

УДК 621.039.735,543.51,543.52

МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ АМЕРИЦИЯ-241 И УРАНА В ПРОЦЕССЕ ИХ СОРБЦИИ НА ТВЕРДОФАЗНОМ ЭКСТРАГЕНТЕ НА ОСНОВЕ ТОДГА

© 2021 г. А. А. Савельев^{a, b, *}, Н.В. Клочкова^a, В.И. Рачков^b

^aАО «ВНИИХТ», ул. Электродная 2, Москва, 111524 Россия

^bНациональный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Каширское ш. 31, Москва, 115409 Россия

*E-mail: AASavelev@mephi.ru

Поступила в редакцию 04.03.2021 г.

После доработки 11.05.2021 г.

Принята к публикации 12.05.2021 г.

Целью настоящей работы является описание методов аналитического контроля мерция-241 и урана в процессе их сорбции на ТВЭКС ТОДГА для получения достоверных результатов массопереноса америция-241 и урана. Достоверность полученных результатов исследования обеспечиваются наличием системы менеджмента качества в лаборатории, а именно: корректным применением методик выполнения измерений аналитического контроля, применением поверенных средств измерений аналитического контроля, использованием передовых информационных технологий, апробированных программных средств для обработки данных.

Ключевые слова: сорбция, америций-241, аналитический контроль, жидкие радиоактивные отходы, ТОДГА

DOI: 10.56304/S2079562920060482

ВВЕДЕНИЕ

В технологиях переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) широко используются сорбционные и экстракционные методы, обладающие высокой селективностью и избирательностью. Для селективного выделения актиноидных и лантаноидных элементов из азотнокислых растворов используют твердофазные экстрагенты, полученные с помощью лигандов, например, дигликольамиды, в частности N, N, N', N' – тетраоктилдигликольамид (ТОДГА), обладающий высокими коэффициентами распределения и разделения [1–4].

Ранее было проведено исследование сорбции америция-241 и урана из модельных высоко солевых растворов жидких радиоактивных отходов (ЖРО) с использованием твердофазного экстрагента на основе N, N, N', N' – тетраоктилдигликольамида (ТВЭКС ТОДГА) [5]. В ходе исследования определены коэффициенты распределения америция-241 и урана на опытных образцах экстрагента и рассчитаны коэффициенты разделения пары америций-241/уран. Рассчитаны и подтверждены экспериментально коэффициенты диффузии америция-241 и урана в процессе их сорбции ТВЭКС ТОДГА. Проведена оценка зависимости скорости протекания реакции от величины коэффициентов диффузии [6].

В статьях, описывающих данные исследования, не был подробно описан метод аналитического контроля америция-241 и урана в процессе их сорбции на ТВЭКС ТОДГА. Поэтому, целью настоящей работы является описать методы аналитического контроля америция-241 и урана в процессе их сорбции на ТВЭКС ТОДГА для получения достоверных результатов массопереноса америция-241 и урана в процессе их сорбции с использованием ТВЭКС ТОДГА.

МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Состав модельных растворов ЖРО и характеристики опытных модифицированных образцов описаны в статьях [5, 6]. Для исследования массопереноса америция-241 и урана в процессе экстракции в эксперименте использовался метод ограниченного объема – обменный процесс происходит в некотором реакторе с постоянным объемом перемешиваемого раствора. Данный метод подразумевает достаточно высокую скорость переноса вещества из раствора к поверхности экстрагента и отсутствие, или слабое влияние диффузионного пограничного слоя. Для устранения внешних диффузионных ограничений, связанных с переносом сорбтива из объема раствора к поверхностной пленке жидкости, покрывающей зерно сор-

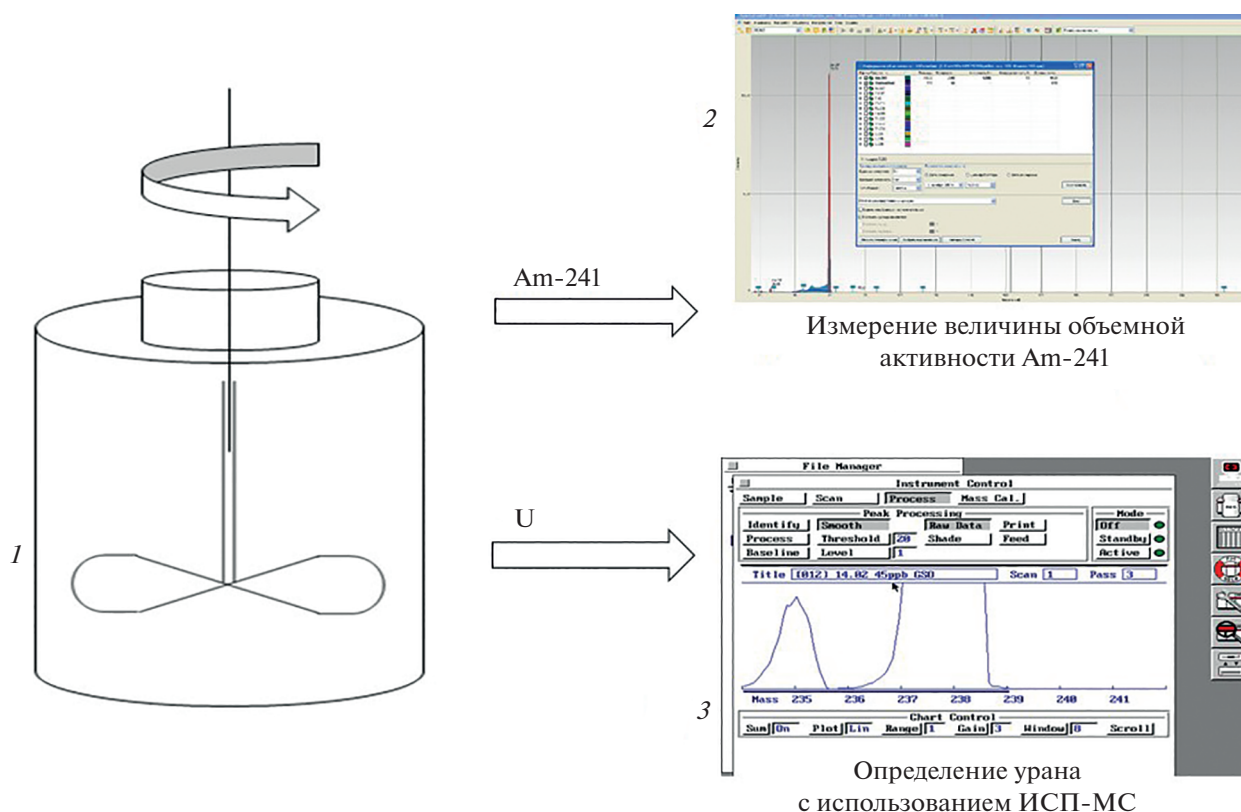


Рис. 1. Схема исследования процесса массопереноса радионуклидов: 1 — емкостный реактор, 2 — определение величины активности Am-241 , 3 — определение содержания урана.

бента, эксперимент проводился при постоянном перемешивании раствора лопастной мешалкой ($V_{\text{пост.}} \sim 200$ об/мин.) Предполагается, что при заданных параметрах эксперимента концентрация америция-241 и урана во всех точках объема модельного раствора радиоактивных отходов и у поверхности ТВЭКС ТОДГА постоянная, т.е. рассматривается диффузия из хорошо перемешанного раствора (критерий $Bi \rightarrow \infty$) [7]. На основании выбранного метода была рассмотрена кинетика процесса сорбции америция-241 и урана на опытных образцах ТВЭКС ТОДГА. Принципиальная схема исследования процесса массопереноса радионуклидов представлена на рис. 1.

Все аналитические работы по определению величины активности америция-241 и концентрации урана во время исследования проводили в испытательной лаборатории радиационного контроля (ИЛРК) АО «ВНИИХТ». Лаборатория внесена в реестр организаций Госкорпорации «Росатом», прошедших оценку состояния измерений, на основании которой подтверждены наличие условий, необходимых для выполнения измерений в закрепленной за лабораторией области деятельности.

Контроль величины активности америция-241 проводили с использованием гамма-спектрометри-

ческого автоматизированного спектрометра Гамма-1П (ЗАО НПЦ «АСПЕКТ») с широкополосным детектором из особо чистого германия типа BE 2820 фирмы «Canberra». Энергетическое разрешение по линии 122 кэВ — составляет 0.7 кэВ, а по линии 1332 кэВ — 1.8 кэВ. Идентификация спектров и расчет активности производили с помощью сертифицированной программы SpectraLine GP фирмы ООО «ЛСРМ» для прецизионной обработки спектров [8]. При измерении объемной активности америция-241 использовали гамма-линию 59.54 кэВ. Измерения производили в отградуированной геометрии флакон-100 представляющей из себя пластиковый флакон с плоским дном диаметром 4.5 см и объемом 100 мл. Погрешность каждого измерения составляла не более 12–13%. На рис. 2 продемонстрирован измеренный спектр америция-241. Измеренную гамма-спектрометрическим методом объемную активность америция-241 в растворе затем пересчитывали в размерность мг/л. Содержание металлов в образцах ТВЭКС ТОДГА рассчитывали, исходя из уравнений материального баланса по формулам (1)–(5).

Определение урана в модельных растворах, содержащих америций-241, проводили с использованием метода ICP-MS (масс-спектрометрия с ин-

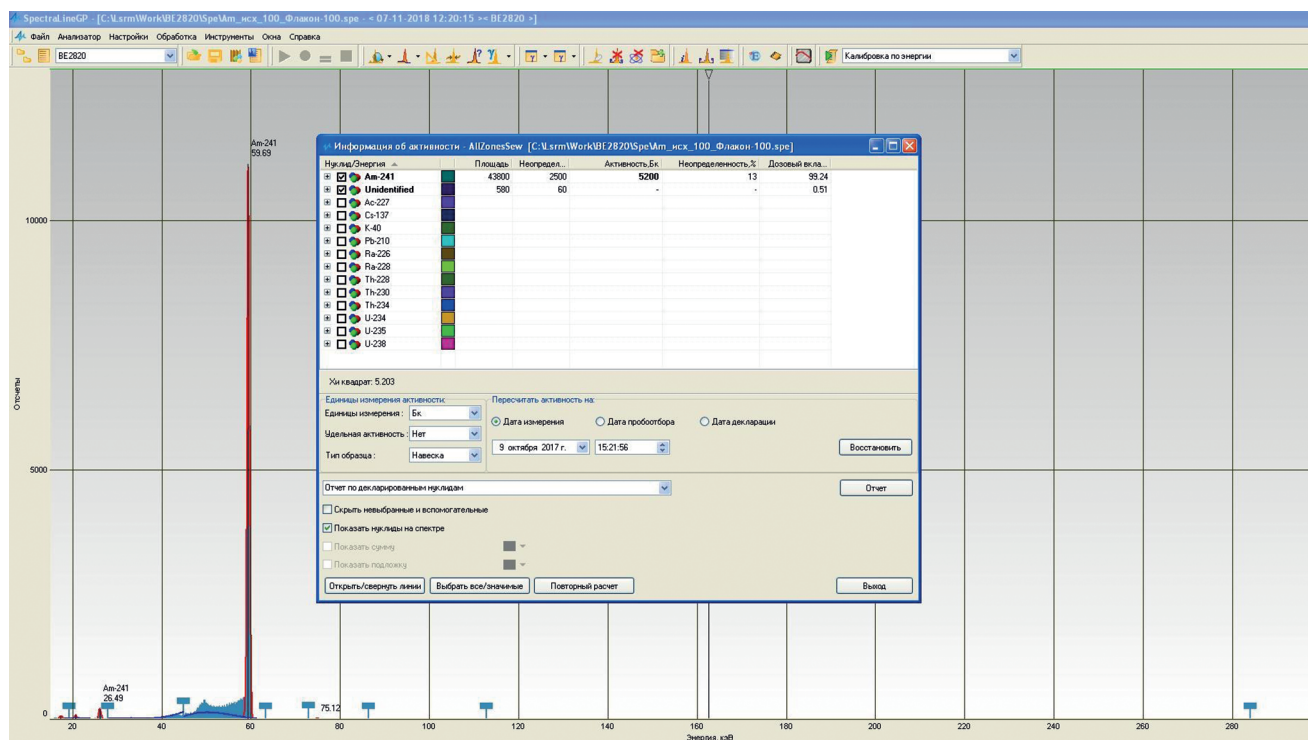


Рис. 2. Спектр америция-241.

дуктивно-связанной плазмой) на аттестованном приборе Sola фирмы Finnigan MAT (рис. 3) [9].

Метод ICP-MS позволяет в одном измерении регистрировать очень низкие содержания (до $10^{-12}\%$) большинства элементов Периодической системы Д.И. Менделеева при широком динамическом диапазоне (до 12 порядков величины). Применение метода для измерений изотопных содержаний стало возможным благодаря стабильности ионного источника и высокой эффективности ионизации в нем атомов элементов. При отработанной методике анализа скорость получения данных позволяет производить большое количество измерений за короткий период времени для широкого класса объектов в различных областях исследований. Погрешность измерения составляет 5%. На рис. 4 представлен измеренный спектр урана.

Все измерения — гамма-спектрометрические с определением америция-241 и масс спектрометрические для определения урана проводили с использованием соответствующих методик, внесенных в область аккредитации лаборатории.

Обработка полученных данных. Для расчета содержания америция-241 и урана в ТВЭКС ТОДГА, в соответствии с материальным балансом, использовали следующие формулы:

$$C_{\text{MeТВЭКС}} = V_{\text{р-р}}(C_{\text{исхMe}} - C_{\text{остMe}})/V_{\text{ТВЭКС}}, \quad (1)$$

где $V_{\text{р-р}}$ — объем раствора, мл; $C_{\text{исхMe}}$ — исходная концентрация радионуклида в растворе, мг/л; $C_{\text{остMe}}$ — остаточная концентрация радионуклида в растворе, мг/л; $V_{\text{ТВЭКС}}$ — объем ТВЭКС, мл; $C_{\text{MeТВЭКС}}$ — концентрация радионуклида в ТВЭКС, мг/л.

Коэффициент распределения определялся по формуле:

$$K_d = C_{\text{MeТВЭКС}}/C_{\text{Me р-р}}, \quad (2)$$

где $C_{\text{Me р-р}}$ — концентрация радионуклида в растворе, мг/л.

Коэффициент разделения определялся по формуле:

$$K_p = K_{\text{dAm-241}}/K_{\text{dU}}, \quad (3)$$

где $K_{\text{dAm-241}}$ — коэффициент распределения америция-241; K_{dU} — коэффициент распределения урана.

Для исследования процесса насыщения ТВЭКС ТОДГА использовали формулу:

$$C_{\text{ТВ.кон}} = V_{\text{р-р}}(C_{\text{р-р.нач}} - C_{\text{р-р.кон}}) + (V_{\text{ТВ}}C_{\text{ТВ.нач}}), \quad (4)$$

где $V_{\text{р-р}}$ — объем раствора, мл; $V_{\text{ТВ}}$ — объем ТВЭКС, мл; $C_{\text{ТВ.кон}}$ — концентрация радионуклида в ТВЭКС после контакта с раствором, мг/л; $C_{\text{р-р.нач}}$ — концентрация радионуклида в растворе в начале контакта, мг/л; $C_{\text{р-р.кон}}$ — концентрация радионуклида в растворе после контакта с ТВЭКС, мг/л; $C_{\text{ТВ.нач}}$ — концентрация радионуклида в ТВЭКС перед контактом с раствором, мг/л.



Рис. 3 Масс-спектрометр ICP-MS SOLA фирмы Finnigan MAT.

Для исследования процесса исчерпывания использовали формулу:

$$C_{\text{тв. кон}} = (V_{\text{р-р}}(C_{\text{р-р. нач}} - C_{\text{р-р. конц}}))/V_{\text{тв.}} \quad (5)$$

С применением описанных выше методик аналитического контроля америция-241 и урана было проведено исследование сорбции америция-241 и урана из модельных высоко солевых растворов ЖРО ТВЭКС ТОДГА [5]. В ходе исследования определены коэффициенты распределения америция-241 и урана на опытных образцах экстра-

гента и рассчитаны коэффициенты разделения пары америция-241/уран. Рассчитаны и подтверждены экспериментально коэффициенты диффузии америция-241 и урана в процессе их сорбции ТВЭКС ТОДГА. Проведена оценка зависимости скорости протекания реакции от величины коэффициентов диффузии [6]. Достоверность результатов, полученных в ходе исследования, подтверждается корректным применением методик выполнения измерений аналитического контроля америция-241 и урана с использованием поверенных средств измерения и апробированных программных средств для обработки данных.

ВЫВОДЫ

В работе описаны методы аналитического контроля америция-241 и урана в процессе их сорбции на опытных модифицированных образцах ТВЭКС ТОДГА с целью получения достоверных результатов массопереноса америция-241 и урана. Достоверность полученных результатов исследования обеспечиваются наличием системы менеджмента качества в лаборатории, а именно:

1. корректным применением методик выполнения измерений аналитического контроля;
2. применением поверенных средств измерений аналитического контроля;

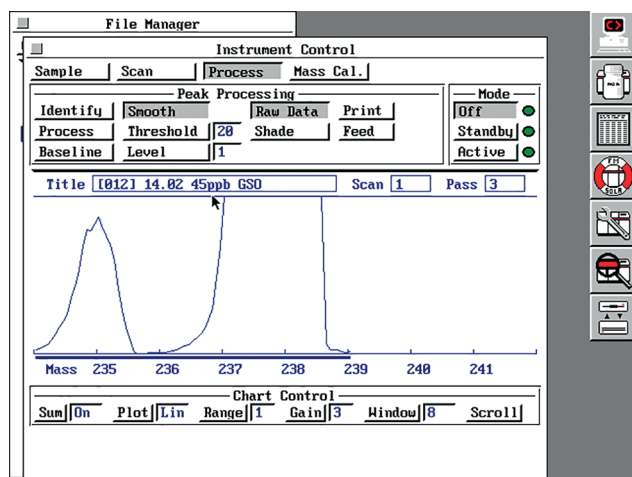


Рис. 4. Спектр урана.

3. использованием передовых информационных технологий, апробированных программных средств для обработки данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. *Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Захарченко Е.А.* // Радиохимия. 2011. Т. 53. № 1. С. 34–41.
2. *Ansari S.A., Pathak P., Mohapatra P.K. et al.* // Chem. Rev. 2012. V. 112 (3). P. 1751–1772. <https://doi.org/10.1021/cr200002f>
3. *Ansari S.A., Pathak P., Manchanda V. et al.* // Solv. Extr. Ion Exch. 2005. V. 23 (4). P. 463–479. <https://doi.org/10.1081/SEI-200066296>
4. *Sasaki Y., Tachimori S.* // Solv. Extr. Ion Exch. 2002. V. 20 (1). P. 21–34. <https://doi.org/10.1081/SEI-100108822>
5. *Клочкова Н.В., Савельев А.А., Позднякова Н.Ю., Писаненко С.С., Ананьев А.В.* // Атомная энергия. 2019. Т. 127. № 1. С. 35–39. [*Klochkova N.V., Savel'ev A.A., Pozdnyakova N.Y., Pisanenko S.S., Anan'ev A.V.* // At. Energy. 2019. V. 127 (1). P. 40–44. <https://doi.org/10.1007/s10512-019-00581-7>]
6. *Савельев А.А., Клочкова Н.В., Рачков В.И.* // Вестник “НИЯУ МИФИ”. 2020. Т. 9. № 4. С. 293–297. <https://doi.org/10.1134/S2304487X20040070>
7. *Туницкий Н.Н., Каминский В.В., Тимашев С.Ф.* // Методы физико–химической кинетики. 1972. Москва: Химия.
8. SpectraLine GP ООО “ЛPCM” // <http://www.lsrn.ru/files/software/spectralinegp/SpectraLineGP.pdf>.
9. Instrument Database: Finnigan MAT – SOLA // <https://speciation.net/Database/Instruments/Finnigan-MAT/SOLA-;i2668>.

Methods for Analytical Control of Americium-241 and Uranium in the Process of Their Sorption on a Solid-Phase Extractant Based on TODGA

A. A. Savelev^{1, 2, *}, N. V. Klochkova¹, and V. I. Rachkov²

¹JSC VNIIEKhT, Electrodnyaya st. 2, Moscow, 111524 Russia

²National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Kashirskoye sh. 31, Moscow, 115409 Russia

*e-mail: AASavelev@mephi.ru

Received March 4, 2021; revised May 11, 2021; accepted May 12, 2021

The purpose of this work is to describe the methods of analytical control of americium-241 and uranium in the process of their sorption on solid-phase extractant based on TODGA to obtain reliable results of mass transfer of americium-241 and uranium. The reliability of the obtained research results is ensured by the presence of a quality management system in the laboratory, exactly: the correct application of analytical control measurement methods, the use of verified analytical control measuring instruments, the use of advanced information technologies, and proven software for data processing.

Keywords: sorption, americium-241, analytical control, liquid radioactive waste, TODGA