Определение массового содержания нептуния в образцах облученного ядерного топлива

© В. Н. Момотов*^{*a*}, Е. А. Ерин^{*a*}, А. Ю. Волков^{*a*}

^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 27.08.2018, принята к публикации 01.11.2018 УДК 546.65 + 546.799.3

Изучено восстановление ионов пяти- и шестивалентного Np до четырехвалентного состояния сульфаминатом Fe(II) в растворах HNO₃. Исследована степень восстановления ионов Np в зависимости от времени, концентраций HNO₃ и сульфамината Fe(II), соотношения концентраций ионов Np(V) и (VI), а также от температуры. Изучено влияние скорости пропускания раствора через хроматографическую колонку на полноту выделения Np. Разработана процедура выделения и определения массового содержания Np в облученном ядерном топливе.

Ключевые слова: нептуний, азотная кислота, сульфаминат Fe(II), анионообменная хроматография, полнота извлечения, α-радиометрия, спектрофотометрический анализ.

DOI: 10.1134/S0033831119050095

С увеличением выгорания облученного ядерного топлива (ОЯТ) увеличиваются доли содержащихся в нем трансурановых элементов и продуктов деления. Одним из изотопов, образующимся при облучении ОЯТ, является ²³⁷Np. В связи с необходимостью надежной локализации долгоживущего и мобильного в окружающей среде ²³⁷Np актуальной является задача его извлечения из сложного по составу высокоактивного исходного раствора ОЯТ. Для оценки эффективности процедур выделения Np из ОЯТ необходима надежная методика его количественного определения. Данные по количественному содержанию Np в ОЯТ востребованы при разработке, уточнении и верификации топливных и трансмутационных расчетных кодов.

При определении ²³⁷Np в OЯT возникают сложности, связанные с его сравнительно небольшой удельной активностью (26 Бк/мкг) [1]. Использование радиометрических методов анализа для количественного определения ²³⁷Np в растворе ОЯТ не представляется возможным без его предварительного отделения от α- и γ-излучающих нуклидов.

Селективное извлечение Np с целью его количественного определения проводят главным образом методами ионообменной хроматографии. Так, в работах [2, 3] приведена схема анализа Np в облученной нептуниевой мишени и в облученном MOXтопливе соответственно. После растворения анализируемого образца Np стабилизировали в виде Np(IV) путем нагрева с H_2O_2 , после чего сорбировали на анионообменной смоле типа Dowex, при этом на колонке сорбируется и Pu(IV). Плутоний элюировали раствором NH₄I в концентрированной HCl. На финальной стадии элюировали Np раствором 0.1 моль·л⁻¹ HCl. Количественное определение Np проводили методом α-спектрометрии. В цитируемых работах отмечено, что за один цикл выделения не всегда удается достичь требуемой для радиометрических измерений чистоты Np, поэтому в схеме анализа предусмотрена процедура повторной очистки. Общий объем растворов, необходимых для хроматографического выделения Np в работах [2, 3], составляет 60 и 95 колоночных объемов (к.о.) соответственно, что сопряжено с увеличением времени анализа на массовое содержание Np. Для оценки потерь Np на стадиях сорбции и элюирования использовали трейсер – короткоживущий изотоп ²³⁹Np $(T_{1/2} = 2.356$ сут [4]), получаемый непосредственно перед анализом из нуклида ²⁴³ Ат с последующей его аттестацией на массовое содержание. На финальной стадии анализа при расчете массового содержания выделенного Np необходимо введение поправки, учитывающей распад ²³⁹Np в процессе хроматографического выделения.

Для сокращения времени и упрощения схемы проведения анализа раствора ОЯТ на массовое содержание Np необходима процедура селективной сорбции Np на ионообменной смоле. В качестве восстановителя возможно использование сульфамината железа(II), который эффективно восстанавливает нептуний до Np(IV), а Pu(IV) – до Pu(III) [5–7]. При этом Np в виде Np(IV) будет сорбироваться на ионообменной смоле, а Pu – проходить в фильтрат. Таким образом, отпадает стадия элюирования Pu, что приводит к сокращению времени анализа. Наличие в растворе сульфаминат-ионов также способствует нейтрализации нитрит-ионов и оксидов азота, которые могут образовываться при проведении восстановления в азотнокислой среде и окислять Fe(II) и образующийся Pu(III). После селективного выделения Np его количественное определение проводят методами α-спектрометрии и спектрофотомерии. Следует отметить, что для учета потерь Np на стадии хроматографического выделения в качестве трейсера удобнее использовать ²³⁷Np, раствор которого можно аттестовать и использовать в течение длительного времени.

Целью данной работы является разработка более простой методики количественного определения Np в ОЯТ с контролируемым хроматографическим выходом.

Экспериментальная часть

В работе применялся моноизотоп ²³⁷Np. Процедура очистки Np и использованные реактивы были аналогичны примененным в работе [7]. Спектрофотометрические измерения валентных форм Np осуществляли с использованием регистрирующего спектрофотометра UV-2600 Shimadzu со спектральным диапазоном от 185 до 1400 нм. Контроль валентных состояний осуществляли по изменению интенсивности характеристических полос поглощения при длинах волн 725 и 760 нм для Np(IV), 980 нм для Np(V) и 1222 нм для Np(VI).

При проведении хроматографического выделения Np фракции анализировали на его массовое содержание методом α-спектрометрии с использованием установки на базе спектрометрического устройства СУ-05 и амплитудно-цифрового преобразователя АЦП-8К-42, выпускаемого НПО «Аспект» (Дубна). Регистрацию α-частиц осуществляли ионно-имплантируемым кремниевым детектором фирмы «СНИП-Плюс» (Москва) с площадью окна 450 мм² и энергетическим разрешением на уровне 20 кэВ.

Раствор сульфамината железа(II) SAFe(II) готовили путем растворения навесок пентакарбонила железа массой 1 г и сульфаминовой кислоты массой 4 г в 10 мл дистилированной воды при нагревании до 70°C в течение 4 ч, полученный раствор использовали в течении 3 сут.

Результаты и обсуждение

В основе разрабатываемой методики определения массового содержания Np из раствора ОЯТ лежит селективное выделение Np(IV) на анионите Dowex 1×8 из растворов HNO₃. Для минимизации потерь Np необходимо оптимизировать режимы восстановления Np(VI+V) до Np(IV) по времени восстановления, концентрации HNO₃, сульфамината Fe(II), Np, температуры, а также различного соотношения Np(V) и (VI).

На рис. 1 представлена кинетическая кривая накопления Np(IV) при восстановлении Np(VI+V) сульфаминатом Fe(II) в растворе 2 моль л⁻¹ HNO₃. Видно, что восстановление Np в исследованных условиях протекает на 98% за 3 мин, после чего система достигает химического равновесия. Учитывая полученные



Рис. 1. Кинетика восстановления Np(VI+V) до Np(IV). Концентрация, моль/л: HNO₃ 2, SAFe(II) 0.3, Np_{исх} $1 \cdot 10^{-3}$; $T = 310 \pm 5$ К.



Рис. 2. Зависимость полноты восстановления Np(VI+V) до Np(IV) от концентрации HNO₃. Концентрация, моль/л: SAFe(II) 0.3, Np_{исх} 1·10⁻³; $T = 310 \pm 5$ K.



Рис. 3. Зависимость полноты восстановления Np(VI+V) до Np(IV) от концентрации сульфамината железа(II). Концентрация, моль/л: HNO₃ 2, Np_{исх} $1 \cdot 10^{-3}$; $T = 310 \pm 5$ K.

данные, во всех остальных сериях экспериментов восстановление Np сульфаминатом Fe(II) проводили в течение 5 мин.

На рис. 2 представлены результаты восстановления Np(VI+V) до четырехвалентного состояния в зависимости от концентрации HNO₃. Видно, что в диапазоне концентраций HNO₃ от 0.5 до 1.5 моль·л⁻¹ концентрация Np(IV) увеличивается, и при дальнейшем росте концентраций HNO₃ до 8 моль·л⁻¹ степень восстановления Np(VI+V) близка к 100%.

На рис. З представлены данные по восстановлению Np(VI+V) до четырехвалентного состояния в зависимости от исходной концентрации SAFe(II). Как видно из рисунка, в диапазоне концентрации SAFe(II) от 0 до 0.2 моль π^{-1} степень восстановления Np(VI+V) до Np(IV) увеличивается, достигает 98.5% и при дальнейшем увеличении концентрации суль-



Рис. 4. Зависимость полноты восстановления Np(VI+V) до Np(IV) от соотношения валентных форм Np в исходном растворе. Концентрация, моль/л: HNO₃ 2, SAFe(II) 0.3, Np_{исх} $1 \cdot 10^{-3}$; $T = 310 \pm 5$ K.



Рис. 5. Зависимость полноты восстановления Np(VI+V) до Np(IV) от исходной концентрации Np. Концентрация, моль/л: HNO₃ 2, SAFe(II) 0.3; $T = 310 \pm 5$ K.



Рис. 6. Зависимость полноты восстановления Np(VI+V) до Np(IV) от температуры. Концентрация, моль/л: HNO₃ 2, SAFe(II) 0.3, Np_{исх} $1 \cdot 10^{-3}$.

фамината Fe(II) остается постоянной.

На рис. 4 представлены данные по восстановлению Np(VI+V) до четырехвалентного состояния в зависимости от соотношений валентных форм Np в исходном растворе при их суммарной концентрации, равной $1 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹. Видно, что изменение соотношения валентных форм Np(VI) и Np(V) практически не влияет на полноту его восстановления.

На рис. 5 представлены данные по восстановлению Np(VI+V) до четырехвалентного состояния в зависимости от исходной концентрации Np. Показано, что изменение исходной концентрации Np от $0.3 \cdot 10^{-3}$ до $3.9 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot n^{-1}$ при постоянной концентрации сульфамината железа не оказывает существенного влияния на полноту его восстановления.

На рис. 6 представлены данные по восстановлению Np(VI+V) до четырехвалентного состояния в зависимости от температуры. Влияние температуры на процесс восстановления Np в диапазоне 305.0– 325.0 К незначительно. Снижение температуры ниже 305 К приводит к уменьшению полноты восстановления Np.

На основе полученных экспериментальных данных были выбраны диапазоны исходных условий, оптимальных для процесса восстановления Np: концентрация HNO₃ 2.0–3.0, Fe(II) 0.20–0.30 моль· π^{-1} ; температура 305–315 К; время реакции 5 мин. При этом достигается полнота восстановления на уровне 97–99%.

Известно, что коэффициенты распределения Np(IV) между анионитом Dowex 1×8 и нитратными растворами достаточно высоки, на уровне 300-2700 в зависимости от условий ([8], с. 124-129). Вместе с тем, высокие значения коэффициентов сорбции Np(IV) на анионите говорят только о термодинамической возможности проведения данного процесса, однако необходимо учитывать и его кинетику. Фактором, позволяющим регулировать кинетические особенности, является скорость пропускания раствора через хроматографическую колонку. На это указывают и авторы работы ([8], с. 126).

Нами исследовано влияние скорости пропускания раствора на полноту извлечения Np на стадиях сорбции и десорбции. Растворы Np и SAFe(II) термостатировали для установления температуры в диапазоне 305–315 К. В аликвоту раствора Np в 2 моль·л⁻¹ HNO₃ при перемешивании вносили раствор SAFe(II), восстановление проводили в течение 5 мин. Полученный раствор порционно переносили в термостатируемую хроматографическую колонку, заполненную анионитом Dowex 1×8 (200-400 меш, диаметр колонки 0.4 см, высота столба анионита 8 см, объем анионита 1 см³). При этом Np(IV) сорбируется на анионите. Стаканчик обмывали тремя порциями по 1 мл 2 моль л⁻¹ HNO₃, каждый раз перенося обмывки в хроматографическую колонку. Десорбцию Np проводили промывкой анионита 22 к.о. 0.1 моль л⁻¹ HNO₃. Десорбат упаривали до влажных солей, растворяли в 1 мл 1 моль л⁻¹ HNO₃ и определяли содержание Np методом α-радиометрии. Полученные результаты представлены на рис. 7.

Оптимальный диапазон скорости пропускания раствора через хроматографическую колонку находится в пределах 0.16–0.35 мл·см⁻²·мин⁻¹, обеспечивая хроматографический выход Np на уровне 99%. Дальнейшее увеличение скорости приводит к снижению полноты извлечения.

С учетом определенных оптимальных условий восстановления Np(V+VI) до Np(IV) мы провели серию экспериментов по выделению Np на модельных растворах, используя метод анионообменной хроматографии. Параметры хроматографической колонки, температурный режим, объемы анионита, растворов HNO₃ на стадии сорбции и десорбции Np аналогич-



Рис. 7. Влияние скорости пропускания раствора на стадии сорбции и десорбции Np на полноту его извлечения.

ны тем, которые использовались для установления оптимальной скорости пропускания раствора через хроматографическую колонку. Скорость пропускания растворов через хроматографическую колонку в соответствии с найденным оптимальным диапазоном составляла 0.25–0.30 мл·см⁻²·мин⁻¹.

В табл. 1 приведены данные по распределению Np по фракциям в зависимости от числа колоночных объемов. Полученные данные являются усредненными в серии из шести параллельных экспериментов. Видно, что в найденных оптимальных условиях отсутствуют потери Np на стадии его сорбции и промывки хроматографической колонки, а суммарное извлечение Np на стадии десорбции 0.1 моль·л⁻¹ HNO₃ составляет 99.8%.

На финальной стадии проводили упаривание десорбата до влажных солей, растворение в аликвоте 1 моль·л⁻¹ HNO₃, стабилизацию Np в пятивалентном состоянии нитритом натрия [9] и спектрофотометрическое измерение оптической плотности раствора

Таблица 1. Распределение Np по фракциям при его выделении методом анионообменной хроматографии [$T = 310 \pm 5$ K; $V_{\text{кол}} = 0.50$ мл; концентрация в исходном растворе, моль/л: HNO₃ 2.0, Fe(II) 0.20; скорость пропускания 0.25– 0.30 мл·см⁻²·мин⁻¹]

	Число	Содержание Np во фракции, мкг			
Фракции	колоноч-	спектрофото-	радиомет-		
Фракции	ных объ-	метрический	рический ме-		
	емов	метод	тод		
Исходный	2	237 ± 12	242 ± 20		
раствор	2	237 ± 12			
Фильтрат +	4		≤0.2		
обмывки	4	-			
Промывка	4	-	≤0.2		
1-й десорбат	2	-	9.5 ± 0.9		
2-й десорбат	2	-	180 ± 10		
3-й десорбат	2	-	38.6 ± 3		
4-й десорбат	4	-	16.2 ± 1.1		
5-й десорбат	4	-	≤0.2		
6-й десорбат	4	-	≤0.2		
7-й десорбат	4	-	≤0.2		
Суммарный десорбат	22	236 ± 12	245 ± 20		

при длине волны 980 нм. Результаты массового содержания Np, полученные спектрофотометрическим методом, в пределах погрешности хорошо согласуются с результатами α-спектрометрических измерений.

Хотя степень восстановления Np(VI) и (V) в найденных оптимальных условиях составляет 97–98%, полнота извлечения Np достигает 99.8%. Данный факт, по-видимому, связан с термодинамическим сдвигом равновесия пары Np(IV) и Np(V) на стадии сорбции в сторону образования Np(IV). Данное утверждение хорошо согласуется с заключением авторов работы [10] о том, что дополнительному восстановлению Np в двухфазной экстракционной системе до Np(IV) способствует экстракционный сдвиг, связанный с извлечением Np(IV) в органическую фазу и выведение его из сферы реакции.

В целом процесс селективного выделения Np можно условно разделить на три этапа: восстановление Np(VI+V) до Np(IV) сульфаминатом Fe(II); селективную сорбцию Np(IV) на анионите Dowex 1×8 при 305–315 К; десорбцию Np(IV) раствором 0.1 моль л⁻¹ HNO₃.

В случае выделения Np из раствора OЯТ нельзя исключить радиолитическое окисление Np(IV) до Np(V) по ион-радикальному механизму ([6], с. 145; [8], с. 41–42; [11–13]), что неизбежно приведет к неконтролируемым его потерям. Для учета потерь предложено использовать трейсер – раствор ²³⁷Np в 1 моль·л⁻¹ HNO₃, приготовленный из сертифицированного образца NpO₂ [14].

Сущность метода заключался в следующем. Селективное выделение Np проводят дважды с использованием двух одинаковых хроматографических колонок. На первой колонке проводят выделение Np по описанной выше процедуре. Во вторую аликвоту исходного раствора OЯT вносят аликвоту трейсера, после чего проводят повторное выделение Np. По окончании выделения Np оба элюата упаривают, растворяют в 1 моль π^{-1} HClO₄, стабилизируют Np в виде Np(V) нитритом натрия и определяют оптическую плотность при длине волны 980 нм. Затем рассчитывают поправочный коэффициент *K*, учитывающий потерю Np на стадии хроматографического выделения

$$K = (D_2 - D_1)/D_3, \tag{1}$$

где D_1 — оптическая плотность анализируемого раствора без добавления трейсера; D_2 — оптическая плотность анализируемого раствора с добавлением трейсера; D_3 — расчетная оптическая плотность:

$$D_3 = \varepsilon_{\rm Np(V)} C_{\rm Np}^{\rm Tpenc} V_1 / V_2, \qquad (2)$$

где $\varepsilon_{Np(V)}$ – коэффициент молярного погашения Np(V), равный $319 \pm 5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [15, 16]; $C_{Np}^{\text{трейс}}$ – концентрация нептуния в трейсере, моль $\cdot \text{л}^{-1}$; V_1 – объем аликвоты трейсера, см³; V_2 – объем анализируемого рас-

Номер твэла	Номер образца	D_1	D_2	ΔD	K	$C_{Np} \cdot 10^4,$ моль · л ⁻¹
128	812	0.0358	0.0735	0.0377	0.74	1.53
	52	0.0348	0.0725	0.0377	0.76	1.50
218	931	0.0290	0.0657	0.0367	0.74	1.27
	32	0.0296	0.0670	0.0374	0.76	1.26

Таблица 2. Концентрация Np в растворах, полученных после «вскрытия» образцов твэлов

Таблица 3. Массовое содержание ²³⁷Np и глубина выгорания топлива в образцах ОЯТ реакторов ВВЭР-440 и ВВЭР-1000

	Начальное	Глубина	Содержание	
Реактор	содержание	выгорания,	Хр. ир/т Ц	
	²³⁵ U, %	кг/т U	мр, кі/т О	
		66.3	1.25	
		59.6	1.16	
		53.4	1.04	
		50.1	1.00	
DDDD 440		46.9	1.14	
ББ ЭР-440, на-	3.60	40.4	0.86	
стоящая работа		39.9	0.85	
		36.1	0.68	
		35.9	0.67	
		34.1	0.51	
		32.9	0.49	
	4.05	75.3	1.53	
ВВЭР-1000, на-	4.93	73.6	1.50	
стоящая работа	4.40	77.2	1.27	
	4.40	77.4	1.26	
BB3P-1000 [17]	3.9	49.2	0.92	
		38.7	0.65	
10 10 10 10	26	38.2	0.56	
DDJF-440[18]	3.0	27.6	0.35	
		21.0	0.25	

твора ОЯТ, полученный после растворения упаренного элюата в 1 моль π^{-1} HClO₄, см³.

Концентрацию Np в анализируемом растворе рассчитывали по формуле

$$C_{\rm Np} = D_1 V_2 M / (\varepsilon_{\rm Np(V)} V_3 K), \, \mathrm{Mr} \cdot \mathrm{cm}^{-3}, \qquad (3)$$

где V_3 – объем аликвоты анализируемого раствора ОЯТ, см³; M = 237 (для ²³⁷Np).

Массу Np в анализируемом растворе рассчитывали по формуле

$$m_{\rm Np} = C_{\rm Np} V_4, \, {\rm M}\Gamma, \tag{4}$$

где V_4 – объем исходного раствора, см³.

По описанной схеме с применением трейсера был проведен анализ растворов, полученных после растворения четырех образцов ОЯТ реактора ВВЭР-1000. Результаты представлены в табл. 2. Из представленных данных видно, что поправочный коэффициент значительно меньше единицы (0.74–0.76), что подтверждает необходимость использования трейсера при определении концентрации Np в исследуемых растворах ОЯТ.

В табл. 3 представлены результаты массового содержания Np в OЯТ, полученные с применением описанной методики в НИИАР, в сравнении с результатами определения Np, полученными сотрудниками Радиевого института им. В. Г. Хлопина [17, 18]. Видно, что значения массового содержания ²³⁷Np, полученные с использованием предложенной методики, согласуются с результатами, приведенными в работах [17, 18].

По результатам проведенных исследований подготовлена и метрологически аттестована методика определения массового содержания Np в отработавшем ядерном топливе. В соответствии с протоколом о метрологической аттестации погрешность определения Np для проб с концентрацией выделенного Np $1.2 \cdot 10^{-4} - 1.5 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot n^{-1}$ составляет ±9% [20].

Список литературы

- [1] Попов Ю. С. Таблицы удельных активностей нуклидов $88 \le Z \le 105$. Димитровград, 1979. 33 с.
- [2] Osaka M., Koyama S., Mitsugashira T. // J. Nucl. Radiochem. Sci. 2003. Vol. 4, N 1. P. 9–13.
- [3] Koyama S., Otsuka Y., Osaka M. et al. // J. Nucl. Sci. Technol. 1998. Vol. 35, N 6. P. 406–410.
- [4] Голашвили Т. В., Чечев В. П., Лобов А. А. и др. Справочник нуклидов. М.: ЦНИИатоминформ, 2002. 2-е изд. 348 с.
- [5] Newton T. W., Cowan H. D. // J. Phys. Chem. 1960. Vol. 64. P. 244–247.
- [6] Колтунов В. С. Кинетика реакций актиноидов. М.: Атомиздат, 1974. 312 с.
- [7] Баранов А. А., Ерин Е. А., Нагайцева Л. В., Чистяков В. М. // Радиохимия. 2014. Т. 56, N 1. С. 8–11.
- [8] Михайлов В. А. Аналитическая химия нептуния. М.: Наука, 1971. 218 с.
- [9] Чухланцева Е. В., Усолкин А. Н., Коваленко О. В. и др. // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, N 2. С. 219–226.
- [10] Борин Л. Л., Карелин А. И. Термодинамика окислительновосстановительных процессов в технологии актиноидов. М.: Атомиздат, 1977. С. 120–124.
- [11] Фролов А. А., Андрейчук Н. Н., Ротманов К. В. и др. // Радиохимия. 1991. Т. 33, N 3. С. 104–110.
- [12] Васильев В. Я., Андрейчук Н. Н., Фролова Л. М. и др. // Радиохимия. 1985. Т. 27, N 3. С. 327–336.
- [13] Ротманов К. В., Андрейчук Н. Н., Васильев В. Я. // Радиохимия. 1993. Т. 35, N 4. С. 135–142.
- [14] Certificate N 5610 for Radioactive Material: Neptunium-237 (²³⁷Np) Trial Target. USA: Department of Physics and Astronomy, 2004.
- [15] Момотов В. Н., Ерин Е. А., Волков А. Ю. Патент RU 2647837. Заявл. 22.02.2017. Опубл. 19.03.2018.
- [16] Момотов В. Н. Ерин Е. А. Волков А. Ю. // Радиохимия. 2019. Т. 61, N 4. С. 399–343.
- [17] Петров Е. Р., Бибичев Б. А., Домкин В. Д. и др. // Радиохимия. 2013. Т. 55, N 5. С. 437–439.
- [18] Макарова Т. П., Бибичев Б. А., Домкин В. Д. // Радиохимия. 2008. Т. 50, N 4. С. 361–370.
- [19] Лайтинен Г. А. Химический анализ. М.: Химия, 1966. С. 580–618.
- [20] Свидетельство N 999-01.0005-2014-2017 о метрологической аттестации методики измерений по реестру методик АО «ГНЦ НИИАР». Рег. N 999.