn^{2+} не мешает спектрофотометрическому определению как NpO_2^+ в области длины волны 980 нм, так и NpO_2^{2+} в области 1222 нм [3].

Предварительно Np стабилизировали в пятивалентном состоянии путем упаривания его в растворе HClO_4 до влажных солей, последующего растворения в растворе 1 моль·л⁻¹ HClO_4 , введения избытка NaNO_2 и осаждения гидроксида NpO_2^+ избытком NH_4OH . Полученный осадок отделяли центрифугированием, трижды промывали дистиллированной водой и растворяли в 1 моль·л⁻¹ HClO_4 .

Результаты и обсуждение

Из литературы [1–3] известно, что Pu, Am и Np в растворах минеральных кислот имеют характеристические полосы поглощения с достаточно высокими коэффициентами молярного погашения. Так, например, Am^{3+} в хлорной и серной кислотах имеет характеристическую полосу поглощения с длиной волны 503, PuO_2^{2+} – 830, NpO_2^+ – 980 и NpO_2^{2+} – 1222 нм. Все эти полосы хорошо разрешаются, являются аналитическими и позволяют с высокой точностью определить концентрации этих элементов. Фотометрированию PuO_2^{2+} и Am^{3+} не мешает 10-кратный избыток UO_2^{2+} и NaNO_3 , а также Fe^{3+} , Cr^{3+} и других ионов металлов, а фотометрированию NpO_2^{2+} не мешает присутствие нитрат-ионов до их концентрации 2.5 моль·л⁻¹, 10-кратный избыток UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , Fe^{3+} , Cl^- , F^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, цитрат- и других ионов [1–3]. При превышении указанных соотношений требуется отделение Np, Am и Pu от перечисленных ионов. Для количественного окисления Pu^{4+} и NpO_2^+ до шестивалентного состояния в методиках количественного химического анализа широкое применение получил AgO [16–20].

Предварительно нами были получены индивидуальные спектры поглощения ионов Am^{3+} , PuO_2^{2+} , NpO_2^+ и NpO_2^{2+} в хлорной и серной кислотах. На рис. 1 представлены спектры поглощения Am^{3+} , PuO_2^{2+} , NpO_2^+ и NpO_2^{2+} в хлорной кислоте. В растворах серной кислоты характер спектров аналогичен.

Из представленных спектров видно, что аналитические полосы элементов хорошо разрешаются и могут быть использованы для измерения их концентраций при совместном присутствии в пробе.

Изучено влияние скорости сканирования (v) спектра на оптическую плотность аналитических полос (табл. 1).

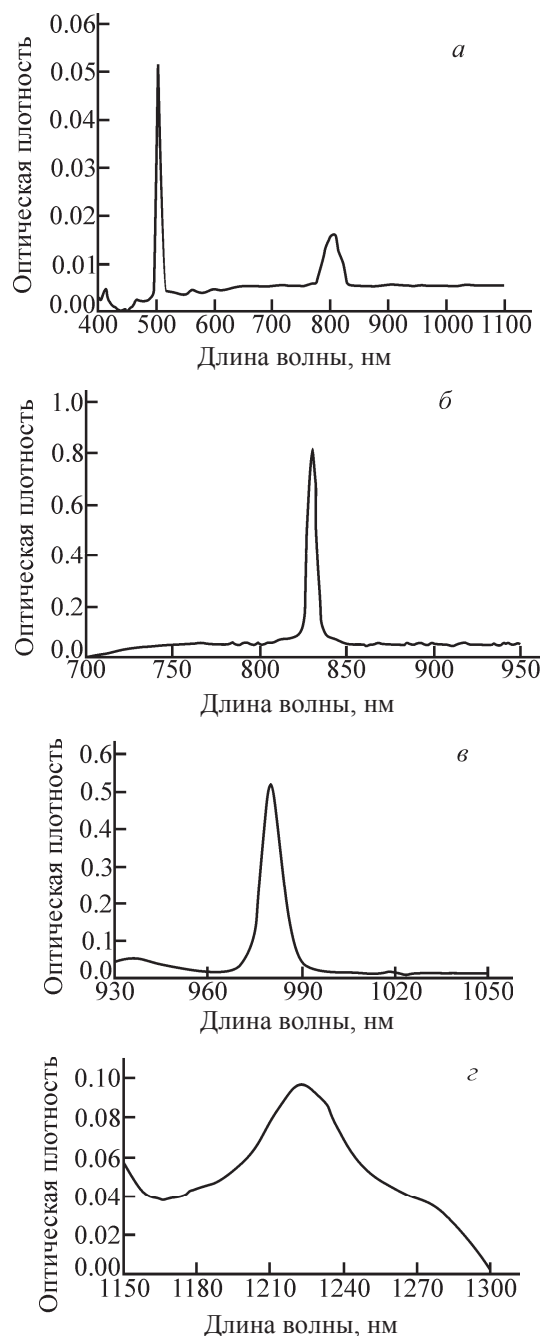


Рис. 1. Интегральные спектры поглощения Am^{3+} (а, $C_{\text{Am}} = 1.30 \cdot 10^{-4}$ моль/л), PuO_2^{2+} (б, $C_{\text{Pu}} = 2.34 \cdot 10^{-3}$ моль/л), NpO_2^+ (в, $C_{\text{Np}} = 1.55 \cdot 10^{-3}$ моль/л), NpO_2^{2+} (г, $C_{\text{Np}} = 1.64 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в 2.0 моль·л⁻¹ HClO_4 .

Видно, что с уменьшением скорости сканирования от 1200 до 240 нм/мин оптическая плотность характеристических полос поглощения PuO_2^{2+} , Am^{3+} и NpO_2^+ несколько увеличивается. При скоростях сканирования 240 и 120 нм/мин значения оптической плотности остаются постоянными в пределах погрешности метода измерения. В случае характеристической полосы поглощения NpO_2^{2+} наблюдается незначительное снижение величины оптической плотности при уменьшении скорости сканирования от 1200 до 240 нм. Однако в диапазо-

Таблица 1. Зависимость оптической плотности (D) PuO_2^{2+} , Am^{3+} , NpO_2^+ и NpO_2^{2+} в различных средах от скорости сканирования спектров поглощения (ν)

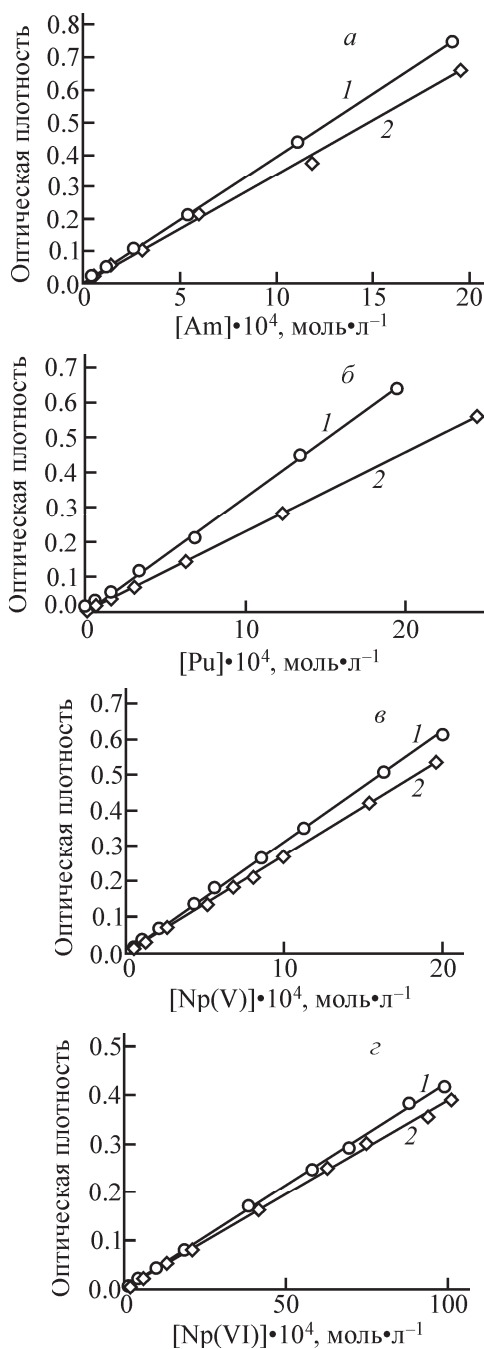
Определяемый ион	Среда	Длина волны, нм	ν , нм/мин	D
PuO_2^{2+}	2 моль·л ⁻¹ HClO_4	830.2	1200	0.178
			600	0.183
			240	0.187
			120	0.186
	1 моль·л ⁻¹ H_2SO_4	834.8	1200	0.042
			600	0.064
Am^{3+}	2 моль·л ⁻¹ HClO_4	503.0	1200	0.054
			600	0.063
			240	0.064
			120	0.064
	1 моль·л ⁻¹ H_2SO_4	503.2	1200	0.351
			600	0.369
NpO_2^+	2 моль·л ⁻¹ HClO_4	980.0	1200	0.0538
			600	0.0554
			240	0.0544
			120	0.0552
	1 моль·л ⁻¹ H_2SO_4	981.0	1200	0.2676
			600	0.2715
NpO_2^{2+}	2 моль·л ⁻¹ HClO_4	1222.0	1200	0.2378
			600	0.2389
			240	0.2383
			120	0.2383
	1 моль·л ⁻¹ H_2SO_4	1227.0	1200	0.0562
			600	0.0555
			240	0.0542
			120	0.0542

не скоростей сканирования 240–120 нм/мин оптическая плотность полосы поглощения NpO_2^{2+} также остается постоянной. На основании этого для определения массового содержания Pu, Am и Np в анализируемых растворах сканирование проводили при скорости 240 нм/мин.

Изучена выполнимость закона Бугера–Ламберта–Бера для характеристических полос поглощения Am^{3+} , PuO_2^{2+} и NpO_2^+ , NpO_2^{2+} в растворах хлорной и серной кислот. Результаты представлены на рис. 2.

Из анализа представленных зависимостей видно, что в диапазоне концентраций PuO_2^{2+} , Am^{3+} , NpO_2^+ от $1.0 \cdot 10^{-4}$ до $2.0 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ и концентраций NpO_2^{2+} от $5.0 \cdot 10^{-4}$ до $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ они хорошо описываются уравнением прямой.

В найденном диапазоне концентраций были определены коэффициенты молярного погашения ϵ

**Рис. 2.** Изменение оптической плотности полос поглощения Am^{3+} при 503.0 нм (а), PuO_2^{2+} при 830.2 нм (б), NpO_2^+ при 980.1 нм (в), NpO_2^{2+} при 1222.0 нм (г): 1 – 2.0 моль·л⁻¹ HClO_4 , 2 – 1 моль·л⁻¹ H_2SO_4 .

PuO_2^{2+} , Am^{3+} , NpO_2^+ и NpO_2^{2+} в серной и хлорной кислотах, погрешность ϵ рассчитана с помощью дисперсионного метода анализа [21].

В табл. 2 приведены значения оптической плотности в растворах хлорной и серной кислотах от концентрации определяемого элемента. Из представленных данных видно, что предложенный метод позволяет определить массовое содержание Am, Pu и Np при их сопоставимых количествах. Значения коэффициентов молярного погашения

Таблица 2. Зависимость оптической плотности (D) растворов PuO_2^{2+} , Am^{3+} , NpO_2^{2+} и NpO_2^{2+} в различных средах от концентрации определяемого элемента C при скорости сканирования 240 нм/мин

Определяемый ион	Среда	$C \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹	D	ϵ	$\epsilon_{\text{ср}}$	
				л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹		
Am^{3+}	2 моль·л ⁻¹ HClO_4	22.1	0.8421	381	393 ± 6	
		11.1	0.4403	398		
		5.56	0.2138	387		
		2.76	0.1060	391		
		1.38	0.0554	401		
	0.69	0.0275	398			
	1 моль·л ⁻¹ H_2SO_4	11.9	0.3780	316		360 ± 13
		5.97	0.2186	366		
		2.98	0.1112	372		
		1.49	0.0552	369		
0.75		0.0275	368			
PuO_2^{2+}	2 моль·л ⁻¹ HClO_4	13.4	0.4528	338	345 ± 14	
		6.87	0.2110	307		
		3.43	0.1216	354		
		1.73	0.0618	357		
		0.85	0.0309	360		
		0.48	0.0154	321		
		0.24	0.0078	325		
	1 моль·л ⁻¹ H_2SO_4	24.7	0.5574	226		
		12.4	0.2853	231		
		6.18	0.1427	231		
		3.09	0.0732	237		
		1.55	0.0361	233		
		0.78	0.0179	231		
		0.37	0.0090	233		
0.28	0.0043	245				
NpO_2^{2+}	2 моль·л ⁻¹ HClO_4	87.7	0.3852	43.9	41.4 ± 2	
		70.1	0.2910	41.5		
		58.5	0.2477	42.3		
		39.0	0.1496	38.4		
		19.5	0.0770	39.5		
		9.75	0.0413	42.4		
		4.88	0.0187	38.5		
		1.63	0.0073	44.8		
	1 моль·л ⁻¹ H_2SO_4	93.7	0.3574	38.1		
		75.0	0.2997	40.0		
		62.6	0.2492	39.8		
		41.7	0.1628	39.0		
		20.9	0.0834	39.9		
		13.2	0.0538	40.8		
6.61	0.0249	37.7				
NpO_2^{+}	2 моль·л ⁻¹ HClO_4	16.2	0.5127	316	319 ± 5	
		11.2	0.3520	314		
		8.57	0.2696	315		
		5.72	0.1807	316		
		4.28	0.1373	321		
		2.14	0.0692	323		
		1.07	0.0351	328		
	1 моль·л ⁻¹ H_2SO_4	10.0	0.2715	272		
		8.09	0.2163	267		
		6.79	0.1833	270		
		5.15	0.1351	262		
		2.58	0.0724	281		
		1.29	0.0357	277		

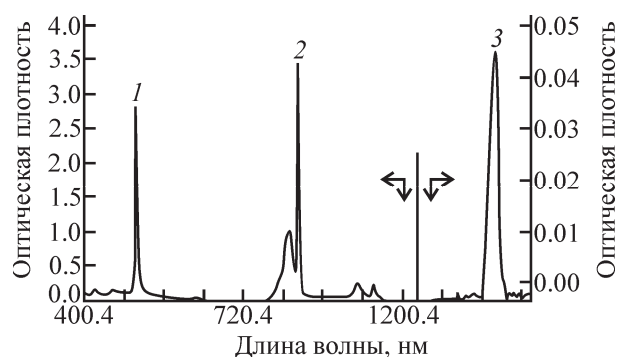


Рис. 3. Суммарный интегральный спектр поглощения Am^{3+} , PuO_2^{2+} и NpO_2^{2+} в 1 моль·л⁻¹ H_2SO_4 (исходный раствор). 1 – Am, 2 – Pu, 3 – Np.

достаточно высоки, что позволяет проводить анализ малых концентраций Am и Pu. Значения коэффициентов молярного погашения NpO_2^{2+} меньше, чем у Am^{3+} , PuO_2^{2+} и NpO_2^{2+} в хлорной и серной кислотах. Это приводит к увеличению значения предела обнаружения и сужает диапазон измеряемых концентраций Np.

Однако на практике все чаще встречаются случаи, когда количество одного или двух компонентов значительно превышает количество другого (других). Так, в частности, в процессе пирохимического разделения Am и Pu их содержание в анализируемой пробе в десятки и даже в сотни раз превышает содержание Np, что в значительной степени осложняет определение его массового содержания [22].

На рис. 3 представлен суммарный интегральный спектр всех трех элементов в растворе при соотношении $C_{\text{Pu}} : C_{\text{Am}} : C_{\text{Np}} = 16.2 : 8.3 : 1$.

Видно, что количество Np достаточно для его определения в исходном растворе, поскольку значение оптической плотности находится в диапазоне значений, применимых для данного метода. В случае ионов Pu и Am определение их концентраций невозможно в результате нарушения закона Бугера–Ламберта–Бера из-за высоких значений оптической плотности. Выполнимость указанного закона для Pu и Am достигается разбавлением анализируемого раствора до величин оптической плотности на уровне 0.1–0.3.

На рис. 4 представлен интегральный спектр поглощения разбавленного раствора.

Таким образом, на основании проведенных исследований разработан экспрессный спектрофотометрический метод совместного определения Np, Pu и Am. Показано, что в диапазоне концентраций Pu и Am $1.0 \cdot 10^{-4}$ – $2.0 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ и в диапазоне концентраций Np $5.0 \cdot 10^{-4}$ – $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ суммарная погрешность метода не превышает 5%. Установлены пределы обнаружения, равные $3.0 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ для Pu и Am и $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ для Np.

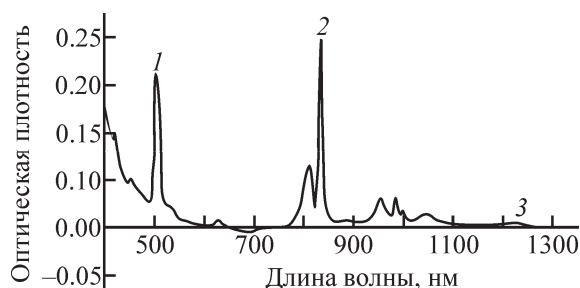


Рис. 4. Суммарный интегральный спектр поглощения Am^{3+} , PuO_2^{2+} и NpO_2^{2+} в $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (разбавленный раствор). 1 – Am, 2 – Pu, 3 – Np.

Разработанный способ спектрофотометрического определения Np, Am и Pu защищен патентом РФ [23]. Данный способ апробирован и широко применяется в НИИАР для определения массового содержания Pu, Am и Np в растворах, полученных в процессе отработки технологий пирохимической и гидрометаллургической переработки ОЯТ.

Список литературы

- [1] Мясоедов Б. Ф., Гусева Л. И., Лебедев И. А. и др. Аналитическая химия элементов. Трансплутониевые элементы Am–Cm. М.: Наука, 1972. С. 138.
- [2] Милюкова М. С., Гусев Н. И., Сентюрин И. Г., Скляренко Н. С. Аналитическая химия элементов. Плутоний. М.: Наука, 1965. С. 164.
- [3] Михайлов В. А. Аналитическая химия урана. М.: Наука, 1962. С. 104.
- [4] Момотов В. Н., Ерин Е. А., Чистяков В. М. // Радиохимия. 2011. Т. 53, N 3. С. 274–277.
- [5] Kasar U. M., Joshi A. R., Patil S. K. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1991. Vol. 150, N 2. P. 369–376.
- [6] Лебедев И. А. Термодинамика образования простых и комплексных ионов трансплутониевых элементов в растворах: Дис. ... д.х.н. М., 1984. С. 310.
- [7] Чистяков В. М., Баранов А. А., Ерин Е. А., Тимофеев Г. А. // Радиохимия. 1990. Т. 32, N 3. С. 128–132.
- [8] Трофимов Т. И., Куляко Ю. М., Лебедев И. А. и др. // Радиохимия. 1981. Т. 23, N 5. С. 1051–1053.
- [9] Ерин Е. А., Момотов В. Н., Волков А. Ю. и др. // Радиохимия. 2017. Т. 59, N 4. С. 325–330.
- [10] Петров Е. Р., Бибичев Б. А., Домкин В. Д. и др. // Радиохимия. 2012. Т. 54, N 4. С. 348–351.
- [11] Мец Ч., Уотерберу Г. Аналитическая химия трансураниевых элементов. М.: Атомиздат, 1967. С. 87–97.
- [12] Ерин Е. А., Момотов В. Н., Баранов А. А. // Радиохимия. 2017. Т. 59, N 1. С. 53–58.
- [13] Ерин Е. А., Витютнев В. М., Копытов В. В., Васильев В. Я. // Радиохимия. 1979. Т. 21, N 1. С. 100–104.
- [14] Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1966. С. 412.
- [15] Момотов В. Н., Ерин Е. А., Захарова Л. В. // Радиохимия. 2017. Т. 59, N 2. С. 154–158.
- [16] Kosyakov V. N., Yerin E. A., Vitutnev V. M. // J. Radioanal. Chem. 1980. Vol. 56, N 1–2. P. 83–92.
- [17] Davies W., Gray W. // Talanta. 1964. Vol. 11, N 8. P. 1203–1211.
- [18] Симакин Г. А., Бакланова П. Ф., Кузнецов Г. Ф. и др. // ЖАХ. 1974. Т. 29. С. 1585–1588.
- [19] Момотов В. Н., Ерин Е. А., Чистяков В. М. // Радиохимия. 2011. Т. 53, N 3. С. 274–277.
- [20] Момотов В. Н., Ерин Е. А., Чистяков В. М. // Радиохимия. 2014. Т. 56, N 3. С. 257–261.
- [21] Лайтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ. М.: Химия, 1979. С. 590–595.
- [22] Бенедикт М. Химическая технология ядерных материалов. М.: Атомиздат, 1960. 528 с.
- [23] Момотов В. Н., Ерин Е. А., Волков А. Ю. Патент RU 2647837. Заявл. 22.02.2017. Оpubл. 19.03.2018.