

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 64, номер 5, 2022

---

---

К 50-летию юбилею академика РАН С.В. Кривовичева	403
Растворение образцов отработавшего ядерного топлива для аналитических целей <i>В. Н. Момотов, Е. А. Ерин, Д. Е. Тихонова</i>	405
Разработка технологий фракционирования ВАО в экстракционных системах на основе фосфинооксида разнорадикального в тяжелых разбавителях на по «МАЯК» <i>М. В. Логунов, Ю. А. Ворошилов, В. А. Бабаин</i>	438
Особенности актинидного сжигания в кристаллах AnN, AnP и AnAs (An = Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk) <i>В. Н. Серезжин, Л. Б. Серезжина</i>	460
Исследование фазового состава и определение кислородного коэффициента смешанного U–Pu–Am оксидного топлива <i>С. В. Томилин, А. А. Елесин, Е. А. Ерин, В. Н. Момотов, А. А. Лизин</i>	465
Разделение ТПЭ и РЗЭ методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии в присутствии примесей железа, хрома и алюминия <i>О. В. Харитонов, Л. А. Фирсова, Г. В. Костикова, В. И. Жиров</i>	475
Образование «Третьей фазы» в экстракционно-хроматографических колонках с Д2ЭГФК при выделении иттербия <i>К. С. Бобровская, Р. А. Кузнецов, А. Н. Фомин</i>	481
Исследования в обоснование метода очистки препарата $^{248}\text{Cm}$ <i>О. И. Андреев, К. В. Ротманов, Г. В. Гончарова, Е. В. Черноокая, Р. Г. Абдуллоев, П. С. Буткалюк, И. Л. Буткалюк, А. Ю. Енизеркина, В. Г. Аббязова, А. В. Борзова</i>	488
Нанесение иода-125 на серебряные подложки микроисточников для брахитерапии рака предстательной железы <i>В. В. Шаповалов, С. А. Артамонов, Н. В. Елдашев, А. Ю. Кутин, Н. А. Нерозин, Д. А. Подсобляев, М. Д. Самсонов, Н. Р. Тогаева, С. В. Ткачев</i>	497

---

---





### **К 50-летию юбилею академика РАН С.В. Кривовичева**

Академик РАН Сергей Владимирович Кривовичев празднует свой 50-летний юбилей. Основные научные интересы С.В. Кривовичева связаны с кристаллохимией минералов и ее применением к решению фундаментальных проблем современной геохимии, геологии и наук о материалах, в том числе для фундаментальной и прикладной радиохимии. С.В. Кривовичев является соавтором открытия более 90 новых минеральных видов из месторождений России и зарубежных стран, установления кристаллических структур более 500 минералов и неорганических соединений. Полученные С.В. Кривовичевым данные позволили значительно расширить имеющиеся представления о разнообразии минерального мира, формах нахождения редких элементов в кристаллических структурах. Так, посвящая свои усилия созданию теории сложности кристаллических структур, С.В. Кривовичев разработал универсальный метод классификации их сложности с применением теории информации. Основываясь на полученных расчетах, С.В. Кривовичев показал, что процесс эволюции минерального мира сопровождается структурно-химическим усложнением минеральных видов. Эти работы получили мировое признание и высоко цитируются в мировой минералого-геохимической литературе. С.В. Кривовичев впервые в мире синтезировал ряд уран-оксидных наноструктур – нанотубуленов на основе селенатов уранила. Эти результаты были опубликованы в нашем журнале. Необходимо отметить и результаты С.В. Кривовичева, связанные с изучением строения полисоматических разновидностей муратаита, состав которого состоит из кластеров-ячеек кристаллических структур пирохлора и собственно муратаита. С.В. Кривовичев разработал новый раздел структурной минералогии и неорганической кристаллохимии – кристаллохимию минералов и неорганических соединений с анионоцентрированными комплексами, исследовал целый ряд минералов и неорганических соединений с анионоцентрированными тетраэдрами и октаэдрами, внес важный вклад в систематику неорганических солей кислородных кислот. Состав и строение изученных С.В. Кривовичевым объектов исследования позволяет использовать их в качестве микро-твердых, консервирующих матриц для обращения с радиоактивными отходами сложного состава.

С.В. Кривовичев ведет активную научно-организационную деятельность. Возглавляя Кольский научный центр РАН – единственный федеральный исследовательский центр РАН, расположенный в Заполярье, он координирует деятельность десяти филиалов и институтов, ведущих исследования по разнообразным проблемам Арктики, включая геологию, геохимию, минералогию, арктическое горное дело и арктическое материаловедение, биологию, экологию и экономику Арктического региона. С.В. Кривовичев является членом экспертного совета РАН по изучению Арктики и Антарктики и членом Правительственной комиссии РФ по российскому присутствию на архипелаге Шпицберген. Под его редакцией вышел сборник статей по арктическим минеральным ресурсам «Arctic Mineral Resources: Science and Technology», в состав которого вошли работы ведущих отечественных и зарубежных специалистов по геохимии, геологии и минералогии Арктики. Всего С.В. Кривовичевым опубликовано более 850 научных работ, в том числе 8 монографий и более 600 статей, из которых свыше 500 статей опубликованы в журналах, индексируемых в базе данных Web of Science.

Научная деятельность С.В. Кривовичева отмечена крупными российскими и международными наградами: премией Президента РФ в области науки и технологий для молодых ученых 2008 года, золотой медалью с премией Алферовского фонда поддержки образования и науки (2005), медалью с премией для молодых ученых РАН (1999), премией им. А.П. Карпинского за выдающиеся результаты в области геологии, геохимии и геофизических наук и горного дела Санкт-Петербургского научного центра РАН. Из международных наград следует отметить: медаль Европейского минералогического союза (2002), звание почетного лектора им. Дж. Брауна (2015) и медаль Шлюмберже Минералогического общества Британии и Ирландии (2019), почетное членство в Минералогическом обществе Америки (2006) и медаль Дж. Дэна Минералогического общества Америки (2021). С.В. Кривовичев – иностранный член Туринской академии наук (2016), почетный профессор Восточно-Китайского технологического университета (2016) и Мурманского государственного технического университета (2018). В честь С.В. Кривовичева назван новый минерал «кривовичевит».

Свою работу в ФИЦ КНЦ РАН С.В. Кривовичев совмещает с преподавательской деятельностью в Санкт-Петербургском государственном университете, где по совместительству является профессором кафедры кристаллографии Института наук о Земле, им подготовлено 15 кандидатов и 4 доктора наук. С.В. Кривовичев является руководителем ведущей научной школы РФ в области кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа минералов.

С.В. Кривовичев – главный редактор журналов «Вестник Кольского научного центра РАН» и «Труды Кольского научного центра РАН», ведущий редактор журнала «European Journal of Mineralogy», член редколлегий журналов «Вестник РАН», «Записки Российского минералогического общества», «Физика и химия стекла», *Mineralogical Magazine*, *Zeitschrift für Kristallographie*, *Scientific Reports*, *Canadian Mineralogist* (2001–2005), *American Mineralogist* (2004–2007), *Minerals*, *Crystals*, президент Международной минералогической ассоциации (ММА) (2014–2016), президент Российского минералогического общества (с 2021 г.), член Бюро отделения наук о Земле РАН.

Редакционная коллегия, читатели журнала «Радиохимия» сердечно поздравляют Сергея Владимировича со славным 50-летним юбилеем и желают ему новых творческих достижений, крепкого здоровья и благополучия.

Редколлегия журнала «Радиохимия»

# РАСТВОРЕНИЕ ОБРАЗЦОВ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ

© 2022 г. В. Н. Момотов\*, Е. А. Ерин, Д. Е. Тихонова

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

Поступила в редакцию 02.11.2021, после доработки 03.03.2022, принята к публикации 10.03.2022

Представлен обзор способов и процедур растворения, применяемых при проведении радиохимического и элементного анализов отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Рассмотрены схемы растворения ОЯТ, факторы, влияющие на скорость и полноту его растворения. Описаны методические приемы, применяемые для отделения и исследования нерастворенного остатка, локализации летучих компонентов ОЯТ для их количественного анализа.

**Ключевые слова:** отработавшее ядерное топливо (ОЯТ), радиохимический анализ, элементный анализ ОЯТ, растворение ОЯТ, нерастворенный остаток ОЯТ, летучие продукты деления.

**DOI:** 10.31857/S003383112205001X, **EDN:** FSWAZW

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время российскими научно-исследовательскими центрами проводится широкий спектр исследований по разработке перспективных, совершенствованию и оптимизации существующих радиохимических технологий. В частности, проводятся исследования, связанные с обоснованием концепции жидкосолевого реактора с блоком переработки отработавшей топливной соли [1–4], работы по обоснованию технологий гетерогенного и гомогенного выжигания минорных актинидов в реакторах на быстрых нейтронах [5–8]. Выполняются экспериментальные исследования по модернизации схем производства и переработки ОЯТ [9–13]. На постоянной основе проводятся исследования в обоснование оптимальных способов обращения с радиоактивными отходами [14, 15].

Для получения исчерпывающей и объективной информации о ходе разрабатываемого процесса необходимы методики качественного и количественного химического анализа, позволяющие на основе полученной информации делать заключение об эффективности внесенных изменений, корректировать отдельные стадии и режимы проведения процесса, получать фундаментальные данные о свой-

ствах элементов, их соединений и систем в исследуемых условиях.

Одной из задач аналитического обеспечения инновационных радиохимических технологий является анализ образцов отработавшего ядерного топлива. Спектр анализируемых образцов разнообразен: оксидное урановое топливо, в том числе содержащее различные выгорающие поглотители, такие как эрбий и гадолиний, оксидное и нитридное уран-плутониевое топливо, топливные композиции на основе сплавов урана с цирконием, бериллием и т.д. Источником анализируемых образцов является топливо реакторов ВВЭР, БОР-60, БН-600, БИГР (быстрый импульсный графитовый реактор), РБМК (реактор большой мощности канальный), ЭГП (энергетический гетерогенный петлевой реактор) и т.д., отработавшее в течение различного времени с различным флюенсом нейтронов. Поступающие на анализ образцы ОЯТ могут существенно отличаться временем выдержки от нескольких до десятков лет.

Большое разнообразие анализируемых образцов обусловлено широким кругом вопросов, решаемых при проведении радиохимического и элементного анализов отработавшего ядерного топлива. Информация о нуклидном составе ОЯТ при определенных

параметрах облучения необходима для обоснования работоспособности и подтверждения эксплуатационных характеристик топливной композиции, верификации разрабатываемых топливных и трансмутационных кодов, установления баланса делящихся материалов и продуктов деления, определения сечения реакций образования минорных актинидов. Полученные данные обосновывают физические процессы, протекающие в реакторе, вопросы безопасности, экологии, экономики и стратегии развития топливного цикла.

Методы аналитического контроля, в том числе и отработавшего ядерного топлива, можно условно разделить на три группы: расчетные, неразрушающие и разрушающие.

Применение расчетных методов анализа возможно при известных параметрах проведения процесса и наличии математической модели, верификация которой осуществляется с использованием разрушающих методов химического анализа. Расчетные методы широко применяются для прогнозирования нуклидного состава и глубины выгорания отработавшего ядерного топлива, работоспособности ТВЭЛов и ТВС [16–19]. Одним из направлений работ по математическим методам обработки экспериментальных данных является хемометрика [20–22].

Неразрушающие методы обладают оперативностью, позволяющей сравнительно быстро получать данные об интересующих параметрах анализируемого образца или системы. Например, с использованием  $\gamma$ -спектрометрии определяют состав и выгорание отработавшего ядерного топлива [23–28], равномерность распределения делящихся материалов в ТВЭлах [29], контролируют изотопный состав урана [30], плутония [31, 32], параметры отдельных технологических процессов при производстве и переработке ядерного топлива [33–35]. Нейтронный контроль, основанный на регистрации как собственного, так и индуцированного нейтронного излучения, применяют чаще всего для анализа объектов, в которых самоослабление  $\gamma$ -излучения может существенно повлиять на результаты измерений [36–38]. Обобщенные данные по использованию неразрушающих методов анализа ядерных материалов представлены в работах [39, 40].

С использованием неразрушающих методов исследования ОЯТ возможно получение ограниченно-

го объема информации, что связано со спецификой объектов анализа. Отработавшее ядерное топливо или высокоактивные отходы имеют сложный нуклидный состав, что приводит к наложению аналитических сигналов и затрудняет их обработку. Проведение измерений внутри защитного оборудования сопряжено с наличием высокого радиационного фона, часто с повышенной температурой, что накладывает ограничение на аппаратное оформление. Аналитические приборы и датчики, размещенные внутри защитного оборудования, должны быть стойкими к радиационным нагрузкам, воздействию химических веществ, используемых для ведения технологического процесса и/или дезактивации защитного оборудования, быть компактными.

Несмотря на имеющиеся ограничения и сложности, связанные с применением неразрушающих методов контроля, их развитие и совершенствование представляется весьма перспективным. Путем решения проблемы взаимного влияния анализируемых компонентов, радиационной и химической стойкости оборудования, использования комбинации нескольких методов неразрушающего анализа можно создать систему аналитического контроля, с применением которой достаточно оперативно или в режиме реального времени можно получать информацию о ходе исследуемого процесса.

Разрушающие методы исследования радиоактивных образцов, включая отработавшее ядерное топливо, являются более длительными и трудоемкими, чем расчетные и неразрушающие, но при этом обладают более широким спектром возможностей. Методы разрушающего анализа являются основой аналитического обеспечения разработки перспективных радиохимических технологий. С использованием разрушающих методов определяют изотопный состав и массовое содержание урана [41–44], плутония [45–48], нептуния [49–51], америция [52–54], нуклидный состав и глубину выгорания облученного ядерного топлива [55–57], устанавливают количественное содержание примесных элементов в соединениях актинидов [58], стехиометрию оксидов урана [59] и многие другие параметры. Сведения по аналитическому обеспечению ядерного топливного цикла представлены в обзорных статьях [60–63], материалах конференций [64] и монографиях [65, 66].

Основные сложности применения разрушающих методов химического анализа при работе с образцами отработавшего ядерного топлива связаны с:

- количественным переводом в раствор анализируемых компонентов ОЯТ;
- взаимным влиянием компонентов, входящих в состав пробы и требующих разработки методик их разделения;
- разработкой методик качественного и количественного анализов, обладающих меньшим пределом обнаружения, для повышения информативности экспериментальных исследований и минимизации дозовых нагрузок на персонал;
- адаптацией серийных аналитических приборов и схем анализа для проведения исследований внутри радиационно-защитного оборудования;
- ограниченностью стандартных образцов, поскольку подавляющее большинство разрушающих методов аналитического контроля являются относительными [67].

Подчеркнем, что большинство перечисленных задач справедливо и для неразрушающих методов аналитического контроля, где также требуется учитывать взаимное влияние компонентов ОЯТ, адаптировать серийные приборы и осуществлять их калибровку с использованием стандартных образцов.

Решение каждой из обозначенных задач является необходимым условием развития и совершенствования методов разрушающего анализа ОЯТ.

Одной из ключевых стадий при проведении радиохимического и элементного анализов ОЯТ является растворение анализируемых образцов. Задачами исследователей на данной стадии анализа являются подбор режимов и условий растворения, способствующих уменьшению времени проведения процесса, обеспечению количественного растворения и локализации летучих продуктов, если имеется необходимость их количественного определения.

Существует множество схем растворения ОЯТ, разрабатываемых применительно к технологии его переработки [68, с. 53–68]: растворение в слабых кислых растворах нитрата железа(III) [69–71], применение системы  $N_2O_4-H_2O$  [72, 73], анодное растворение (U,Pu)N в расплаве  $3LiCl-2KCl$  [74], применение в качестве среды сверхкритического или жидкого диоксида углерода [75, 76], сплавление

с нитратом натрия с последующим растворением плава в азотной кислоте [77, 78]. Часть способов зарегистрирована в виде патентов [79–82]. Перечисленные способы разработаны применительно к технологическим схемам существующих или планируемых к введению в эксплуатацию предприятий по переработке ОЯТ и требуют адаптации для решения задач аналитической радиохимии.

Систематизация и критический анализ методов растворения ядерных материалов приведены в обзорной статье [83]. Механизмы реакции растворения диоксидов урана, плутония и необлученного MOX-топлива в растворах азотной кислоты и смесей кислот приведены в исследованиях [84–87]. Обзор методов растворения диоксида плутония представлен в статьях [88, 89]. Описание способов растворения ОЯТ для аналитических целей приведено в обзорных статьях [90, 91]. Систематизация методов перевода в раствор широкого круга соединений представлена в монографии [92].

Целью данной работы является обзор способов, методических приемов и схем, применяемых на стадии растворения образцов ОЯТ при проведении радиохимического и элементного анализов разрушающими методами.

## РАСТВОРЕНИЕ ОЯТ

Скорость и полнота растворения образцов ОЯТ зависят от множества факторов, ключевыми из которых являются химический состав и величина выгорания ОЯТ. Наиболее распространенным способом перевода в раствор отработавшего ядерного топлива для определения изотопного состава и массового содержания нуклидов является растворение в 6–10 М  $HNO_3$  при нагревании [93–96].

В работе [97] приводятся результаты радиохимического анализа образцов уранового оксидного топлива, отработавших в водо-водяном реакторе до расчетного выгорания 34 и 62 МВт·сут/(кг U). Растворение фрагментов твэла с ОЯТ проводили в 8 М  $HNO_3$  в течение 12 ч. О наличии нерастворенного остатка авторы не сообщают. Целью исследователей было определить изотопный состав и массовое содержание нуклидов урана, плутония, цезия и неодама методом изотопного разбавления с масс-спектрометрическим окончанием, по полученным данным рассчитать величины выгорания образцов ОЯТ.

Для реализации поставленной цели на стадии растворения необходим количественный перевод в раствор определяемых элементов. Наличие нерастворенного остатка, например, в виде металлов платиновой группы, не скажется на результатах измерений. Вместе с тем наличие в нерастворенном остатке определяемых компонентов ОЯТ может влиять на точность полученных результатов.

В качестве алгоритма расчета выгорания авторами применен метод накопления продуктов. Мониторами выгорания служили накопление изотопа  $^{148}\text{Nd}$  [98] и суммы изотопов  $^{145}\text{Nd} + ^{146}\text{Nd}$ . С этой целью для проведения радиохимического анализа из полученного раствора отбирали аликвоту, разбавляли ее азотной кислотой до расчетной концентрации  $^{148}\text{Nd}$  200 нг/л. Концентрацию  $^{148}\text{Nd}$  рассчитывали с использованием программы Origen-S [99].

Для верификации расчетного кода SCALE 5.1 [100] в работе [101] расчетные результаты сопоставлены с данными радиохимического анализа 32 образцов отработавшего топлива ректора типа BWR с начальным обогащением топлива по  $^{235}\text{U}$  от 2.53 до 3.91 мас% и выгоранием от 14.39 до 43.99 МВт·сут/(кг U). Для проведения радиохимического анализа из твэлов вырезаны фрагменты толщиной около 0.5 мм и массой около 300 мг. Образцы растворяли в 15 мл 8 М  $\text{HNO}_3$  при нагревании до 100°C в течение 6 ч.

Схожая схема растворения применена авторами работы [102] при определении содержания трансурановых элементов  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ ,  $^{242}\text{Cm}$  в шести образцах отработавшего уранового оксидного топлива с выгоранием от 35.6 до 53.9 МВт·сут/(кг U). Фрагмент твэла массой около 0.5 г растворяли в концентрированной азотной кислоте при кипячении. В качестве аппарата растворения использовали колбу с обратным холодильником.

В исследовании [103] приведены результаты анализа образцов уранового оксидного топлива, содержащего выгорающий поглотитель в виде  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  с выгоранием от 44.8 до 71.7 МВт·сут/кгU. Перед проведением растворения ОЯТ механически отделяли от оболочки, измельчали и гомогенизировали полученный порошок. Авторы отмечают, что при таком способе пробоподготовки относительное стандартное отклонение неоднородности распре-

деления ядерных материалов и продуктов деления в порошке ОЯТ не превышает 1.5%. Из подготовленных порошков ОЯТ отбирали навески массой 0.2 г, которые растворяли в смеси азотной, фтороводородной и соляной кислот в закрытых тefлоновых сосудах при температуре 150°C в течение 20 ч. Отмечено, что предложенный способ растворения позволяет количественно перевести анализируемый порошок ОЯТ в раствор. Однако никаких доказательств этого утверждения в работе не приводится. После завершения растворения полученный раствор переносили в полиэтиленовую колбу. Тefлоновый сосуд троекратно обмывали 2 М  $\text{HNO}_3$ , обмывочные растворы объединяли с исходным раствором ОЯТ. Массу раствора доводили до 50 г. Из полученного раствора весовым методом отбирали аликвоты массой около 1 г, разбавляли их азотной кислотой до получения раствора объемом 100 мл.

Схожий алгоритм растворения применен авторами работы [104], в которой представлены результаты определения величины выгорания уранового оксидного топлива с начальным обогащением по  $^{235}\text{U}$ , равном 3.31%, и расчетным выгоранием на момент анализа 55–57 МВт·сут/(кг U).

Для проведения исследований из пяти твэлов вырезали фрагменты длиной около 7.6 см. Каждый из подготовленных фрагментов дополнительно разрезали на пять частей длиной около 1.5 см. На следующем этапе с применением шаровой мельницы проводили механическое отделение топлива от оболочки твэла. На финальной стадии удаляли обломки оболочек твэлов и проводили дополнительный размол порошка в течение 10 мин для его гомогенизации. Из подготовленного порошка топлива отбирали навески массой от 200 до 400 мг для проведения радиохимического анализа.

Навеску порошка ОЯТ растворяли в смеси концентрированных азотной, соляной и фтороводородной кислот объемами 10, 0.3 и 0.02 мл соответственно в герметичном тefлоновом контейнере при температуре 200°C в течение 8 ч. После завершения растворения полученный раствор взвешивали, отбирали аликвоты весовым методом и в них определяли изотопный состав и массовое содержание урана и плутония. Наличие нерастворенного остатка авторами работы не упоминается.

В работе [105] растворение в азотной кислоте применили при проведении радиохимического исследования мишеней  $^{237}\text{Np}$ , облученных в быстром реакторе. Необлученная мишень представляла собой ванадиевую капсулу массой 70 мг, содержащую 200 мкг  $^{237}\text{NpO}_2$ . После облучения в течение 190 эффективных суток ванадиевую капсулу с диоксидом нептуния растворяли при нагревании в 8 М  $\text{HNO}_3$  с добавлением небольшого количества плавиковой кислоты. К сожалению, авторы исследования не приводят температуру и время проведения растворения.

В исследованиях [106–109] показано, что для растворения уран-алюминиевого топлива оптимально использование 7 М  $\text{HNO}_3$ , содержащей  $2 \times 10^{-3}$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  ионов  $\text{Hg}^{2+}$  в качестве катализатора растворения алюминия при нагревании. Установлено, что образующийся нерастворенный остаток состоит главным образом из аморфного кремния и  $\text{SiO}_2$ . Авторы делают предположение о том, что кремний содержался в исходном алюминии. Показано, что внесение ионов ртути в азотнокислый раствор через 45 мин после начала процесса растворения приводит к снижению объемов выделяющегося водорода. Отмечается, что примеси кремния уменьшают скорость растворения уран-алюминиевого сплава.

В исследовании [110] показано, что скорость растворения в азотной кислоте уран-алюминиевого сплава, содержащего 2.9% кремния, в сто раз меньше скорости растворения уран-алюминиевого сплава, изготовленного из высокочистого алюминия. Поэтому скорость растворения образцов уран-алюминиевого ОЯТ может существенно отличаться.

Основным растворителем для отработавшего уран-бериллового топлива также является азотная кислота. Схема растворения в зависимости от состава топливной композиции может варьироваться. Вариативность подходов к растворению уран-бериллиевого топлива связана с наличием в твэлах подслоя из натрия, магния, кальция или эвтектики свинец–висмут [111].

Растворение уран-бериллиевой топливной композиции, как правило, начинают в 8–12 М  $\text{HNO}_3$  без нагревания. Начальная стадия растворения предназначена для уменьшения скорости растворения магния, кальция и снижения интенсивности

газовыделения. Последнее обстоятельство особенно актуально, если требуется определить состав летучих продуктов деления. При значительной скорости газового потока снижается эффективность поглощения летучих продуктов деления растворами барботеров. При исследовании фрагментов твэлов с натриевым подслоем растворение фрагмента твэла начинают в воде без нагревания. После растворения натриевого подслоя в раствор вносят азотную кислоту до достижения её конечной концентрации в диапазоне 8–12 М. В случае исследования фрагмента твэла с уран-бериллиевой топливной композицией и подслоем из эвтектики свинец–висмут выдержки в азотной кислоте без нагревания не требуется. В работе [111] показано, что при толщине подслоя натрия, магния или кальция в 1 мм и линейном размере фрагмента твэла 15 мм материал подслоя растворяется за 6–10 мин. Растворение свинец-висмутовой эвтектики в азотной кислоте начинается при температуре раствора, превышающей 80°C.

Для уменьшения времени растворения и увеличения полноты перехода в раствор уран-бериллиевой топливной композиции в работе [112] предложено двухстадийное растворение. На первой стадии при нагревании в 10 М  $\text{HNO}_3$ , содержащей 0.05 М  $\text{NaF}$ , в течение 8 ч происходит растворение около 90% топливной композиции. Нерастворенный остаток отделяют от раствора и продолжают растворение с новой порцией растворителя в тех же экспериментальных условиях. Продолжительность второго этапа растворения 2 ч. Авторы отмечают, что при таком способе перевода в раствор масса нерастворенного остатка составляет 0.15% от массы топливной композиции. Массовая доля урана в нерастворенном остатке составляет 1%, что эквивалентно 0.04% от массы урана, содержащегося в исходной топливной композиции.

В работе [113] приводятся результаты радиохимического анализа 10 образцов отработавшего смешанного оксидного уран-плутониевого топлива с исходным содержанием плутония 28.08% и начальным обогащением по  $^{235}\text{U}$  8.3 и 12.1 мас%. Величина выгорания исследованных облученных образцов составляла от 16.7 до 119.0 МВт $\cdot$ сут/(кг U+Pu). Перед растворением из твэлов вырезали фрагмент длиной 5 мм. Подготовленные фрагменты растворяли в 30 мл 8 М  $\text{HNO}_3$  при нагревании в течение 6 ч. В процессе растворения в горячий азотнокис-

лый раствор добавляли концентрированную плавиковую кислоту для уменьшения массы нерастворенного остатка. В качестве аппарата растворения использовали колбу с обратным холодильником. Авторы отмечают, что полного растворения образца достичь не удалось. Для отделения нерастворенного остатка раствор охлаждали и фильтровали через мембранный фильтр с размером пор 0.45 мкм. В полученном фильтрате определяли изотопный состав и массовое содержание нуклидов. Масса и состав нерастворенного остатка в работе не приводятся.

В исследовании [114] представлены результаты определения изотопного состава отработавшего уранового оксидного и МОХ-топлива методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Для проведения анализа из твэла вырезали фрагменты длиной около 1 см. Растворение подготовленных фрагментов проводили в 8 М  $\text{HNO}_3$  при температуре 170°C в течение 4 ч. Аппарат растворения представлял собой колбу, соединенную с двумя ловушками, содержащими 4 М  $\text{NaOH}$  и предназначенными для улавливания газообразного иода. Авторы отмечают, что в результате растворения образуется нерастворенный остаток массой от 1 до 2% от массы ОЯТ, взятой для растворения. Основными компонентами нерастворенного остатка являются  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Rh}$ . Для выполнения целей цитируемой работы количественного растворения анализируемого образца не требовалось.

В работах [115, 116] представлены результаты радиохимического анализа 20 образцов ОЯТ, отработавшего в реакторе ВВЭР-400, с глубиной выгорания от 31.9 до 59.3 МВт·сут/(кг U). Растворение фрагментов твэла проводили в 8 М  $\text{HNO}_3$  при нагревании до 95–105°C. На финальной стадии в раствор вносили плавиковую кислоту для растворения нерастворенного остатка. Из полученного исходного раствора отбирали аликвоту, разбавляли ее в 100 раз 8 М  $\text{HNO}_3$ . Полученный раствор использовали для проведения радиохимических исследований.

В статьях [117–119] приводятся результаты радиохимического анализа ОЯТ, отработавшего в реакторах ВВЭР-1000, ВВЭР-440 и РБМК. Растворению подвергались фрагменты облученного твэла длиной около 3 см. Растворение проводили в 8 М  $\text{HNO}_3$  при нагревании до 90–95°C и непрерывном перемешивании. В работе [117] перемешивание азотнокисло-

го раствора в процессе растворения осуществляли сжатым воздухом, в исследовании [118] способ перемешивания не указан. Перед проведением анализа в работе [117] полученный раствор разбавляли 2 М  $\text{HNO}_3$  для получения концентрации урана в диапазоне 1.5–2.0 мг/мл. В исследовании [118] исходный раствор, имеющий концентрацию по урану около 250 г/л, разбавляли 4 М  $\text{HNO}_3$  до концентрации урана около 2 мг/л.

В исследовании [120] разработана методика определения изотопного состава и массового содержания америция в отработавшем ядерном топливе без предварительного его выделения. В качестве методов анализа применены оптическая эмиссионная спектрометрия и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Авторами работы представлены результаты анализа трех образцов облученного ядерного топлива: одного на основе оксидов тория и плутония и двух на основе металлических урана и плутония. Образцы металлического уран-плутониевого топлива изначально содержали: первый по 2%, второй по 5% редкоземельных элементов и минорных актинидов соответственно, по 1%  $\text{Mo}$  и 9%  $\text{Zr}$ . Состав редкоземельных элементов и минорных актинидов в исходных образцах металлического топлива авторами работы не уточняется. Не приводятся данные по параметрам облучения топлива и достигнутой величине выгорания исследуемых образцов.

Для растворения из твэлов с каждым из образцов ОЯТ вырезали фрагменты длиной 2 мм. Растворение торий-плутониевого оксидного топлива проводили в растворе THOREX, содержащем 14.4 М  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaF}$  как источник фторид-ионов и нитрат алюминия для связывания свободных фторид-ионов, оказывающих коррозионное действие на элементы оборудования, изготовленного из нержавеющей стали. По данным работы [121, с. 3], содержание фторида натрия и нитрата алюминия в растворе THOREX составляет 0.05 и 0.1 М соответственно. Вместе с тем, в цитируемой работе концентрация азотной кислоты в растворе THOREX указана равной 13 М. Поэтому приведенные концентрации фторида натрия и нитрата алюминия в растворе, примененном авторами исследования [120] для растворения торий-плутониевого оксидного топлива, следует рассматривать как оценочные.

Закономерности растворения необлученных  $\text{ThO}_2$ ,  $(\text{Th,U})\text{O}_2$  в зависимости от концентрации азотной кислоты, фторида натрия, температуры и давления рассмотрены в работе [122].

В работе [123] смесь азотной и плавиковой кислот применена для растворения образцов отработавшего трехструктурного изотропного топлива TRISO. Исходные образцы топлива представляли собой сферические частицы диаметром 350 мкм на основе диоксида урана, покрытого слоем карбида урана. Начальное обогащение по  $^{235}\text{U}$  составляло 19.7%. Урановые частицы были спрессованы в цилиндрические углеродные матрицы длиной 25.1 и диаметром 12.4 мм. Объемная доля топливных частиц в углеродной матрице составляла 37%. Всего изготовлено 72 топливных образца, которые были размещены внутри 6 капсул, закрепленных в облучательном устройстве. В тексте статьи приводятся подробные схемы твэлов и облучательных устройств, примененных для проведения эксперимента. Облучение топлива проводили в течение 620 эффективных суток в реакторе типа ATR до достижения расчетного выгорания 19.5% тяжелых атомов (т.а.), что примерно соответствует 18.2 МВт·сут/(кг U). Для получения величин выгорания ОЯТ в сопоставимой размерности можно использовать приблизительное соотношение  $1\% \text{ т.а.} \approx 0.933 \text{ МВт} \cdot \text{сут}/\text{кг}$ . Для точного перевода одной размерности выгорания ОЯТ в другую необходимо знать вклады в величину выгорания каждого из делящихся изотопов.

Растворение образцов отработавшего топлива проводили с применением нескольких отличающихся процедур. Все схемы растворения включали на первой стадии размол графитовой матрицы со сферами диоксида и карбида урана. Полученный после размол порошковый гомогенизировали, отбирали навески, которые подвергали растворению. Концентрации кислот, примененных на стадии растворения, авторами работы не приводятся.

Первую навеску гомогенизированного порошка растворяли при нагревании в азотной кислоте в течение 24 ч. Анализ полученного раствора методом ICP-MS показал занижения результатов по содержанию плутония в сравнении с расчетным значением. Авторы предположили, что возможной причиной является неполное растворение частиц, покрытых слоем карбида урана. Для устранения влияния карбидных соединений на полноту растворения

облученной топливной композиции авторы исследования ввели процедуру предварительного прокаливания гомогенизированного топливного порошка в течение 24 ч в двух режимах: шесть навесок прокалили при температуре 400°C и еще шесть – при 750°C. Прокаленные навески порошков растворяли в азотной кислоте при нагревании в течение 24 ч. Анализ растворов, полученных после растворения предварительно прокаленных порошков ОЯТ, вновь показал занижение содержания плутония по сравнению с расчетными данными.

Третья схема включала растворение предварительно прокаленных порошков в смеси азотной и плавиковой кислот. Авторы отмечают, что применение смеси кислот для порошков, прокаленных при обеих температурах, привело к количественному растворению анализируемых образцов. Величины выгорания, полученные с использованием математического моделирования и  $\gamma$ -сканирования, хорошо согласуются с результатами разрушающих исследований. По результатам проведенной работы авторами верифицирована расчетная модель определения выгорания, оценена погрешность определения выгорания методом  $\gamma$ -сканирования, величина которой составила от 10 до 20%.

Для упрощения процедуры растворения микротвэлов углеродную матрицу отработавшего трехструктурного изотропного топлива можно предварительно отделить путем сжигания или с применением электрохимических методов.

В работе [124] изучено электрохимическое разрушение графитовой матрицы и слоя пироуглерода, покрывающего микротвэл. Эксперименты проводили с использованием модельных образцов, представляющих собой графитовую матрицу сферической или кубической форм с точно известной площадью поверхности, в которой размещены микротвэлы уранового оксидного трехструктурного изотропного топлива. Диаметр сферического компакта составлял 60 мм, размеры кубических компактов в работе не приводятся.

Графитовый компакт с микротвэлами использовали в качестве анода, катодом служил электрод из нержавеющей стали. Скорость разрушения углеродной матрицы изучали по изменению массы графитового компакта до и после проведения экспериментов в зависимости от состава раствора элект-

тролита и силы тока. Установлено, что наибольшая скорость разрушения углеродной матрицы, равная  $6.8 \text{ г} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ , наблюдается при использовании в качестве электролита  $15 \text{ М H}_2\text{SO}_4$  и силе тока  $7 \text{ А}$ . При этом средний размер отделенных частиц углеродной матрицы составил  $58 \text{ мкм}$ . При уменьшении концентрации серной кислоты до  $4 \text{ М}$  в тех же экспериментальных условиях скорость разрушения графитовой матрицы снижается до  $0.7 \text{ г} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ , а средний размер частиц отделенной углеродной матрицы увеличивается до  $149 \text{ мкм}$ .

Применение растворов серной кислоты для отделения углеродной матрицы может привести к частичному разрушению микротвэлов трехструктурного изотропного топлива и переходу части ядерных материалов и продуктов деления в раствор или в отделенный углеродный компак, что затруднит процедуру анализа. Авторы цитируемой работы, осознавая наличие указанной проблемы, в качестве наиболее подходящего электролита для отделения углеродной матрицы предлагают использовать раствор  $4 \text{ М NH}_4\text{NO}_3$  при силе тока  $7 \text{ А}$ . Скорость разрушения углеродной матрицы в указанных экспериментальных условиях составит  $2.0 \text{ г} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ , а средний размер отделенных частиц равен  $186 \text{ мкм}$ .

Очевидно, что авторы цитируемой работы исследуют гетерогенный процесс, скорость которого существенным образом может зависеть от площади раздела фаз и скорости перемешивания электролита. Однако соответствующие данные в работе не приводятся, а полученные экспериментальные результаты по скорости разрушения углеродной матрицы не нормированы на единицу площади поверхности.

В работе [125] для отделения углеродной матрицы от микротвэлов применена процедура отжига. Авторы исследовали пять образцов отработавшего топлива. Четыре из них представляли собой урановое оксидное топливо с начальным обогащением по  $^{235}\text{U}$   $7\%$  и выгоранием, определенным методом  $\gamma$ -сканирования, от  $4.4$  до  $6.4\%$  т.а. Пятый образец – это уран-ториевое оксидное топливо с массовым соотношением  $\text{ThO}_2 : \text{UO}_2$ , равным  $10.6 : 1$ , начальным обогащением по  $^{235}\text{U}$ , равным  $93\%$ , и выгоранием  $8.6\%$  т.а. Микротвэлы расположены в углеродной матрице сферической формы диаметром  $60 \text{ мм}$ .

В основе экспериментальной установки печь сопротивления с вертикальной загрузкой, в которой размещен кварцевый стакан. Сферический топливный компак размещали в кварцевом стакане на специально подготовленном подвесе. Кварцевый стакан имеет входное и выходное отверстия для подачи и отвода газов. Трубка для подачи газовой смеси представляет собой спираль, размещенную вокруг кварцевого стакана. Это сделано для того, чтобы подаваемая газовая смесь перед подачей в зону реакции нагревалась внутри печи сопротивления. Выходное отверстие стакана соединено с тремя последовательно соединенными ловушками. Первые две представляют собой пустые кварцевые стаканы и предназначены для улавливания частиц отделенного углеродного компакта с продуктами деления и ядерными материалами, третья содержит дистиллированную воду для улавливания летучих продуктов деления.

Сжигание углеродного компакта проводили при температурах от  $800$  до  $1100^\circ\text{C}$  в токе смеси азота и кислорода с объемной долей кислорода от  $30$  до  $100\%$ . Во всех экспериментах скорость подачи газовой смеси в реакционный сосуд составляла  $60 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$ .

Показано, что время сгорания углеродного компакта при температуре  $800 \pm 10^\circ\text{C}$  и объемной доле кислорода в смеси, равной  $30\%$ , составляет  $27 \text{ ч}$ . При увеличении температуры до  $1100^\circ\text{C}$  и объемной доле кислорода до  $100\%$  время сгорания углеродного компакта составляет  $8.5 \text{ ч}$ . После завершения эксперимента микротвэлы разрушились и представляли собой порошок черного цвета с размером частиц менее  $200 \text{ мкм}$  и остаточным содержанием углерода на уровне  $0.1\text{--}0.2\%$ .

Оставшиеся после сжигания порошки уранового оксидного топлива, содержащие около  $20 \text{ г}$  урана каждый, растворяли в азотной кислоте в конической колбе с обратным холодильником. Вначале к навеске порошка добавляли  $40 \text{ мл}$   $2 \text{ М HNO}_3$  для уменьшения начальной скорости растворения. По прошествии  $2$  часов в колбу вносили  $20 \text{ мл}$   $11 \text{ М HNO}_3$  и продолжали растворение без нагревания еще в течение  $2 \text{ ч}$ . На заключительном этапе включали нагрев, доводили раствор до температуры кипения и выдерживали заданные условия  $2 \text{ ч}$ . На всех стадиях растворения применяли продувку раствора кислородом. После завершения растворения

отделяли нерастворенный остаток, масса которого составила 200 мг.

Растворение нерастворенного остатка проводили в закрытом тефлоновом сосуде смесью 0.05 М HF и 13 М HNO<sub>3</sub> объемом 10 мл при температуре 175°C в течение 6 ч.

Для растворения порошка уран-ториевого оксидного топлива использовали 14 М HNO<sub>3</sub> при нагревании до температуры кипения в течение 24 ч. Авторы работы отмечают, что по прошествии этого времени в раствор перешло около 1% топлива, что, вероятно, связано с более высоким выгоранием исследуемого образца. На втором этапе в раствор концентрированной азотной кислоты вносили фторид натрия и нитрат алюминия. Растворение завершилось за 5 ч.

Установлено, что содержание урана в растворе, полученном при растворении нерастворенного остатка, находится в диапазоне от 0.06 до 0.7% от его содержания в растворе, полученном на стадии основного растворения. Аналогичный показатель для плутония находится в диапазон от 4.3 до 8%. Максимальное содержание урана в нерастворенном остатке отработавшего уранового оксидного топлива зафиксировано для образца с наибольшим выгоранием, равным 6.4% т.а. Наибольшее содержание плутония зафиксировано в нерастворенном остатке образца с выгоранием 5.7% т.а. Данные по количеству нерастворенного остатка и содержанию в нем ядерных материалов для образца отработавшего уран-ториевого оксидного топлива в работе не приводятся.

Авторы отмечают, что в процессе сжигания углеродного компакта основная часть летучих продуктов деления сконцентрировалась на крышке аппарата сжигания. Частицы углеродной матрицы, попавшей в первые два кварцевых стакана, растворили в растворе 20 мас% HF. По результатам  $\gamma$ -спектрометрического анализа полученных растворов в ловушках найдено от 16 до 39% <sup>137</sup>Cs и от 9 до 38% <sup>106</sup>Ru от их расчетного содержания в отработавшем топливе. Ожидаемо, что максимальное содержание продуктов деления в ловушках обнаружено для образца, в котором сжигание углеродной матрицы проходило при температуре 1100°C.

Авторами работы [126] представлен материал по определению глубины выгорания трех образцов

уранового оксидного топлива, облученного на Какрапарской АЭС (Индия) в тяжеловодном реакторе. Выгорание ОЯТ определяли методом изотопного разбавления с масс-спектрометрическим окончанием. Для растворения брали фрагмент твэла массой около 1 г с точно известной координатой. В качестве растворителя использовали смесь концентрированной азотной кислоты и 0.1 М HF. Растворение проводили при кипении растворителя в колбе, снабженной обратным холодильником. После завершения растворения в полученный раствор вносили дополнительную порцию концентрированной азотной кислоты и нагревали для удаления HF. К сожалению, авторами работы не приводятся время растворения и объемы смеси кислот, использованных на стадии растворения.

Авторы работы [127] изучали зависимость скорости растворения отработавшего топлива из сплава U–Zr от концентрации плавиковой кислоты и температуры. Образец топлива помещали в аппарат-растворитель, добавляли смесь азотной и плавиковой кислот различных концентраций объемом 15 мл. В ходе экспериментов показано, что для растворения лучше всего использовать смесь 3 М HNO<sub>3</sub> и 1 М HF при 90°C. В указанных условиях достигается количественный переход образца топлива в раствор за 8 ч с минимальным количеством образующейся кремниевой кислоты. Установлено, что повышение концентрации азотной кислоты приводит к увеличению массы нерастворенного остатка. Так при использовании смеси 8 М HNO<sub>3</sub> и 1 М HF количество остатка после растворения при 90°C более чем в два раза превышало его содержание при растворении смесью 3 М HNO<sub>3</sub> и 1 М HF. Скорость растворения U–Zr сплава в смеси HCl/HNO<sub>3</sub> в зависимости от мольного соотношения кислот находилась в диапазоне от 30 до 70% от скорости растворения смесью азотной и плавиковой кислот в оптимальных условиях. Подробный обзор существующих технологий растворения уран-циркониевого ОЯТ применительно к технологии его переработки представлен в работе [128].

Использование плавиковой кислоты на стадии растворения ОЯТ не только приводит к увеличению скорости и полноты растворения анализируемых образцов, но и может влиять на повышение безопасности процесса. В исследовании [129] показано, что в процессе растворения уран-циркониевых

сплавов в азотной кислоте на поверхности растворяемого образца может накапливаться твердый раствор урана и циркония в мольном соотношении 1 : 3. При длительном контакте с азотной кислотой твердый уран-циркониевый раствор может окисляться со взрывом. Добавление плавиковой кислоты в процессе растворения приводит к снижению вероятности взрывного протекания реакции за счет увеличения скорости растворения твердого уран-циркониевого раствора.

В отличие от смесей кислот при использовании растворов азотной кислоты скорость растворения ОЯТ возрастает с ростом ее концентрации. К такому выводу приходят авторы работы [130], в которой представлены результаты систематических исследований по изучению скорости растворения отработавшего уранового оксидного топлива в зависимости от его гранулометрического состава и концентрации азотной кислоты. Исследования проводили с использованием ОЯТ с выгоранием 50 МВт·сут/(кг U) и выдержкой после облучения 15 лет. Содержание урана в ОЯТ, рассчитанное с использованием кода AEA FISPIN [131], принято равным 93.9% от его исходного содержания в необлученном образце топлива. Для проведения экспериментальных исследований из твэла вырезали фрагменты, отделяли ОЯТ от оболочки механическим способом, полученный порошок ОЯТ просеивали через сита, получая фракции 90–150, 300–355 и 850–1000 мкм. Растворение проводили в круглодонной колбе при перемешивании со скоростью 300 об/мин с использованием погружной мешалки. В течение всего процесса использовали продувку объема аппарата растворения аргоном или азотом со скоростью 1 дм<sup>3</sup>·мин<sup>-1</sup> для удаления выделяющихся оксидов азота. В каждом эксперименте использовали навески ОЯТ массой около 1 г и объемом азотной кислоты 300 см<sup>3</sup>. Все эксперименты по растворению проводили при 25°C. Перед началом растворения в раствор вносили 0.2–0.3 см<sup>3</sup> раствора 0.2 М NaNO<sub>2</sub> для поддержания постоянной концентрации азотистой кислоты. Для расчета скорости растворения периодически отбирали аликвоты раствора, в которых спектрофотометрическим методом определяли содержание UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>.

Установлено, что скорость растворения порошков ОЯТ возрастает с ростом концентрации азотной кислоты и с уменьшением гранулометрического состава

порошков. Так, для порошков ОЯТ с размером частиц 90–150 мкм скорость растворения в 3.1 М HNO<sub>3</sub> составила 6.9 × 10<sup>-8</sup> моль·см<sup>-2</sup>·мин<sup>-1</sup>, для фракции 300–355 мкм – 3.6 × 10<sup>-8</sup> моль·см<sup>-2</sup>·мин<sup>-1</sup>, для частиц размером 850–1000 мкм – 2.8 × 10<sup>-8</sup> моль·см<sup>-2</sup>·мин<sup>-1</sup>. Авторы отмечают, что скорость растворения порошкообразного отработавшего топлива в 48 раз выше, чем скорость растворения диоксида урана в аналогичных экспериментальных условиях.

При установлении зависимости скорости растворения порошка ОЯТ с размером частиц 300–355 мкм от концентрации азотной кислоты показано, что скорость растворения возрастает от 1.2 × 10<sup>-8</sup> моль·см<sup>-2</sup>·мин<sup>-1</sup> для 2.5 М HNO<sub>3</sub> до 8.5 × 10<sup>-8</sup> моль·см<sup>-2</sup>·мин<sup>-1</sup> для 4 М HNO<sub>3</sub>. При растворении порошка ОЯТ и необлученного диоксида урана в азотной кислоте наблюдается индукционный период, время которого уменьшается с ростом концентрации кислоты. Математическая обработка экспериментальных результатов позволила авторам исследования установить, что скорость растворения порошков ОЯТ пропорциональна [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sup>4.1</sup>; аналогичный показатель, полученный авторами при растворении порошков необлученного диоксида урана, составил 2.3. Это свидетельствует о том, что механизм растворения порошкообразного отработавшего топлива существенно отличается от механизма растворения необлученных порошков UO<sub>2</sub>.

Авторы работы предполагают, что различие в поведении при растворении порошков ОЯТ и необлученного диоксида урана связано с разницей в их плотностях и эффективной площади поверхности, с каталитическим действием продуктов деления в отработавшем топливе и с участием других окислителей, кроме HNO<sub>2</sub> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, в растворении отработавшего топлива.

Продолжением исследований, представленных в работе [130], являются результаты, опубликованные в статье [132]. Авторами изучено влияние содержания Pu в облученном ядерном топливе на скорость его растворения. Исследовали растворение образцов отработавшего уранового оксидного и MOX-топлива с содержанием плутония после облучения от 0.7 до 26.5% и выгоранием от 40.1 до 63.7 МВт·сут/(кг U+Pu). Растворение образцов проводили в 7 М HNO<sub>3</sub> при 95.15°C. При растворении поддерживали одинаковое отношение площади

поверхности образца к объему раствора азотной кислоты. Площадь поверхности образца ОЯТ рассчитывали как геометрическую площадь вырезанного для исследований образца ОЯТ. Скорость растворения ОЯТ контролировали по выделению  $^{85}\text{Kr}$  в режиме реального времени и периодическому отбору проб раствора, в которых определяли содержания урана и плутония.

Показано, что с ростом содержания плутония скорость растворения ОЯТ уменьшается с  $2.6 \times 10^{-3}$  моль·см $^{-2}$ ·мин $^{-2}$  для образца ОЯТ с массовой долей плутония 0.7% до  $4.5 \times 10^{-4}$  моль·см $^{-2}$ ·мин $^{-2}$  для образца ОЯТ с массовой долей плутония 26.5%.

Установлено, что скорость растворения образцов ОЯТ в  $1 \times 10^2$ – $1 \times 10^3$  раз превышает скорость растворения образцов необлученного уран-плутониевого оксидного топлива с аналогичным содержанием плутония. Увеличение скорости растворения авторы работы связывают с уменьшением плотности образцов ОЯТ, увеличением площади поверхности и каталитическим действием на растворение урана и плутония продуктов деления, прежде всего Ru, Rh, Pd.

В работе [133] приводятся сравнительные результаты определения глубины выгорания уранового оксидного топлива, полученные неразрушающими и разрушающими методами анализа. Растворение ОЯТ проводили на Токайском перерабатывающем заводе (Япония) с использованием раствора азотной кислоты при нагревании, механическом перемешивании и продувке раствора кислородом. После завершения первого этапа из полученных растворов отбирали аликвоту, упаривали, сухой остаток передавали в аналитическую лабораторию. На втором этапе сухой остаток растворяли в азотной кислоте с добавлением плавиковой кислоты при нагревании для растворения полимерных форм плутония [134, с. 31–34; 135]. Далее раствор вновь упаривали для удаления плавиковой кислоты и повторно растворяли сухой остаток в азотной кислоте при нагревании. Из полученного раствора весовым методом отбирали аликвоты, которые использовали для проведения радиохимических исследований. К сожалению, в тексте работы не приводятся концентрации и объемы кислот, время и температура растворения. Сходимость результатов определения выгорания ОЯТ, полученных авторами работы

с применением разрушающего и неразрушающего анализов, свидетельствует, в том числе, об эффективности предложенной схемы растворения ОЯТ для аналитических целей.

В работе [136] описаны две схемы растворения образцов ОЯТ, применяемых при проведении радиохимических исследований в Национальном ядерном исследовательском центре Маркуль (Франция). Первая схема включает растворение образцов ОЯТ в 14 М  $\text{HNO}_3$  при 80°C в течение 5 ч и фильтрование полученного раствора. При наличии нерастворенного остатка его переводят в раствор нагреванием до температуры 80°C в смеси 11.5 М  $\text{HNO}_3$  и 0.5 М HF в течение 3 ч. Для перевода в раствор ядерных материалов, оставшихся на оболочке твэла, ее промывают раствором, состоящим из 5 М  $\text{HNO}_3$  и 0.1 М HF. Полученный при промывке оболочки раствор присоединяют к основному раствору ОЯТ.

Второй схемой растворения предусмотрен перевод образца ОЯТ в раствор смесью концентрированных азотной и соляной кислот при нагревании. Применение на стадии растворения ОЯТ соляной кислоты, безусловно, увеличивает скорость растворения исследуемого образца, однако накладывает дополнительные ограничения по предотвращению контакта солянокислых растворов с материалами защитного и аналитического оборудования, изготовленными из нержавеющей стали.

В работе [137] приводятся результаты разработки и апробации методики определения кислородного коэффициента  $\text{UO}_{2+x}$  в урановом оксидном отработавшем ядерном топливе методом потенциостатической кулонометрии. Апробацию методики проводили на образце уранового оксидного топлива, облученного до выгорания 34 МВт·сут/(кг U). Для проведения исследований из фрагмента твэла механическим способом отобрано четыре образца ОЯТ диаметром 1.5 мм, толщиной 1 мм и массой около 40 мг. Все манипуляции по отбору фрагментов ОЯТ проводили в инертной атмосфере. Отобранные образцы перед растворением не растирали для предотвращения окисления. Растворение навески ОЯТ проводили в концентрированной фосфорной кислоте объемом 1 мл при температуре 180–190°C в инертной атмосфере. Установлено, что в данных экспериментальных условиях за 3 ч растворяется около трети всего образца. Полное растворение измельченного образца достигается за 13–14 ч.

Для повышения скорости и полноты растворения ОЯТ можно использовать продувку объема аппарата растворения озон-кислородной смесью и введение в раствор медиаторов – ионов, обладающих высоким окислительно-восстановительным потенциалом, способных достаточно быстро окисляться и восстанавливаться, окисляя при этом компоненты ОЯТ.

В работе [138] показано, что скорость растворения таблетки диоксида урана 1 М  $\text{HNO}_3$  при 20°C возрастает в 10 раз при продувке раствора озон-кислородной смесью. При введении в раствор ионов  $\text{Ce(III)}$  происходит их окисление озоном до ионов  $\text{Ce(IV)}$ , в результате скорость растворения таблетки диоксида урана увеличивается еще в три раза по сравнению с растворением в азотной кислоте при продувке озон-воздушной смесью. Авторы предполагают, что увеличение скорости растворения в присутствии ионов церия связано с адсорбцией  $\text{Ce(IV)}$  на поверхности таблетки из диоксида урана. В результате гетерогенная реакция окисления  $\text{UO}_2$  до  $\text{UO}_2^{2+}$  ионами  $\text{Ce(IV)}$  протекает быстрее, чем с молекулами озона.

При растворении отработавшего ядерного топлива в качестве медиаторов окислительного растворения могут быть использованы компоненты ОЯТ. В работе [139] показано, что скорость растворения диоксида плутония увеличивается в 4–5 раз в 0.6–3.0 М  $\text{HNO}_3$  в присутствии ионов  $\text{Am(III)}$  и продувке раствора озон-кислородной смесью с концентрацией озона 30–180 мг/л. Авторы предполагают, что увеличение скорости растворения диоксида плутония обусловлено образованием ионов  $\text{Am(V)}$ ,  $\text{Am(VI)}$ , за счет окисления  $\text{Am(III)}$  озоном. Данное предположение подтверждается тем, что с ростом в растворе концентрации  $\text{Am(III)}$  и увеличении содержания озона в озон-воздушной смеси скорость растворения диоксида плутония увеличивается. Показано, что при использовании озон-воздушной смеси с содержанием озона 180 мг/л и концентрации ионов  $\text{Am(III)}$  в исходном растворе азотной кислоты  $3.7 \times 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> время полного растворения навески  $\text{PuO}_2$  массой 300 г составляет 4–5 ч. Растворение диоксида плутония в аналогичных условиях без использования озон-воздушной смеси и без внесения ионов америция занимает около 40 ч. Внесение в растворитель америция при проведении разрушающего радиохимического анализа

ОЯТ приведет к необходимости учитывать количество внесенного радионуклида. Найденная авторами работы оптимальная концентрация америция на уровне  $3.7 \times 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>, необходимая для ускорения растворения, на два порядка выше концентраций  $^{241}\text{Am}$  и  $^{243}\text{Am}$  в растворе ОЯТ, используемом для проведения радиохимических исследований [115, 116, 140, 141]. Значительные расхождения по содержанию внесенного в растворитель америция и  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{243}\text{Am}$ , содержащихся в исследуемом образце ОЯТ, приведет к существенному увеличению неопределенности содержания данных радионуклидов. Применение в качестве медиатора растворения америция при проведении разрушающих радиохимических исследований ОЯТ не вполне оправдано.

Для растворения ОЯТ при проведении радиохимического анализа могут применяться карбонатные растворы. В статье [142] приводятся данные по растворению уранового оксидного топлива с выгоранием 45 МВт·сут/(кг U) и выдержкой после облучения 23 года. Образцы топлива измельчали до размера частиц 5 и 25 мкм. Из каждой фракции порошка отбирали по две пробы массой около 50 мг. Одну из проб растворяли в смеси карбоната аммония и пероксида водорода. Для этого пробу помещали в колбу Эрленмейера объемом 125 мл, добавляли 20 мл насыщенного раствора карбоната аммония и 10 мл раствора 30%-ной перекиси водорода. Полученный раствор перемешивали в течение 1 ч, а затем выдерживали 4 дня при комнатной температуре. Образование нерастворенного остатка не наблюдали. Раствор упаривали, сухой остаток растворяли в 5 мл 12 М  $\text{HNO}_3$  без нагревания, а затем доводили до 50 мл раствором 2 М  $\text{HNO}_3$ . Вторую пробу растворяли в 15 мл 12 М  $\text{HNO}_3$  при нагревании. После растворения основной массы топлива проводили центрифугирование для отделения нерастворенного остатка. Раствор переносили в колбу, а осадок, предположительно содержащий Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, возвращали на контрольное растворение в 10 мл концентрированной азотной кислоты в течение 3 ч при нагревании. Полученный раствор объединяли с раствором, полученном на первой стадии растворения, и доводили раствором 2 М  $\text{HNO}_3$  до объема 50 мл. Из подготовленного таким образом раствора отбирали пробы для определения содержания  $\gamma$ -излучателей,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $\text{Pu}$  и  $^{99}\text{Tc}$ .

По результатам проведенного исследования авторы работы констатируют, что растворение топлива в карбонатно-пероксидной среде сопоставимо по скорости и полноте с растворением в азотной кислоте. При этом растворение в карбонатно-пероксидной среде происходит без нагревания, что приводит к меньшим потерям летучих продуктов деления в процессе растворения.

Растворение анализируемого образца ОЯТ с оболочкой твэла при проведении радиохимического и элементного анализов применяется редко. Отработавшее ядерное топливо предварительно отделяют от оболочки твэла, например, проводя волоксидацию [143–145], или ведут растворение ОЯТ в режимах, способствующих минимальному переводу в раствор конструкционных материалов. Требования к минимальному растворению оболочки твэла вытекают из того, что для количественного определения компонентов отработавшего ядерного топлива необходимо установить массу растворенного образца ОЯТ. Экспериментально массу ОЯТ рассчитывают по разности масс фрагмента твэла с ОЯТ, взятого для проведения исследований, и оболочки твэла после завершения растворения. Частичное растворение оболочки твэла внесет дополнительную неопределенность в определение массы растворенного ОЯТ и в конечном итоге скажется на точности результатов анализов. Кроме того, повышенное содержание конструкционных материалов в растворе осложняет процедуру разделения компонентов для проведения радиохимического и элементного анализов.

В исследовании [116] при проведении разрушающего анализа отработавшего топлива реактора ВВЭР-440 оболочку твэла, оставшуюся после растворения ОЯТ, отделяли от основного раствора, просушивали, взвешивали, а затем подвергали дополнительному растворению в тех же экспериментальных условиях, как и при растворении отработавшего ядерного топлива, с периодическим определением ее массы. Данные по изменению массы оболочки твэла экстраполировали на нулевое время растворения, рассчитывали исходную массу оболочки.

Установлено, что за 16 ч растворения в 8 М  $\text{HNO}_3$  при нагревании масса оболочки твэла уменьшилась на 0.04%, или на  $5 \times 10^{-4}$  г. Экспериментальные результаты получены с применением аналитических

весов, имеющих дискретность  $5 \times 10^{-5}$  г. Столь незначительное изменение массы оболочки твэла не окажет существенного влияния на точность полученных результатов. Вместе с тем, авторами при проведении расчета массы ОЯТ, взятой для проведения исследований, эти данные были учтены.

Применение на стадии растворения ОЯТ фтороводородной кислоты приводит к более значимому уменьшению массы оболочки твэла. В работе [146] приводятся результаты исследования топлива, отработавшего в реакторе СМ. Твэл представляет собой стержневую конструкцию крестообразного профиля, изготовленную из стали ЭИ-847, с дисперсионной топливной композицией из крупки  $\text{UO}_2$  в медной матрице с добавкой бериллиевой бронзы. Растворение ОЯТ проводили в смеси 6 М  $\text{HNO}_3$  и 0.1 М HF в течение 8 ч при 92–95°C. После завершения растворения ОЯТ оболочку извлекали из раствора, промывали, высушивали, взвешивали. После этого проводили дополнительное растворение оболочки в растворе того же состава, что использовали на стадии растворения ОЯТ, в течение 16 ч с периодическим определением массы. По полученным данным определяли зависимость изменения массы оболочки от времени растворения, экстраполировали полученную зависимость на начальное время.

По результатам исследований двух фрагментов твэла массой 1.772 и 1.421 г установлено, что масса оболочки в процессе растворения ОЯТ уменьшилась на 0.017 и 0.010 г соответственно, что составляет около 13% от массы оболочки твэла и около 1% от массы растворенного ОЯТ. Отсутствие корректировок, учитывающих изменение массы оболочки, в данном случае влечет за собой увеличение погрешности при расчетах массового содержания компонентов ОЯТ.

Подчеркнем, что для определения величины выгорания нет необходимости в определении массы растворенного ОЯТ, поскольку применяемые алгоритмы расчета оперируют относительными величинами. Например, при расчете величины выгорания ОЯТ по накоплению продуктов деления определяют отношение числа атомов продуктов деления, выгоревших в качестве мониторов выгорания, к числу атомов топлива. В методе тяжелых атомов величину выгорания рассчитывают по измеренному изотопному составу топлива до и после облучения [147].

## ОБРАЩЕНИЕ С НЕРАСТВОРЕННЫМ ОСТАТКОМ ОЯТ

Как было показано выше, при проведении радиохимических исследований ОЯТ не всегда удается количественно перевести анализируемый образец в раствор. В большинстве работ отмечается наличие нерастворенного остатка, который чаще всего отделяют от анализируемого раствора фильтрованием. Наличие ядерных материалов в нерастворенном остатке, прежде всего нуклидов урана и плутония, может сказаться на точности и правильности результатов разрушающего радиохимического и элементного анализов. Важной задачей является знание состава нерастворенного остатка, закономерностей его образования и условий, способствующих его максимальному растворению.

В исследованиях [148–150] показано, что основными формами нахождения элементов в нерастворенном остатке ОЯТ являются интерметаллиды различного состава, содержащие Mo, Tc, Ru, Rh и Pd. Наиболее распространенной формой интерметаллидов, содержащих U и Pu, является  $MX_3$ , где  $M = U, Pu$ ;  $X = Rh, Pd, Ru$ .

Изучение состава осадка, образующегося при растворении ОЯТ на Токайском перерабатывающем заводе (Япония), показало присутствие в нем молибдата циркония [151]. Наличие молибдата циркония состава  $ZrMo_2O_7(OH)_2$  в нерастворенном остатке ОЯТ констатируют и авторы исследования [152]. Масса молибдатного осадка возрастает пропорционально росту глубины выгорания ОЯТ с захватом плутония до 5 мас% [153].

В работе [154] приводятся результаты изучения количества нерастворенного остатка, образующегося при растворении ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием от 15.0 до 53.8 МВт·сут/(кг U) в растворах азотной кислоты. Растворение проводили при нагревании до 93–95 и 80°C. Конечная концентрация урана в растворах ОЯТ составляла от 254 до 352 г/л. Следует отметить, что исследования проводились в условиях, близких к промышленному растворению ОЯТ для его последующей водно-экстракционной переработки. Вместе с тем, полученные в работе результаты представляют интерес и для растворения ОЯТ в аналитических целях. Установлено, что с ростом глубины выгорания ОЯТ с 15.0 до 53.8 МВт·сут/(кг U) количество

нерастворенного остатка возрастает на порядок с 0.03 до 0.37% от массы ОЯТ. Растворение ОЯТ при температуре 93–95°C приводит к получению нерастворенного остатка, содержащего до 4 мас% U и до 0.2 мас% Pu. При снижении температуры растворения до 80°C массовые доли U и Pu в нерастворенном остатке возрастают до 10 и 1% соответственно.

Результаты аналогичных исследований представлены в работе [155]. Авторы проводили растворение уранового оксидного топлива с выгоранием от 8.4 до 36.1 МВт·сут/(кг U). Для растворения из твэла вырезали фрагмент длиной 3–5 мм и массой около 3 г. Растворение проводили в 40 мл 4 М  $HNO_3$  при температуре 100°C и продувке объема аппарата растворения гелием со скоростью 40 мл·мин<sup>-1</sup>. Скорость растворения контролировали в режиме реального времени, измеряя активность выделяющегося <sup>85</sup>Kr. Нерастворенный остаток отделяли фильтрованием с использованием фильтра с диаметром пор 0.1 мкм.

Установлено, что в указанных условиях практически полное растворение образца достигается за 2 ч. Масса нерастворенного остатка линейно увеличивается до величины выгорания ОЯТ 30 МВт·сут/кг, а затем резко возрастает. Максимальная масса осадка составила 0.4% от массы ОЯТ, взятого для растворения. Показано, что основными компонентами нерастворенного остатка являются Mo, Tc, Ru, Rh, Pd. Массовая доля Pu в нерастворенном остатке находится в диапазоне от 0.03 до 0.08%.

В цитированной ранее работе [132] в отдельной серии экспериментов изучена закономерность изменения доли нерастворенного остатка от массовой доли Pu в ОЯТ. Экспериментальные исследования проводили с образцами ОЯТ, отработавшими до достижения выгорания от 31.7 до 54.7 МВт·сут/(кг U+Pu) и массовыми долями Pu от 17.6 до 28.1%. Растворение образцов проводили в 3 М  $HNO_3$  при 95°C в течение 10 ч. После завершения растворения нерастворенный остаток отделяли от основного раствора с использованием погружного фильтра. Отделенный остаток сплавляли с пероксидом натрия при температуре 750°C, плав растворяли в азотной кислоте, в полученном растворе определяли содержание U, Pu, Mo и Ru.

Показано, что с ростом содержания Pu в ОЯТ с 17.6 до 28.1% масса нерастворенного остатка уве-

личивается соответственно с 0.5 до 1.3% от массы исходного образца. Возрастает и массовая доля Pu в нерастворенном остатке. Массовая доля Pu в нерастворенном остатке, полученном при растворении ОЯТ с содержанием Pu 17.6%, составляет 0.37%. При растворении ОЯТ с содержанием Pu 24.9% массовая доля Pu в нерастворенном остатке составляет 2.8%.

Увеличение массовой доли Pu в нерастворенном остатке с ростом массовой доли Pu в ОЯТ авторы работы связывают с образованием интерметаллидов Pu с продуктами деления. Дополнительным доказательством данного предположения является значительное содержание в нерастворенном остатке ОЯТ Mo и Ru, суммарные массовые доли которых составляют до половины массы нерастворенного остатка.

В работе [156] изучены закономерности растворения уранового оксидного топлива, отработавшего до достижения выгорания 40–43 МВт сут/(кг U), с временем выдержки на момент проведения работ 8 лет. Перед проведением растворения твэл разрезали на фрагменты длиной 20–30 мм. Всего подготовлено около 300 фрагментов. Растворение проводили в 6.5 М HNO<sub>3</sub> при нагревании до 95°C в течение 5 ч в закрытом аппарате растворения, снабженном трубкой для отвода отходящих газов. Каждые 15 мин отбирали около 5 мл раствора для анализа содержания U, Pu, Zr, Ru. Дополнительно за процессом растворения следили, измеряя активность <sup>85</sup>Kr в отходящих газах. Полученный раствор фильтровали с использованием фильтра с размером пор 3 мкм для отделения нерастворенного остатка. После высыхания осадок взвешивали и исследовали методом сканирующей электронной микроскопии.

Показано, что около 90% топлива растворяется в течение первых 30 мин эксперимента, причем растворение U и Pu происходит симбатно. Основными компонентами нерастворенного остатка являются металлы Ru, Rh, Pd, Mo, Zr. Массовая доля U в нерастворенном остатке 2.4%, Pu – 0.24%.

Экспериментальные данные по массе и составу нерастворенного остатка отработавшего уранового оксидного и МОХ-топлива согласуются с результатами, полученными при растворении волоксидированного модельного смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) ОЯТ [157]. Состав мо-

дельного СНУП ОЯТ обоснован авторами ранее на основании расчетных моделей и первичных экспериментальных данных [158]. Модельное ядерное топливо помимо основных компонентов – U и Pu – содержало Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, La, Sr и Ba. Растворение окисленного модельного ОЯТ проводили в 10.4 М HNO<sub>3</sub> при нагревании в течение 6 ч. В качестве аппарата-растворителя использовали термостойкую колбу, снабженную обратным холодильником. По окончании растворения исходный раствор фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента». Осадок промывали слабым раствором азотной кислоты, высушивали, взвешивали и анализировали. Масса нерастворенного остатка в зависимости от параметров волоксидации составила от 2.13 до 7.79% от массы модельного ядерного топлива, взятого для растворения. Элементный анализ, проведенный микрорентгеноструктурным методом, показал, что осадок содержит благородные металлы, Mo и Zr. По результатам рентгенофазового анализа нерастворенного остатка установлено, что основными фазами в нем являются MoO<sub>3</sub>, RuO<sub>2</sub>, Mo, PdO, Pd, RhO<sub>2</sub>. Доля Pu, оставшегося в нерастворенном остатке, не превышает 0.36% от массы Pu, содержащегося в исходном образце модельного ОЯТ.

Изучению полноты растворения волоксидированного уранового оксидного отработавшего ядерного топлива в сравнении с неволоксидированными образцами ОЯТ и образцами необлученного уранового оксидного топлива посвящена работа [159].

Экспериментальные исследования проводили с образцами ОЯТ с выгоранием от 8.0 до 31.5 МВт·сут/(кг U). На первом этапе твэлы разделяли на фрагменты длиной от 2.5 до 3.8 см с использованием гидравлических ножниц. Авторы отмечают, что замятие концов подготовленных фрагментов не превышало 20% и существенно не влияло на скорость и полноту окисления. Вместе с тем, данный экспериментальный факт следует принять во внимание при анализе результатов, представленных в цитируемой работе. Волоксидацию проводили при температуре от 490 до 520°C при продувке объема печи воздухом в течение 3 ч с перемешиванием подготовленных фрагментов твэлов роторной мешалкой со скоростью 3.5 об/мин и без перемешивания в тех же температурных режимах в течение 4 ч. Установлено, что при использовании перемешивания происходит полное отделение как

отработавшего, так и неотработавшего топлива от оболочек ТВЭЛ. Более 95% образовавшегося порошка имеет размер <44 мкм. Без перемешивания от оболочек отделяется около 60% ОЯТ. Проведение второго цикла волоксидации приводит к отделению еще 7% ОЯТ. Показано, что в результате волоксидации  $UO_2$  переходит в  $U_3O_8$ .

Растворение волоксидаированного порошка топлива проводили в колбе с обратным холодильником при продувке раствора воздухом. Вначале навеску ОЯТ или неотработавшего топлива растворяли в 1–3 М  $HNO_3$  при температуре не более 50°C в течение 2 ч. На второй стадии в раствор вносили 10 М  $HNO_3$  и проводили растворение еще 2 ч без нагревания. Авторы отмечают, что на первой и второй стадиях происходит растворение более половины порошка ОЯТ. На третьей стадии повышали температуру до 90°C и проводили растворение еще в течение 2 ч.

Установлено, что с ростом выгорания ОЯТ количество нерастворенного остатка увеличивается от 1 до 10% от массы ОЯТ. В составе нерастворенного остатка может содержаться до 8.6%  $Pu$ . Повторное растворение нерастворенного остатка в 10 М  $HNO_3$  при нагревании приводит к количественному переводу  $Pu$  в раствор. Оставшийся после повторного растворения нерастворенный остаток состоит главным образом из  $Mo$ ,  $Rh$  и  $Pd$ .

Заслуживает внимания способ обработки нерастворенного остатка, образовавшегося при растворении уранового оксидного топлива, отработавшего в реакторе типа PWR до выгорания 70 МВт·сут/(кг U), примененный авторами работы [160]. Обработку осадка, содержащего  $Ru$ ,  $Rh$ ,  $Pd$ ,  $Tc$ ,  $Mo$ ,  $Zr$ ,  $Te$ , следовые количества  $U$ ,  $Pu$ ,  $Cs$ ,  $Co$ ,  $Eu$  и  $Am$ , проводили газовой смесью, содержащей 10%  $NF_3$  и 90%  $Ar$ , при температуре от 400 до 550°C.

Показано, что при температуре 400°C от осадка в виде летучих фторидов отделяются  $Mo$  и  $Tc$ , а при температуре 550°C отделяется  $RuF_5$ . После завершения фторирования нерастворенный остаток состоит из металлического  $Pd$  и  $RhF_3$ .

В работе [161] приводятся результаты определения  $Ru$ ,  $Rh$ ,  $Pd$ ,  $Te$ ,  $Mo$ ,  $Zr$  в урановом оксидном топливе, отработавшем в реакторе типа PWR. Исследовали три образца ОЯТ с выгоранием 36.19, 36.21 и 38.97 МВт·сут/(кг U).

Перед растворением из ТВЭЛ вырезали фрагменты, содержащие 0.5–1.0 г ОЯТ. Растворение вырезанных фрагментов проводили в кипящей 7.5 М  $HNO_3$ . После завершения растворения полученный раствор фильтровали через фильтр с диаметром пор 0.7 мкм. Нерастворенный остаток на фильтре четырежды промывали 5 мл 0.1 М  $HNO_3$ , высушивали под лампой. Высушенный остаток исследовали методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа для установления его качественного состава. После завершения качественного анализа фильтр смачивали 0.1 мл дистиллированной воды и 0.1 мл фтороводородной кислоты, переносили в тефлоновый сосуд и нагревали до 60°C на электрической плитке. Данная процедура необходима для растворения силикатов, являющихся матрицей фильтрующего волокна. Далее нерастворенный остаток заливали смесью концентрированных азотной и соляной кислот, взятых в соотношении 1 : 12.5 по объему. Герметично закрывали тефлоновый сосуд и продолжали растворение в течение 20 ч при температуре 220°C. После завершения растворения полученный раствор переносили в мерную колбу, тефлоновый сосуд дважды промывали 2 мл 0.1 М  $HNO_3$ . Промывные растворы объединяли с основным. На финальной стадии раствор в мерной колбе разбавляли 0.1 М  $HNO_3$ . Из полученного раствора отбирали аликвоты, проводили разделение элементов методом катионообменной и экстракционной хроматографии, после чего проводили элементный анализ фракций методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

В работе [162] разработана процедура элементного и изотопного анализов отработавшего ядерного топлива методом ICP-MS. Растворение анализируемого образца проводили в соответствии со следующим алгоритмом. Таблетки отработавшего топлива массой около 30 г растворяли в 200 мл 7 М  $HNO_3$  в течение 8 ч при нагревании. Нерастворенный остаток отделяли фильтрованием, сушили, взвешивали, после чего растворяли в смеси концентрированных соляной и азотной кислот, взятых в объемном соотношении 9 : 1.

Для перевода в раствор металлов платиновой группы известен и внедрен в аналитическую практику метод щелочного плавления с окислителем. В качестве окислителей чаще всего применяют ни-

траты и пероксиды щелочных металлов, пероксид бария [163].

Сплавление также можно применять для перевода в раствор нерастворенного остатка ОЯТ. В статье [164] приведены результаты качественного и количественного анализа нерастворенного остатка, образующегося при растворении ОЯТ реактора на быстрых нейтронах. Растворению подвергнуты шесть партий образцов ОЯТ с начальным содержанием Pu от 18.0 до 29.1% и выгоранием от 40.1 до 63.7 МВт·сут/(кг U). Пять партий образцов представляли собой фрагменты твэла, из которых четыре имели длину 1 см, пятая партия образцов – фрагменты длиной 3 см, шестая партия представлена порошком ОЯТ. Общая масса ОЯТ, взятая для растворения, варьировалась от 83.0 до 576.1 г.

На первой стадии растворение образцов проводили в 6 М HNO<sub>3</sub> при нагревании до 95°C. Время растворения варьировали от 2 до 10 ч. Растворение фрагментов твэла длиной 3 см и общей массой ОЯТ 576.1 г проводили в 3.7 л азотной кислоты. В остальных экспериментах объемы азотной кислоты, взятой для растворения, находились в пределах от 205 до 360 мл.

На второй стадии полученный раствор последовательно фильтровали через металлический фильтр с диаметром пор 2 мм для отделения оболочек твэла, затем через предварительно взвешенный фильтр из стекловолокна с диаметром пор 1 мкм для отделения нерастворенного остатка. Фильтры обмывали раствором азотной кислоты, после чего фильтр из стекловолокна с нерастворенным остатком ОЯТ нагревали в течение 2 ч в 3 М HNO<sub>3</sub> для дорастворения U и Pu. По окончании растворения фильтр из стекловолокна с нерастворенными остатками отделяли от раствора, проводили повторное фильтрование раствора, полученного на второй стадии, через извлеченный фильтр. Фильтр с нерастворенным остатком сушили и взвешивали. Часть нерастворенного остатка ОЯТ взвешивали и переводили в раствор методом щелочного сплавления с окислителем. Для сплавления навеску нерастворенного остатка смешивали со смесью пероксида и карбоната натрия, нагревали в печи сопротивления до температуры 750°C. Авторы работы не указывают время проведения процесса сплавления. После завершения сплавления плав растворяли в азотной кислоте, в полученном растворе определяли содер-

жание Pu методом  $\alpha$ -спектрометрии и Tc, Ru, Rh, Pd, Mo, Zr методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

По результатам исследований установлено, что масса нерастворенного остатка на первой стадии растворения не превышает 1% от массы ОЯТ, взятой для проведения исследований. Массовая доля Pu в нерастворенном остатке, полученном на первой стадии растворения, находится в диапазоне от 1.8 до 5.9%, массовая доля U не превышает 4%. После дорастворения U и Pu на второй стадии их массовые доли в нерастворенном остатке не превышают 0.05 и 0.25% соответственно. Показано, что основными компонентами нерастворенного остатка являются Mo, Tc, Ru, Rh и Pd. Примененная процедура сплавления позволяет количественно перевести в раствор нерастворенный остаток.

В исследовании [165] для перевода в раствор нерастворенного остатка ОЯТ также применен метод щелочного сплавления с окислителем. Авторы приводят результаты анализа трех образцов отработавшего уранового оксидного топлива с выгоранием от 30 до 70 МВт·сут/(кг U).

Нерастворенный остаток получен при растворении навесок порошков ОЯТ массой 12–13 г, предварительно отделенных от оболочки, в растворе 200 г/л карбоната аммония с периодической добавкой 30%-ного пероксида водорода при перемешивании без нагревания. При таком способе растворения уран и большая часть продуктов деления переходят в раствор, а благородные металлы остаются в нерастворенном остатке [142, 166].

Нерастворенные компоненты ОЯТ отделяли центрифугированием, промывали водой, сушили и взвешивали. Масса нерастворенного остатка составила 0.2% от исходной массы ОЯТ для образца с выгоранием 30 МВт·сут/(кг U) и 1.9% для образца с выгоранием 70 МВт·сут/(кг U).

Навеску нерастворенного остатка ОЯТ сплавили со смесью KOH и KNO<sub>3</sub>, взятых в соотношении 1 : 0.75 по массе. Навеску флюса, в три раза превышающую массу навески нерастворенного остатка, помещали в никелевый тигель и сплавили. Авторы работы не приводят температурные режимы и время сплавления. После охлаждения расплав растворили в воде, центрифугировали для отделения нерастворенной фазы.

Нерастворенный остаток вновь помещали в тигель, сушили и повторно сплавляли с новой порцией щелочного флюса. Для количественного перевода в раствор потребовалось три последовательных плавления. Растворы, полученные в результате растворения трех плавов, объединяли, определяли качественный и количественный состав объединенного раствора методами оптической эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Установлено, что кроме Mo, Tc, Ru, Rh и Pd, нерастворенный остаток содержит значимые количества Te: от 2.6 до 9.3% от массы нерастворенного остатка. Вероятно, этот экспериментальный факт связан с тем, что Te растворяется в карбонатно-пероксидной системе хуже, чем в растворах минеральных кислот.

Перспективным направлением перевода в раствор нерастворенного остатка ОЯТ при проведении радиохимического и элементного анализов является использование систем микроволнового разложения, которые позволяют проводить растворение в минеральных кислотах при повышенной температуре и давлении. Создаваемые системами микроволнового разложения условия позволяют сократить время растворения, а применение герметичных автоклавов – минимизировать потери летучих продуктов деления при растворении образцов ОЯТ. Такие системы нашли широкое применение для определения металлов платиновой группы, Mo, W, Ti в геологических образцах [167, 168].

В работе [169] система микроволнового разложения применена для перевода в раствор U и Pu, содержащихся в образцах почвы, отобранных в 30-километровой зоне Чернобыльской АЭС. Навески исследуемых образцов массой около 0.5 г растворяли в 5 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  с добавлением 1 мл 40%-ной  $\text{HF}$  под давлением. Авторы работы отмечают, что указанная процедура растворения не позволяет количественно перевести в раствор  $\text{PuO}_2$ , нагретый при аварии на АЭС до высоких температур. По этой причине после растворения в азотной кислоте в раствор добавляли концентрированную соляную кислоту и продолжали растворение при нагревании под давлением. Из полученного раствора отбирали аликвоты, в которых определяли изотопный состав и массовое содержание нуклидов U и Pu методом изотопного разбавления с масс-спектрометрическим окончанием.

В работе [170] показано, что скорость растворения частиц  $\text{UO}_2$  размером 450–550 мкм в 4 М  $\text{HNO}_3$  при температуре 110°C возрастает практически вдвое при использовании системы микроволнового нагрева по сравнению со скоростью растворения  $\text{UO}_2$  в тех же условиях, но с использованием классического разогрева системы электроплиткой. Установлено, [171] что в диапазоне концентраций  $\text{HNO}_3$  4–8 М и мощности микроволнового излучения 600 Вт и температуре 90–110°C гетерогенный процесс растворения  $\text{UO}_2$  протекает в диффузионной области. Следовательно, на скорость растворения  $\text{UO}_2$  будут существенно влиять такие факторы, как скорость перемешивания раствора и степень измельчения частиц  $\text{UO}_2$ .

Однако работ по применению систем микроволнового разложения для перевода в раствор образцов ОЯТ при проведении их радиохимического и элементного анализов нами не обнаружено. Основные сложности применения подобного способа перевода в раствор образцов ОЯТ связаны с адаптацией серийно выпускаемых моделей для работы в условиях радиационно-защитной камеры [172].

#### ЛОКАЛИЗАЦИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ ОЯТ НА СТАДИИ РАСТВОРЕНИЯ ДЛЯ ИХ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Определение удельной активности летучих компонентов ОЯТ осложнено тем, что еще до передачи исследуемого образца в аналитическую лабораторию происходят их неконтролируемые потери.

В исследовании [173] показано, что иод в облученном уран-плутониевом топливе образует иодид цезия и мигрирует в периферийные области топливного столба, имеющие меньшую температуру. Радиальная миграция радионуклидов иода может приводить к их частичному выходу в зазор между ОЯТ и оболочкой твэла [174]. При резке твэла с целью передачи фрагмента в аналитическую лабораторию часть радионуклидов иода переходит в газовую фазу и покидает матрицу ОЯТ. В работе [175, с. 404] потери нуклидов иода на стадии механической подготовки образца оценены на уровне 5–10% от их общего содержания в ОЯТ.

Радиальная миграция и выход в зазор между топливом и оболочкой твэла характерна и для инерт-

ных газов, образующихся в процессе облучения ядерного топлива. В исследовании [173] методом электронно-зондового микроанализа установлено, что в отработавшем МОХ-топливе ксенон находится только в периферийных областях топливного столба. Выход ксенона из топливной матрицы оценен авторами исследования на уровне  $94 \pm 4\%$  для центральной части твэла и на уровне  $91 \pm 4$  и  $87 \pm 6\%$  на расстоянии 20 мм от верхнего и нижнего торцевых экранов соответственно.

Величина удельной активности трития в ОЯТ существенным образом зависит от температуры топлива в момент облучения [65, с. 130–131; 176]. При увеличении температуры удельная активность трития в топливной композиции уменьшается за счет диффузии через оболочку тепловыделяющего элемента. В исследованиях [177, 178] установлено, что степень диффузии трития может достигать 95–99%.

Учесть перечисленные факторы достаточно сложно, что существенным образом увеличивает неопределенность результатов разрушающего радиохимического анализа, осложняет их интерпретацию. Фактически величины удельных активностей летучих компонентов ОЯТ, полученные в результате разрушающего радиохимического анализа, соответствуют только той части радионуклидов, которые остались в матрице ОЯТ перед процедурой растворения.

Количественное определение летучих компонентов ОЯТ требует разработки специальных процедур их улавливания и локализации на стадии перевода исследуемого образца в раствор.

Для определения удельной активности  $^{14}\text{C}$  в образцах ОЯТ на стадии растворения необходимо обеспечить не только количественный перевод образца в раствор, но и стопроцентное окисление находящегося в составе ОЯТ  $^{14}\text{C}$  до  $^{14}\text{CO}_2$ , поскольку основным способом улавливания радиоуглерода при проведении радиохимических исследований является использование ловушек, заполненных раствором щелочи.

Количественное окисление углерода до углекислого газа осложняется тем, что химические формы углерода в ОЯТ достоверно неизвестны. Предполагается, что углерод в ОЯТ присутствует, главным образом, в виде элементарного углерода и карби-

дов [179–182]. Кроме того, отсутствуют образцы ОЯТ, метрологически аттестованные на содержание  $^{14}\text{C}$ , с использованием которых можно было разработать процедуры его окисления методом «введено–найдено».

Установлено, что при растворении карбидов урана и плутония, полученных методом карботермического синтеза из их диоксидов, в растворах азотной и серной кислот присутствуют органические соединения, такие как щавелевая, меллитовая кислоты, что свидетельствует о незначительном окислении углерода [183]. В работе [184] представлены результаты изучения процесса растворения смешанного уран-плутониевого карбидного топлива в азотной кислоте. Образующийся при растворении углекислый газ поглощали ловушками, содержащими раствор 0.1 М NaOH. После завершения растворения количество поглощенного углекислого газа определяли кислотно-основным титрованием с использованием в качестве титранта раствора соляной кислоты. Показано, что количество углерода, найденное в щелочных ловушках, в зависимости от концентрации азотной кислоты, температуры и времени растворения составляет от 32 до 62% от его содержания в карбидах урана и плутония. При этом уран и плутоний количественно переходят в раствор. Этот экспериментальный факт указывает на то, что количественного окисления углерода до углекислого газа в исследованных экспериментальных условиях не происходит.

Для увеличения степени конверсии углерода до  $\text{CO}_2$  при растворении карбидов урана, плутония и смешанного уран-плутониевого карбидного топлива авторами работы [185] предложено вносить в растворы азотной кислоты окислитель. В качестве окислителей рассмотрены  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaBiO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{AgO}$ . Выделяющийся в процессе растворения диоксид углерода улавливали ловушками, содержащими 50 мл раствора 0.1–1 М NaOH. Для отделения  $^{14}\text{CO}_2$  от оксидов азота перед щелочными ловушками размещали две поглотительные колонки с  $\text{MnO}_2$ . Количество диоксида углерода, выделяющегося при растворении, определяли титрованием щелочи в ловушках со стандартным раствором соляной кислоты. Установлено, что максимальная степень конверсии углерода в углекислый газ, равная 50%, достигается при использовании в качестве окислителя  $\text{NaBiO}_3$ . Во

всех экспериментальных условиях сумма углерода, выделившегося в виде диоксида углерода, и элементарного углерода, присутствующего в растворе азотной кислоты, соответствовала его теоретическому значению в пределах погрешности метода определения.

Авторы работы [186] при определении удельной активности  $^{14}\text{C}$  в облученном графите растворяли навеску исследуемого вещества в смеси концентрированных  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$ , взятых в соотношениях 4 : 1 : 1 по объему, при нагревании до температуры 150–200°C. Растворение проводили в колбе с обратным холодильником, последовательно соединенным с тремя ловушками. Первая заполнена водой и предназначена для улавливания паров воды и кислот. Вторая и третья заполнены раствором 1 М NaOH. Щелочные ловушки предназначены для улавливания  $^{14}\text{C}$ , выделяющегося в виде углекислого газа. Удельную активность  $^{14}\text{C}$  в щелочных ловушках определяли методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии. Авторы утверждают, что представленный способ перевода в раствор облученного графита позволяет количественно окислить углерод до углекислого газа.

В работе [187] для определения удельной активности  $^{14}\text{C}$  в ОЯТ реактора CANDU авторами применен аппарат растворения, представляющий собой колбу, снабженную обратным холодильником, имеющим трубку для отвода отходящих газов. Трубка имеет участок, содержащий CuO, нагреваемый с помощью трубчатой печи до температуры 600°C. Данный участок предназначен для окисления угарного газа до  $\text{CO}_2$ . После участка нагрева расположен фильтр с активированным углем для сорбции выделяющихся радионуклидов иода. Для улавливания  $^{14}\text{CO}_2$  после угольного фильтра последовательно расположены две щелочные ловушки с растворами NaOH.

При проведении исследований фрагменты твэла с ОЯТ длиной около 2 см растворяли в смеси, состоящей из 100 мл 50%  $\text{HNO}_3$  и 8 мл раствора 1.6 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , при нагревании в течение 6 ч и барботаже раствора азотом для отвода выделяющихся при растворении газов. Удельную активность  $^{14}\text{C}$  определяли по результатам анализа щелочных ловушек аппарата растворения методом ЖСС.

По результатам исследования 7 образцов ОЯТ реактора CANDU с различной величиной выгорания удельная активность  $^{14}\text{C}$  составила от  $3.61 \times 10^6$  до  $1.03 \times 10^7$  Бк/(кг U). Авторы отмечают, что полученные результаты на порядок меньше расчетных значений, полученных с использованием кода ORIGEN-S [188]. Расхождения экспериментальных и расчетных значений авторы работы объясняют меньшим количеством азотосодержащих примесей в топливе, чем это предусмотрено регламентом его производства и принято для получения расчетных значений.

Предложенная в работе [187] схема растворения применена авторами исследования [189, с. 39–42] для определения удельной активности  $^{14}\text{C}$  в ОЯТ реакторов типа BWR и PWR.

Для количественного окисления различных форм углерода, находящегося в ОЯТ, до  $^{14}\text{CO}_2$  применяют продувку раствора озоном. Так, работа [190] посвящена определению  $^{14}\text{C}$  во фрагментах твэла с отработавшим урановым оксидным топливом общей массой 51.46 г и выгоранием 53.1 МВт·сут/(кг U). Растворение проводили в азотной кислоте при температуре 95°C в течение 2 ч. Через объем раствора ОЯТ пропускали поток озона с производительностью 3.6 г/ч. Авторы отмечают, что масса нерастворенного остатка ОЯТ составила менее 0.01 г, что подтверждает эффективность такого варианта растворения. Оболочки после растворения топлива обмывали азотной кислотой, высушивали и взвешивали. Масса оболочек составляла 9.08 г. После этого оболочки растворяли в смеси азотной и плавиковой кислот при одновременном пропускании озono-воздушной смеси. Выделяющийся на стадиях растворения ОЯТ и оболочек твэла  $^{14}\text{CO}_2$  улавливали двумя ловушками с растворами NaOH. Удельную активность  $^{14}\text{C}$  в щелочных ловушках определяли методом жидкостно-сцинтилляционного счета. Суммарное содержание  $^{14}\text{C}$  во фрагментах твэлов оценено авторами на уровне  $1.3 \times 10^4$  Бк/г твэла, из них 14% – это количество  $^{14}\text{C}$ , содержащегося в оболочке. При таком варианте растворения и улавливания  $^{14}\text{CO}_2$  возможен переход в щелочные ловушки летучих продуктов деления, прежде всего изотопов рутения, которые будут мешать определению  $^{14}\text{C}$  методом ЖСС. Однако авторы цитируемой работы не упоминают о сложностях, связанных с мешающим

влиянием изотопов рутения на результаты определения удельной активности  $^{14}\text{C}$ . Основным изотопом рутения в ОЯТ, мешающим определению  $^{14}\text{C}$  по предложенной авторами схеме, является  $^{106}\text{Ru}$  с периодом полураспада 373.6 сут. [191] Вероятно, время выдержки образцов топлива до проведения исследований было значительным, поэтому авторы не столкнулись с необходимостью локализации  $^{106}\text{Ru}$  до щелочных ловушек.

Аналогичный прием применен авторами работы [192] при определении удельной активности  $^{14}\text{C}$  в образцах отработавшего уран-плутониевого нитридного топлива. В предварительной серии экспериментов исследована полнота окисления графита и ацетата натрия. Показано, что в 8 М  $\text{HNO}_3$  при температуре 100–105°C и продувке раствора озон-воздушной смесью в течение 7 ч происходит количественное окисление 0.0111 г графита и 0.0189 г ацетата натрия до углекислого газа. Количество окисленного углерода превышает его теоретическое содержание в образце ОЯТ, передаваемом для проведения радиохимического анализа. По данным работы [193], содержание углерода в изготовленных образцах уран-плутониевого нитридного топлива составляет от 0.05 до 0.12%. В работе [193, с. 141] указано, что содержание примесей углерода в шести партиях уран-плутониевого нитридного топлива, изготовленных различными организациями, находится в диапазоне от 0.01 до 0.095%. Отмечается, что начальное содержание углерода, находящегося в таблетке уран-плутониевого нитридного топлива в виде примеси, не должно превышать 0.15% [194], поскольку возрастание массовой доли углерода приводит к увеличению распухания нитридного топлива при облучении [195]. Расчетное содержание  $^{14}\text{C}$  в СЧУП ОЯТ реактора БРЕСТ составляет  $1.14 \times 10^{-4}$  г/г исходного урана и плутония [196].

При массе анализируемого образца ОЯТ, равной 2 г, и массовой доли углерода в исходном СЧУП топливе 0.15% содержание углерода составит 0.003 г.

Обоснованные в серии модельных экспериментов режимы растворения применены авторами для растворения СЧУП ОЯТ с выгоранием 5.57 и 6.84% т.а. [192]. Растворение фрагментов твэлов с облученным СЧУП топливом массой 3.3285 и 4.6823 г проводили в 8 М  $\text{HNO}_3$  при нагревании до 95°C и продувке раствора озон-воздушной смесью со скоростью  $1.2 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$ , что соответствует скорости

подачи озона  $2.5 \times 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{ч}^{-1}$ . В качестве аппарата растворения использовали колбу Эрленмейера, снабженную дефлегматором и герметично соединенную с поглотителями Петри. Первый поглотитель Петри содержал раствор азотной кислоты и предназначался для улавливания выделяющихся при растворении изотопов рутения для исключения их влияния на определение  $^{14}\text{C}$ . Для локализации  $^{14}\text{CO}_2$  использовали два поглотителя Петри, содержащих раствор  $\text{NaOH}$ . Удельную активность  $^{14}\text{C}$  определяли методом ЖСС. Полученные в работе [192] величины удельной активности  $^{14}\text{C}$  в СЧУП ОЯТ с выгоранием 5.57 и 6.84% т.а., равные  $(1.2 \pm 0.2) \times 10^7$  и  $(1.5 \pm 0.2) \times 10^7$  Бк/г соответственно, согласуются с расчетными данными, представленными в работе [194]. Это свидетельствует о правильности предложенной процедуры растворения ОЯТ, эффективности схем окисления  $^{14}\text{C}$  и локализации  $^{14}\text{CO}_2$ .

В работе [197] представлены результаты исследований по определению удельной активности  $^{14}\text{C}$  в оксидном топливе реакторов типа PWR и BWR. Образец топлива после взвешивания помещали в реакционный сосуд, добавляли 7 М  $\text{HNO}_3$ , нагревали до кипения. Для улавливания  $^{14}\text{CO}_2$  использовали две группы щелочных ловушек. Первую устанавливали непосредственно за аппаратом растворения, вторую размещали после ячейки с оксидом меди, нагретой до температуры 750°C, где проходило дополнительное окисление отходящих углеродсодержащих газов до  $^{14}\text{CO}_2$ .

Еще одним способ конверсии различных форм углерода в  $\text{CO}_2$  при проведении радиохимических исследований является предварительная термическая обработка анализируемого образца.

В исследовании [198] описан способ определения содержания  $^{14}\text{C}$  в урановом оксидном топливе с выгоранием 23.7 МВт·сут/(кг U), отработавшем в реакторе типа PWR. Образец топлива помещали в вакуумную печь, выдерживали в течение 3 ч при 1000–1500°C. Отходящий газ, содержащий тритий и  $^{14}\text{C}$ , пропускали через печь, содержащую  $\text{CuO}$ , при температуре 600°C. На выходе устанавливали ловушки с водой для улавливания трития в виде тритированной воды и со щелочным раствором для улавливания  $^{14}\text{C}$  в виде  $^{14}\text{CO}_2$ . Показано, что использование описанной процедуры позволяет вы-

делить из топлива и задержать в водных ловушках более 99% трития и около 55%  $^{14}\text{C}$ .

В работе [199] исследованы термическое охрупчивание циркониевой оболочки и окисление оксидного ОЯТ с выгоранием 60 МВт·сут/(кг U) и выдержкой около 2 лет на установке «Мини-хруст». В установку загружали фрагменты твэлов общей массой ~400 г по  $\text{UO}_2$ . Вскрытие оболочки проводили при температуре 1000–1100°C в среде азота. Затем топливную композицию окисляли в среде 50 об%  $\text{O}_2$ –50 об%  $\text{N}_2$  при температуре 500–550°C. Отходящий газ очищали от летучих продуктов деления на аэрозольном фильтре. Углерод улавливали в четырех абсорберах-поглотителях, заполненных раствором 2 М NaOH. После газотермических операций ОЯТ растворяли в 6 М  $\text{HNO}_3$ . Содержание  $^{14}\text{C}$  определяли радиометрически с использованием внутренних стандартов. Удельная активность  $^{14}\text{C}$  составила  $1.13 \times 10^4$  Бк/г  $\text{UO}_2$ .

Схожие методические приемы применяются при определении удельной активности  $^{14}\text{C}$  в облученном графите. В работах [200, 201] образцы облученного графита уран-графитового ядерного реактора сжигали в расплаве с двухкомпонентным окислителем, представляющим собой смесь  $\text{CuO}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ , что позволило иметь низкую температуру плавления – до 660°C. После завершения процесса окисления устройство, в котором проходил процесс, вакуумировали, газовую фазу пропускали через ловушки, содержащие раствор NaOH. Содержание  $^{14}\text{C}$  в щелочном растворе определяли методом ЖСС. Установлено, что в указанных условиях возможно количественное окисление и улавливание  $^{14}\text{C}$  в виде  $^{14}\text{CO}_2$  щелочными ловушками. По результатам измерений 10 образцов графита из центральной кладки реактора АВ-2, облучавшихся в течение 30 лет, установлено, что средняя удельная активность  $^{14}\text{C}$  в них составляет  $3.7 \times 10^5$  Бк/г.

Термическое разложение лежит в основе процедуры, предложенной авторами работы [202] для определения удельной активности трития в оболочке твэла, отработавшего в реакторе типа PWR. На первом этапе анализа фрагменты твэла с урановым оксидным топливом длиной от 3 до 5 мм растворяли в 4 М  $\text{HNO}_3$ . После растворения ОЯТ оболочки твэла, изготовленные из сплава циркалой-4 [203], промывали азотной кислотой для удаления остаточного содержания ядерного материала и разрезали

алмазной фрезой на три фрагмента. Один фрагмент помещали в печь, последовательно соединенную с барботером, заполненным водой для улавливания трития, выделяющегося в виде НТО, далее следовала колонна с  $\text{CuO}$ , подогреваемая до температуры 700°C для окисления трития, выделяемого в виде НТ до НТО, после колонны окисления трития размещали еще один барботер с водой. Завершал каскад поглотителей барботер, заполненный раствором NaOH для улавливания нуклида  $^{129}\text{I}$ . Печь нагревали до температуры 1000°C и выдерживали в таком режиме в течение 4 ч. В качестве газа-носителя использовали He. В растворах барботеров определяли удельную активность трития методом ЖСС. Второй фрагмент оболочки твэла растворяли в смеси концентрированных азотной и соляной кислот при нагревании, в полученных растворах определяли удельную активность продуктов деления, активации и концентрацию компонентов сплава. Третью часть оболочки подвергали растворению с внутренней поверхности. Для этого внешнюю и боковые поверхности фрагментов оболочки твэла покрывали эпоксидной смолой, оставляя открытой для растворителя только внутреннюю поверхность. При растворении периодически отбирали пробы, в которых определяли удельную активность продуктов деления и активации. Толщину снятой внутренней поверхности оболочки оценивали по содержанию циркония в полученном растворе. Установлено, что глубина проникновения 98% продуктов деления в материал оболочки твэла не превышает 10 мкм, продукты активации, например,  $^{60}\text{Co}$ , равномерно распределены во всем объеме оболочки на основе сплава циркалой-4.

В работе [204] описана методика определения трития, апробированная на образцах смешанного нитридного уран-плутониевого топлива, отработавших в реакторах БОР-60 и БН-600. Растворение образцов топлива проводили в 8 М  $\text{HNO}_3$  при нагревании до 95–100°C в течение 7 ч в колбе, снабженной дефлегматором.

После завершения растворения ОЯТ проводили дистилляцию части раствора для отделения трития от остальных компонентов. Удельную активность трития в полученном конденсате определяли методом ЖСС с использованием предварительно установленного коэффициента пропорциональности, учитывающего долю трития, перешедшего из рас-

творя в конденсат. Отмечается, что при определении удельной активности трития в образцах ОЯТ с выдержкой на момент анализа 8 лет предложенная процедура позволяет получить достаточную степень очистки конденсата от остальных компонентов ОЯТ и без помех идентифицировать тритий методом ЖСС. Применение дистилляции при исследовании образцов ОЯТ с выдержкой менее 3 лет приводит к переходу в конденсат значительного количества изотопа  $^{106}\text{Ru}$ . Энергия  $\beta$ -излучения  $^{106}\text{Ru}$  ( $E_{\beta\text{ср}} = 10.1$  кэВ,  $E_{\beta\text{макс}} = 39.4$  кэВ) находится в одном диапазоне с энергией  $\beta$ -излучения трития и мешает его определению. В этом случае требуется дополнительная процедура разделения  $^{106}\text{Ru}$  и  $^3\text{H}$ , основанная на нагреве раствора конденсата, содержащего тритий и  $^{106}\text{Ru}$ , с окислителем, в качестве которого выбран  $\text{AgO}$ . В результате рутений окисляется до легколетучего  $\text{RuO}_4$  и отгоняется из раствора. Предложенная процедура позволяет снизить удельную активность  $^{106}\text{Ru}$  в конденсате с  $10^7$  Бк/мл до единиц беккерелей.

Согласно предварительным расчетам, выполненным с использованием программы SCALE, удельная активность  $^{129}\text{I}$  в СНУП ОЯТ БН-600 с выгоранием  $70$  МВт·сут/(кг U+Pu) и выдержкой после облучения 2 года должна составлять  $2.93 \times 10^3$  Бк/г, остальные изотопы иода либо отсутствуют, либо содержатся в крайне незначительных количествах, например, содержание  $^{131}\text{I}$  составляет  $6.5 \times 10^{-11}$  Бк/г [194].

По данным работы [205] содержание  $^{129}\text{I}$  в ОЯТ ВВЭР-440, поступающем на переработку, составит  $0.23$  кг/т, что соответствует удельной активности  $1.5 \times 10^3$  Бк/г.

При массе ОЯТ, взятого для проведения радиохимического анализа, равной 2 г, и объеме раствора, полученного при растворении анализируемого образца, равном 200 мл, удельная активность  $^{129}\text{I}$  составит для СНУП топлива  $29.3$  Бк/мл, для топлива ВВЭР-440 –  $15$  Бк/мл. Определение содержания йода-129 в растворе на фоне других компонентов ОЯТ затруднительно. Для определения удельной активности  $^{129}\text{I}$  необходима процедура его селективного выделения и локализации.

Авторами работы [187] предложена схема определения удельной активности  $^{129}\text{I}$  в урановом оксидном топливе. Навеску отработавшего топлива,

механически отделенного от оболочки твэла длиной около 2 см, помещают в ступку моторизованной машины для растирания порошков. Туда же вносят 100 мл боратного буферного раствора, содержащего  $0.02$  г/л KI. Ступку герметично закрывают крышкой, снабженной встроенным пестиком, и растирают образец в течение 4 ч. В серии предварительных экспериментов авторами показано, что сухое растирание порошков ОЯТ в моторизованной ступке в течение 3 ч приводит к тому, что более 90% всего порошка имеет размер от 5 до 20 мкм. Авторы делают заключение о том, что при таком фракционном составе будут обнажены границы всех зерен ОЯТ, что позволит иоду перейти в боратный буферный раствор. После завершения процедуры растирания/выщелачивания проводили фильтрование раствора. В фильтрат вносили молибдофосфат аммония для осаждения Cs с целью снижения дозовой нагрузки на персонал при проведении дальнейших операций. Осадок отделяли фильтрованием. В полученный фильтрат вносили раствор нитрата серебра для осаждения иода в виде иодида серебра и вновь проводили фильтрование через фильтр с размером пор  $0.2$  мкм. Образовавшийся осадок растворяли, в полученном растворе измеряли активность иода методом ЖСС.

В работе [206] для выделения нуклидов иода из облученного  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  с обогащением по  $^{235}\text{U}$ , равным 93.3%, применено растворение в азотной кислоте с добавлением перманганата калия. При этом происходит окисление иодид-ионов до иодат-ионов. Далее проводят восстановление иодат-ионов до молекулярного иода гидросиламином. Из полученного раствора молекулярный иод экстрагируют четыреххлористым углеродом или диэтиловым эфиром. После отделения органической фазы проводят реэкстракцию иода из  $\text{CCl}_4$  путем встряхивания с водным раствором, содержащим пиросульфит натрия и гидроксид аммония. Из полученного раствора иод осаждают раствором  $\text{AgNO}_3$ . Информацию о температурных режимах растворения, времени экстракции и реэкстракции, концентрациях используемых реагентов авторы работы не приводят. В качестве ловушек для локализации газообразных соединений иода можно использовать азотнокислый раствор нитрата ртути, как это предложено в процессе Mercurex [207–209], растворы концентрированной азотной кислоты, как в процессе Iodox [208–210],

или щелочи [114]. Ловушки, заполненные твердыми носителями, цеолитами, оксидом алюминия, импрегнированного нитратом серебра, силикагелями сложнее адаптировать для целей радиохимического анализа, поскольку в этом случае требуется предусмотреть отдельную процедуру растворения материала ловушки.

В исследовании [211] обоснована процедура селективного выделения нуклидов иода и рутения из облученных урановых мишеней. Мишени представляли собой навески триоксида урана природного обогащения массой около 0.1 г, заключенные в алюминиевую фольгу. Облучение мишеней проводили в исследовательском реакторе в течение 4 ч при потоке тепловых нейтронов, равном  $1 \times 10^{14}$  н·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>. Мишени охлаждали в течение 10 сут, а затем растворяли. Процедура растворения состояла из трех этапов.

На первом этапе облученную мишень помещали в колбу, снабженную входным отверстием для подачи воздуха. Выходное отверстие колбы последовательно соединено со щелочной ловушкой, содержащей 15 мл раствора 3 М NaOH с фильтром, охлаждаемым жидким азотом и содержащим уголь, импрегнированный нитратом серебра. В верхней части колбы на шлифе размещена делительная воронка с растворителем, в качестве которого использовали раствор 2 М NaOH. После герметичного соединения всех элементов аппарата растворения в колбу с облученной урановой мишенью при помощи делительной воронки добавляли 10 мл раствора щелочи. Растворение проводили в течение 12 ч при нагревании. На данной стадии происходит растворение алюминиевой оболочки, переход в раствор нуклидов иода и рутения. Авторы отмечают, что переход иода в щелочной раствор является практически количественным, а рутений распределяется между нерастворенной частью и растворителем и оседает на стенках аппарата растворения.

На втором этапе раствор отделяют от осадка центрифугированием, переносят в новую колбу аппарата растворения. Колбу последовательно соединяют с четырьмя ловушками, из которых первые две содержат раствор 3 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, третья и четвертая заполнены раствором 0.1 М NaOH, содержащим 0.01% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. За системой ловушек, как и на первом этапе растворения, размещен охлаждаемый угольный фильтр. В колбу аппарата растворения

вносят раствор серной кислоты, содержащий несколько капель 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, таким образом, чтобы конечная концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> составляла 20%. Полученный раствор нагревают до кипения и выдерживают данный режим в течение 3.5 ч. По завершении растворения радионуклиды иода обнаружены во всех четырех ловушках: в первой 22.2, во второй 1.5, в третьей 68 и в четвертой 5.6% от их исходного содержания. Общий выход радионуклидов иода в выбранном режиме составил 97.3%. Содержание других  $\gamma$ -излучателей во всех четырех ловушках было ниже предела обнаружения  $\gamma$ -спектрометрического метода анализа. Наличие радионуклидов иода на угольном фильтре также не зафиксировано. Потери радионуклидов иода на уровне 2.7% авторы работы связывают с его конденсацией на внутренних стенках аппарата растворения.

После селективного извлечения иода колбу аппарата растворения соединяют с двумя ловушками, содержащими раствор 0.1 М NaOH. К раствору, оставшемуся после второго этапа, добавляют концентрированную серную кислоту, содержащую перманганат калия, таким образом, чтобы конечная концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> составляла 40%. Раствор кипятят в течение 40 мин, при этом происходит дистилляция радионуклидов рутения в виде RuO<sub>4</sub>. Авторы отмечают, что выбранный режим дистилляции позволяет количественно извлечь радионуклиды рутения из раствора, полученного после отгонки иода. Содержание нуклидов рутения в первой щелочной ловушке составляет 65, во второй – 35% от его содержания в растворе, полученном после отгонки иода. Вместе с тем, суммарное содержание нуклидов рутения в щелочных ловушках составляет 65% от их исходного содержания в облученном образце. Потери рутения обусловлены неполным его растворением на первой стадии и распределением рутения по стенкам аппарата растворения.

Авторы статьи приводят достаточно подробные схемы аппаратов и режимы, примененные ими на каждой стадии растворения.

Продолжением исследований, представленных в работе [211], является алгоритм селективного извлечения нуклидов I, Ru и Cs из облученных урановых мишеней, приведенный в статье [212]. Урановая мишень представляла собой триоксид урана массой 0.025 г природного обогащения, завернутый в алюминиевую фольгу. Облучение мишени

проводили в потоке тепловых нейтронов, равном  $1 \times 10^{14} \text{ н} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , в течение 4 ч.

Режимы, условия и схема аппарата растворения, примененные авторами на первой стадии растворения, аналогичны представленным в работе [211]. После завершения щелочного растворения в колбу с исследуемым образцом вносили азотную кислоту с добавкой нескольких капель 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  таким образом, чтобы конечная концентрация  $\text{HNO}_3$  составляла 20%. Раствор нагревали до кипения и выдерживали указанный режим 4 ч. На данной стадии происходит выделение иода, который улавливали, как и в работе [211] четырьмя ловушками: две с раствором 3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и две с раствором 0.1 М  $\text{NaOH}$ , содержащим 0.01%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

После завершения дистилляции иода к полученному раствору добавляли азотную кислоту, содержащую перманганат калия, таким образом, чтобы конечная концентрация азотной кислоты в аппарате растворения составила 40%. Раствор нагревали и выдерживали при температуре кипения в течение 2.5 ч. При этом происходит дистилляция нуклидов рутения в виде  $\text{RuO}_4$  с последующим его улавливанием двумя ловушками, содержащими раствор 0.1 М  $\text{NaOH}$ . После отделения нуклидов рутения к полученному раствору добавляют  $\text{NaOH}$  до достижения pH 9.5 для получения осадков  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ , при этом в растворе остаются главным образом нуклиды цезия.

Применение предложенной процедуры растворения и улавливания летучих компонентов облученной урановой мишени позволяет количественно извлекать нуклиды I, 91.8% Ru и 69.7% Cs.

В работе [213] для выделения рутения из высокоактивных отходов предложено проводить его окисление до  $\text{RuO}_4$  смесью концентрированной азотной кислоты, содержащей иодную кислоту  $\text{H}_5\text{IO}_6$ , без нагревания, после чего экстрагировать  $\text{RuO}_4$  четыреххлористым углеродом. Выход Ru по предложенному способу составляет около 80%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для проведения радиохимического и элементного анализов ОЯТ в аналитическую лабораторию передается фрагмент твэла или предварительно отделенный от оболочки порошок ОЯТ.

Отработавшее ядерное топливо является неоднородным вследствие разной величины выгорания по длине твэла, перераспределения продуктов деления за счет градиента температур как в аксиальном, так и в радиальном направлениях. Для получения представительной пробы в случае передачи фрагмента твэла точно фиксируются координаты подготовленного для проведения исследований образца. В случае предварительного отделения ОЯТ от оболочки твэла возникает необходимость гомогенизации пробы. В противном случае существует вероятность того, что отобранная навеска порошка ОЯТ будет неrepresentative. В образцах ОЯТ с высоким выгоранием происходит взаимодействие топлива с оболочкой и механическое отделение топлива от оболочки затруднено. Для предварительного отделения топлива от оболочки возможно применение объемного окисления (волоксидации).

Представленные способы растворения отработавшего ядерного топлива и нерастворенного остатка можно разбить на 5 групп: растворение в минеральных кислотах и их смесях при атмосферном давлении, растворение в минеральных кислотах и их смесях при повышенном давлении, растворение с применением газов, электрохимическое растворение, сплавление с окислителем с последующим растворением плава.

Наиболее распространенным вариантом перевода в раствор отработавшего уранового оксидного топлива при проведении радиохимического и элементного анализов является растворение в азотной кислоте при нагревании.

При исследовании уран-плутониевых топливных композиций, уранового топлива с большой величиной выгорания или дисперсного уран-циркониевого топлива растворение проводят в смеси азотной и плавиковой кислот. Это способствует увеличению полноты растворения и сокращению времени перевод в раствор ОЯТ.

Основным недостатком применения фтороводородной кислоты является возможность образования кремниевой кислоты и нерастворимых силикатов при использовании стеклянных или кварцевых аппаратов растворения. Кроме того, внесение фтороводородной кислоты может привести к значительному или полному растворению оболочки твэла в зависимости от условий проведения процесса. Это

сделает невозможным экспериментальное определение массы ОЯТ, взятой для проведения исследований, которую рассчитывают по разности масс фрагмента твэла с ОЯТ и оболочки твэла после завершения растворения. Для минимизации негативных последствий внесение плавиковой кислоты проводят в минимально необходимых количествах. Применяют аппараты растворения, изготовленные из тефлона или других материалов, не взаимодействующих с фтороводородной кислотой. В некоторых случаях вместо фтороводородной кислоты в азотную кислоту вносят фториды щелочных металлов или аммония. Практикуют двухстадийную схему растворения. На первой стадии фрагмент твэла с ОЯТ растворяют в азотной кислоте при нагревании, при этом в раствор переходит основная масса ОЯТ, а оболочка твэла практически не растворяется. На второй стадии оболочку твэла с нерастворенным остатком отделяют от раствора и продолжают растворение в смеси азотной и плавиковой кислот.

Для количественного растворения топливной композиции без образования нерастворенного остатка применяют смесь азотной и соляной кислот, проводят продувку объема аппарата растворения озонированным кислородом. Такой способ растворения целесообразно применять для топливных композиций, содержащих значительное количество плутония, имеющих большую величину выгорания. Соляная кислота обладает повышенной коррозионной активностью к элементам защитного оборудования, изготовленным из нержавеющей стали, что накладывает дополнительные ограничения для ее применения при растворении ОЯТ.

Перспективным направлением являются методы электрохимического растворения ОЯТ. Основной сложностью применения данных методов при растворении ОЯТ в аналитических целях является внесение в раствор дополнительных элементов – медиаторов, способствующих окислению компонентов ОЯТ. Наиболее распространенными медиаторами являются электрогенерируемые ионы  $Ce(IV)$  и  $Ag(II)$ . Внесение медиаторов осложняет дальнейшую процедуру разделения компонентов ОЯТ для их последующего количественного определения.

С ростом величины выгорания и массовой доли Pu в образцах ОЯТ скорость его растворения уменьшается, при этом наблюдается увеличение массы нерастворенного остатка и массовой доли Pu в нем.

Основными компонентами нерастворенного остатка являются Ru, Rh, Pd, Mo, Tc, которые находятся в металлической форме, образуют интерметаллиды, оксиды и другие соединения.

Основные приемы растворения нерастворенного остатка ОЯТ идентичны для большинства отработавших топливных композиций и схожи с приемами, применимыми исследователями на стадии основного растворения ОЯТ. Это обусловлено идентичностью качественного и количественного составов нерастворенных остатков ОЯТ, образующихся при растворении различных топливных композиций в азотной кислоте.

Растворение нерастворенного остатка проводят в смесях азотной, плавиковой и соляной кислот при нагревании, применяют продувку раствора озono-воздушной смесью. Практикуются методы сплавления со смесью нитратов и гидроксидов щелочных металлов, электрохимическое растворение, например, с применением электрогенерируемых ионов  $Ag^{2+}$ . Перспективным направлением для перевода в раствор нерастворенного остатка ОЯТ является использование систем микроволнового разложения. Такие системы позволяют проводить растворение топливной композиции в герметично закрытых сосудах при повышенном давлении, и, как следствие, температура растворителя может существенно превышать температуру его кипения при атмосферном давлении.

Для локализации летучих соединений растворение ОЯТ проводят в колбах, снабженных дефлегматором или обратным холодильником, герметично соединенными с системой ловушек. Чаще всего это щелочные ловушки для улавливания  $^{14}C$  в виде углекислого газа, нуклидов иода, водные или кислотные ловушки для локализации нуклидов рутения и трития. Ловушки, заполненные твердыми компонентами, цеолитами, нитратом серебра на инертном носителе, силикагелями для аналитических целей подходят в меньшей степени, поскольку в этом случае требуется предусмотреть отдельную процедуру растворения материала ловушки.

Растворение образцов ОЯТ для аналитических целей в условиях радиационно-защитной камеры может внести существенный вклад в суммарную погрешность результатов анализа [214]. Основными источниками суммарной погрешности на стадии

растворения могут быть неконтролируемые потери материала или раствора при осуществлении операций с использованием манипуляторов, частичное растворение оболочки твэла, негерметичность аппаратов растворения или ловушек при анализе летучих продуктов деления, погрешности, связанные с определением объемов и масс растворов при разбавлении.

Оценка суммарной погрешности на стадии растворения ОЯТ осложнена тем, что в данном случае невозможно применение классического метода проверки с использованием эталонного образца. Погрешность, как правило, определяется экспертом аналитической лаборатории на основании погрешностей применяемых средств измерения, собственного опыта и знаний.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарев Л.И., Федоров Ю.С., Мирославов А.Е., Дегтярев А.М. // Атом. энергия. 2016. Т. 121, № 1. С. 51–54.
2. Пономарев Л.И., Белоногов М.Н., Волков И.А., Симоненко В.А., Шереметьева У.Ф. // Атом. энергия. 2019. Т. 126, № 3. С. 123–131.
3. Игнатъев В.В., Фейнберг О.С., Смирнов В.П., Ванюкова Г.В., Лопаткин А.В. // Атом. энергия. 2019. Т. 126, № 3. С. 137–143.
4. Белоногов М.Н., Волков И.А., Модестов Д.Г., Рыкованов Г.Н., Симоненко В.А., Хмельницкий Д.В. // Атом. энергия. 2020. Т. 128, № 3. С. 135–141.
5. Грачев А.Ф., Жеребцов А.А., Забудько Л.М., Хомяков Ю.С., Шадрин А.Ю., Глушенков А.Е., Скупнов М.В. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2017. № 4 (91). С. 140–150.
6. Коробейников В.В., Колесов В.В., Каражелевская Ю.Е., Терехова А.М. // Изв. вузов. Ядерная энергетика. 2019. № 2. С. 153–163.
7. Коробейников В.В., Колесов В.В., Терехова А.М., Каражелевская Ю.Е. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Ядерно-реакторные константы. 2020. № 1. С. 59–68.
8. Гулевич А.В., Елисеев В.А., Клинов Д.А., Коробейникова Л.В., Крячко М.В., Першуков В.А., Троянов В.М. // Атом. энергия. 2020. Т. 128, № 2. С. 82–87.
9. Адамов Е.О., Алексахин Р.М., Большов Л.А., Дедуль А.В., Орлов В.В., Першуков В.А., Рачков В.И., Толстоухов Д.А., Троянов В.М. // Изв. РАН. Энергетика. 2015. № 1. С. 5–13.
10. Шадрин А.Ю., Двоглазов К.Н., Иванов В.Б., Волк В.И., Шаталов В.В. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2014. № 1 (76). С. 69–80.
11. Шадрин А.Ю., Кащеев В.А., Двоглазов К.Н., Масленников А.Г., Мочалов Ю.С., Жеребцов А.А., Жданова О.В., Волк В.И., Устинов О.А., Дмитриев С.А. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2016. № 4 (87). С. 48–60.
12. Иванов В.К., Адамов Е.О., Спиринов Е.В., Соломатин В.М., Чекин С.Ю., Меняйло А.Н. // Радиация и риск (Бюл. Нац. радиационно-эпидемиологического регистра). 2020. Т. 29, № 1. С. 5–17.
13. Двоглазов К.Н., Завалина О.А., Павлюкевич Е.Ю., Зверев Д.В., Алексеенко В.Н. // Хим. технология. 2020. Т. 21, № 6. С. 275–281.
14. Белова К.Ю., Куликова С.А., Винокуров С.Е., Тюпина Е.А. // Успехи в химии и хим. технологии. 2019. Т. 33. № 1 (211). С. 36–37.
15. Лизин А.А., Томилин С.В., Погляд С.С., Прыжжевская Е.А., Юдинцев С.В., Стефановский С.В. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2018. № 3 (94). С. 57–72.
16. Рыков Н.С., Бежунов Г.М., Горбачев В.М. // Изв. вузов. Ядерная энергетика. 2018. № 4. С. 102–114.
17. Боздырев А.В., Задорожный А.В., Озрин В.Д., Тарасов В.И., Долинский И.О., Чернов С.Ю. // Атом. энергия. 2019. Т. 127, № 6. С. 322–327.
18. Крячко М.В., Хохлов Г.Н., Цикунов А.Г. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Ядерно-реакторные константы. 2017. № 3. С. 65–79.
19. Забродская С.В., Хомяков Ю.С., Цибуля А.А. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Ядерные константы, 2001. № 1. С. 88–93.
20. Родионова О.Е. // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50, № 2. С. 128–144.
21. Родионова О.Е., Померанцев А.Л. // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 4. С. 302–321.
22. Вершинин В.И. // ЖАХ. 2011. Т. 66, № 11. С. 1124–1134.
23. Олейник С.Г., Максимов М.В., Маслов О.В. // Атом. энергия. 2002. Т. 92, № 4. С. 268–272.

24. Олейник С.Г., Маслов О.В., Сергеев С.В., Максимов М.В. // Ядерные измерительно-информационные технологии. 2004. № 3 (11). С. 72–79.
25. Пыткин Ю.Н., Андрущечко С.А., Васильев Б.Ю., Голощапов С.Н. // Тр. Рос. Междунар. конф. по учету, контролю и физической защите ядерных материалов. Обнинск, 9–14 марта 1997 г. С. 637–645.
26. Matsuura S. // J. Nucl. Sci. Technol. 1975. Vol. 12, N 1. P. 24–34.
27. Александров К.А., Дворецкий В.Т., Лядов Г.Д., Смирнов В.П., Четвериков А.П. Методики и оборудование для определения выгорания топлива в водоохлаждаемых реакторах: Докл. на совещании МАГАТЭ. Карлсруэ, ФРГ, 13–16 июня 1988 г.
28. Кожин А.Ф., Бушуев А.В., Зубарев В.Н., Алеева Т.Б. // Атом. энергия. 2017. Т. 122, № 3. С. 178–180.
29. Алеева Т.Б., Кожин А.Ф., Бушуев А.В., Зубарев В.Н., Халитов Р.Р., Тарасов Б.А., Глушенков А.Е., Липатов А.П., Давыдов А.В., Соломатин И.Д. // Атом. энергия. 2018. Т. 125, № 2. С. 96–99.
30. Кутный Д.В., Телегин Ю.Н., Одейчук Н.П., Михайлов В.А., Товканец В.Е. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2009. № 4–2 (94). С. 256–262.
31. Бушуев А.В., Кожин А.Ф., Павлов А.М. // Ядерная физика и инжиниринг. 2011. Т. 2, № 2. С. 115–120.
32. Gunnink R. MGA: A Gamma-Ray Spectrum Analysis Code for Determining Plutonium Isotopic Abundances. Univ. of California–Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-LR-103220, 1990. 8 p.
33. Бобров Д.А., Ермакова А.В., Кислый В.А. // Сб. тр. НИИАР. Димитровград: НИИАР, 2003. Вып. 1. С. 51–58.
34. Целищев И.В., Гаврилов В.Д. // Сб. тр. НИИАР. Димитровград: НИИАР, 2001. Вып. 3. С. 39–46.
35. Канашов Б.А., Смирнов В.П., Кадилин В.В., Ибрагимов Р.Ф., Деденко Г.Л., Власик К.Ф., Руденко В.С., Глаговский Э.М., Лупарь Е.Э., Полетов Г.В., Ломтев Е.А., Смирнов А.А., Хрунов В.С. // Изв. вузов. Ядерная энергетика. 2018. № 2. С. 78–88.
36. Di Fulvio A. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 2017. Vol. 855. P. 92–101.
37. Lakosi L., Nguyen C.T., Bagi J. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 2006. Vol. 247. P. 192–198.
38. Lehmann E.H., Vontobel P., Hermann A. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., Sect. A. 2003. Vol. 515, N 3. P. 745–759.
39. Федотов П.И. // Атом. энергия. 1999. Т. 86, № 5. С. 343–348.
40. Роджерс Д. Справочник по методам измерения ядерных материалов. М.: Бином, 2009. 712 с.
41. Сапрыгин А.В., Елистратов О.В., Калашиников В.А., Кулик И.С., Родичев И.А. // Масс-спектрометрия. 2011. Т. 8, № 1. С. 20–26.
42. Степанов А.В., Никитина С.А., Карасев В.Т. // Радиохимия. 2002. Т. 44, № 2. С. 165–169.
43. Никитина С.А., Гоголева Т.Д., Воронин С.Н. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 5. С. 385–395.
44. Чубинский-Надеждин И.В., Куликов Ю.В., Камнев А.Г., Макарова Т.П., Степанов А.В. // Науч. приборостроение. 2003. Т. 13, № 1. С. 24–31.
45. Баринов В.М., Чистяков В.М., Тимофеев Г.А. // Радиохимия. 1983. Т. 25, № 6. С. 784–789.
46. Чухланцева Е.В., Усолкин А.Н., Коваленко О.В., Неудачина Л.К., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 3. С. 314–321.
47. Момотов В.Н., Ерин Е.А. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 1. С. 3–25.
48. Анохин Ю.П., Пушкарский Н.И., Певцов В.В. А.с. SU 1322826 A1, 20.07.2005. Заявка № 3921000/25 от 02.07.1985.
49. Osaka M., Koyama S., Mitsugashira T. // J. Nucl. Radiochem. Sci. 2003. Vol. 4, N 1. P. 9–13.
50. Kasar U.M., Joshi A.R., Patil S.K. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1991. Vol. 2. P. 369–376.
51. Ананьев А.В., Болтоева М.Ю., Тюменцев М.С., Тананаев И.Г. // Радиохимия. 2012. Т. 54. Вып. 6. С. 505–510.
52. Рагимов Т.К., Яблочкин А.В., Тимошин В.И., Петров А.М. // Радиохимия. 1986. Т. 28, № 2. С. 276–278.
53. Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 4. С. 339–343.
54. Mirashi N.N., Shah P.M. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2008. Vol. 275, N 3. P. 479–482.
55. Wolf S.F., Bowers D.L., Cunnane J.C. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2005. Vol. 263, N 3. P. 581–586.
56. Koyama Sh., Osaka M., Sekine T. // J. Nucl. Sci. Technol. 2003. Vol. 40, N 12. P. 998–1013.
57. Jung S.K., Yong S.J., Soon D.P., Yeong-Keong H.A., Kyseok S. // Nucl. Eng. Technol. 2015. Vol. 47. P. 924–933.
58. Хамдеев М.И., Ерин Е.А. // Сб. тр. НИИАР. 2019. Вып. 4. С. 8–13.
59. Sarkar S.R., Une K., Tominaga Y. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1997. Vol. 220, N 2. P. 155–159.

60. Федотов П.И. // Радиевый институт имени В.Г. Хлопина: к 75-летию со дня основания. 1997. С. 252–259.
61. Мясоедов Б.Ф., Тимофеев Г.А., Лебедев И.А., Куляко Ю.М. // Радиохимия. 1989. Т. 31, № 4. С. 1–17.
62. Ache H.J. // Fresenius J. Anal. Chem. 1992. Vol. 343. P. 852–862.
63. Trojanowicz M., Kolacinska K., Grate J.W. // Talanta. 2018. Vol. 183. P. 70–82.
64. Analytical methods in the nuclear fuel cycle. Vienna: IAEA, 1972. 602 p.
65. Neeb K.H. The Radiochemistry of Nuclear Power Plants with Light Water Reactors. New York: de Gruyter, 1997. 718 p.
66. L'Annunziata M.F. Handbook of Radioactivity Analysis. Amsterdam: Elsevier, 2012. 3rd Ed. 1379 p.
67. Тадевосян Ю.А., Семенов М.А., Киселева Е.С. // Стандартные образцы. 2017. Т. 13, № 2. С. 49–57.
68. Землянухин В.И., Ильенко В.И., Кондратьев А.Н., Лазарев Л.Н., Царенко А.Ф., Царицына Л.Г. Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС. М.: Энергоатомиздат, 1989. 280 с.
69. Куляко Ю.М., Перевалов С.А., Трофимов Т.И., Маликов Д.А., Самсонов М.Д., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 6. С. 513–515.
70. Фёдоров Ю.С., Куляко Ю.М., Блажева И.В., Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Металиди М.М., Петров Ю.Ю., Рябкова Н.В., Винокуров С.Е., Трофимов Т.И., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 3. С. 229–233.
71. Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Маликов Д.А., Мясоедов Б.Ф., Перевалов С.А., Самсонов М.Д., Трофимов Т.И. Патент RU 2400846 С1. 2010.
72. Рябкова Н.В., Лумпов А.А., Михалев В.А., Мурзин А.А., Шадрин А.Ю. // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 4. С. 339–341.
73. Бондин В.В., Бычков С.И., Ревенко Ю.А., Ефремов И.Г., Мурзин А.А., Шадрин А.Ю., Бабаин В.А., Романовский В.Н., Кудрявцев Е.Г. // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 3. С. 218–220.
74. Шадрин А.Ю., Двоглазов К.Н., Масленников А.Г., Кащеев В.А., Третьякова С.Г., Шмидт О.В., Виданов В.А., Устинов О.А., Волк В.И., Веселов С.Н., Ишунин В.С. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 3. С. 234–241.
75. Шадрин А.Ю., Мурзин А.А., Шафигов В.Н., Романовский В.Н. // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2007. Т. 2, № 3. С. 74–87.
76. Enokida Y. // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. Vol. 41, N 9. P. 2282–2286.
77. Скиба О.В., Кислый В.А., Савочкин Ю.П., Вавилов С.К. Пироэлектрoхимические процессы в топливном цикле реакторов на быстрых нейтронах. Димитровград: НИИАР, 2012. С. 223.
78. Volk V., Marchenko V., Dvoeglazov K. // Innovative Fuel Cycle Systems and Technologies GLOBAL-2011: Book of Abstracts, Advanced. Makuhari, Japan, 2011. P. 405.
79. Истомин В.Л., Фадеев П.Я., Рыжаков В.А., Кармацкий Г.С., Самохотов С.А., Глаголенко Ю.В., Гусев А.Н., Горн В.Ф., Курдюков П.И., Скобцов А.С., Тихонов Е.Г. Патент RU 2371791. Заявл. 30.11.2007. Оpubл. 27.10.2009.
80. Ермолин В.С., Шевцев П.П., Уфимцев В.П., Беспалова В.Е. Пат. RU 2316387. Заявл. 04.04.2005. Оpubл. 10.02.2008.
81. Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Маликов Д.А., Мясоедов Б.Ф., Перевалов С.А., Самсонов М.Д., Трофимов Т.И. Пат. RU 2400846. Заявл. 02.07.2009. Оpubл. 27.09.2010.
82. Алексеенко В.Н., Бормов Ю.М., Дьяченко А.С., Падалкин П.А., Скурыдина Е.С., Тихомиров Д.В., Волк В.И. Пат. RU 2716150. Заявл. 30.04.2019. Оpubл. 06.03.2020.
83. Desigan N., Bhatt N., Shetty M.A., Krishna G., Sreekumar P., Pandey N.K., Mudali U.K., Natarajan R., Josh J.B. // Rev. Chem. Eng. 2019. Vol. 35, N 6. P. 707–734. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0063>
84. Barney G.S. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. Vol. 39, N 9. P. 1665–1669.
85. Carrott M.J., Cook P.M.A., Fox O.D., Maher C.J., Schroeder S.L.M. // Procedia Chem. 2012. Vol. 7. P. 92–97.
86. Akihiko I. // J. Nucl. Mater. 1986. Vol. 138, N 1. P. 152–154.
87. Akihiko I., Takeshi T. // Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. 1984. Vol. 23, N 1. P. 122–125.
88. Никитина Г. П., Иванов Ю. Е., Листопадов А.А., Шпунт Л.Б. // Радиохимия. 1997. Т. 39, № 2. С. 112–126.
89. Тр. Радиевого ин-та им. В.Г. Хлопина. СПб., 2014. Т. XVI. 100 с.
90. Krtil J. // Jaderna Energie. 1983. Vol. 29, N 12. P. 440–443.
91. Krtil J. // Jaderna Energie. 1984. Vol. 30, N 3. P. 91–93.
92. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Пер. с англ. В.А. Трофимовой. М.: Химия, 1984. 428 с.

93. Spent Nuclear Fuel Assay Data for Isotopic Validation: State of the Art Report. OECD, 2011. 95 p.
94. *Wachel D.E.S.* Radiochemical Analysis Methodology for Uranium Depletion Measurements. Knolls Atomic Power Laboratory, KAPL-4859, DOE/LM-06K140, 2007. 140 p.
95. *Alonso I.G., Sena F., Arbore P., Betti M., Koch L.* // *J. Anal. At. Spectrom.* 1995. Vol. 10. P. 381–393.
96. *Glatz J.-P., Bokelund H., Zierfuß S.* // *Radiochim. Acta.* 1990. Vol. 51, N 1. P. 17–22.
97. *Kim J.S., Jeon Y.S., Park S.D., Ha Y.-K., Song K.* // *Nucl. Eng. Technol.* 2015. Vol. 147. P. 924–933.
98. Standard test method for atom percent fission in uranium and plutonium fuel (neodymium-148 method) // *Annual Book of ASTM Standards 12.02, E321e96* (reapproved 2012). West Conshohocken, PA, USA: , ASTM, 2012.
99. *Gauld I.C., Hermann O.W., Westfall R.M.* Origen-S: Scale System Module to Calculate Fuel Depletion, Actinide Transmutation, Fission Product Buildup and Decay, and Associated Radiation Source Terms: ORNL/TM 2005/39. 2009. Vol. II. 97 p.
100. SCALE: a Modular Code System for Performing Standardized Computer Analyses of Licensing Evaluation: 1997 NUREG/CR- 0200, ORNL/NUREG/CSD-2/RS. Oak Ridge, USA.
101. *Mertyurek U., Francis M.W., Gauld I.C.* Analysis of BWR Spent Nuclear Fuel Isotopic Compositions for Safety Studies: ORNL/TM-2010/286. Dec. 2010. 103 p.
102. *Joe K., Song B.C., Kim Y.B., Jeon Y.S., Han S.H., Jung E.C., Song K.* // *Nucl. Eng. Technol.* 2007. Vol. 41, N 1. P. 99–106.
103. *Wolf S.F., Bowers D.L., Cunnane J.C.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2005. Vol. 263, N 3. P. 581–586.
104. *Heinrich R.R., Popek R.J., Bowers D.L., Essling A.M., Callis E.L., Persiani P.J.* // *Karlsruhe Int. Conf. on Analytical Chemistry in Nuclear Technology.* Karlsruhe, West Germany, June 3–6, 1985. 10 p.
105. *Osaka M., Koyama S., Mitsugashira T.* // *J. Nucl. Radiochem. Sci.* 2003. Vol. 4, N 1. P. 9–13.
106. *Daniel W.E., Rudisill T.S., O'Rourke P.E.* Dissolution of Material Test Reactor Fuel in an H-Canyon Dissolver: SRNL-STI-2016-00725. 2018. 77 p.
107. *Daniel W.E., Rudisill T.S., O'Rourke P.E., Karay N.S.* // *Sep. Sci. Technol.* 2019. Vol. 54. P. 1880–1892.
108. *Kyser, E.A.* Dissolution of MURR Fuel Assemblies: Savannah River National Laboratory 2010 SRNL-STI-2010-00005. 45 p.
109. *Almond P.M., Daniel W.E., Rudisill T.S.* // *Sep. Sci. Technol.* 2015. Vol. 50, N 18. P. 2790–2797.
110. *Wymer R.G. Blanco R.E.* // *Ind. Eng. Chem.* 1957. Vol. 49, N 1. P. 59–61.
111. *Ненарокомов Э.А., Певцов С.В., Ватулин А.В., Морозов А.В.* // *Атом. энергия.* 1997. Т. 83, № 6. С. 452–455.
112. *Арсеенков Л.В., Веселов С.Н., Волк В.И., Двоеглазов К.Н., Зверев Д.В., Сафронова И.Ю., Ермолин В.С., Логунов М.В.* // VIII Всерос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2015». Железногорск, 28 сентября–2 октября 2015 г. С. 136.
113. *Koyama S., Otsuka Y., Osaka M.* // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1998. Vol. 35, N 6. P. 406–410.
114. *Günther-Leopold I., Kivel N., Wernli B.* // *Anal. Bioanal. Chem.* 2008. Vol. 390. P. 503–510.
115. *Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Курьянов В.Н.* // *Радиохимия.* 2020. Т. 62, № 5. С. 428–437.
116. *Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Курьянов В.Н.* // *Радиохимия.* 2021. Т. 63, № 2. С. 1–12.
117. *Макарова Т.П., Бибичев Б.А., Домкин В.Д.* // *Радиохимия.* 2008. Т. 50, № 4. С. 361–370.
118. *Петров Е.Р., Бибичев Б.А., Домкин В.Д., Кожарин В.В., Куренков Н.В., Мухин В.С., Пантелеев Ю.А.* // *Радиохимия.* 2012. Т. 54, № 4. С. 345–351.
119. *Петров Е.Р., Бибичев Б.А., Домкин В.Д., Кожарин В.В., Куренков Н.В., Мухин В.С., Пантелеев Ю.А.* // *Радиохимия.* 2013. Т. 55, № 5. С. 437–439.
120. *Krachler M., Alvarez-Sarandes R., Van Winckel S.* // *J. Anal. At. Spectrom.* 2014. N 5, Vol. 29. P. 817–824.
121. Thorium Fuel Cycle—Potential Benefits and Challenges: IAEA TECDOC 1450. Vienna: IAEA, 2005. 113 p.
122. *Akabori M., Shiratori T.* // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1994. Vol. 31, N 6. P. 539–545.
123. *Harp J.M., Demkowicz P.A., Winston P.L., Sterbentz J.W.* // *Nucl. Eng. Des.* 2014. Vol. 278. P. 395–405.
124. *Tian L., Wen M., Li L., Chen J.* // *Electrochim. Acta.* 2009. Vol. 54. P. 7313–7317.
125. *Zimmer E., Brodda B., Kirchner H., Kroth K.* // *J. Nucl. Mater.* 1985 Vol. 131. P. 261–266.
126. *Aggarwal S.K., Jaison P.G., Telmore V.M., Khodade P.S., Shah R.V., Govindan R., Sant V.L., Shah P.M.* BARC Report No. BARC/2007/E/020. Bhabha Atomic Research Centre, 2007. 43 p.
127. *Kim J.S., Jeon Y.S., Park S.D., Song B.C., Han S.H., Kim J.G.* // *Nucl. Eng. Technol.* 2006. Vol. 38, N 3. P. 301–310.

128. Ермолин В.С., Логунов М.В., Ворошилов Ю.А., Конников А.В., Лукин С.А. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2021. № 4. С. 21–33.
129. Larsen R.P., Shor R.S., Feder H.M., Flikkema D.S. A Study of the Explosive Properties of Uranium–Zirconium Alloys: Report ANL-5135. Argonne National Laboratory, 1954. 48 p.
130. Ikeda Y., Yasuike Y., Nishimura K., Hasegawa S., Mason C., Bush R., Takashima Y. // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1999. Vol. 36, N 4. P. 358–363.
131. Burstall R.F. FISPIN: a Computer Code for Nuclide Inventory Calculations: Risley Report ND-R-328(R). 1979.
132. Ikeuchi H., Shibata A., Sano Y., Koizumi T. // *Procedia Chem.* 2012. Vol. 7. P. 77–83.
133. Suzuki T., Okazaki S., Okashita H., Kobayashi I., Suzuki T., Kohno N., Ohnuki M., Shinohara N., Sonobe T., Ohno A., Murakami K., Umezawa H., Tsuruta H., Matsuura S., Asakura Y., Araya S., Yamanouchi T. // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1986. Vol. 23, N 1. P. 53–72.
134. Аналитическая химия плутония / Под ред. А.П. Виноградова. М.: АН СССР, 1962. 455 с.
135. Schuelein V.L. Parameters for Plutonium Polymer Formation in Nitric Acid. Richland, Washington: Atlantic Richfield Hanford Company, 1975. 18 p.
136. Martelat B. Développement d'une method électrophorétique de séparation de l'uranium, du plutonium et des lanthanides. etcouplage avec un ICPMS-MC pour l'acquisition de rapports isotopiques. Univ. Pierre et Marie Curie, 2017. 220 p.
137. Sarkar S.R., Une K., Tominaga Y. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1997. Vol. 220, N 2. P. 155–159.
138. Гелис В.М., Шумилова Ю.В., Ериов Б.Г., Масленников А.Г., Милютин В.В., Селиверстов А.Ф. // *Радиохимия*. 2011. Т. 53, № 3. С. 214–218.
139. Гелиса В.М., Шумилова Ю.В., Ериова Б.Г., Масленникова А.Г., Милютин В.В., Харитонов О.В., Логунов М.В., Ворошилов Ю.А., Бобрицкий А.В. // *Радиохимия*. 2011. Т. 53, № 6. С. 516–521.
140. Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Куприянов В.Н. // *Радиохимия*. 2021. Т. 63, № 2. С. 78–90.
141. Ерин Е.А., Момотов В.Н., Волков А.Ю., Хамдеев М.И., Куприянов В.Н., Шадрин А.Ю., Двоглазов К.Н. // *Радиохимия*. 2017. Т. 59, № 4. С. 325–330.
142. Soderquist Ch., Hanson B. // *J. Nucl. Mater.* 2010. Vol. 369. P. 159–162.
143. Меркулов И.А., Тихомиров Д.В., Жабин А.Ю., Апальков Г.А., Смирнов С.И., Аксютин П.В., Дьяченко А.С., Малышева В.А. Патент RU 2619583 С1. 17.05.2017. Заявка № 2016135601 от 01.09.2016.
144. Двоглазов К.Н., Кащеев В.А., Медведев М.Н., Подымова Т.В. // *Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы*. 2018. № 3 (94). С. 73–84.
145. Безносюк В.И., Галкин Б.Я., Колядин А.Б., Криницын А.П., Федоров Ю.С., Любцев Р.И. // *Радиохимия*. 2007. Т. 49, № 4. С. 334–338.
146. Ерин Е.А., Момотов В.Н., Волков А.Ю., Куприянов В.Н. // *Сб. тр. НИИАР*. 2021. № 4. С. 29–39.
147. Новиков Ю.Б., Габескирия В.Я., Грызина В.В., Тихомиров В.В. // *Атом. энергия*. 1977. Т. 43. Вып. 4. С. 240–242.
148. Arai Y., Maeda A., Shiozawa K., Ohmichi T. // *J. Nucl. Mater.* 1994. Vol. 210. P. 161–163.
149. Kleykamp H., Paschoal J.O., Pejsa R., Thümmel F. // *J. Nucl. Mater.* 1985. Vol. 130. P. 426–433.
150. Kleykamp H. // *J. Nucl. Mater.* 1985. Vol. 131. P. 221–433.
151. Kondo Y., Uchida N., Terunuma H., Tanaka K., Ohyama K., Katsurai K., Washiya T. // *Proc. International Conference Global 2009. Paris (France), 2009*. P. 9215.
152. Doucet F.J., Goddard D.T., Taylor C.M., Denniss I.S., Hutchinson S.M., Bryan N.D. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. Vol. 4, N 14. P. 3491–3499.
153. Penneman R.A., Haire R.G., Lloyd M.N. // *Actinide Separation Symp. Washington, D.C.: ACS/CSJ Chem.*, 1980. P. 571–581.
154. Бураков Б.Е., Похитонов Ю.А., Рязанцев В.И., Савин Р.А., Сапрыкин В.Ф., Рэнс П.Д. // *Радиохимия*. 2010. Т. 52, № 4. С. 342–345.
155. Adachi T., Ohnuki M., Yoshida N. // *J. Nucl. Mater.* 1990. Vol. 174. P. 60–71.
156. Liu F., Yan T.H., Li B., Ye G.A. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2020. Vol. 326. P. 337–341.
157. Двоглазов К.Н., Шадрин А.Ю., Шудегова О.В., Павлюкевич Е.Ю., Богданов А.И., Зверев Д.В. // *Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы*. 2016. № 4. С. 81–90.
158. Шадрин А.Ю., Двоглазов К.Н., Глушенков А.Е., Арсеенков Л.В., Давыдов А.В., Чеботарёв А.А., Лобачёв Е.А. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2013. № 4. С. 45–54.
159. Johnson D.R., Stone J.A. Light Water Reactor Fuel Reprocessing: Dissolution Studies of Voloxidized and Nonvoloxidized Fuel: Report of Savannah River Laboratory DP-1520. 1980. 83 p.

160. McNamara B.K., Buck Chuck E.C., Soderquist C.Z., Smith F.N., Mausolf E.J., Scheele R.D. // *J. Fluorine Chem.* 2014. Vol. 162. June. P. 1–8.
161. Lee C.H., Suh M.Y., Choi K.S., Kim J. S. Park Y. J., Kim W.H. // *Anal. Chim. Acta.* 2003. Vol. 475, N 1–2. P. 171–179.
162. Alonso J., Thoby-Schultendorff D., Giovanonne B., Glatz J., Pagliosa G., Koch L. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. Vol. 9. P. 1209–1215.
163. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Вельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972. С. 25–26.
164. Aihara H., Arai Y., Shibata A., Nomura K., Takeuchi M. // *Procedia Chem.* 2016. Vol. 21. P. 279–284.
165. Pellegrini K.L., Soderquist C.Z., Shen S.D., Krogstad E.J., Palmer C.J., Gerez K.R., Buck E.C., Lach T.G., Schwantes J.M., Clark R.A. // *Anal. Chem.* 2019. Vol. 91., N 10. P. 6522–6529.
166. Soderquist C.Z., Johnsen A.M., McNamara B.K., Hanson B.D., Chenault J.W., Carson K.J., Peper S.M. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. Vol. 50, N 4. P. 1813–1818.
167. Палесский С.В., Николаева И.В., Козьменко О.А., Антошин Г.Н. // *ЖАХ.* 2009. Т. 64, № 3. С. 287–291.
168. Lu Y., Li G., Liu W., Yuan H., Xiao D. // *Talanta.* 2018. Vol. 186. P. 538–544.
169. Boulyga S.F., Becker J.S. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. Vol. 17. P. 1143–1147.
170. Zhao Y., Chen J. // *Sci. China. Ser. B: Chem.* 2008. Vol. 51. P. 700–704.
171. Zhao, Y., Chen, J. // *J. Nucl. Mater.* 2008. Vol. 373. P. 53–58.
172. Тадевосян Ю.А., Наумов В.Н., Левунин А.С. // *Главный метролог.* 2018. № 5. С. 42–50.
173. Крюков Ф.Н., Кислый В.А., Кормилицин М.В., Кузьмин С.В., Маершин А.А., Никитин О.Н., Строжук С.В., Шишалов О.В. // *Атом. энергия.* 2005. Т. 99, № 5. С. 380–387.
174. Морями К., Фуруя Х. // *Атом. техника за рубежом.* 1998. № 10. С. 20–26.
175. Петрянов-Соколов И.В. Избранные труды: к 100-летию со дня рождения. М.: Наука, 2007. 452 с.
176. Wolfe R., Knieper J., Stocklin G. // *Radiochim. Acta.* 1981. Vol. 29. P. 153–157.
177. Устинов О.А., Кацеев В.А., Шадрин А.Ю., Тучкова А.И., Семенов А.А., Лесина И.Г., Аникин А.С. // *Атом. энергия.* 2018. Т. 125, № 4. С. 217–221.
178. Андреев Б.М., Зельвенский А.Д., Катальников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: ИздАТ, 2000. 344 с.
179. Van Konynenburg R.A. Carbon-14 Releases. Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), California. Nuclear Waste Technical Review Board Full Board Meeting. 1992. 42 p.
180. Гайко В.Б., Кораблев Н.А., Соловьев Е.Н., Шамонов В.П. Радиоуглерод в ядерной энергетике. М.: ЦНИИАтоминформ, 1986. 51 с.
181. Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Масленников А.Г., Любимов Д.Ю. // *Радиохимия.* 2017. Т. 59, № 1. С. 50–52.
182. Русинкевич, А.А. Иванов А.С., Белов Г.В., Скупнов М.В. // *Вопр. ат. науки и техники. Сер.: Физика ядерных реакторов.* 2015. № 2. С. 114–121.
183. Chander K., Patil B., Kamat J.V., Khedekar N.B., Manolkar R.B., Marathe S.G. // *Nucl. Technol.* 1987. Vol. 78. P. 69–74.
184. Bokelund A., Caceci M., Ougier M. // *Radiochim. Acta.* 1982. Vol. 30. P. 49–55.
185. Charyulu M., Karekar C., Rao V., Natarajan P. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1991. Vol. 148, N 2. P. 339–347.
186. Hou X. // *Appl. Radiat. Isot.* 2005. Vol. 62. P. 871–882.
187. Stroes-Gascoyne S., Tait J.C., Porth R.J., McConnell J.L., Lincoln W.J. // *Waste Manag.* 1994. Vol. 14, N 5. P. 385–392.
188. Hermann O.W., Westfall R.M. ORIGEN-S: System Module to Calculate Fuel Depletion, Actinide Transmutation, Fission Product Buildup and Decay, and Associated Radiation Source Terms. NUREG/CR-0200. Revision 6. Volume 2. Section F7. ORNL/NUREG/CSD-2/V2/R6.
189. Günther-Leopold I., Curti E., Froideval Zumbieh A., Linder H.P. // *Characterisation of Spent Nuclear Fuel Samples and Description of Methodologies and Tools to Be Applied in FIRST-Nuclides: Report FP7-295722.* 2013. 85 p.
190. Crozet M., Peyrillous M., Esbelin E., Garnier M.H., Randon J. // *J. Radioanal Nucl. Chem.* 2016. Vol. 307. P. 347–353.
191. Audi G., Wapstra A.H., Thibault C. // *Nucl. Phys. A.* 2003. Vol. 729. P. 337–676.
192. Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Тихонова Д.Е., Куприянов А.С., Шадрин А.Ю. // *Радиохимия.* 2021. Т. 63, № 3. С. 276–280.
193. Arai, Y., Suzuki, Y., Iwai, T., Maeda, A., Sasayama, T., Shiozawa, K.-I., Ohmichi, T. // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1993. Vol. 30, N 8. P. 824–830.

194. Алексеев С.В., Зайцев В.А. Нитридное топливо для ядерной энергетики. М.: Техносфера, 2013. 240 с.
195. Rogozkin B.D., Stepanova N.M., Proshkin A.A. // Атом. энергия. 2003. Т. 95, № 3. С. 208–221.
196. Шадрин А.Ю., Кащеев В.А., Устинов О.А., Якунин С.А., Шудегова О.В. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2015. № 2. С. 77–83.
197. Bleier A., Neeb K.H., Kroebel R., Wiese H.W. // Proc. Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management Recod 87. Paris, 1987. Vol. 3. P. 1089–1094.
198. Bray L.A., Burger L.L., Morgan L.G., Baldwin D.L. // Report of Pacific Northwest Laboratory. Department of Energy by Battelle Memorial Institute. 1983. P. 5–14.
199. Металлиди М.М., Шановалов С.В., Исмаилов Р.В. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 1. С. 86–89.
200. Бушуев А.В., Зубарев В.Н., Верзилов Ю.М., Иванов А.А. // Атом. энергия. 1992. Т. 73, № 6. С. 446–450.
201. Girke N.A., Steinmetz H.-J., Bosbach D., Bushuev A.V., Zubarev V.N. // Conf. Phoenix, Waste Management Conference AZ, Feb. 27–March 3, 2011. P. 1–5.
202. Hirabayashi T., Sato T., Sagawa C., Masaki N.M., Saeki M., Adachi T. // J. Nucl. Mater. 1990. Vol. 174. P. 45–52.
203. Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Лавриненко С.Д., Линдт К.А., Мухачев А.П., Пупиненко Н.Н. Цирконий и его сплавы: технологии производства, области применения: Обзор. Харьков: ННЦХ ФТИ, 1998. 89 с.
204. Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Тихонова Д.Е., Куприянов А.С. // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 1. С. 69–74.
205. Ровный С.И., Пятин Н.П., Истомин И.А. // Атом. энергия. 2002. Т. 92, № 6. С. 496–497.
206. Lavi N.A. // J. Radioanal. Chem. 1974. Vol. 20. P. 41–49.
207. Hebel W., Cottone G. Management modes for iodine-129 // Proc. Commission of the European Communities Meet. Brussels, Belgium: Commission of the European Communities, 1982. 306 p.
208. Орлова Э.К. Очистка отходящих газов при переработке облученного топлива. Вып. 1: Улавливание иода. Обзорная информация. АИИФ 493. ЦНИИАтоминформ, 1979. 92 с.
209. Soelberg N.R., Garn T.G., Greenhalgh M.R., Law J.D., Jubin R., Strachan D.M., Thallapally P.K. // Sci. Technol. Nucl. Install. 2013. Article ID 702496. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/702496>
210. Кулюхин С.А. // Успехи химии. 2012. Т. 81, № 10. С. 960–982.
211. El-Absy M.A., Aly H.F., Mousa M.A., Mostafa M. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2004. Vol. 261, N 1. P. 163–172.
212. El-Absy M.A., El-Amir M.A., Mostafa M., Abdel Fattah A.A., Aly H.M. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2005. Vol. 266, N 2. P. 295–305.
213. Blicharska M., Bartos B., Krajewski S., Bilewicz A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2013. Vol. 298. P. 1713–1716.
214. Тадевосян Ю.А., Наумов В.Н., Левунин А.С. // Главный метролог. 2018. № 6. С. 15–20.

# РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ВАО В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ФОСФИНОКСИДА РАЗНОРАДИКАЛЬНОГО В ТЯЖЕЛЫХ РАЗБАВИТЕЛЯХ НА ПО «МАЯК»

© 2022 г. М. В. Логунов<sup>а, б</sup>, Ю. А. Ворошилов<sup>а, \*</sup>, В. А. Бабаин<sup>б, \*</sup>

<sup>а</sup> ПО «Маяк», 456784, Озерск Челябинской обл., пр. Ленина, д. 31

<sup>б</sup> Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов  
им. акад. А.А. Бочвара, 123098, Москва ул. Рогова, д. 5а

<sup>с</sup> ООО «ТриАрк Майнинг»,  
198216, Санкт-Петербург, пр. Народного Ополчения, д. 10

\*e-mail: babainv@mail.ru

Поступила в редакцию 20.08.2021, после доработки 12.12.2021, принята к публикации 18.12.2021

На ПО «Маяк» убедительно продемонстрирована возможность создания схемы фракционирования ВАО на основе ФОР в тяжелых фторированных или хлорированных разбавителях, в том числе в присутствии ТБФ. Экстракционная система позволяет эффективно извлекать из растворов до 2 моль/л по  $\text{HNO}_3$  уран, плутоний, нептуний, РЗЭ–ТПЭ, а также технеций и разделять их, как минимум, на две отдельные фракции – фракцию трехвалентных РЗЭ/ТПЭ с основной массой технеция и фракцию поливалентных актинидов.

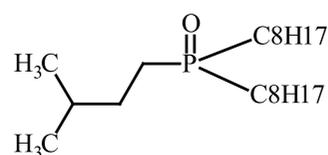
**Ключевые слова:** фосфиноксиды разнорадикальные, фракционирование высокоактивных отходов, экстракция.

**DOI:** 10.31857/S0033831122050021, **EDN:** FSXQZF

Фосфиноксиды являются наиболее эффективными экстрагентами среди монодентатных нейтральных фосфорорганических соединений. О возможности применения различных фосфиноксидов для экстракционного извлечения актинидов известно с середины 1960-х гг. [1, 2].

Значительная часть отечественных работ последнего периода в данном направлении посвящено изучению фосфиноксида с разными, в том числе разветвленными, радикалами – изоамилдиалкил( $\text{C}_6\text{--C}_8$ )фосфиноксида, иначе называемого фосфиноксидом разнорадикальным (ФОР) [3–5]. Структурная формула изоамилдиоктилфосфиноксида – типичного соединения, входящего в состав ФОР, приведена ниже (схема 1). ФОР был единственным представителем из класса оксидов третичных фосфинов, который получали в СССР в полупромышленном масштабе иодидным методом [6].

Схема 1



Изоамилдиоктилфосфиноксид в составе ФОР

Известным недостатком фосфиноксидов является тот факт, что из-за высокой электронной плотности на атоме кислорода группы  $\text{P}=\text{O}$  они очень легко протонируются в кислых средах и теряют экстракционную способность. Тем не менее, исследования по созданию различных вариантов технологии переработки кислых высокоактивных отходов (фракционирования), где концентрация азотной кислоты, как правило, не ниже 2 моль/л, на основе фосфиноксидов проводились в Германии [7] и России [8].

Однако наибольшее развитие технология на основе Суапех-923 – смеси четырех триалкил( $C_6-C_8$ ) фосфиноксидов – получила в Китае [9–11]. Для извлечения и разделения актинидов с помощью экстракционной системы 30 об% Суапех-923 в гидрированном керосине предложен так называемый TRPO-процесс [12], принятый за основу в национальной схеме фракционирования ВАО. Проведенные динамические испытания на модельных растворах показали, что лантаниды и актиниды могут быть выделены из ВАО более чем на 99.9 %, в том числе нептуний при стабилизации его в экстрагируемой форме [13]. Помимо этого, данная технологическая схема позволяет эффективно извлекать технеций и палладий. Разработаны варианты, которые предполагают как совместную реэкстракцию урана, плутония, ТПЭ и РЗЭ, так и их разделение. Для разделения элементов используют растворы карбоната натрия, щавелевой и азотной кислот, а также водорастворимые дигликольамиды [12, 14].

Во всех вышеупомянутых работах в качестве разбавителей фосфиноксидов применялись жидкие углеводороды. В то же время об экспериментах с использованием фосфиноксидов в «тяжелых» хлорированных или фторированных разбавителях известно довольно мало [15, 16], хотя в конце 1990-х – первой половине 2000-х гг. в России на ПО «Маяк» в сотрудничестве со специалистами Радиевого института им. В.Г. Хлопина изучалась возможность использования ФОР в тяжелых разбавителях для фракционирования.

В этот период на ПО «Маяк» осуществлялась масштабная кампания по экстракционному выделению фракции цезия и стронция из накопленных ВАО [17]. Для извлечения из растворов РЗЭ и ТПЭ в качестве второй стадии фракционирования использовали метод оксалатного осаждения, однако невысокая эффективность такого процесса требовала поиска альтернативного экстракционного варианта, адаптированного к имеющемуся на предприятии оборудованию. В свою очередь, потенциально приемлемые экстракционные мощности предполагали использование именно тяжелых разбавителей.

В последнее время отмечено возрастание интереса специалистов к технологиям фракционирования, в том числе на основе фосфиноксидов в связи с разработкой иных, кроме иодидного, методов их

синтеза [18] и наличием коммерчески доступных образцов.

Целью данной статьи является обзор работ, проведенных на ПО «Маяк» в конце 1990-х – начале 2000-х гг., по изучению экстракционных систем на основе фосфиноксида в тяжелых разбавителях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления модельных растворов применяли реактивы марок ч.д.а. и х.ч., а также диоксид урана и азотнокислые препараты радионуклидов  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{147}\text{Pm}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$ , произведенные на ПО «Маяк». В ряде случаев в качестве радиоактивных меток использовали аликваты реальных высоко- или среднеактивных растворов.

Фосфорорганические экстрагенты – ФОР и трибутилфосфат (ТБФ), а также разбавители *m*-нитробензотрифторид (Ф-3), гексахлорбутадиеп (ГХБД) и углеводородный разбавитель марки РЭД-1 (разбавитель экстракционный деароматизированный, представляющий собой фракцию *n*-парафинов  $C_{11}-C_{17}$  с преобладанием углеводородов  $C_{13}-C_{14}$ ) использовали технические, предварительно промытые 5%-ным раствором карбоната натрия, растворами 1 моль/л NaOH, 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  и дистиллированной водой.

Вязкость органических жидкостей измеряли при помощи капиллярного вискозиметра в термостатируемой ячейке. Для измерения плотности использовали ареометры АОН-1.

Исследования по экстракции элементов и радионуклидов в статических условиях проводили в центрифужных пробирках, равные объемы органической и водной фаз интенсивно перемешивали в течение 10–15 мин при комнатной температуре. После перемешивания фазы разделяли центрифугированием и определяли концентрации целевого элемента (вещества) в водной фазе или объемную активность радионуклидов в водной и органической фазах. В ряде случаев проводили минерализацию органических проб. Коэффициент распределения ( $K_d$ ) на стадиях экстракции или реэкстракции определяли как отношение концентраций элементов (веществ) или активностей нуклидов в органической и водной фазах.

Коэффициент очистки рафината ( $K_{оч}$ ) от того или иного компонента определяли как отношение концентраций (или объемных активностей) данного компонента в исходном растворе и рафинате.

Исследования по распределению нептуния в статических условиях проводили для трех его различных валентных состояний (IV, V, VI). Исходный нептуний (длительно выдержанный) имел валентность V. Для стабилизации его в четырехвалентном состоянии нитрат нептуния(V) прогревали в течение 3 ч в 3 моль/л  $HNO_3$  в присутствии 10 г/л гидразин-нитрата при температуре 70–90°C. Для перевода нептуния в шестивалентное состояние исходный раствор нептуния упаривали 3 раза с концентрированной  $HNO_3$  до влажных осадков, а затем растворяли в 3 моль/л  $HNO_3$ . Контроль концентрации и валентного состояния нептуния проводили спектрофотометрически на спектрофотометре Lambda-35 по собственному спектру Np(V) и Np(IV).

Общее содержание нептуния определяли после перевода всего нептуния в четырехвалентное состояние, как указано выше. Наличие Np(VI) оценивали по разнице между общим содержанием элемента и его количеством в низших степенях окисления.

Макроколичества урана в водной фазе определяли титриметрическим ферро-фосфатно-ванадатным методом, микроколичества – люминесцентным методом с лазерным возбуждением на люминесцентном спектрометре. Плутоний(IV) и торий анализировали фотометрическим методом с арсеназо III на спектрофотометре Lambda-35.

Измерения  $\alpha$ -активности и  $\alpha$ -спектральный анализ проводили на  $\alpha$ -спектрометре с полупроводниковым детектором ППД, а также на  $\alpha, \beta$ -радиометре-автомате типа NRR-610 с проточным пропорциональным счетчиком.  $\gamma$ -Спектральный анализ проводили на спектрометре энергий ионизирующих излучений с детектором ДГДК-180. Сумму  $\beta$ -излучателей определяли методом измерения активности радионуклида в источниках  $\beta$ -излучения с помощью торцевых счетчиков СИ-8Б или СИ-8БМ в ограниченном телесном угле.

Химический анализ на катионы проводили методом эмиссионного спектрального анализа на призмных спектрографах ДФС-8 и СТЭ-1, а также масс-спектрометрическим методом с индуктивно-связанной плазмой на установке PQ-2. Концен-

трации Tc, Pd, Zr, Mo измеряли с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора.

Для определения содержания ФОР и ТБФ в кислых водных растворах их нейтрализовали гидроксидом натрия, ТБФ и ФОР экстрагировали в четыреххлористый углерод. Сначала определяли ТБФ газохроматографическим методом. Затем ФОР и ТБФ в растворе  $CCl_4$  окисляли до фосфат-ионов при сжигании и определяли содержание суммарного фосфора фотометрическим методом по фосфорно-молибденовому комплексу при длине волны 610 нм. Содержание ФОР определяли по разности между содержанием суммарного фосфора и содержанием фосфора в ТБФ. Диапазон определения массовой доли ФОР составлял от 5 до 500 мг/л.

Все упомянутые методики и средства измерения штатно применялись на ПО «Маяк» для организации производственного контроля.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Следует отметить, что возможность использования ФОР в углеводородном разбавителе как экстрагента для второй стадии фракционирования после извлечения из ВАО цезия и стронция, равно как и принципиальная приемлемость для ФОР тяжелых хлорированных разбавителей ди- или тетрахлорэтана были отмечены ранее в отечественной литературе [8, 19]. Однако системы, предполагающие применение ФОР для фракционирования ВАО в промышленно используемых в отечественной радиохимии тяжелых разбавителях – ГХБД или Ф-3 – на момент начала работ на ПО «Маяк» изучены не были.

В этой связи на первом этапе представлялось целесообразным провести сравнение экстракционных свойств ФОР в углеводородном разбавителе и тяжелых фторированном и хлорированном разбавителях.

Физико-химические характеристики (плотность и динамическая вязкость) органических веществ – экстрагентов и разбавителей, использованных в настоящей работе, определенные при температуре 20°C, представлены в табл. 1. Очевидно, что вязкость фосфиноксида более чем на порядок выше, чем вязкость других органических жидкостей.

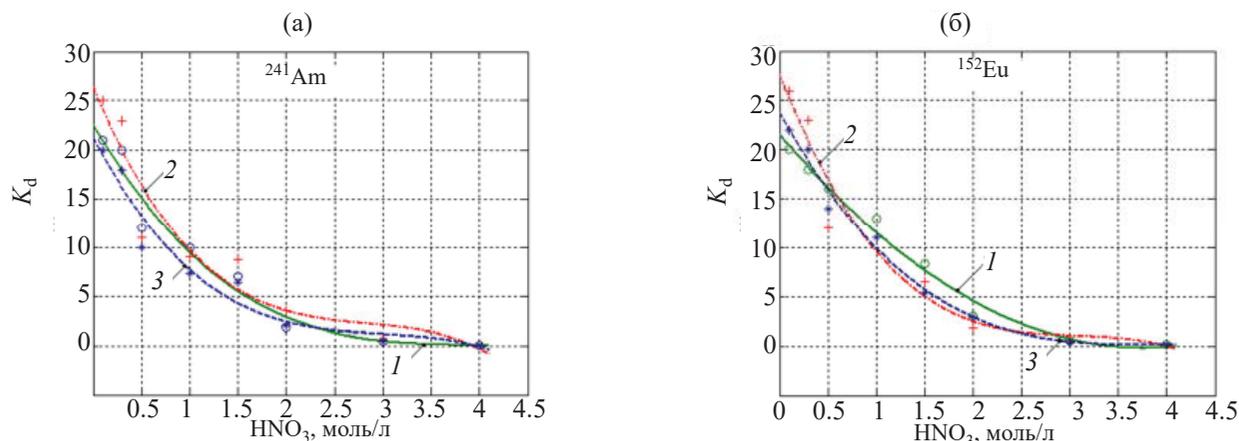


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения  $^{241}\text{Am}$  (а) и  $^{152}\text{Eu}$  (б) при экстракции из раствора 100 мг/л европия от концентрации  $\text{HNO}_3$  и состава экстракционной смеси. 30%-раствор ФОР в РЭД-1 (1), ГХБД (2), Ф-3 (3).

В табл. 2 рассмотрено влияние содержания ФОР в различных разбавителях на извлечение америция и РЗЭ. Экстракцию проводили из водного раствора, содержащего 0.5 моль/л  $\text{HNO}_3$ , а также индикаторные количества радионуклидов на фоне 100 мг/л стабильного европия.

Как и следовало ожидать, при увеличении концентрации ФОР от 10 до 30% коэффициенты распределения Am, Pm и Ce возрастают, в то же время какого-либо влияния природы разбавителя из числа рассмотренных на степень извлечения элементов не отмечено. Коэффициенты распределения Am и РЗЭ при экстракции ФОР в углеводородном разбавителе практически идентичны таковым в случае использования в качестве разбавителя Ф-3 либо ГХБД.

На рис. 1 приведены зависимости коэффициентов распределения америция и европия при экстракции микроколичеств этих нуклидов на фоне 100 мг/л европия 30%-ным раствором ФОР в различных разбавителях от концентрации  $\text{HNO}_3$  в водном растворе. С ростом концентрации  $\text{HNO}_3$  коэффициенты распределения ожидаемо падают, оставаясь приемлемыми для многоступенчатой экстракции примерно до 2 моль/л по  $\text{HNO}_3$ . Какой-ли-

бо явной зависимости от природы используемого разбавителя, как и в предыдущем эксперименте, не наблюдалось.

Известно, что применение в экстракции так называемых высаливателей, в качестве которых в радиохимической практике зачастую используют соли натрия или алюминия, позволяет повысить степень извлечения целевых элементов [20, 21].

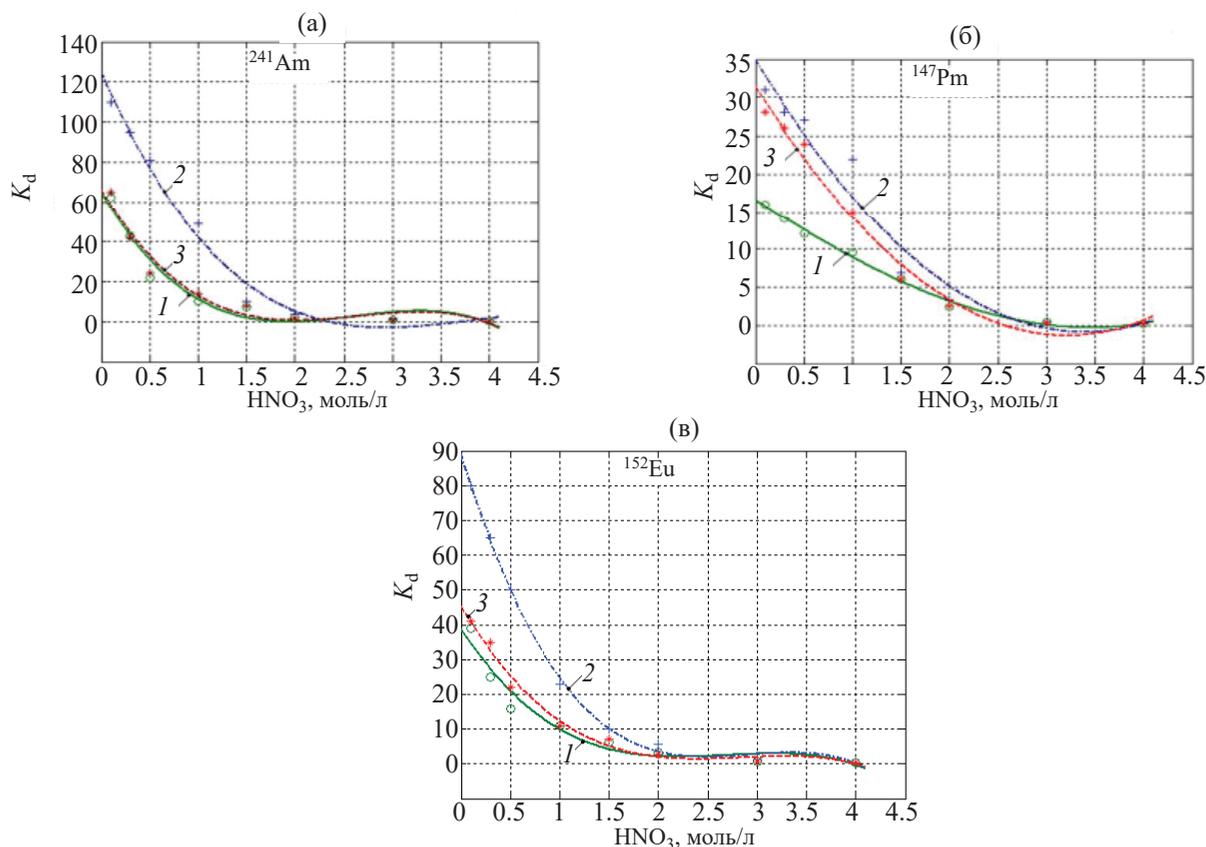
Результаты подобных экспериментов при использовании в качестве экстрагентов смесей ФОР с углеводородным и тяжелыми разбавителями при объемной доле ФОР в смеси 30% в зависимости от концентрации  $\text{HNO}_3$  представлены на рисунках 2–4.

Зависимости, указанные на рисунках 2–4, в сравнении с результатами, приведенными на рис. 1, свидетельствуют о том, что коэффициенты распределения трехвалентных ТПЭ и РЗЭ в присутствии заметных количеств высаливателя увеличиваются от 1.5 до 5 раз. Максимальное абсолютное увеличение наблюдается при низких концентрациях  $\text{HNO}_3$ . Существенно расширить приемлемый для экстракции диапазон концентраций  $\text{HNO}_3$  не удастся. В присутствии 2–3 моль/л  $\text{NaNO}_3$  коэффициенты распределения РЗЭ и Am превышают 1 при извлечении из 3 моль/л  $\text{HNO}_3$ . По эффективности высаливания 1 моль/л  $\text{NaNO}_3$  адекватен 1 моль/л  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Какой-либо заметной разницы в коэффициентах распределения элементов при использовании ФОР в легком и тяжелых разбавителях при идентичных количествах высаливателя не отмечено.

Коэффициенты распределения урана при экстракции 30%-ным ФОР в РЭД-1 или Ф-3 из раство-

Таблица 1. Физико-химические характеристики органических компонентов

Показатель	ФОР	ТБФ	Ф-3	ГХБД	РЭД-1
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0.874	0.977	1.436	1.674	0.764
Динамическая вязкость, мПа·с	57.1	3.78	3.02	3.26	1.62



**Рис. 2.** Зависимость коэффициентов распределения  $^{241}\text{Am}$  (а),  $^{147}\text{Pm}$  (б) и  $^{152}\text{Eu}$  (в) при экстракции 30%-ным ФОР в РЭД-1 из раствора 100 мг/л европия от концентрации  $\text{HNO}_3$  в присутствии высаливателей: 1 – 1 моль/л  $\text{NaNO}_3$ , 2 – 3 моль/л  $\text{NaNO}_3$ , 3 – 1 моль/л  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

ра, содержащего 500 мг/л урана, в диапазоне концентраций  $\text{HNO}_3$  от 0.1 до 4 моль/л в отсутствие или в присутствии 1 моль/л нитрата натрия или алюминия превышали несколько сотен с тенденцией к увеличению с ростом концентрации  $\text{HNO}_3$  и в присутствии высаливателя. Коэффициенты распределения 200 мг/л тория в аналогичных условиях находились в пределах от 100 до 1000. Таким образом, четырех- и шестивалентные актиниды извлекаются ФОР очень эффективно независимо от природы разбавителя.

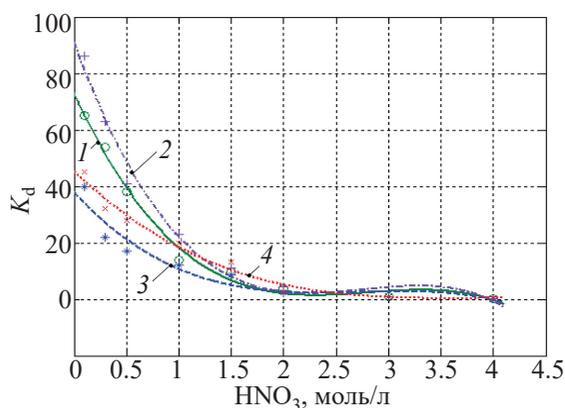
Помимо целевых элементов – актинидов и РЗЭ – ФОР хорошо экстрагирует такие примесные эле-

менты, как  $\text{Tc}(\text{VII})$ ,  $\text{Pd}(\text{II})$  и  $\text{Mo}(\text{VI})$  (табл. 3). Полученные результаты хорошо совпадают с литературными данными по экстракции актинидов, РЗЭ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Tc}$ ,  $\text{Pd}$  различными фосфиноксидами [12, 13, 22].

В то же время другие примеси, такие как продукты коррозии – трехвалентные хром и железо, а также одновалентный цезий весьма слабо извлекаются ФОР, хотя в относительно слабой азотной кислоте в присутствии высаливателя коэффициенты распределения железа превышают 1 (табл. 4). Полученный результат по железу не совпадает с данными, приведенными в работе [23] применительно к экстракции железа Суапех-923 в додекане, где авторы

**Таблица 2.** Влияние состава экстракционной смеси на распределение америция и РЗЭ

Объемная доля ФОР, % (моль/л)	Коэффициенты распределения элементов в разных разбавителях						
	РЭД-1		Ф-3		ГХБД		
	$^{241}\text{Am}$	$^{147}\text{Pm}$	$^{241}\text{Am}$	$^{147}\text{Pm}$	$^{241}\text{Am}$	$^{147}\text{Pm}$	$^{144}\text{Ce}$
10 (~0.25)	2.5	2.2	2.3	2.1	2.4	2.0	1.7
20 (~0.51)	7.2	6.8	6.4	6.3	6.8	4.5	4.9
30 (~0.76)	12	9.0	10	9.4	11	8.2	5.8



**Рис. 3.** Зависимость коэффициентов распределения <sup>241</sup>Am (1, 2) и <sup>152</sup>Eu (3, 4) при экстракции 30%-ным ФОР в ГХБД из раствора 100 мг/л европия от концентрации HNO<sub>3</sub> кислоты в присутствии NaNO<sub>3</sub> в концентрации 1 (1, 3) и 2 моль/л (2, 4).

констатировали монотонное возрастание коэффициентов распределения железа с ростом концентрации HNO<sub>3</sub>.

Комплексная статическая экстракция целевых элементов системой 30% ФОР в Ф-3 была проведе-

на из модельного раствора, содержащего, г/л: Fe 5, Cr(III) 2.5, Ni 2.5, Mn(II) 2.5, Ca 5, Sr 1.5, Ba 1.2, Na 45, U 1, Th 0.2, Np(VI) 0.1, ΣРЗЭ 15, HNO<sub>3</sub> 63. Кроме того, раствор содержал индикаторные количества <sup>241</sup>Am и <sup>152</sup>Eu.

Коэффициенты распределения для актинидов и РЗЭ составили: Am 8.3, Eu 13, U >400, Np 6.4, Th >150. Представленный результат был ожидаемым для всех элементов, кроме Np. Известные данные по извлечению Np(VI) экстракционными смесями на основе Суапех-923 [12] позволяли предположить, что Np(VI) должен извлекаться примерно на порядок лучше. Тем не менее, в целом экстракция целевых элементов прошла вполне удовлетворительно.

Полученные после экстракции элементов из модельного раствора экстракты послужили в качестве исходных растворов при изучении вариантов реэкстракции целевых элементов. Для реэкстракции использовали растворы HNO<sub>3</sub>, водный раствор оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФК) и раство-

**Таблица 3.** Зависимость коэффициентов распределения 100 мг/л Tc, 100 мг/л Pd и 500 мг/л Mo от концентрации HNO<sub>3</sub> и состава экстракционной смеси

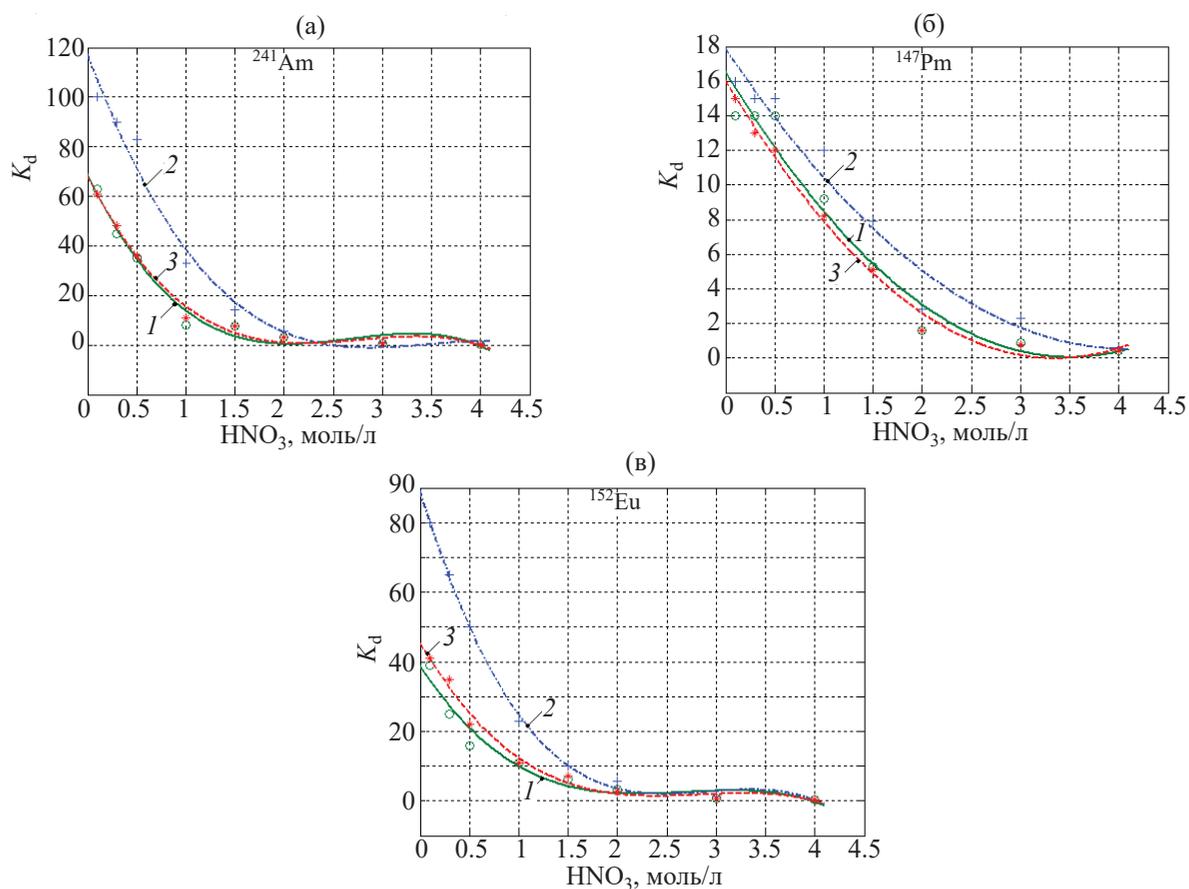
Исходная концентрация HNO <sub>3</sub> , моль/л	Коэффициенты распределения элементов при экстракции					
	25%-ным ФОР в РЭД-1			25%-ным ФОР в ГХБД		
	Tc	Pd	Mo	Tc	Pd	Mo
0.3	151	32	35	158	23	32
0.5	–	28	26	–	26	30
0.7	125	24	22	122	17	19
1.0	–	14	13	–	10	16
1.5	42	5.7	6,2	49	3.6	4.9

**Таблица 4.** Зависимость коэффициентов распределения ряда элементов при экстракции 30 % ФОР в тяжелых разбавителях от концентрации HNO<sub>3</sub> и NaNO<sub>3</sub>. Водная фаза – азотнокислые растворы Fe(III) (3 г/л), Cr(III) (1 г/л) или Cs (индикаторные количества <sup>137</sup>Cs)

Исходная концентрация HNO <sub>3</sub> , моль/л	Коэффициенты распределения элементов при экстракции 30%-ным ФОР в ГХБД или Ф-3							
	без высаливателя		1 моль/л NaNO <sub>3</sub>			2 моль/л NaNO <sub>3</sub>		
	Fe <sup>a</sup>	Cr <sup>a</sup>	Fe <sup>a</sup>	Cr <sup>a</sup>	<sup>137</sup> Cs <sup>b</sup>	Fe <sup>b</sup>	Cr <sup>a</sup>	<sup>137</sup> Cs <sup>b</sup>
0.1	0.45	<0.1	1.9	<0.1	0.20	3.4	<0.1	0.20
0.3	<0.1	<0.1	0.8	<0.1	0.15	2.6	<0.1	0.15
0.5	<0.1	<0.1	0.3	<0.1	0.10	1.9	<0.1	0.15
1.0	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.10	0.1	<0.1	0.10
1.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.07	<0.1	<0.1	0.10
2.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.06	<0.1	<0.1	0.10

<sup>a</sup> ФОР в Ф-3;

<sup>b</sup> ФОР в ГХБД.



**Рис. 4.** Зависимость коэффициентов распределения  $^{241}\text{Am}$  (а),  $^{147}\text{Pm}$  (б) и  $^{152}\text{Eu}$  (в) при экстракции 30%-ным ФОР в Ф-3 из раствора 100 мг/л европия от концентрации  $\text{HNO}_3$  в присутствии высаливателей: 1 – 1 моль/л  $\text{NaNO}_3$ , 2 – 3 моль/л  $\text{NaNO}_3$ , 3 – 1 моль/л  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

ры карбоната натрия в присутствии комплексонов. Полученные результаты по реэкстракции элементов приведены в табл. 5 и 6.

Из табл. 5 следует, что коэффициенты распределения трехвалентных Am и Eu имеют наименьшие значения при контакте экстракта 30% ФОР в Ф-3 с растворами 4–6 моль/л  $\text{HNO}_3$ , которые могут быть использованы для их совместной реэкстракции. При этом четырех-шестивалентные уран, торий и нептуний не реэкстрагируются. Реэкстракция всех рассмотренных элементов 10 г/л раствором ОЭДФК в воде не происходит.

Из данных табл. 6 следует, что с ростом концентрации карбоната натрия от 3 до 7% и комплексона от 0.01 до 0.07 моль/л наблюдается общая закономерность уменьшения коэффициентов распределения урана и тория. Для совместной реэкстракции урана, тория и нептуния из экстракта 30% ФОР в Ф-3 можно использовать 5–7%-ные растворы кар-

боната натрия, содержащие не менее 0.03 моль/л трилона Б или ДТПА.

С использованием экстракционной смеси 30 об% ФОР в Ф-3 был выполнен статический эксперимент на реальном активном растворе (рафинат установки фракционирования после извлечения стронция и цезия [17]), разбавленном водой до концентрации  $\text{HNO}_3$  около 1.5 моль/л. Исходный раствор последо-

**Таблица 5.** Коэффициенты распределения элементов при реэкстракции из органического раствора 30% ФОР в Ф-3

Реэкстрагирующий раствор		Коэффициенты распределения элементов				
		$^{241}\text{Am}$	$^{152}\text{Eu}$	U	Th	Np
$\text{HNO}_3$ , моль/л	3	0.25	0.5	100	100	–
	4	0.1	0.2	150	100	–
	5	0.05	0.1	250	100	25
	6	0.04	0.05	250	100	–
10 г/л ОЭДФК в воде		20	36	100	300	–

**Таблица 6.** Зависимость коэффициентов распределения урана, тория и нептуния при реэкстракции из органического раствора 30% ФОР в Ф-3 от концентрации комплексона и карбоната натрия

Концентрация комплексона, моль/л		Коэффициенты распределения урана и тория при реэкстракции растворами карбоната натрия в присутствии комплексона						
		3% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			7% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
		U	Th	U	Th	Np	U	Th
Трилон Б	0.01	0.25	1.0	0.2	0.8	–	0.15	0.3
	0.03	0.2	0.8	0.15	0.5	–	0.1	0.2
	0.05	0.19	0.6	0.1	0.4	0.2	0.07	0.1
	0.07	0.18	0.4	0.1	0.3	–	0.05	0.1
ДТПА	0.01	0.2	0.8	0.15	0.6	–	0.1	0.4
	0.03	0.1	0.7	0.1	0.4	–	0.07	0.1
	0.05	0.08	0.5	0.07	0.3	0.3	0.06	0.08
	0.07	0.06	0.4	0.06	0.3	–	0.05	0.08

**Таблица 7.** Результаты статических испытаний с использованием экстрагента 30 об% ФОР в Ф-3 и реального высокоактивного рафината

Компонент	Исходный раствор, V <sub>0</sub>	Рафинат, V <sub>3</sub>	Первый экстракт, O <sub>0</sub> '	Первый реэкстракт, P <sub>1</sub>	Оборотный экстрагент, O <sub>4</sub> '	K <sub>оч</sub> рафината
Радиохимический состав, Бк/л						
Σβ	4.15 × 10 <sup>10</sup>	3.90 × 10 <sup>10</sup>	1.72 × 10 <sup>10</sup>	1.65 × 10 <sup>10</sup>	8.02 × 10 <sup>7</sup>	1
<sup>155</sup> Eu	2.50 × 10 <sup>9</sup>	–	2.40 × 10 <sup>9</sup>	2.10 × 10 <sup>9</sup>	6.0 × 10 <sup>5</sup>	>1000
<sup>154</sup> Eu	7.15 × 10 <sup>9</sup>	–	7.20 × 10 <sup>9</sup>	6.68 × 10 <sup>9</sup>	1.73 × 10 <sup>6</sup>	>1000
<sup>106</sup> Ru	8.0 × 10 <sup>8</sup>	–	8.58 × 10 <sup>7</sup> a	–	3.13 × 10 <sup>7</sup>	–
<sup>137</sup> Cs	9.33 × 10 <sup>9</sup>	8.80 × 10 <sup>9</sup>	1.0 × 10 <sup>8</sup>	1.30 × 10 <sup>8</sup>	2.69 × 10 <sup>5</sup>	1
<sup>90</sup> Sr	9.0 × 10 <sup>9</sup>	8.80 × 10 <sup>9</sup>	≤1.38 × 10 <sup>8</sup>	1.20 × 10 <sup>8</sup>	≤6.9 × 10 <sup>7</sup>	1
Σα	9.45 × 10 <sup>9</sup>	1.23 × 10 <sup>5</sup>	1.12 × 10 <sup>10</sup>	1.03 × 10 <sup>10</sup>	2.82 × 10 <sup>7</sup>	7.7 × 10 <sup>4</sup>
<sup>241</sup> Am	4.81 × 10 <sup>9</sup>	4.53 × 10 <sup>4</sup>	5.08 × 10 <sup>9</sup>	5.0 × 10 <sup>9</sup>	1.27 × 10 <sup>7</sup>	>10 <sup>5</sup>
<sup>244</sup> Cm	4.68 × 10 <sup>9</sup>	<10 <sup>6</sup>	5.37 × 10 <sup>9</sup>	4.98 × 10 <sup>9</sup>	1.11 × 10 <sup>7</sup>	>1000
<sup>239</sup> Pu	4.16 × 10 <sup>8</sup>	5.56 × 10 <sup>4</sup>	3.50 × 10 <sup>8</sup>	3.19 × 10 <sup>8</sup>	6.30 × 10 <sup>6</sup>	7500
Химический состав, г/л						
U	1.78	<0.001	2.15	0.464	0.302	~ 1800
Mo	0.81	0.002	0.30	0.18	0.01	400
Zr	0.21	<0.1	–	–	–	>200
Nd	0.68	<0.001	0.20	0.23	<0.0005	>700
Pr	0.16	<0.001	0.06	0.06	<0.0005	>200
HNO <sub>3</sub>	101	85	–	–	–	–

<sup>a</sup> Результат анализа второго экстракта.

вательно контактировали с тремя свежими порциями экстрагента. Первый экстракт был промыт 0.5 моль/л HNO<sub>3</sub>, после чего из него была проведена совместная реэкстракция активных компонентов путем трехкратного контакта со свежими порциями 5%-ного раствора карбоната натрия в присутствии 0.03 моль/л трилона Б. После этого органическую фазу дополнительно промывали 6 моль/л HNO<sub>3</sub>. Схема эксперимента представлена на рис. 5,

а результаты анализа ряда ключевых фракций – в табл. 7.

Анализ данных свидетельствует о том, что ФОР в Ф-3, как было показано ранее, весьма эффективно извлекает из сложного по составу раствора РЗЭ, Мо и α-излучатели, в том числе Pu. За 4 контакта с органической фазой, исходя из разницы концентраций элементов или активности нуклидов в исходном растворе и рафинате, извлечение всех актинидов происходит на 99.99%, РЗЭ и Мо – более чем на

99.9%. Остальные  $\beta$ -излучатели, в том числе  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , определяющие  $\beta$ -активность рафината, не извлекаются, вследствие чего  $\beta$ -активность практически не снижается.

Судя по анализу рафината, наряду с молибденом эффективно извлекается цирконий, что коррелирует с известными данными о хорошей экстракции циркония фосфиноксидами в широком интервале концентраций  $\text{HNO}_3$  [22, 23].

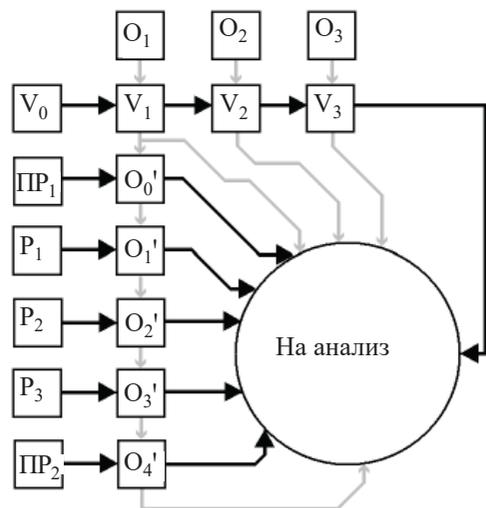
В рафинате, первом экстракте и в реэкстрактах на фоне других излучателей  $^{106}\text{Ru}$  при  $\gamma$ -спектрометрии не был виден. В то же время этот радионуклид идентифицирован в остальных трех экстрактах и в оборотной органике, что в целом свидетельствует, как минимум, о его достаточно заметном извлечении. В литературе есть данные о весьма слабой экстракции нитрозонитрата рутения триоктилфосфиноксидом из азотнокислых сред [22]. В то же время, согласно работам [24, 25], рутений заметно экстрагируется в виде гетерометаллических комплексов из нитратно-нитритных растворов в присутствии двухвалентных переходных металлов, например, никеля, который всегда как продукт коррозии нержавеющей стали есть в реальных ВАО. Это вполне объясняет поведение рутения в нашем эксперименте.

Смесь соды с трилоном Б извлекает из органической фазы все целевые компоненты (актиниды и РЗЭ), а также Мо. С учетом предыдущих экспериментов по реэкстракции, а также литературных данных [13] очевидно, что для разделения на стадии реэкстракции трехвалентных РЗЭ, Am и Cm, с одной стороны, и U и ТУЭ, с другой, первую реэкстракцию надо проводить азотной кислотой, а U и ТУЭ реэкстрагировать содовым раствором.

Аналогичный статический эксперимент по экстракции из неразбавленного исходного реального раствора с концентрацией  $\text{HNO}_3$  3.2 моль/л показал, что хорошо проэкстрагировались только U, Zr и Mo. Извлечения трехвалентных актинидов и РЗЭ не отмечено.

При проведении динамических испытаний системы 25% ФОР в Ф-3 в качестве исходного раствора использовали имитатор, состав которого приведен в табл. 8 (опыт 1).

Перед испытаниями были оценены скорости расслаивания смеси ФОР–Ф-3 с различными водными средами в зависимости от соотношения объ-



**Рис. 5.** Схема статического эксперимента на реальном растворе.  $O_{0-4}'$  и  $O_{1-3}$  – 30 об% ФОР в Ф-3;  $V_0$  – рафинат УЭ-35, разбавленный водой до 1.5 моль/л по  $\text{HNO}_3$ ;  $P_{1-3}$  – 5 мас%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 0.03 моль/л трилона Б;  $O_{1-3} : V_{1-3} = 1 : 1$ ;  $O_{0-4}' : P_{1-3} = 1 : 1$ ;  $PP_1$  – 0.5 моль/л  $\text{HNO}_3$ ;  $PP_2$  – 6.0 моль/л  $\text{HNO}_3$ .

емов органической и водной фаз (преимущественного образования эмульсий типа «вода в масле» или «масло в воде»). Установлено, что при уменьшении соотношения объемов органического раствора к водному наблюдается общая закономерность увеличения скоростей расслаивания эмульсий. В зависимости от объемного соотношения фаз скорости расслаивания экстрагента с 4 моль/л  $\text{HNO}_3$  варьируются от 0.8 до 3 см/мин, с 0.5 моль/л  $\text{HNO}_3$  – от 1.0 до 7.4 см/мин, с 3%-ным раствором карбоната натрия – от 0.2 до 1.7 см/мин. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в работе с экстракционной системой 25–30% ФОР в Ф-3 можно использовать экстракторы типа смеситель–отстойник с естественным расслаиванием фаз.

Принципиальная схема установки для проверки экстракционного извлечения актиноидов и РЗЭ из модельного раствора показана на рис. 6. Основное оборудование включало три блока экстракторов типа смеситель–отстойник с пульсационным перемешиванием и транспортировкой фаз. Объем камеры смешения одной экстракционной ступени равнялся 30 см<sup>3</sup>, камеры отстаивания – 100 см<sup>3</sup>. Ступени ввода, составы и объем потоков технологических растворов приведены в табл. 9.

Исследования на стендовой установке проводили в непрерывном режиме в течение 90 ч. Обратный экстрагент после реэкстракции урана выводили

**Таблица 8.** Радиохимический и химический составы исходных растворов в динамических экспериментах

Показатель	Рафинат фракционирования		Смесь рафинатов фракционирования и аффинажного отделения (опыт 3)
	опыт 1	опыт 2	
Радиохимический состав, Бк/л			
$\alpha$ -Активность	$6.4 \times 10^5$	–	–
$\beta$ -Активность	$4.4 \times 10^6$	–	–
$^{241}\text{Am}$	$3.5 \times 10^5$	$1.02 \times 10^7$	–
$^{244}\text{Cm}$	$3.2 \times 10^5$	–	–
$^{154}\text{Eu}$	$5.8 \times 10^5$	$1.14 \times 10^7$	–
$^{155}\text{Eu}$	$1.8 \times 10^5$	–	–
$^{144}\text{Ce}$	$2.3 \times 10^5$	–	–
$^{137}\text{Cs}$	$1.9 \times 10^5$	$1.3 \times 10^7$	–
$^{106}\text{Ru}$	$4.8 \times 10^4$	–	–
$^{125}\text{Sb}$	$5.2 \times 10^4$	–	–
Химический состав, г/л			
U	0.52	4.7	8.4
Th	0.025	0.042	–
Pu	–	–	0.18
Np	–	–	0.08
Tc	–	–	0.15
La	0.5	0.5	0.7
Nd	0.5	0.5	0.7
Mo	0.1	0.1	0.14
Zr	0.1	0.1	0.07
Fe	2.5	2.5	10.4
Cr	0.5	0.5	0.40
Ni	2.0	2.0	1.54
Al	5.0	5.0	5.0
Mn	1.0	1.0	1.17
Ca	1.0	1.0	0.26
Pb	0.1	0.1	0.07
Na	5.0	5.0	2.9
HNO <sub>3</sub>	76	76	119

из 8-й ступени третьего блока в емкость-сборник, дополнительно промывали в статике раствором 0.3 моль/л HNO<sub>3</sub> и после этого возвращали в цикл.

Результаты анализа и распределение радионуклидов по продуктам в ходе проверки технологической схемы приведены в табл. 10.

С учетом чувствительности метода анализа рафината можно констатировать, что извлечение трансплутониевых элементов и РЗЭ прошло не менее, чем на 99.9 %, урана – на 99.99 %. Уран в концентрате ТПЭ–РЗЭ практически отсутствует (60 мкг/л). В свою очередь, ТПЭ и РЗЭ не обнару-

жены в концентрате урана (менее 10<sup>3</sup> Бк/л). При этом баланс по урану сведен более чем на 98%, по ТПЭ – на 96–98%, по РЗЭ – на 86–98%.

О полноте извлечения актинидов и РЗЭ в ходе экстракции свидетельствуют также коэффициенты распределения этих элементов на ступенях первого экстракционного блока, определенные в результате поступенчатого отбора органической и водной фаз по окончании стендового эксперимента (табл. 11).

Зафиксирована заметная – до 40% от исходного – экстракция рутения. В реэкстракте ТПЭ–РЗЭ он не идентифицирован. Частичная реэкстракция рутения – около 18% – прошла вместе с ураном, и почти 23% рутения осталось в оборотном экстрагенте. В реэкстракте ТПЭ–РЗЭ, а также в оборотном экстрагенте отмечено незначительное – около 6 и 1.6% соответственно – присутствие <sup>137</sup>Cs. Скорее всего, это связано с эмульсионным уносом или иными паразитными явлениями при работе оборудования. Балансы по цезию и рутению сведены практически на 100%.

Значительная часть макропримесей – хром, никель, марганец, алюминий – на стадии экстракции полностью остается в рафинате. Железо частично экстрагируется, около 100 мг/л железа отмечено в реэкстракте ТПЭ–РЗЭ. Молибден экстрагируется нацело, а затем практически равномерно распределяется между реэкстрактом ТПЭ–РЗЭ и реэкстрактом урана.

За все время работы экстрагент прошел 9 оборотных циклов без ухудшения гидродинамических и технологических показателей.

Результаты статических и динамических экспериментов позволяют сделать вывод о принципиальной возможности создания экстракционной технологии извлечения актинидов и лантанидов на основе ФОР в тяжелом фторированном нитроароматическом разбавителе. При использовании на первой стадии фракционирования ВАО для извлечения стронция и цезия системы ХДК в Ф-3 появляется привлекательная возможность создания цепочки технологий фракционирования, единых по разбавителю. В то же время разбавитель Ф-3 достаточно дорог и к тому же обладает повышенной растворимостью в водных средах [17].

Потенциальной альтернативой Ф-3, как показано выше, в ряду тяжелых разбавителей может яв-

**Таблица 9.** Составы и потоки технологических растворов

Наименование раствора	Состав раствора	Степень ввода	Поток, мл/ч
Исходный раствор	См. табл. 8, опыт 1	8 блока 1	100 ± 10
Оборотный экстрагент	25% ФОР в Ф-3	1 блока 1	100 ± 10
Промывной раствор 1	0.3 моль/л HNO <sub>3</sub>	10 блока 1	25
Резэкстрагент ТПЭ и РЗЭ	5 моль/л HNO <sub>3</sub>	6 блока 2	50
Промывной раствор 2	Подкисленная вода, pH 3	8 блока 2	25
Резэкстрагент урана	7% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.05 моль/л трилон Б	8 блока 3	60

**Таблица 10.** Распределение радионуклидов в ходе динамического эксперимента с экстракционной смесью 25% ФОР в Ф-3 на каскаде экстракторов

Компонент	Рафинат		Концентрат ТПЭ–РЗЭ		Концентрат урана		Оборотный экстрагент	
	среднее содержание	% от исходного <sup>a</sup>	среднее содержание	% от исходного	среднее содержание	% от исходного	среднее содержание	% от исходного
HNO <sub>3</sub> <sup>б</sup>	40	–	346	–	–	–	–	–
U <sup>в</sup>	0.05	0.01	0.06	<0.01	850	98.1	<0.2	<0.04
<sup>241</sup> Am <sup>г</sup>	н/о <sup>д</sup>	–	6.9 × 10 <sup>5</sup>	97.5	н/о	–	Н/о	–
<sup>244</sup> Cm	н/о	–	6.2 × 10 <sup>5</sup>	96.0	н/о	–	н/о	–
<sup>155</sup> Eu	н/о	–	1.0 × 10 <sup>6</sup>	87.0	н/о	–	н/о	–
<sup>154</sup> Eu	н/о	–	3.1 × 10 <sup>5</sup>	86.1	н/о	–	н/о	–
<sup>144</sup> Ce	н/о	–	4.5 × 10 <sup>5</sup>	97.8	н/о	–	н/о	–
<sup>106</sup> Ru	2.3 × 10 <sup>4</sup>	59.9	н/о	–	1.4 × 10 <sup>4</sup>	18.0	1 × 10 <sup>3</sup>	22.9
<sup>137</sup> Cs	1.4 × 10 <sup>5</sup>	92.1	2.2 × 10 <sup>4</sup>	5.9	<0.1 × 10 <sup>4</sup>	<0.3	3 × 10 <sup>3</sup>	1.6
<sup>125</sup> Sb	3.8 × 10 <sup>4</sup>	91.3	н/о	–	н/о	–	н/о	–

<sup>a</sup> % от исходного рассчитан с учетом объемов потоков;

<sup>б</sup> содержание HNO<sub>3</sub> в г/л;

<sup>в</sup> концентрация урана в мг/л;

<sup>г</sup> объемная активность радионуклидов в Бк/л;

<sup>д</sup> Н/о – не обнаружено (предел обнаружения 1 × 10<sup>3</sup> Бк/л).

**Таблица 11.** Распределение урана, америция и РЗЭ по ступеням первого блока по окончании динамического эксперимента

Компонент	Коэффициенты распределения по ступеням									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
U	>300	>300	>300	>300	>300	>300	1000	3000	3100	2900
<sup>241</sup> Am	>2	>2	>2	2.4	2.6	2.9	2.4	2.9	4.7	12.5
<sup>154</sup> Eu	>3.0	>3.0	2.8	2.8	3.0	2.9	3.7	3.6	13.4	15.4
<sup>144</sup> Ce	>1.2	>1.2	>1.2	1.3	1.5	1.4	1.3	1.5	2.3	4.0

ляться ГХБД. На ПО «Маяк» до сих хранятся значительные запасы смеси ТБФ (около 22%) в ГХБД, которая использовалась ранее при переработке облученного урана и в настоящее время выведена на консервацию. В связи с этим все последующие исследования были посвящены подробному изучению возможности использования смеси ТБФ–ГХБД в качестве разбавителя ФОР при переработке ВАО. До настоящего времени публикации об этих работах были весьма лаконичны [26–28].

Следует отметить, что в литературе описана экстракционная смесь фосфинооксида (Суапех-923) с ТБФ в углеводородном разбавителе [23]. В данной работе авторы специально вводили добавки ТБФ в систему с фосфинооксидом, в первую очередь, для предотвращения образования третьей фазы при экстракции весомых количеств урана. В тяжелых разбавителях, где третья фаза, как правило, не образуется, целесообразность и эффекты присутствия ТБФ в экстракционной смеси следовало оценить.

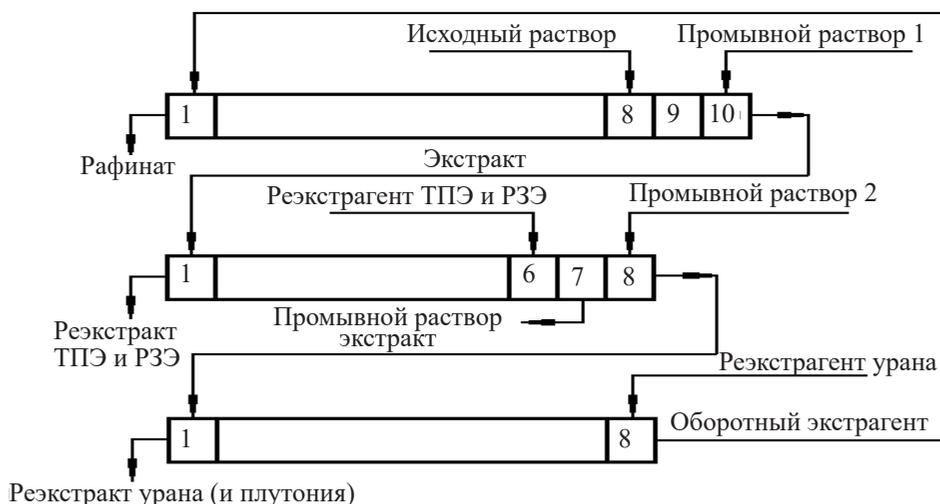


Рис. 6. Принципиальная схема установки для проверки экстракционного выделения актиноидов и РЗЭ.

В лабораторных условиях на индивидуальных растворах были определены коэффициенты распределения некоторых целевых элементов при экстракции смесью 25 об% ФОР–22.5 об% ТБФ–ГХБД (~0.64 моль/л ФОР и 0.83 моль/л ТБФ). Концентрация урана и железа в растворах составляла по 1 г/л, циркония и молибдена – 0.5 г/л. <sup>241</sup>Am и <sup>152</sup>Eu экстрагировали на фоне 100 мг/л европия, <sup>144</sup>Ce – на фоне 100 мг/л Се(III) (рис. 7).

Полученные данные в сравнении с результатами, представленными на рис. 1, свидетельствуют о том, что в целом коэффициенты распределения америция и европия при экстракции последних из азотнокислых сред в диапазоне до 2 моль/л мало отличаются друг от друга. Тем не менее, коэффициенты распределения РЗЭ и америция при экстракции из 3 моль/л HNO<sub>3</sub> при использовании смеси ФОР–ТБФ превышают 1, в то время как на кривых рис. 1 во всех разбавителях при использовании ФОР без

ТБФ коэффициенты распределения РЗЭ и америция ниже 1, хотя объемное содержание ФОР в экстракционной смеси в том эксперименте было даже выше.

Для уточнения этого факта было исследовано влияние содержания ТБФ в экстракционной смеси ФОР в ГХБД на экстракцию <sup>152</sup>Eu на фоне 100 мг/л европия при различных концентрациях HNO<sub>3</sub>. Во всех органических смесях объемная доля ФОР равнялась 30% (табл. 12).

Результаты свидетельствуют о том, что при увеличении содержания ТБФ в экстрагенте наблюдаются различные эффекты в зависимости от концентрации HNO<sub>3</sub> в водной фазе. Присутствие в органике трибутилфосфата частично подавляет экстракционную способность ФОР в растворах с концентрацией HNO<sub>3</sub> ≤ 1 моль/л и заметно усиливает экстракцию европия (РЗЭ и ТПЭ) в азотнокислых

Таблица 12. Экстракция европия 30%-ным раствором ФОР при различном содержании ТБФ в ГХБД<sup>a</sup>

Объемная доля в смеси, %		Коэффициенты распределения <sup>152</sup> Eu ( $K_d$ ) при исходной концентрации азотной кислоты в водной фазе, моль/л							
		0.3		1.0		2.0		3.0	
ТБФ	ГХБД	$K_d$	$K_d/K_d^0$	$K_d$	$K_d/K_d^0$	$K_d$	$K_d/K_d^0$	$K_d$	$K_d/K_d^0$
0	70	23	1	11	1	1.8	1	0.60	1
7	63	20	0.87	9.8	0.89	1.9	1.1	0.76	1.3
21	49	18	0.78	7.6	0.69	2.6	1.4	1.1	1.8
35	35	9.5	0.41	6.0	0.55	2.7	1.5	1.3	2.2
49	21	8.1	0.35	5.3	0.48	2.8	1.6	1.6	2.7
70	0	4.9	0.21	4.2	0.39	3.0	1.7	1.9	3.2

<sup>a</sup>  $K_d^0$  – коэффициент распределения <sup>152</sup>Eu при экстракции смесью 30% ФОР–70% ГХБД–0% ТБФ.

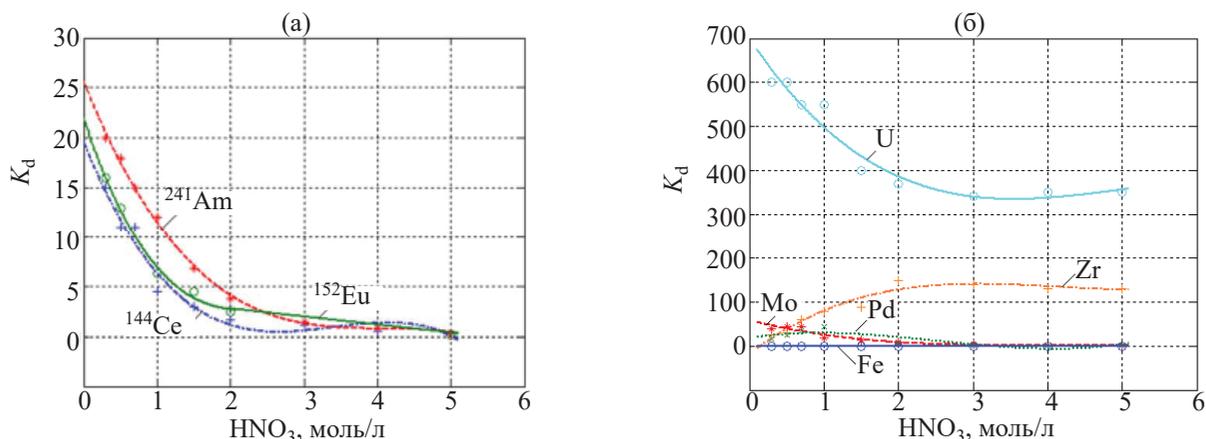


Рис. 7. Зависимость коэффициентов распределения  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{144}\text{Ce}$  и  $^{152}\text{Eu}$  (а); U, Zr, Mo, Pd и Fe (б) при экстракции смесью 25 об% ФОР–22.5 об% ТБФ–ГХБД от концентрации азотной кислоты.

средах с концентрацией 2 моль/л и более. Полученный результат в основном совпадает с данными работы [23], где в смеси Суапех-923–ТБФ–додекан отмечено увеличение коэффициентов распределения Am с ростом концентрации ТБФ при концентрации  $\text{HNO}_3$  более 1 моль/л.

Анализ результатов позволил предположить, что причиной сдвига экстракции смесью ФОР–ТБФ в более кислую область является существенное изменение равновесной концентрации  $\text{HNO}_3$  по сравнению с исходной. Известно [22], что  $\text{HNO}_3$  довольно эффективно экстрагируется и фосфиноксидами, и ТБФ. Поэтому замена части ГХБД на ТБФ должна

приводить к увеличению количества экстрагированной кислоты и снижению ее равновесного содержания в водной фазе.

Результаты анализа содержания  $\text{HNO}_3$  в экстракте в зависимости от исходного состава водных фаз и содержания ТБФ в экстракционной смеси с ФОР в ГХБД приведены в табл. 13.

Результаты свидетельствуют о том, что смесь 30% ФОР и 21% ТБФ в ГХБД экстрагирует в 1.5–1.8 раза больше кислоты, чем экстрагент 30% ФОР в ГХБД. Присутствие высаливателя ( $\text{NaNO}_3$ ) повышает коэффициенты распределения кислоты в диапазоне кислотности до 2 моль/л и практически

Таблица 13. Показатели экстракции  $\text{HNO}_3$  ФОР и смесью ФОР–ТБФ в ГХБД

Состав экстрагента	Параметр	Концентрации $\text{HNO}_3$ (моль/л) в водной и органической фазах и коэффициенты распределения азотной кислоты ( $K_d$ ) в зависимости от ее исходной концентрации (моль/л) и наличия высаливателя				
		0.5	1.0	2.0	5.0	10.0
Водная фаза: $\text{HNO}_3$						
30% ФОР в ГХБД	$[\text{HNO}_3]_{\text{вод}}$	0.25	0.54	1.40	4.20	8.70
	$[\text{HNO}_3]_{\text{орг}}$	0.26	0.47	0.63	0.76	1.20
	$K_d$	1.04	0.87	0.45	0.18	0.14
30% ФОР и 21% ТБФ в ГХБД	$[\text{HNO}_3]_{\text{вод}}$	0.23	0.54	1.30	3.80	8.30
	$[\text{HNO}_3]_{\text{орг}}$	0.29	0.49	0.75	1.30	2.00
	$K_d$	1.26	0.91	0.58	0.34	0.24
Водная фаза: $\text{HNO}_3 + 1.6$ моль/л $\text{NaNO}_3$						
30% ФОР в ГХБД	$[\text{HNO}_3]_{\text{вод}}$	0.13	0.48	1.30	4.10	9.00
	$[\text{HNO}_3]_{\text{орг}}$	0.41	0.56	0.65	0.71	1.10
	$K_d$	3.15	1.17	0.50	0.17	0.12
30% ФОР и 21% ТБФ в ГХБД	$[\text{HNO}_3]_{\text{вод}}$	0.14	0.43	1.00	3.60	8.20 <sup>а</sup>
	$[\text{HNO}_3]_{\text{орг}}$	0.38	0.60	1.10	1.30	2.00 <sup>а</sup>
	$K_d$	2.71	1.40	1.10	0.36	0.24

<sup>а</sup> Инверсия фаз.

**Таблица 14.** Составы растворов статического эксперимента с рафинатом установки фракционирования в системе 25 об% ФОР–22.5 об% ТБФ–ГХБД

Компонент	Содержание компонентов в растворах							экстрагент, O <sub>5</sub> <sup>1</sup>
	исходный раствор, V <sub>0</sub>	рафинат, V <sub>4</sub>	реэкстракты					
			5 моль/л HNO <sub>3</sub>		5%-ный раствор Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.3 моль/л трилона Б			
			P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	P <sub>4</sub>		
Радиохимический состав, Бк/л								
<sup>241</sup> Am	5.53 × 10 <sup>9</sup>	–	3.35 × 10 <sup>9</sup>	9.39 × 10 <sup>8</sup>	5.15 × 10 <sup>7</sup>	9.04 × 10 <sup>6</sup>	1.76 × 10 <sup>5</sup>	
<sup>244</sup> Cm	5.22 × 10 <sup>9</sup>	–	3.49 × 10 <sup>9</sup>	6.61 × 10 <sup>8</sup>	1.92 × 10 <sup>7</sup>	5.45 × 10 <sup>6</sup>	9.49 × 10 <sup>4</sup>	
<sup>154</sup> Eu	4.7 × 10 <sup>9</sup>	3.0 × 10 <sup>7</sup>	2.95 × 10 <sup>9</sup>	9.17 × 10 <sup>8</sup>	1.95 × 10 <sup>8</sup>	2.32 × 10 <sup>7</sup>	9.6 × 10 <sup>4</sup>	
<sup>144</sup> Ce	2.05 × 10 <sup>8</sup>	5.6 × 10 <sup>7</sup>	1.38 × 10 <sup>8</sup>	4.45 × 10 <sup>7</sup>	2.9 × 10 <sup>6</sup>	≤2.13 × 10 <sup>6</sup>	3.71 × 10 <sup>5</sup>	
<sup>137</sup> Cs	2.82 × 10 <sup>9</sup>	2.83 × 10 <sup>9</sup>	4.02 × 10 <sup>7</sup>	3.0 × 10 <sup>7</sup>	7.5 × 10 <sup>6</sup>	2.96 × 10 <sup>6</sup>	2.69 × 10 <sup>5</sup>	
<sup>90</sup> Sr + <sup>90</sup> Y	2.52 × 10 <sup>10</sup>	2.37 × 10 <sup>10</sup>	1.22 × 10 <sup>8</sup>	1.14 × 10 <sup>8</sup>	6.42 × 10 <sup>6</sup>	2.44 × 10 <sup>6</sup>	3.14 × 10 <sup>6</sup>	
Химический состав, мг/л								
Pu	5.0	<0.001	0.005	0.0048	7.3	1.1	–	
U	500	0.26	<0.05	3.5	540	–	–	
Nd	450	3	248	141	10	3	–	
Sm	170	0.1	116	28	11	2	–	
Zr	140	2	–	–	21	44	–	
Mo	540	1	12	60	84	122	–	
HNO <sub>3</sub> , г/л	62	14	246	300	–	–	–	

не влияет на величину  $K_d$  кислоты в сильноокислых средах. Это объясняет ранее отмеченный сдвиг эффективной экстракции РЗЭ–ТПЭ в более высококислотную (по исходной кислоте) область. Таким образом, результаты свидетельствовали о том, что использование смеси ТБФ в ГХБД в качестве разбавителя для ФОР не только возможно, но и может дать определенные преимущества по сравнению с применением чистого инертного разбавителя.

Статический эксперимент, имитирующий вариант совместной экстракции и отдельной реэкстракции РЗЭ–ТПЭ и урана–плутония в системе 25 об% ФОР–22.5 об% ТБФ–ГХБД, был выполнен на реальном рафинате первого цикла фракционирования ВАО [17], разбавленном вдвое водой. Схема эксперимента представлена на рис. 8, а результаты анализа ряда ключевых фракций – в табл. 14.

Данные статического эксперимента на реальном образце ВАО подтверждают эффективность экстракции актинидов, РЗЭ, циркония и молибдена смесью ФОР–ТБФ–ГХБД. Америций, кюрий, плутоний в рафинате не обнаружены, степень извлечения урана более 99.9 % РЗЭ – более 99%. Цезий и стронций не экстрагируются. В 5 моль/л HNO<sub>3</sub> на стадии реэкстракции эффективно отмываются тре-

хвалентные ТПЭ и РЗЭ. Плутоний и уран в азотнокислых реэкстрактах присутствуют в следовых количествах. В то же время очевидно, что двух стадий для обеспечения полноты реэкстракции недостаточно, поэтому РЗЭ и ТПЭ частично попадают в содовый реэкстракт, куда полностью реэкстрагируются уран и плутоний. Молибден на стадии реэкстракции распределяется между азотнокислыми и содовыми концентратами, а цирконий реэкстрагируется вместе с ураном в содовый концентрат.

Баланс по урану, плутонию, цезию, стронцию в эксперименте составляет 100%, баланс по РЗЭ – 86–92 %, по америцию и кюрию – около 80%. Баланс по молибдену и цирконии составляет около 50%.

Расчетная оценка достаточности зон реэкстракции в динамике позволила заключить, что для 99.9% реэкстракции смеси РЗЭ–ТПЭ 5 моль/л HNO<sub>3</sub> требуется 4 ступени, а для достижения аналогичной полноты реэкстракции остальных компонентов содовым раствором необходимо 7–8 ступеней.

Гидродинамические свойства органической трехкомпонентной смеси оказались практически идентичны аналогичным показателям для ранее рассмотренной смеси ФОР в Ф-3. Скорости рас-

**Таблица 15.** Изменение физико-химических свойств экстрагента в ходе облучения

Интегральная доза, МГр	Цвет	Плотность экстрагента, г/см <sup>3</sup>	Динамическая вязкость, мПа·с		Коэффициенты распределения нуклидов	
			до промывки	после промывки	<sup>144</sup> Ce	<sup>241</sup> Am
–	Желтый	1.317	6.09	–	3.6	6.1
0.54	Желтый	1.321	9.65	8.69	2.3	4.8
1.28	Вишневый	1.329	19.04	13.29	1.5	3.0
1.83	Темно- вишневый	1.334	34.28	18.40	1.4	2.4
2.13	Темно- вишневый	1.337	49.76	24.02	1.0	1.5

**Таблица 16.** Растворимость ФОР и ТБФ при контакте с водными растворами

Состав органического раствора	Концентрация ФОР и ТБФ в водных растворах после контакта, мг/л							
	модельный раствор (см. табл. 12)		дистиллированная вода		5 моль/л HNO <sub>3</sub>		5%-ный раствор соды в присутствии 0.03 моль/л трилона Б	
	ФОР	ТБФ	ФОР	ТБФ	ФОР	ТБФ	ФОР	ТБФ
100% ФОР	266	–	721.5	–	66.6	–	277	–
30% ФОР в ГХБД	23	–	189	–	36	–	73.5	–
30% ТБФ в ГХБД	–	60	–	130	–	80	–	45
25% ФОР и 22.5% ТБФ в ГХБД	25	30	195	75	5	65	74	20

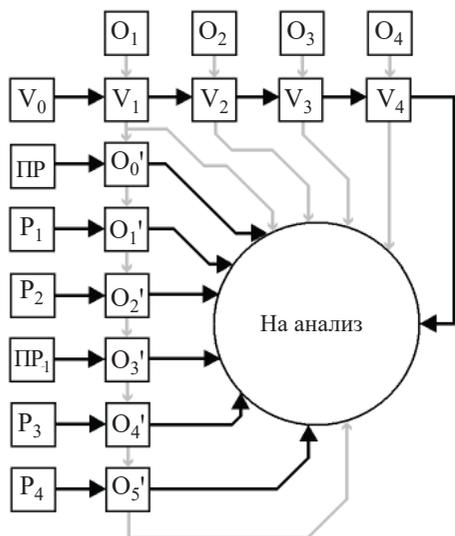
слаивания достаточно высоки для организации процесса в экстракционных аппаратах типа смеситель–отстойник.

Одной из основных характеристик экстракционной смеси, адаптируемой для радиохимического производства, является ее радиационная устойчивость. В связи с этим была проведена оценка изменения физико-химических и экстракционных свойств экстрагента 25% ФОР–22.5% ТБФ–ГХБД, который был облучен на источнике  $\gamma$ -излучения <sup>60</sup>Со до дозы 2.13 МГр [29]. Данные представлены в табл. 15. Коэффициенты распределения нуклидов определены при экстракции из модельного рафината фракционирования, состав которого приведен в табл. 8 (опыт 1). После облучения перед экстракцией экстрагент был промыт 5%-ным раствором соды и 0.5 моль/л HNO<sub>3</sub>.

Представленные результаты свидетельствуют о том, что по мере облучения экстракционные свойства экстрагента снижаются, однако даже после дозы около 2 МГр коэффициенты распределения ТПЭ и РЗЭ превышают 1. По мере облучения медленно возрастает плотность экстракционной смеси, что можно считать положительным фактом. Нега-

тивным моментом для динамических процессов является существенное возрастание вязкости органической системы. Впрочем, после промывки содовым раствором вязкость снижается, причем тем заметнее, чем выше доза облучения, что позволяет предположить стабилизацию вязкости в реальной эксплуатации. Кроме того, из литературы известно об успешном использовании «тяжелых» органических смесей с динамической вязкостью более 10 мПа·с в аппаратах типа смеситель–отстойник для экстракции урана [30, 31].

Была проведена оценка вероятных потерь ФОР и ТБФ за счет их растворимости в различных водных растворах. Для этого равные объемы органических и водных фаз, состав которых приведен в табл. 16, перемешивали в течение часа при температуре 20°C, а затем разделяли центрифугированием. Сопоставление результатов, полученных для системы 30% ТБФ в ГХБД, с литературными данными по растворимости для системы 30% ТБФ в додекане [32] позволяет сделать вывод о неплохой корреляции наших результатов. Порядки значений растворимости совпадают, подтверждается снижение растворимости ТБФ в 5 моль/л HNO<sub>3</sub> по сравнению с дистиллированной водой, а также сни-



**Рис. 8.** Схема статического эксперимента на реальном растворе.  $O_{0-5}'$  и  $O_{1-4}$  – 25 об% ФОР в ТБФ–ГХБД;  $V_0$  – рафинат УЭ-35 : вода = 1 : 2;  $P_{1-2}$  – 5 моль/л  $HNO_3$ ;  $P_{3-4}$  – 5 мас%  $Na_2CO_3$  + 0.05 моль/л трилона Б;  $O_{1-4}$  :  $V_{1-4}$  = 1 : 1;  $O_{1-5}'$  :  $P_{1-4}$  = 1 : 1; ПР и ПР<sub>1</sub> – вода.

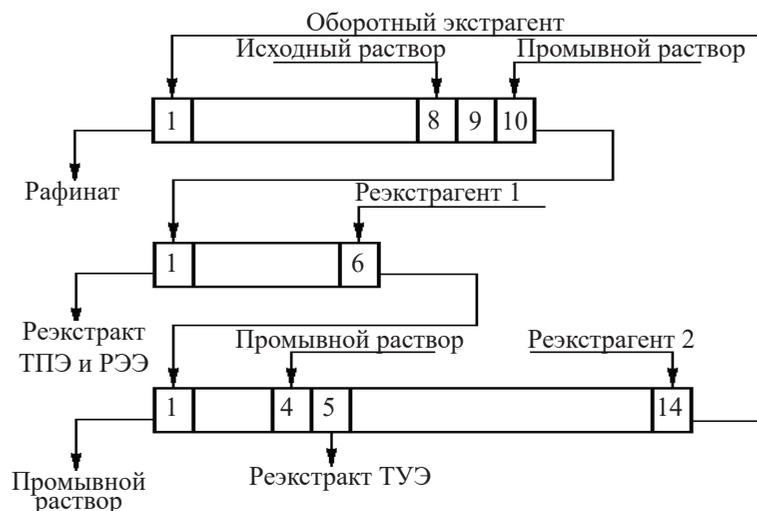
жение растворимости с понижением концентрации ТБФ. Абсолютные значения растворимости ТБФ, полученные в настоящей работе в дистиллированной воде (130 мг/л) и в 5 моль/л  $HNO_3$  (80 мг/л) примерно вдвое меньше, чем в работе [32], – около 270 и 180 мг/л соответственно, что можно объяснить влиянием разбавителя. Таким образом, результаты, относящиеся к растворимости ФОР, также следует признать корректными.

Растворимость ФОР и ТБФ при контакте трехкомпонентной экстракционной смеси с водными растворами можно считать незначительной, максимум в дистиллированной воде не превышает 195 мг/л ФОР и 75 мг/л ТБФ.

На основании проведенных экспериментов было принято решение о возможности проведения динамических испытаний смеси ФОР–ТБФ–ГХБД на модельном растворе в экстракционных аппаратах типа смеситель–отстойник. Схема экстракционного каскада представлена на рис. 9.

Состав исходного раствора приведен в табл. 8 (опыт 2). Как видно из представленных данных, содержание  $HNO_3$  и стабильных компонентов в исходном растворе было идентично предыдущему стендовому эксперименту, в то же время раствор содержал почти на порядок больше урана и на два порядка большие активности  $^{241}Am$ ,  $^{154}Eu$  и  $^{137}Cs$ .

Совместную экстракцию актинидов и РЗЭ проводили на восьми ступенях органическим раствором, содержащим 25% ФОР и 22.5% ТБФ в ГХБД. Экстракт промывали на двух ступенях первого блока раствором 0.3 моль/л  $HNO_3$ , объединяя промывку с потоком исходного раствора, а затем осуществляли отдельную реэкстракцию целевых элементов. ТПЭ и РЗЭ реэкстрагировали на шести ступенях второго блока раствором 5 моль/л  $HNO_3$ , обедненный экстракт отмывали на четырех ступенях от  $HNO_3$ , подкисленной (рН 3) дистиллиро-



**Рис. 9.** Принципиальная схема экстракционной лабораторной установки. Расходы технологических продуктов, мл/ч: исходный раствор – 70, экстрагент – 100, реэкстрагент 1 – 50, реэкстрагент 2 – 60, первый промывной раствор – 25, второй промывной раствор – 60.

**Таблица 17.** Распределение компонентов в ходе динамического эксперимента в системе 25% ФОР и 22.5% ТБФ в ГХБД на каскаде экстракторов

Тип раствора	HNO <sub>3</sub> , г/л	U, г/л	Th, г/л	<sup>241</sup> Am, МБк/л	<sup>154</sup> Eu, МБк/л	<sup>137</sup> Cs, МБк/л
Рафинат	42	0.006	<0.0001	Н/о <sup>a</sup>	Н/о	9.3
Промывной раствор 2	107	<0.001	<0.0001	Н/о	Н/о	Н/о
Реэкстракт ТПЭ и РЗЭ	–	0.001	<0.0001	13.1	15.4	0.5
Реэкстракт урана и тория	–	5.6	0.0675	0.035	Н/о	0.4

<sup>a</sup> Н/о – не обнаружено (предел обнаружения  $1 \times 10^3$  Бк/л).

ванной водой (промывной раствор 2), и реэкстрагировали уран и торий 7%-ным раствором карбоната натрия в присутствии 0.05 моль/л трилона Б на 10 ступенях третьего блока. Обратный экстрагент дважды промывали подкисленной водой в статических условиях и дозировали в первую ступень 1-го блока.

Стендовые испытания на лабораторной установке проводили в непрерывном режиме в течение 90 ч.

Результаты анализа и распределение радионуклидов по продуктам в ходе проверки технологической схемы приведены в табл. 17.

Из данных табл. 17 следует, что извлечение в экстракт U, Th (Pu), Am (ТПЭ), Eu (РЗЭ) прошло практически полностью. Поступление урана в рафинат составило около 0.17 %. Торий, ТПЭ и РЗЭ в рафинате не обнаружены. На стадии селективной реэкстракции достигнуто хорошее разделение фракций ТПЭ + РЗЭ и U + Th (Pu). Содержание U в реэкстракте ТПЭ + РЗЭ составляло менее 1 мг/л. В реэкстракте U и Th обнаружено не более 0.3% Am. Цезий практически полностью сбрасывается в рафинат. Баланс по U сведен на 102%, по Th – на 138%, по Am – на 92%, по Eu – на 96.5%, по Cs – практически на 100%.

Стабильные макрокомпоненты в реэкстракте ТПЭ и РЗЭ и в урановом реэкстракте присутствуют в миллиграммовых количествах, содержание их составило соответственно (в мг/л): Fe – 40 и 3, Cr – 2 и 1, Ni – 2.5 и менее 1, Al – 6 и 5, Ca – 30 и 10. Это свидетельствует о том, что граммовые количества стабильных примесей, содержащиеся в исходном растворе, сбрасываются с рафинатом. За время работы установки в обратном экстрагенте накопления урана и тория не наблюдалось, их содержание было менее 0.2 мг/л. Содержание ФОР в водных растворах не превышало 30 мг/л (кроме содового раствора, в котором растворимость ФОР повышена). В ходе

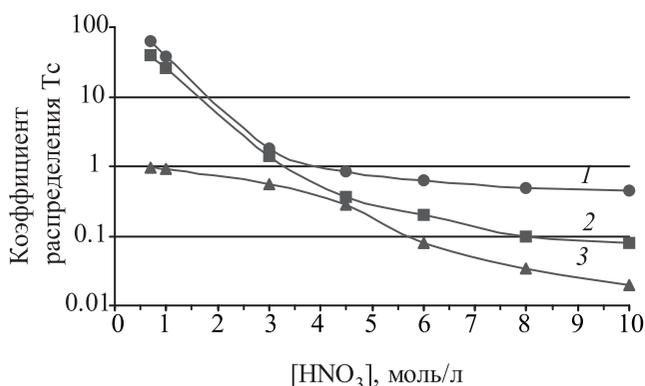
стендовых испытаний не зафиксировано затруднений с гидродинамикой процесса, а также физических уносов органики.

Успешные результаты стендового эксперимента позволили предположить, что с помощью системы на основе ФОР можно перерабатывать не только рафинаты первого цикла фракционирования, но и бракованные рафинаты аффинажных отделений завода РТ-1.

Эти растворы могут содержать повышенные (от нескольких десятков до 200–300 мг/л) концентрации Pu, Np и Tc, что потребовало более подробного изучения поведения этих элементов при использовании системы ФОР–ТБФ–ГХБД на всех стадиях процесса.

Поведение Tc(VII) в широком диапазоне концентраций HNO<sub>3</sub> в системах на основе ФОР было рассмотрено при использовании легкого разбавителя РЭД-1. Выше было показано (табл. 3), что коэффициенты распределения Tc при экстракции ФОР в ГХБД или РЭД-1 практически идентичны. Зависимость коэффициентов распределения Tc(VII) от концентрации HNO<sub>3</sub> при контакте с трехкомпонентной органической смесью 25% ФОР–30% ТБФ представлена на рис. 10. Для сравнения приведены аналогичные зависимости при экстракции Tc смесями 25% ФОР в РЭД-1 и 30% ТБФ в РЭД-1.

Данные свидетельствуют о том, что присутствие ТБФ в смеси с ФОР практически не влияет на поведение Tc в диапазоне от 0.5 до 3 моль/л по HNO<sub>3</sub> с выявленной ранее тенденцией к снижению его коэффициентов распределения с ростом концентрации HNO<sub>3</sub>. При дальнейшем возрастании концентрации HNO<sub>3</sub> в трехкомпонентной системе коэффициенты распределения Tc снижаются заметно быстрее, чем в системе без ТБФ. Очевидно, последний подавляет экстракцию Tc фосфиноксидом в высококислой среде.



**Рис. 10.** Зависимость коэффициента распределения  $T_c$  от концентрации  $HNO_3$ . 1 – 25% ФОР в РЭД-1, 2 – 25% ФОР–30% ТБФ в РЭД-1, 3 – 30% ТБФ в РЭД-1. Концентрация  $T_c$  в азотнокислых растворах 300 мг/л.

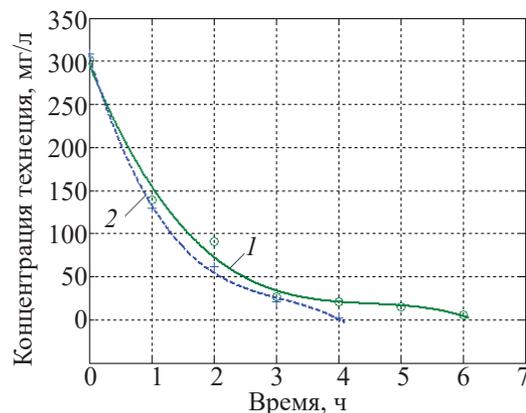
Приведенные для сравнения зависимости экстракции  $T_c$  от концентрации кислоты в экстракционных системах на основе ТБФ–РЭД-1 и ФОР–РЭД-1, снятые одновременно с основным экспериментом, хорошо коррелируют с литературными данными об экстракции  $T_c$  трибутилфосфатом и триоктилфосфиноксидом [33].

При экстракции  $T_c$  в системе ФОР–ТБФ–РЭД из растворов  $HNO_3$  в присутствии  $NaNO_3$  наблюдается явление антивисаливания. В отличие от актинидов и РЗЭ коэффициенты распределения  $T_c$  падают при увеличении концентрации  $NaNO_3$  (табл. 18).

В области концентраций  $HNO_3$  от 8 до 10 моль/л коэффициенты распределения  $T_c$  при экстракции трехкомпонентной органической смесью имеют значения, потенциально позволяющие провести его реэкстракцию азотной кислотой указанной концентрации. Экспериментальная проверка подтвердила это предположение. При контакте двух образцов экстракта, содержащих около 300 мг/л  $T_c$ , с равными объемами 10 моль/л  $HNO_3$  коэффициент распределения  $T_c$  изменялся от 0.04 до 0.09. В таком

**Таблица 18.** Влияние высаливателя на коэффициент распределения  $T_c$  (исходное содержание  $T_c$  в водных растворах 300 мг/л, экстрагент – 25% ФОР–30% ТБФ в РЭД-1)

Концентрация $NaNO_3$ , моль/л	Коэффициенты распределения $T_c$ при концентрации $HNO_3$	
	1 моль/л	2 моль/л
–	73	16
2	9.1	0.44
4	5.6	0.27



**Рис. 11.** Снижение концентрации технеция в органической фазе в зависимости от числа контактов (время реэкстракции 1 ч на каждый контакт). 1 – 25% ФОР + 30% ТБФ в ГХБД, 2 – 25% ФОР в РЭД-1.

варианте  $T_c$  должен реэкстрагироваться вместе с фракцией ТПЭ и РЗЭ.

В варианте стандартной двухстадийной реэкстракции, испытанной на системе ФОР–ТБФ–ГХБД в динамических условиях (рис. 9, табл. 17),  $T_c$ , очевидно, будет распределяться между азотнокислым реэкстрактом ТПЭ–РЗЭ (коэффициент распределения  $T_c$  на стадии реэкстракции 5 моль/л  $HNO_3$  в статических условиях около 1) и содовым реэкстрактом урана и ТУЭ в присутствии трилона Б (коэффициент распределения  $T_c$  в статических условиях 0.3).

Альтернативой использованию крепкой  $HNO_3$  на стадии реэкстракции, как показывает эксперимент с высаливателем, вероятно, может быть применение азотнокислых растворов в присутствии  $NaNO_3$ , в которых коэффициенты распределения компонента на стадии экстракции существенно ниже 1. В этом случае есть потенциальная возможность получить отдельный реэкстракт  $T_c$  без трансплутониевых и редкоземельных элементов.

Попытка провести восстановительную реэкстракцию  $T_c(VII)$  азотнокислым (3 моль/л  $HNO_3$ ) раствором, содержащим 60 г/л гидразина в присутствии 1 г/л ДТПА, была малоуспешной. Экстракт последовательно контактировали при перемешивании со свежими порциями восстановительного раствора при объемном соотношении  $O : B = 1$ . Каждый контакт осуществляли в течение 1 ч. Данные приведены на рис. 11.

Результаты свидетельствуют о том, что за шесть контактов с реэкстрагирующим восстановитель-

**Таблица 19.** Распределение Pu в процессах экстракции–реэкстракции при использовании смеси 20 об% ФОР, 24 об% ТБФ в ГХБД

Процесс	Состав водного раствора		Коэффициент распределения Pu(IV)
Экстракция	HNO <sub>3</sub> , моль/л	0.3	43
		1.0	150
		1.5	300
		2.0	310
Реэкстракция	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +	0.025 моль/л трилона Б	0.24
		0.05 моль/л трилона Б	0.26
		5 г/л H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.8
		5 г/л гидразиннитрата	2.4

ным раствором извлечение Tc в реэкстракт из трехкомпонентной системы составило 99.4%. При реэкстракции Tc из раствора ФОР в РЭД-1 (без ТБФ) для обеспечения аналогичной полноты извлечения (99.7%) потребовалось на два контакта меньше. Очевидно, что процесс восстановительной реэкстракции принципиально возможен, хотя и менее эффективен, чем реэкстракция азотной кислотой.

Таким образом, хотя сам по себе ТБФ весьма слабо экстрагирует Tc, его присутствие в органической фазе заметно влияет на поведение Tc как при азотнокислой (положительно), так и при восстановительной (отрицательно) реэкстракции.

Распределение Pu(IV) рассматривали на азотнокислых растворах с концентрацией металла 120 мг/л. В качестве экстрагента использовали смесь, содержащую 20% ФОР и 24% ТБФ в ГХБД. Полученные экстракты промывали подкисленной водой и проводили реэкстракцию 5%-ным раствором соды с различными добавками. Результаты эксперимента приведены в табл. 19.

Приведенные в табл. 19 результаты показывают, что с увеличением концентрации HNO<sub>3</sub> от 0.3 до 2.0 моль/л в исходном растворе наблюдается рост коэффициентов распределения Pu на стадии экстракции. Данная тенденция аналогична результатам, полученным на системах с Суанех-923 [12]. В процессе реэкстракции Pu наиболее эффективно применение 5%-ного карбоната натрия в присутствии трилона Б. Содовые растворы в присутствии пероксида водорода или гидразиннитрата не реэкстрагируют Pu из системы ФОР–ТБФ–ГХБД.

Нептуний в зависимости от предыстории раствора может находиться в растворе в различных валентных состояниях. В реальных выдержанных

растворах наиболее типично слабоэкстрагируемое пятивалентное состояние, в связи с чем для обеспечения полноты извлечения Np при экстракции Суанех-923 его предварительно окисляют или восстанавливают [13]. В этой связи имело смысл исследовать экстракцию для каждого его валентного состояния отдельно. Эксперименты проводили на азотнокислых растворах Np с концентрацией металла 5 г/л. Результаты приведены в табл. 20.

Представленные данные свидетельствуют о том, что экстракция Np трехкомпонентным экстрагентом увеличивается с возрастанием кислотности раствора независимо от степени окисления Np. Наиболее успешно в широком диапазоне концентраций HNO<sub>3</sub> извлекается Np(IV), что совпадает с результатами по Суанех-923 [12]. В то же время результаты по распределению исходного Np(V) отличаются от известной экстракционной системы на основе Суанех-923 [12], что может свидетельствовать о вероятном диспропорционировании Np(V) при повышении концентрации HNO<sub>3</sub>.

С практической точки зрения это означает, что при использовании ФОР специальная предварительная стабилизация Np в определенном экстрагируемом состоянии, скорее всего, не потребуется. Извлекаться Np в процессе переработки может достаточно эффективно, на стадиях промывок и реэкстракции фракции ТПЭ и РЗЭ этот элемент останется в экстракте и будет полностью реэкстрагироваться совместно с U и Pu в содовый реэкстракт.

Проверку распределения Pu, Np, Tc и РЗЭ при экстракции смесью ФОР–ТБФ–ГХБД в динамических условиях проводили на модельном растворе, имитирующем смесь рафинатов фракционирования и аффинажного отделения, состав которого приве-

**Таблица 20.** Распределение Np в ходе экстракционных переделов в системе 25 об% ФОР, 22.5 об% ТБФ в ГХБД

Процесс	Состав водной фазы		Коэффициенты распределения Np в исходной степени окисления		
			IV	V	VI
Экстракция	HNO <sub>3</sub> , моль/л	0.1	14	0.27	0.72
		1.0	21	0.46	2.2
		2.0	60	1.0	4.9
		3.0	68	2.0	-
		4.0	68	5.1	5.5
		5.0	74	7.4	-
		6.0	103	51	43
Промывка экстракта	1.0 моль/л HNO <sub>3</sub>		28	16	16
Реэкстракция	5.0 моль/л HNO <sub>3</sub>		72	29	18
Промывка экстракта	Вода		68	41	20
Реэкстракция	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.05 моль/л трилона Б		0.06	0.12	0.07
Экстракция 30% ТБФ в ГХБД	3.0 моль/л HNO <sub>3</sub>		9.4	0.07	31

**Таблица 21.** Распределение целевых компонентов (г/л) по технологическим продуктам в ходе динамических испытаний экстракционной системы ФОР–ТБФ–ГХБД

Тип раствора	U	Pu	Np	Tc	Nd	HNO <sub>3</sub>
Исходный раствор	8.4	0.18	0.076	0.15	0.7	119
Рафинат	0.005	<0.0005	<0.001	0.0046	0.001	50
Концентрат ТПЭ и РЗЭ	0.003	<0.0005	<0.001	0.0789	0.69	275
Раскисленный концентрат урана и ТУЭ	3.9	0.0816	0.031	0.0097	–	64
Оборотный экстрагент	0.002	–	–	0.0088	–	–

ден в табл. 8 (опыт 3). Существенными отличиями этого раствора, помимо присутствия Pu(IV), Np(V) и Tc(VII), являлись высокая концентрация Fe и почти вдвое увеличенная концентрация HNO<sub>3</sub>. Обязателна экстракционная установка и ступени ввода потоков были идентичны предыдущему эксперименту (рис. 9).

Пуск установки был осуществлен в следующем режиме: на первом блоке – экстрагент (25% ФОР, 22.5% ТБФ в ГХБД) 200 мл/ч, исходный раствор 100 мл/ч и промывной раствор (0.1 моль/л HNO<sub>3</sub>) 40 мл/ч; на втором блоке – экстракт целевых элементов 200 мл/ч и первый реэкстрагирующий раствор (7.0 моль/л HNO<sub>3</sub>) 95 мл/ч; на третьем блоке – экстракт ТУЭ 200 мл/ч, промывной раствор (подкисленная вода, pH 3) 100 мл/ч и второй реэкстрагирующий раствор (5%-ный карбонат натрия в присутствии 0.03 моль/л трилона Б) 95 мл/ч. Поскольку отработанный второй промывной раствор, как показал предыдущий эксперимент, содержит большое количество HNO<sub>3</sub>, было принято решение использовать его для раскисления карбонатного реэкстракта урана и ТУЭ, объединяя эти потоки в линии перед поступлением в приемную емкость.

Проведенные в течение 2 сут испытания показали, что в таком режиме работы установки плотности органической и водной фаз на втором экстракционном блоке становятся достаточно близкими (разность плотностей менее 0.1 г/см<sup>3</sup>), что привело к нестабильной работе оборудования. Из-за плохой отмывки экстракта от избытка HNO<sub>3</sub> реэкстракция ТУЭ не проходила. В итоге произошло накопление ТУЭ в органической фазе на 5-й–8-й ступенях блока 3.

В связи с этим были увеличены расходы промывных растворов: до 70 мл/ч в 10-ю ступень блока 1 и до 120 мл/ч в 4-ю ступень блока 3, а также изменены составы реэкстрагирующих растворов: для реэкстракции ТПЭ и РЗЭ снижена концентрация HNO<sub>3</sub> до 5.5 моль/л, а для реэкстракции U и ТУЭ повышена концентрация карбоната натрия до 7%. После корректировки эксперимента в течение 90 ч стендовых испытаний в непрерывном режиме нарушений в работе установки не наблюдалось. Результаты эксперимента в части распределения U, Pu, Np и Tc приведены в табл. 21.

Из данных табл. 21 следует, что в процессе экстракции в системе ФОР–ТБФ–ГХБД из достаточно

засоленного исходного раствора при концентрации  $\text{HNO}_3$  около 2 моль/л при данном объемном соотношении потоков обеспечивается эффективное извлечение РЗЭ, U, Pu и Np без какой-либо предварительной стабилизации последнего в определенном валентном состоянии. Присутствие макроколичеств Fe извлечению целевых элементов не мешает. Интегральное содержание U в рафинате составило около 0.1%, Nd – 1 мг/л, содержание Pu и Np было ниже пределов обнаружения.

Неодим успешно реэкстрагировался в азотно-кислый раствор. Баланс по Nd составил 94%.

Уран, плутоний и нептуний практически нацело были реэкстрагированы карбонатным раствором в присутствии трилона Б. Баланс по U сведен на 99.8%, по Pu – на 97.5%, по Np – на 87.7%.

Извлечение Tc прошло чуть хуже. Содержание в рафинате составило около 5.2% от исходного. Большая часть Tc обнаружена в азотнокислом реэкстракте ТПЭ и РЗЭ. Как и предполагалось, его извлечение в этот поток в условиях эксперимента было неполным. Заметное количество Tc попадает в карбонатный реэкстракт. Около 1.3% Tc от интегрального количества, введенного в эксперимент, наблюдалось в оборотном экстрагенте. Тенденции к росту его содержания, равно как и содержания U, в оборотной органике не отмечено. Баланс по Tc сведен на 70%.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате комплекса работ на ПО «Маяк» убедительно продемонстрирована возможность создания схемы фракционирования ВАО на основе ФОР в тяжелых фторированных или хлорированных разбавителях, в том числе в присутствии ТБФ. Экстракционная система позволяет эффективно извлекать из растворов с концентрацией  $\text{HNO}_3$  до 2 моль/л U, Pu, Np, РЗЭ–ТПЭ, а также Tc и разделять их, как минимум, на две отдельные фракции – фракцию трехвалентных РЗЭ/ТПЭ с основной массой Tc и фракцию поливалентных актинидов. Система ФОР–ТБФ–ГХБД обладает достаточной радиационной стойкостью и гидродинамической стабильностью. Физико-химические параметры испытанных систем позволяют эксплуатировать их в аппаратах типа смеситель–отстойник.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что эксплуатационные характеристики систем ФОР–Ф-3, ФОР–ГХБД и ФОР–ТБФ–ГХБД не уступают известной системе на основе Суанех-923 в углеводородных разбавителях.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен А.М., Крупнов Б.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65, № 11. С. 1052–1079.
2. Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А. // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 9. С. 943–961.
3. Пяртман А.К., Копырин А.Л., Бертинский А.Е. // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 2. С. 153–156.
4. Костикова Г.В., Кутепова О.А., Резник А.М., Цивадзе А.Ю., Крылов Ю.С., Сальникова Е.В. // Тонкие хим. технологии. 2013. Т. 8, № 6. С. 88–94.
5. Меркулов И.А., Алексеенко В.Н., Дьяченко А.С., Тихомиров Д.В., Скурыдина Е.С., Волк В.И. Патент RU 2689466. // Б.И. 2019. № 16.
6. Семеней В.Я., Хорт Г.Г., Маловик В.В., Буланович А.В., Бондарь В.А., Евтушенко Т.П., Феценко Н.Г. А.с. СССР № 819114. // Б.И. 1981. № 13.
7. Glatz J.P., Song Chong-Li, Koch L., Bokelund H., He H. // Proc. Int. Conf. Global 1995. Versailles, France, Sept. 11–14, 1995. Vol. 1. P. 548–555.
8. Зайцев Б.Н., Есимантовский В.М., Лазарев Л.Н., Дзекун Е.Г., Романовский В.Н., Тодд Т.А., Брюер К.Н., Хербст Р.С., Лоу Д.Д. // Патент RU 2180868. Опубл. 27.03.2002.
9. Liu X., Liang J., Xu J. // Solvent Extr. Ion Exch. 2004. Vol. 22, N 2. P. 163–173.
10. Han B., Wu Q., Zhu Y., Wickramasinghe, S. R. // Chem. Eng. Commun. 2003. Vol. 190, N 10. P. 1379–1394.
11. Duan W., Wang J., Chen J., Zhou J., Zhou X. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2007. Vol. 273, N 1. P. 103–107.
12. Chen J., He X., Wang J. // Radiochim. Acta. 2014. Vol. 102, N 1–2. P. 41–51.
13. Duan W., Wang S., Wang J., Chen J. // Solvent Extr. Ion Exch. 2015. Vol. 33, N 2. P. 109–119.
14. Meng W., Xiaogui F., Jing C. // Sep. Sci. Technol. 2013. Vol. 48, N 5. P. 741–748.
15. Логунов М.В., Мезенцев В.А. // Вторая Рос. конф. по радиохимии: Тез. докл. Димитровград: НИИАР, 27–31 октября 1997 г. С. 207.

16. *Логунов М.В., Мезенцев В.А., Ворошилов Ю.А., Зайцев Б.Н., Квасницкий И.Б.* // Третья Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2000»: Тез. докл. СПб.: РИ, 28.11–01.12.2000 г. С. 171–172.
17. *Логунов М.В., Ворошилов Ю.А., Бабаин В.А., Скобцов А.С.* // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 6. С. 463–484.
18. *Трофимов Б.А., Мальшиева С.Ф., Гусарова Н.К., Рахматулина Т.Н., Дмитриев В.И., Шайхудинова С.И., Ларин М.Ф.* // А.с. СССР № 1680703 // Б.И. 1991. № 36.
19. *Прокопчук Ю.З., Логунов М.В., Труханов С.Я.* // Патент RU 2027671 // Оpubл. 27.01.1995.
20. *Соловкин А.С.* Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий. М.: Атомиздат, 1969. 124 с.
21. *Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В.* Металлургия редкоземельных металлов. М.: Metallurgizdat, 2018. С. 230–288.
22. *Николотова З.И.* Экстракция нейтральными органическими соединениями: Справ. М.: Энергоатомиздат, 1999. 544 с.
23. *Murali M.S., Mathur J.N.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19, N 1. P. 61–77.
24. *Babain V.A., Smirnov I.V., Shadrin A.Y., Torgov V.G., Shul'man R.S., Us T.V., Podoinitsyn S.V.* // J. Nucl. Sci. Technol. 2002. Vol. 39, N 3. P. 306–308.
25. *Торгов В.Г., Шульман Р.С., Ус Т.В., Корда Т.М., Бабаин В.А., Смирнов И.В., Шадрин А.Ю.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12, № 2. С. 217–224.
26. *Степанова О.В., Логунов М.В.* // Науч. сессия МИФИ-2001. Сб. науч. тр. М., 2001. Т. 13. С. 147–148.
27. *Громов Г.Ф., Дзекун Е.Г., Домнин В.В., Логунов М.В., Квасницкий И.Б., Зайцев Б.Н., Мезенцев В.А., Уфимцев В.П., Романовский В.Н.* // Патент RU 2193012 // Оpubл. 20.11.2002.
28. *Logunov M.V., Mezentssev V.A., Smolyanikhin K.V., Voroshilov Yu.A., Kvasnitsky I.B.* // 10th Int. Conf. SIS'03. Podbanske, High Tatras, Sept. 6–11, 2003. Bratislava: Comenius Univ., 2003. P. 105–106.
29. *Логунов М.В., Ворошилов Ю.А., Старовойтов Н.П., Шадрин А.Ю., Смирнов И.В., Квасницкий И.Б., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф., Моргалюк В.П., Камия М., Кома И., Кояма Т.* // Радиохимия. 2006. Т. 48, № 1. С. 51–56.
30. *Конников А.В., Рамазанов Л.М., Глухова А.В.* // Вопр. радиац. безопасности. 2012. № 3. С. 39–45.
31. *Конников А.В., Ворошилов Ю.А., Логунов М.В., Тананаев И.Г., Аляпьев М.Ю., Бабаин В.А.* // Вопр. радиац. безопасности. 2014. № 4. С. 48–54.
32. *Velavendan P, Sachithanatham G., Pandey N.K., Geetha R., Ahmed M., Mudali K., Natarajan R.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2012. Vol. 295, N 2. P. 1113–1117.
33. *Зайцев А.А., Лебедев И.А., Пирожков С.В., Яковлев Г.М.* // Радиохимия. 1964. Т. 6, № 4. С. 440–444.

# ОСОБЕННОСТИ АКТИНИДНОГО СЖАТИЯ В КРИСТАЛЛАХ AnN, AnP И AnAs (An = Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk)

© 2022 г. В. Н. СЕРЕЖКИН\*, Л. Б. СЕРЕЖКИНА

Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева,  
443011, Самара, ул. Акад. Павлова, д. 1  
\*e-mail: serezhkin@samsu.ru

Поступила в редакцию 04.10.2021, после доработки 6.12.2021, принята к публикации 13.12.2021

С помощью параметров полиэдров Вороного–Дирихле выявлены и обсуждены особенности актинидного сжатия в кристаллах изоструктурных AnL (L = N, P или As; An = Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm или Bk). Установлено, что в пниктидах Pa, U, Np и Pu объем полиэдров Вороного–Дирихле атомов An, длина связей An–L и контактов An–An в актинидных подрешетках аномально понижены по сравнению с аналогичными характеристиками для пниктидов Th, Am, Cm и Bk, для которых во всех случаях выполняется линейное актинидное сжатие. Показано, что выявленные аномалии можно считать следствием связывающих *5f*-взаимодействий, которые характерны для Pa, U, Np и Pu, но отсутствуют в случае Th и трансплутониевых актинидов.

**Ключевые слова:** полиэдры Вороного–Дирихле, актиниды, нитриды, фосфиды, арсениды, актинидное сжатие.

**DOI:** 10.31857/S0033831122050033, **EDN:** FTCODS

## ВВЕДЕНИЕ

Результаты рентгено- и нейтронографических исследований, выполненных преимущественно в 1960–1980 гг., показали, что все монопниктиды AnL (L = N, P или As) актинидов (An) при стандартных условиях кристаллизуются в структурном типе NaCl [1–4]. Мононитриды An достаточно активно изучаются и в настоящее время, так как благодаря особенностям их некоторых физико-химических и ядерно-физических свойств (в частности, более высокой теплопроводности и энергоемкости AnN по сравнению с AnO<sub>2</sub>) они являются перспективными материалами для создания тепловыделяющих элементов нового поколения [5–7]. Так, UN и PuN с добавками NpN, AmN и CmN рассматриваются в качестве наиболее эффективного ядерного топлива для реакторов на быстрых нейтронах, позволяющих решить проблему «сжигания» минорных актинидов и обеспечить создание замкнутого ядерного топливного цикла.

Одновременно пниктиды An представляют и значительный теоретический интерес. Так, недавно

при кристаллохимическом исследовании AnX (X = S, Se или Te) было обнаружено, что в структурах монохалькогенидов с ростом атомного номера (Z) актинида в целом ряде случаев объем полиэдров Вороного–Дирихле атомов An, длина связей An–X и контактов An–An в An-подрешетках увеличивается, а не уменьшается [8], что находится в противоречии с известной концепцией актинидного сжатия. Согласно [8], указанные аномалии можно считать следствием связывающих *5f*-взаимодействий, которые, как и в металлических An, характерны для Pa, U, Np и Pu, но отсутствуют в случае Th и трансплутониевых актинидов [9, 10]. Так как при стандартных условиях почти все монохалькогениды An (единственное исключение – ThTe) также принадлежат к структурному типу NaCl, с учетом данных [8, 9] можно было предположить, что в кристаллах пниктидов AnL (L = N, P или As), тоже должны наблюдаться аномальные особенности, аналогичные найденным в халькогенидах. Поскольку орбитальный радиус атомов N (0.521 Å [11]) существенно меньше, чем для атомов P (0.919 Å), As (0.982 Å), S (0.810 Å), Se (0.918 Å) или Te (1.111 Å), с уче-

**Таблица 1.** Важнейшие характеристики полиэдров ВД атомов An в структурах AnN и An-подрешетках моонитридов<sup>a</sup>

An	Число атомов An	Структура AnN			An-подрешетка структуры AnN		
		$R_{sd}(AnN)$ , Å	Диапазон $d(An-N)$ , Å	$d_m(An-N)$ , Å	$R_{sd}(An/An)$ , Å	Диапазон $d(An-An)$ , Å	$d_m(An-An)$ , Å
Th	8	1.601(3)	2.572–2.590	2.580(5)	2.017(4)	3.637–3.663	3.649(7)
Pa	1	1.565	2.524	2.524	1.972	3.569	3.569
U	24	1.5165(7)	2.440–2.447	2.445(1)	1.9107(9)	3.451–3.460	3.457(2)
Np	4	1.5193(4)	2.449–2.450	2.4491(6)	1.9142(6)	3.463–3.465	3.4635(9)
Pu	7	1.522(2)	2.452–2.459	2.453(2)	1.918(2)	3.468–3.478	3.470(3)
Am	1	1.552	2.503	2.503	1.956	3.539	3.539
Cm	3	1.561(3)	2.514–2.521	2.516(3)	1.966(3)	3.555–3.565	3.558(5)
Bk	2	1.545(13)	2.476–2.501	2.490(15)	1.946(16)	3.501–3.543	3.522(21)

<sup>a</sup> Число атомов An совпадает с числом охарактеризованных кристаллов AnN;  $d_m$  – среднее значение межатомных расстояний  $d(An-N)$  или  $d(An-An)$ .

**Таблица 2.** Важнейшие характеристики полиэдров ВД атомов An в структурах AnP и An-подрешетках монофосфидов<sup>a</sup>

An	Число атомов An	Структура AnP			An-подрешетка структуры AnP		
		$R_{sd}(AnP)$ , Å	Диапазон $d(An-P)$ , Å	$d_m(An-P)$ , Å	$R_{sd}(An/An)$ , Å	Диапазон $d(An-An)$ , Å	$d_m(An-An)$ , Å
Th	6	1.809(2)	2.912–2.920	2.916(3)	2.279(2)	4.118–4.130	4.124(4)
U	15	1.733(1)	2.790–2.800	2.794(2)	2.184(2)	3.947–3.960	3.951(3)
Np	1	1.742	2.807	2.807	2.194	3.970	3.970
Pu	2	1.7564(6)	2.831–2.832	2.8313(7)	2.2129(8)	4.003–4.005	4.004(1)
Am	1	1.772	2.856	2.856	2.232	4.039	4.039
Cm	2	1.779(4)	2.863–2.872	2.867(5)	2.241(5)	4.038–4.061	4.055(7)
Bk	1	1.758	2.835	2.835	2.215	4.009	4.009

<sup>a</sup> Число атомов An совпадает с числом охарактеризованных кристаллов AnP;  $d_m$  – среднее значение межатомных расстояний  $d(An-P)$  или  $d(An-An)$ .

том результатов [8] можно было ожидать, что в нитридах влияние связывающих  $5f$ -взаимодействий должно проявляться сильнее, чем в фосфидах, арсенидах или халькогенидах. Проверка указанных предположений на примере пниктидов AnL явилась основной целью данной работы.

#### ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Объектами анализа явились все AnL, где An = Th, Pa (только при L = N или As), U, Np, Pu, Am или Bk, экспериментально охарактеризованные при стандартных условиях, сведения для которых имеются в базе данных [4]. С учетом независимых определений структуры в анализируемую выборку попали данные для кристаллов 50 нитридов, 28 фосфидов и 32 арсенидов. Все расчеты проводили с помощью комплекса программ TOPOS-Intermol [12]. В струк-

турах AnL для всех атомов An были определены параметры полиэдров Вороного–Дирихле (ВД), которые представляют собой многогранники, дуальные классическим координационным полиэдрам (КП), поскольку вершины одного полиэдра эквивалентны граням другого. Также с помощью полиэдров ВД были установлены некоторые характеристики An-подрешеток [13, 14] (табл. 1–3). Как и ранее [8], для оценки объема полиэдров ВД ( $V_{ВДP}$ ) во всех случаях использовали величину  $R_{sd}$ , соответствующую радиусу сферы, объем которой совпадает с  $V_{ВДP}$ .

Отметим, что в табл. 1–3 для каждого An указаны значения  $R_{sd}$  для двух разных типов полиэдров ВД, поэтому во избежание недоразумений им присвоены разные обозначения. Так, если расчет параметров полиэдра ВД был проведен при учете позиций всех атомов структуры, то использовали обозначение  $R_{sd}(AnL)$ , где L = N, P или As. Если же при расчете

**Таблица 3.** Важнейшие характеристики полиэдров ВД атомов An в структурах AnAs и An-подрешетках моноарсенидов<sup>a</sup>

An	Число атомов An	Структура AnAs			An-подрешетка структуры AnS		
		$R_{sd}(AnAs)$ , Å	Диапазон $d(An-As)$ , Å	$d_m(An-As)$ , Å	$R_{sd}(An/An)$ , Å	Диапазон $d(An-An)$ , Å	$d_m(An-An)$ , Å
Th	3	1.853(1)	2.986–2.989	2.988(1)	2.335(1)	4.223–4.227	4.225(2)
Pa	1	1.785	2.878	2.878	2.249	4.070	4.070
U	14	1.791(2)	2.880–2.890	2.887(3)	2.257(2)	4.073–4.087	4.083(4)
Np	4	1.810(3)	2.911–2.923	2.918(4)	2.280(4)	4.117–4.133	4.126(6)
Pu	5	1.8169(7)	2.927–2.931	2.929(1)	2.2891(9)	4.140–4.144	4.142(1)
Am	2	1.832(1)	2.938–2.940	2.939(1)	2.297(1)	4.154–4.158	4.156(2)
Cm	1	1.830	2.950	2.950	2.306	4.173	4.173
Bk	1	1.807	2.913	2.913	2.277	4.120	4.120

<sup>a</sup> Число атомов An совпадает с числом охарактеризованных кристаллов AnAs;  $d_m$  – среднее значение межатомных расстояний  $d(An-As)$  или  $d(An-An)$ .

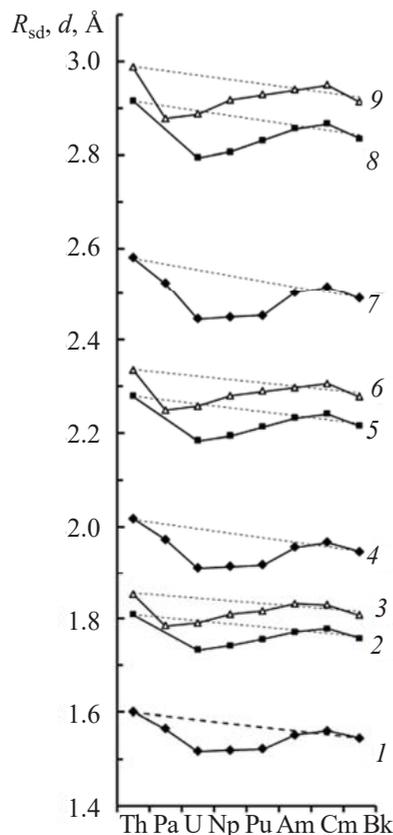
учитывали только позиции атомов An-подрешетки структуры, то применяли обозначение  $R_{sd}(An/An)$ .

Во всех изоструктурных AnL атомы An занимают позиции с точечной симметрией  $O_h$  и образуют КП в виде октаэдра AnL<sub>6</sub> (L = N, P, As). Соответствующий дуальный полиэдр ВД с  $R_{sd}(AnL)$  имеет форму куба. Независимо от природы атомов An их смещение ( $D_A$ ) из центра тяжести куба равно 0, а безразмерный второй момент инерции ( $G_3$ ), характеризующий степень сферичности полиэдра ВД, равен 0.08333. Поскольку в An-подрешетках структур AnL атомы An размещены по позициям гранецентрированной кубической решетки, то каждый атом образует КП в виде кубооктаэдра, в котором 12 соседних атомов An находятся на одинаковом расстоянии от центрального. Полиэдры ВД атомов в An-подрешетках с  $R_{sd}(An/An)$  имеют форму ромбододекаэдров (для них  $D_A = 0$ , а  $G_3 = 0.078745$ ), которые относятся к комбинаторно-топологическому типу  $4^{12}$  с топологическим типом вершин  $\{3/8\ 4/6\}$  [13, 14]. При анализе зависимостей всех обсуждаемых далее геометрических параметров ( $\Pi_i$ ) структур кристаллов AnL от атомного номера An в соответствии с работами [8–10] линии регрессии проводили только через точки, отвечающие атомам Th и трансплутониевых элементов (Am, Cm и др.), для которых выполняется эффект линейного актинидного сжатия.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кривая 1 на рис. 1 характеризует зависимость  $R_{sd}(AnN)$  от атомного номера актинида в структурах

нитридов An. Из-за аномального отклонения точек, отвечающих атомам Pa, U, Np и Pu, от пунктирной линии регрессии, кривая 1 имеет характерный вид «ковша» (образован отрезками, которые последовательно соединяют атомы от Th до Am) с квазилинейной «ручкой», на которой находятся атомы Am,



**Рис. 1.** Зависимости  $R_{sd}(AnL)$  (1–3),  $R_{sd}(An/An)$  (4–6) или  $d(An-L)$  (7–9) от атомного номера  $Z$  актинида в структурах кристаллов AnL. 1, 4, 7 – L = N; 2, 5, 8 – L = P; 3, 6, 9 – L = As.

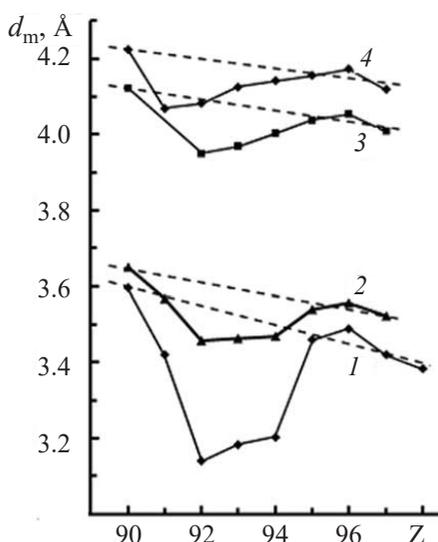


Рис. 2. Зависимость  $d_m(\text{An}-\text{An}) = f(Z)$  в структурах металлов (1) и в An-подрешетках кристаллов AnN (2), AnP (3) и AnAs (4).

Ст и Вк. Такую же «ковшеобразную» форму имеют и кривые, которые характеризуют зависимость  $R_{sd}(\text{An}/\text{An}) = f(Z)$  в An-подрешетках монокристаллов (кривая 4 на рис. 1) или длину связей An–N в октаэдрах  $\text{AnN}_6$  от  $Z$  (кривая 7 на рис. 1). Отметим, что все три кривые взаимно подобны. Так, превращениям кривых  $1 \rightarrow 4$  и  $1 \rightarrow 7$  на рис. 1 отвечают соответственно коэффициенты подобия  $k \approx 1.26$  и  $1.61$ .

Подобие формы кривых  $\Pi_i = f(Z)$  для трех формально разных, но геометрически взаимосвязанных параметров  $\Pi_i$  структуры кристаллов AnN является следствием кубической симметрии, изоструктурности и простого стехиометрического состава обсуждаемых веществ. Поскольку атомы An и N занимают частные позиции с фиксированными координатами  $(0, 0, 0)$  и  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , то реализующиеся коэффициенты подобия  $k$  зависят только от специфики структурного типа (в данном случае NaCl), который влияет на вертикальный масштаб графиков  $\Pi_i = f(Z)$ .

В структурах монофосфидов ситуация аналогична рассмотренной для монокристаллов. Несмотря на отсутствие данных для фосфида протактиния и повышенные по сравнению с нитридами численные значения параметров, три кривые, характеризующие зависимости  $R_{sd}(\text{AnP})$ ,  $R_{sd}(\text{An}/\text{An})$  или  $d(\text{An}-\text{P})$  от атомного номера  $Z$  актинида для кристаллов AnP (соответственно кривые 2, 5, 8 на рис. 1), тоже имеют «ковшеобразную» форму. Эти три кривые также

взаимно подобны и связаны между собой такими же коэффициентами подобия, что и в случае нитридов.

Для моноарсенидов An вид зависимостей  $R_{sd}(\text{AnAs})$ ,  $R_{sd}(\text{An}/\text{An})$  или  $d(\text{An}-\text{As})$  от атомного номера An (соответственно кривые 3, 6, 9 на рис. 1) аналогичен найденным для AnN и AnP. Важной особенностью этих кривых, тоже имеющих ковшеобразную форму, является то, что в арсенидах максимальное отклонение от линий регрессии отвечает Pa, а не U, как в случае нитридов (рис. 1). Особо отметим, что во всех AnL в ряду U–Np–Pu–Am с ростом  $Z$ , как видно из рис. 1, значения  $R_{sd}$  атомов An и длина связей An–L закономерно увеличивается, а не уменьшается, что противоречит классической концепции монотонного актинидного сжатия.

Примечательно, что такое же anomalous поведение в ряду U–Np–Pu–Am, которое не согласуется с представлением об актинидном сжатии с ростом  $Z$ , наблюдается при стандартных условиях и для средних расстояний  $d_m(\text{An}-\text{An})$  как в металлических An (рис. 2, кривая 1), так и в An-подрешетках кристаллов пниктидов AnN, AnP и AnAs (соответственно кривые 2, 3, 4 на рис. 2). Линиям регрессии для кривых 1–4 на рис. 2 отвечают соответственно уравнения (1)–(4) с достоверностью аппроксимации  $R^2 = 0.916, 0.929, 0.910$  и  $0.848$ .

$$d_m(\text{An}-\text{An}) = 5.838 - 0.0249Z, \quad (1)$$

$$d_m(\text{An}-\text{An}) = 5.226 - 0.0176Z, \quad (2)$$

$$d_m(\text{An}-\text{An}) = 5.469 - 0.0149Z, \quad (3)$$

$$d_m(\text{An}-\text{An}) = 5.391 - 0.0129Z. \quad (4)$$

Отметим, что кривые 1–3 на рис. 1 с одинаковым коэффициентом подобия ( $k \approx 2.28$ ) превращаются соответственно в кривые 2–4, показанные на рис. 2.

С учетом работ [8–10] полученные для AnN, AnP и AnAs результаты позволяют считать, что значительное отклонение ( $\Delta$ ) атомов Pa, U, Np и Pu от линий регрессии на рис. 1, 2 вызвано исключительно вкладом связывающих  $5f$ -взаимодействий, которые, согласно работе [10], являются основной причиной наблюдаемых аномалий в актинидном сжатии с ростом  $Z$ . Как и предполагалось, в случае нитридов из-за минимального орбитального радиуса атомов N «ковш» кривой 2 на рис. 2 даже частично проник в полость самого

глубокого «ковша» (кривая  $I$ ), который характеризует зависимость  $d_m(\text{An}-\text{An}) = f(Z)$  для металлов. Если принять, что максимальный (100%) эффект  $5f$ -связывания отвечает металлическим An, то с помощью уравнений (1)–(4) несложно установить, что для фиксированного An при переходах в ряду  $\text{An} \rightarrow \text{AnN} \rightarrow \text{AnP} \rightarrow \text{AnAs}$  параметр  $\Delta$  уменьшается. Так, для нитридов U, Np и Pu величина  $\Delta$  равна соответственно 37, 37 и 35%, для фосфидов тех же An  $\Delta \approx 36, 33$  и 22%, а для арсенидов уже  $\approx 30, 19$  и 12%. Указанные значения  $\Delta$  сопоставимы по величине с установленными по аналогичной методике для моносульфидов U, Np и Pu (соответственно 26, 20 и 17%) и моноселенидов тех же An (15, 5 и 8%) [8]. Нестандартное изменение  $\Delta$  наблюдается только в случае соединений Pa: для PaN величина  $\Delta \approx 36\%$  и близка к значениям для нитридов U, Np или Pu (37–35%), тогда как для PaAs параметр  $\Delta \approx 97\%$ , т.е. почти совпадает с металлическим Pa. Заметим, что данные для PaAs опираются на результаты единственной работы [15]. Поэтому не исключено, что очень большое  $\Delta$  для PaAs обусловлено спецификой метода синтеза этого арсенида: высокотемпературная (с градиентом 400–2000°C) газотранспортная реакция между Pa и As<sub>4</sub> с использованием иода в качестве переносчика.

Указанные кристаллохимические оценки  $\Delta$ , на наш взгляд, являются ориентировочными. Можно надеяться, что со временем однотипные особенности актинидного сжатия, которые проявляются как в пниктидах AnL, так и в халькогенидах AnX [8], удастся более точно охарактеризовать с помощью квантово-химических расчетов в рамках одного из приближений (судя по недавнему обзору, их уже около 20 [16]) теории функционала плотности (DFT).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements / Eds L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz. Springer, 2006.
2. Wells A.F. Structural Inorganic Chemistry. Oxford Univ. Press, 1984. 5th ed.
3. Fournier J.M., Manes L. // Structure and Bonding (Book Ser.). Vol. 59: Actinides—Chemistry and Physical Properties / Ed. L. Manes. 1985. P. 1–56.
4. Inorganic Crystal Structure Database. Gmelin-Institut für Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe, 2021.
5. Matthews R.B., Chidester K.M., Hoth C.W., Mason R.E., Petty R.L. // J. Nucl. Mater. 1988. Vol. 151, N 3. P. 345. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(88\)90029-3](https://doi.org/10.1016/0022-3115(88)90029-3)
6. Takano M., Akabori M., Arai Y., Minato K. // J. Nucl. Mater. 2009. Vol. 389, N 1. P. 89–92. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.01.012>
7. Krivov M.P., Kireev G.A., Tenishev A.V. // At. Energy. 2019. Vol. 127. P. 28–32. <https://doi.org/10.1007/s10512-019-00579-1>
8. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Serezhkina L.B. // Solid State Sci. 2021. Vol. 112. Article 106734. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106734>
9. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Radiochemistry. 2016. Vol. 58, N 6. P. 561. <https://doi.org/10.1134/S1066362216060011>
10. Moore K.T., Van der Laan G. // Rev. Mod. Phys. 2009. Vol. 81, N 1. P. 235. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.235>
11. Вайнштейн В.К. Современная кристаллография. М.: Наука, 1979.
12. Serezhkin V.N., Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V. // Acta Crystallogr., Sect. B. 2012. Vol. 68. P. 305. <https://doi.org/10.1107/S0108768112014711>
13. Serezhkin V.N., Verevkin A.G., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Russ. J. Coord. Chem. 2008. Vol. 34, N 3. P. 225. <https://doi.org/10.1134/S1070328408030135>
14. Serezhkin V.N., Rogaleva E.F., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Acta Crystallogr., Sect. A. 2019. Vol. 75, N 2. P. 370–378. <https://doi.org/10.1107/S2053273318018326>
15. Calestani G., Spirlet J.C., Rebizant J., Mueller W. // J. Less-Common Met. 1979. Vol. 68, N 2. P. 207–212. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(79\)90058-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(79)90058-4)
16. Verma P., Truhlar D.G. // Trends Chem. 2020. Vol. 2, N 4. P. 302–318. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.02.005>

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДНОГО КОЭФФИЦИЕНТА СМЕШАННОГО U–Pu–Am ОКСИДНОГО ТОПЛИВА

© 2022 г. С. В. Томилин, А. А. Елесин, Е. А. Ерин, В. Н. Момотов\*, А. А. Лизин

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

Поступила в редакцию 30.06.2020, после доработки 01.06.2022, принята к публикации 02.06.2022

Определены фазовый состав и кислородный коэффициент (отношение O/M, где M = U + Pu или U + Pu + Am) образцов смешанного экспериментального U–Pu и U–Pu–Am оксидного топлива, полученных методом совместной электрокристаллизации из расплавов хлоридов щелочных металлов. Содержание Pu в образцах варьировалось от 1.5 до 50 мас%, а содержание Am – в пределах 1–5%. Фазовый состав определен методом рентгеновской порошковой дифракции, а содержание кислорода – методом газовой кулонометрии. Установлено, что в большинстве случаев продукты кристаллизации представляют собой двухфазные смеси, образованные на основе твердых растворов диоксидов урана и плутония. Кислородный коэффициент выборочно исследованных пяти образцов оказался меньше двух (достехиометрический валовый состав). Совокупность данных по фазовому составу, параметрам кристаллической решетки и характеру кривых титрования газокулонометрического анализа свидетельствуют о возможности образования однофазных смешанных оксидов вида  $(U_wPu_yAm_z)O_{2-x}$ .

**Ключевые слова:** трансмутация, смешанное оксидное топливо, фазовый состав, кислородный коэффициент, рентгеновская дифракция, газовая кулонометрия.

**DOI:** 10.31857/S0033831122050045, **EDN:** FTLEFW

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие ядерной энергетики с реакторами на тепловых нейтронах сопровождается накоплением высокотоксичных радиоактивных отходов, в том числе актинидов [1]. Развитие двухкомпонентной ядерной энергетики с вовлечением в топливный цикл плутония и минорных актинидов связано с вводом в эксплуатацию реакторов на быстрых нейтронах. Основным штатным топливом для реакторов типа БН с натриевым теплоносителем является смешанное оксидное уран-плутониевое (МОКС) топливо с различным содержанием плутония [2, 3]. Одним из возможных вариантов решения проблемы обращения с долгоживущими актинидами и продуктами деления может быть их реакторное дожигание и трансмутация [4–8].

В НИИАР с начала 90-х гг. была предложена программа экспериментальных работ DOVITA

(Dry reprocessing, Oxide fuel, Vibropac technology, Integral disposition, Transmutation of Actinides), предполагающая адаптацию уже существующей пироэлектрохимической технологии изготовления и регенерации МОКС-топлива для решения проблем трансмутации минорных актинидов [4, 9]. В рамках реализации программы DOVITA разработаны партии топлива на основе диоксида урана, содержащего плутоний и америций, из полученного топлива методом виброуплотнения изготовлены твэлы, которые были облучены в реакторе БОР-60, проведены послереакторные исследования [10–19].

Технические условия для производства МОКС-топлива устанавливают требования к фазовому составу и допустимые требования к значению кислородного коэффициента (отношение кислород/металл) оксидов урана, плутония и америция для производимого МОКС-топлива. Фазовый состав

производимого топлива должен по возможности исключать образование отдельных фаз, содержащих диоксид америция, а распределение урана и плутония во флюоритовых фазах топлива должно быть равномерным. В НИИАР допустимое значение кислородного коэффициента для производимого гранулированного МОКС-топлива принято равным  $2.00 \pm 0.03$  (в соответствии с ТУ 9Н.2876.000.01) [19]. Для подтверждения соответствия партий МОКС-топлива, в том числе содержащего добавки америция, требованиям технических условий, необходимо проведение фазового анализа и определение кислородного коэффициента. Получение указанных данных явилось целью данной работы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом совместной электрокристаллизации из расплавов хлоридов щелочных металлов были получены партии смешанного уран-плутониевого экспериментального топлива с содержанием Pu до 50 мас%, а также партии топлива с добавками Am. В табл. 1 приведены данные по содержанию плутония и америция в образцах партий полученного гранулята МОКС-топлива (остальное – уран, кислород и примеси). Исследовались по три образца из каждой партии.

Фазовый состав полученных образцов определяли методом порошковой рентгеновской дифракции [20]. Рентгенограммы получали в камере Дебая–Шеррера РКУ-114М на медном излучении с Ni-фильтром без монохроматора и регистрацией на рентгеновскую пленку. Порошки образцов запаивали в стеклянные капилляры внутренним диаметром 0.3 мм. Измерение рентгенограмм и вычисление параметров кристаллической решетки (ПКР) выполняли на измерительном комплексе ПИКАР [21, 22].

Получены и рассчитаны рентгенограммы порошка 24 проб МОКС-ганулята, результаты приведены в табл. 1.

Кислородный коэффициент О/М ( $M = U + Pu$  или  $M = U + Pu + Am$ ) определяли газокулонометрическим методом по методике, описанной в работе [23]. Для проведения анализа использовали специальную установку, включающую реакционную герметичную кварцевую ячейку, в которую помещали навеску пробы, газоанализатор, блок

управления и программный комплекс. Газоанализатор включал в себя двойную электрохимическую твердоэлектролитную ячейку из последовательно соединенных кислородного насоса и датчика парциального давления кислорода. Электрохимическая ячейка регистрировала изменения кислородного потенциала газовой смеси, вызванных реакциями (1) и (2):



где  $x$  – кислородный коэффициент,  $\delta$  – значение определяется рабочими характеристиками газоанализатора и определяет конечный состав оксида (не превышает 0.001–0.003 при работе с рабочими газовыми смесями). Величину  $\delta$  учитывают в результатах конечного анализа кислородного коэффициента.

Для анализа использовали газовую смесь 99.9% He + 0.1% H<sub>2</sub>, которая при температуре проведения анализа (1000°C) имела кислородный потенциал (парциальная молярная свободная энергия Гиббса кислорода  $\Delta\bar{G}_{O_2}$ ) около –370 кДж/моль, что соответствует парциальному давлению кислорода в зоне реакции  $10^{-15}$  атм. Масса пробы для газокулонометрического анализа составляла 50–150 мг. Для каждой партии топлива проводили не менее трех определений О/М.

Газокулонометрический анализ (ГКА) проводили при постоянном значении ЭДС на датчике (точка титрования). В начале процесса в отсутствие реакции оксида с газовой фазой кислородный насос дозирует постоянное количество кислорода, устанавливая некий постоянный ток холостого хода  $I_0$  и постоянное значение ЭДС на датчике (точка титрования обычно 200–210 мВ). При анализе достехиометрического оксида в рабочем режиме при температуре проведения анализа и поглощении кислорода оксидом ток кислородного насоса увеличивается, а при анализе сверхстехиометрического оксида и выделении кислорода оксидом в газовую фазу – уменьшается. Программой записывается кривая титрования – зависимость тока кислородного насоса от времени. Общий заряд  $Q$  (площадь под кривой титрования), прошедший через кислородный насос за время реакции  $t_2 - t_1$ , является мерой массы выделившегося (или поглощенного) оксидом кислорода  $P$ , которая рассчитывается по закону электролиза Фарадея. По массе  $m$  навески анализируемого окси-

**Таблица 1.** Результаты рентгенофазового анализа образцов смешанного оксидного (U, Pu)- и (U, Pu, Am)-топлива

Номер партии	Содержание в образцах МОКС-гранулята, мас%		Фазовый состав		Параметр <i>a</i> гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки, Å	
	Pu	Am	UO <sub>2</sub> , Φ <sub>1</sub>	PuO <sub>2</sub> , Φ <sub>2</sub>	фаза Φ <sub>1</sub>	фаза Φ <sub>2</sub>
1	45–48	–	+	+	5.4669(27)	5.4090(22)
			+	+	5.45(4)	5.4118(25)
			+	+	5.4709(12)	5.4062(9)
2	42–45	–	+	+	5.4724(20)	5.4111(21)
			+	+	5.4689(13)	5.4070(16)
			+	+	5.4693(5)	5.4042(19)
3	До 40	–	+	+	5.4717(22)	5.4103(12)
			+	+	5.4718(33)	5.4114(20)
			+	+	5.4646(11)	
4	4–8	1–1.5	+	+	5.4696(29)	5.4001(5)
			+	+	5.4701(16)	5.4062(15)
			+	+		5.4022(3)
5	15	До 5	+	Следы	5.4062(25)	5.4062(25)
			+	Следы	5.45(4)	5.4068(26)
			+	+	5.4722(17)	5.4127(14)
6	1.5–2.0	2.5–3.0	+	Следы	5.4695(7)	–
			+	Следы	5.4706(5)	–
			+	+	5.4725(8)	5.41(4)
7	1.5–2.0	1.5–2.5	+	–	5.4712(10)	–
			+	–	5.4709(30)	–
			+	–	5.4689(9)	–
7	1.5–2.0	1.5–2.5	+	–	5.4718(11)	–
			+	–	5.4688(7)	–
			+	–	5.4691(10)	–

Примечание: Знак + означает присутствие линий данной фазы на рентгенограмме; следы – присутствуют едва заметные линии данной фазы; знак – означает, что соответствующая фаза не обнаружена, параметры кристаллической решетки не определены. В скобках указаны значения суммарной абсолютной погрешности в единицах последнего разряда результата для доверительной вероятности 0.95. То же в табл. 2.

да и массе нестехиометрического кислорода вычисляют отклонение от стехиометрии:

$$x = \frac{PM_{\text{MO}_2}}{(m-P)A_O}, \quad (3)$$

где *m* – масса навески анализируемого образца, *P* – масса нестехиометрического кислорода, *M*<sub>MO<sub>2</sub></sub> – молекулярная масса стехиометрического оксида MO<sub>2</sub>, *A*<sub>O</sub> – атомная масса кислорода.

Методика газокулонометрического анализа аттестована с использованием стандартных образцов оксидов ОСО 95317–91, СОП 0801-506–90 с известным кислородным коэффициентом, определенным методами полярографии. Отклонения от значений стандартных образцов не превышают значений кислородного коэффициента ±0.001 единиц О/М.

Для получения дополнительных сведений об образовании твердых растворов смешанных оксидов

**Таблица 2.** Результаты определения кислородного коэффициента O/M и последующего рентгеновского фазового анализа охлажденных образцов

Образец	O/M <sub>ср</sub>	Фазовый состав		Параметр <i>a</i> ГЦК-решетки, Å	
		UO <sub>2</sub> , Φ <sub>1</sub>	PuO <sub>2</sub> , Φ <sub>2</sub>	фаза Φ <sub>1</sub>	фаза Φ <sub>2</sub>
1.1	1.992	+	+	5.4670(23)	5.406(33)
1.2		+	+	5.4681(4)	5.4016(19)
1.3		+	+	5.4695(11)	5.3981(18)
2	1.982	+	+	5.4708(12)	5.4009(55)
3	1.989	+	Следы	5.4700(11)	–
4	1.991	+	–	5.4696(8)	–
5	1.984	+	–	5.4680(12)	–

урана, плутония и америция проведены эксперименты, в которых образцы выдерживали при температуре 1000°C в токе газовой смеси 99.9% He + 0.1% H<sub>2</sub> в течении ~1 ч с последующим быстрым охлаждением ячейки и рентгенографированием охлажденных образцов (условия газоконденсационного анализа на определение кислородного коэффициента O/M). Специальными экспериментами было показано, что при выбранном режиме охлаждения достигнутое при выдержке отношение O/M = 2.00 сохраняется. Таким образом, по величине параметра кристаллической решетки (ПКР) охлажденного образца можно судить об образовании твердого раствора. Определение кислородного коэффициента проведено в пяти партиях образцов, основные характеристики которых представлены в табл. 2.

Образцы 1.1, 1.2, 1.3 и 2 не содержали Am. Образцы 1.1–1.3 – это образец одного и того же исходного состава: 1.1 – не прокаленный, 1.2 – после термообработки при 570°C, 1.3 – после термообработки при 1000°C. Содержание плутония в образцах представлено в табл. 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ дифракционной картины показал присутствие в образцах либо одной, либо двух фаз (обозначенных в табл. 1. Φ<sub>1</sub> и Φ<sub>2</sub>), характерных для простых или смешанных оксидов, образованных на основе UO<sub>2</sub> (фаза Φ<sub>1</sub>) или PuO<sub>2</sub> (фаза Φ<sub>2</sub>). В большинстве случаев образцы были двухфазные (15 проб, табл. 1), хотя следует заметить, что присутствие в образце второй флюоритоподобной фазы в количестве менее 1 об%, как правило, не обнару-

живается на порошковых рентгенограммах. Некоторые пробы содержали вторую фазу в следовых количествах, и для нее измерение ПКР с необходимой точностью оказалось невозможным.

Дублеты  $K_{\alpha_1, \alpha_2}$  на задних углах разрешались, хотя и не были острыми, что свидетельствует о некоторой дефектности кристаллической структуры. Погрешность в определении ПКР определяется кристаллическостью проб; совершенство структуры, в свою очередь, зависит от технологических условий осаждения или электроосаждения ядерных материалов. Как видно из таблицы, параметр  $a_1$  кристаллической гранцентрированной кубической решетки фазы Φ<sub>1</sub> для различных образцов находится в пределах 5.4646–5.4725 Å, что соответствует кристаллической фазе твердого раствора, образованной на основе диоксида урана ( $a = 5.4705$  Å [24]). ПКР фазы Φ<sub>2</sub> находятся в пределах 5.4001–5.4127 Å, что соответствует фазе твердого раствора, образованной на основе диоксида плутония ( $a = 5.3960$  Å [25]). Из табл. 2 видно, что в случае образцов 1.2 и 4 фаза Φ<sub>1</sub> соответствует твердому раствору на основе диоксида урана с ПКР меньшим, чем у стехиометрического диоксида урана. В случае образцов 2 и 3 ПКР близок к ПКР стехиометрического UO<sub>2</sub>.

Присутствующие в образцах 1.2 и 2 фазы Φ<sub>2</sub> (табл. 2) имеют ПКР больший, чем у стехиометрического PuO<sub>2</sub>, и представляют собой твердые растворы на основе PuO<sub>2</sub>. Обогащенных фаз, содержащих Am с параметром решетки, близким к AmO<sub>2</sub>, методом РФА не обнаружено.

Таким образом, указанные твердые растворы могут представлять собой либо оксиды типа (U, Pu,

$\text{Am})\text{O}_{2-x}$  с возможным включением в решетку атомов Am, либо многофазную смесь, состоящую из фаз  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$ .

Для образца 1.2, не содержащего Am, по закону Вегарда [26, 27] оценено содержание U и Pu в оксидных твердых растворах. ПКР фазы  $\Phi_1$   $a_1 = 5.4695 \text{ \AA}$  соответствует содержанию 1.5%  $\text{PuO}_2$  в  $\text{UO}_2$ , а ПКР фазы  $\Phi_2$   $a_2 = 5.3981 \text{ \AA}$  – содержанию ~3%  $\text{UO}_2$  в  $\text{PuO}_2$ .

Поскольку в большинстве случаев, по данным РФА, образцы смешанного топлива представляли собой двухфазные смеси, следует сделать несколько предварительных замечаний об интерпретации результатов газокислотометрического определения O/M в рамках используемой методики, пригодной, строго говоря, для анализа однофазных образцов.

Как правило, эффекты окисления–восстановления, относящиеся к разным фазам, протекают в ограниченном временном интервале и накладываются друг на друга. По этой причине, а также из-за отсутствия точных данных по количественному фазовому составу невозможно определить величину эффекта, относящегося к той или другой фазе. На практике регистрируется общее количество кислорода, выделяемое или поглощаемое образцом в целом. Таким образом, в результате определяется усредненное валовое значение кислородного показателя. В случае однофазного образца отклонение от стехиометрии  $\text{O/M} = 2.000$  вычисляется по формуле (3).

Учитывая, что  $p \ll t$ , эту формулу можно представить в виде приближенного равенства (4):

$$X \approx X^* = \frac{p}{t} \cdot K, \quad (4)$$

где  $K$  – постоянный для данного образца коэффициент.

Для многофазных смесей величину  $X$  ( $X^*$ ) можно интерпретировать следующим образом. Она характеризует в некотором масштабе количество кислорода, поглощаемое (или выделяемое) образцом на единицу массы при заданном кислородном потенциале газовой фазы. Реальное же отклонение от стехиометрии для каждой из фаз, входящих в состав смеси, может при этом отличаться от  $X^*$ . Таким образом, для многофазных смесей величина  $X$  перестает быть корректной физико-химической ха-

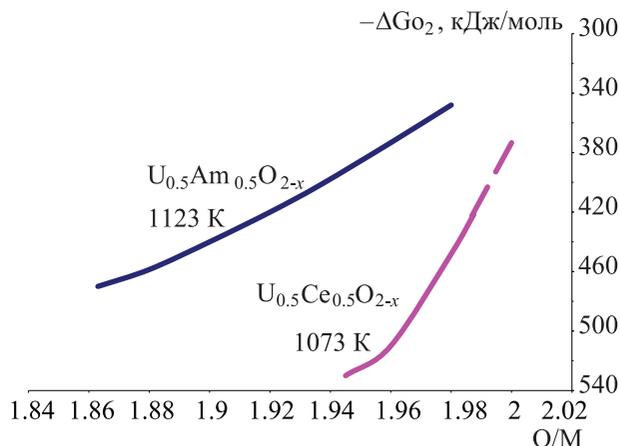


Рис. 1. Кислородные потенциалы как функции отношения O/M в смешанных достехиометрических (U, Am)- и (U, Ce)-оксидах [28, 35].

рактеристикой, каковой она является для гомогенного однофазного оксида.

Распределение Am между флюоритными фазами партий гранулята МОКС-топлива методом РФА определить затруднительно. Имеющиеся в литературе сведения о природе смешанных (U, Am)- и (U, Pu, Am)-оксидов и их кислородных потенциалах весьма ограничены [28–31]. Тем не менее, сравнительный литературный анализ систем кислородных потенциалов оксидов  $(\text{U, Am})\text{O}_{2-x}$ , с одной стороны, и оксидов типа  $(\text{U, An})\text{O}_{2-x}$  и  $(\text{U, PЗЭ})\text{O}_{2-x}$ , где  $\text{An} = \text{Pu, Np}$ , а  $\text{PЗЭ} = \text{Ce, La, Nd, Gd}$ , с другой стороны [32–39], позволяет сделать два важных вывода. Во-первых, кислородные потенциалы сходных по составу (U, Pu)- и (U, Np)-оксидов гораздо ниже, чем кислородные потенциалы соответствующих достехиометрических (U, Am)-оксидов. Во-вторых, кислородные потенциалы  $(\text{U, Am})\text{O}_{2-x}$  близки по величине кислородным потенциалам оксидов (U, PЗЭ) $\text{O}_{2-x}$  [29], хотя между ними и нет полной аналогии и имеются различия, наиболее полно количественно проявляющиеся для Ce и Am. Рис. 1 иллюстрирует эту ситуацию. Видно, что при общем сходном характере зависимости  $D\bar{G}_{\text{O}_2}$  от O/M различия в величинах кислородных потенциалов достигают 100–130 кДж/моль.

Качественно сходная картина наблюдается и для простых достехиометрических оксидов  $\text{AmO}_{2-x}$  и  $\text{CeO}_{2-x}$ . На рис. 2 приведены кривые для изотерм давления диссоциации этих оксидов для близких температур по данным работ [40, 41]. Существенное количественное различие, однако, в том, что

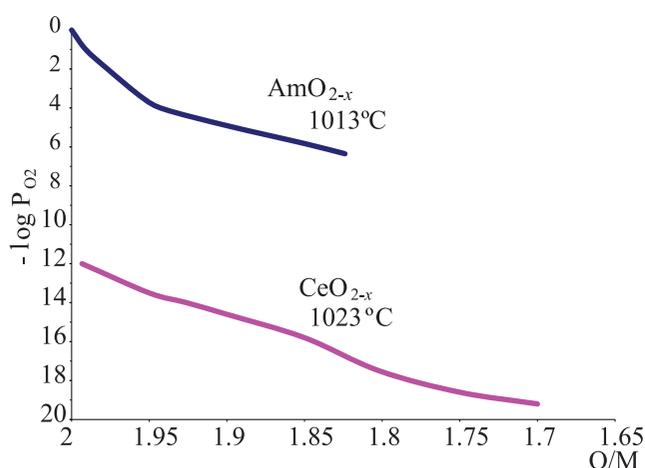


Рис. 2. Изотермы давления диссоциации оксидов  $AmO_{2-x}$  [40] и  $CeO_{2-x}$  [41].

равновесное давление для  $AmO_{2-x}$  на несколько порядков выше, чем для  $CeO_{2-x}$ .

Следует отметить далее, что фазовые соотношения в системе  $Am-O$  [42–45], несмотря на некоторые различия, близки к соответствующим соотношениям в системе  $Ce-O$  [40]. Это положение кажется особенно естественным после идентификации и изучения в системе  $Am-O$  промежуточной нестехиометрической фазы с составом  $AmO_{1.71}$  (*i*-форма) [46], которая существует также и в системах  $Ce-O$ ,  $Pr-O$ ,  $Tb-O$  [47]. Таким образом, системы  $Am-O$  и  $Ce-O$ , имеющие устойчивые степени окисления катионов  $3+$  и  $4+$ , демонстрируют определенное качественное сходство при одновременном заметном количественном различии в величинах парциальных термодинамических свойств кислорода. Это обстоятельство наталкивает на мысль использовать оксид  $Ce$  в качестве имитатора поведения оксида  $Am$  в условиях газокүлонометрического эксперимента.

Нами проведены пробные эксперименты по изучению поведения диоксида церия в условиях газокүлонометрического анализа. Использовали заводской реактив  $CeO_2$  с параметром кристаллической решетки  $a = 5.4113 \text{ \AA}$ . Были записаны кривые титрования нескольких проб, которые показали наличие только одного большого эффекта с выделением кислорода. Во всех случаях конечная стехиометрия оксида соответствовала формуле  $CeO_{1.875}$ . Отношение  $O/Ce = 1.875$  согласуется с данными рис. 1, где  $O/Ce = 1.87$  соответствует парциальному давлению кислорода  $P_{O_2} = 10^{-15}$  атм, т.е. парциальному давлению

кислорода в зоне реакционной ячейки в наших экспериментах. Отсюда следует, что при  $1000^\circ C$  в токе  $99.9\% \text{ He} + 0.1\% \text{ H}_2$  оксид церия находится в области гомогенности флюоритоподобной фазы  $CeO_{2-x}$  и имеет состав  $CeO_{1.875}$  [41].

Принимая во внимание эти данные и возможную аналогию в поведении оксидов  $Ce$  и  $Am$ , мы полагаем, что в случае присутствия в образце отдельных оксидных фаз америция в форме  $AmO_2$  (*F*-форма) и  $AmO_{2-x}$  ( $\alpha$ -форма) во время газокүлонометрического эксперимента они будут терять кислород и переходить в оксиды с меньшим содержанием кислорода. Ответить на вопрос, какому конечному составу будет отвечать оксид америция, можно попытаться, используя данные работ [48, 49], в которых наиболее полно суммированы данные по кислородному потенциалу и фазовым соотношениям в системе америций–кислород. С учетом равновесного кислородного потенциала газовой смеси в наших экспериментах ( $-370$  кДж/моль) оксид америция при температуре  $1000^\circ C$  придет, согласно работе [48], к составу около  $AmO_{1.54}$ , что соответствует по фазовой диаграмме двухфазной области  $A + C'$ , где  $A$  – гексагональная высокотемпературная форма полукторного оксида  $Am_2O_3$ , а  $C'$  – кубическая высокотемпературная модификация того же оксида состава  $AmO_{1.5+x}$ . Если америций входит в состав гомогенного твердого раствора типа  $(U, Pu, Am)O_{2\pm x}$ , в котором превалирует уран, то конечной формой оксида, как показано выше, является флюоритоподобная *F*-форма (фаза  $\Phi_1$ ). Она будет либо стехиометричной, либо, возможно, с некоторым небольшим дефицитом кислорода, т.е.  $(U, Pu, Am)O_{2-x}$ , что согласуется с термодинамическими оценками, данными в работе [31]. Преобладание же плутония в этой фазе приведет к заметному повышению кислородного потенциала оксида [32], причем в этом же направлении будет влиять, очевидно, и добавка америция. Поэтому, конечная форма оксида, скорее всего, будет иметь  $O/M$ , заметно сдвинутое от 2 в сторону достехиометрического оксида.

Результаты газокүлонометрического анализа, представленные в табл. 2, показывают, что среднее значение «валового» кислородного коэффициента для всех исследованных образцов оказалось меньше двух, т.е. образцы «условно» достехиометричны.

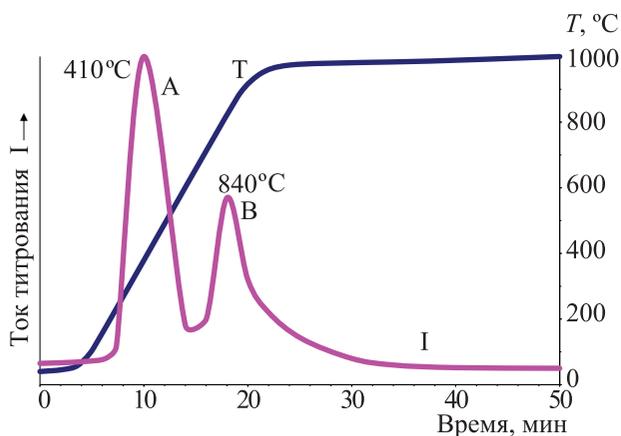


Рис. 3. Кривая газокюлометрического титрования образца 1.1. Тип 1.

Кривые титрования можно подразделить на два типа. На рис. 3 приведена кривая титрования одной из проб образца 1.2, условно отнесенная к типу 1. На ней присутствуют только два примерно равных по интенсивности пика окисления (пики с возрастанием тока титрования) А и В с максимумами при  $\sim 410$  и  $\sim 840^\circ\text{C}$  соответственно. На рис. 4 приведена кривая титрования образца 2, отнесенная ко второму типу. На ней кроме двух мощных пиков окисления II и IV с максимумами  $\sim 410$  и  $\sim 900^\circ\text{C}$  имеются еще два пика восстановления I и III меньшей мощности с максимумами при  $\sim 200$  и  $\sim 750^\circ\text{C}$  соответственно. Аналогичные кривые типа 2 с незначительными вариациями имеют образец 3 (табл. 2). Большинство проб образца 4 показали кривую типа 1, но некоторые пробы этого образца показали кривую типа 2, причем пики восстановления I и III выражены в меньшей степени. Кривые титрования образца 5 в основном схожи с кривой типа 1, но иногда на них проявляется весьма слабый пик с выделением кислорода при  $\sim 200^\circ\text{C}$ .

В случаях, когда кривые титрования имеют сложную структуру, обычно возникает вопрос о принадлежности того или иного эффекта к реакции исследуемого оксида с газовой фазой: не вызваны ли эти эффекты реакциями с газовой фазой неких посторонних примесей или же некими посторонними реакциями без участия основной оксидной матрицы? В данном случае для доказательства принадлежности эффекта можно использовать тот факт, что параметр кристаллической решетки флюоритоподобных фаз «чистых» оксидов урана и плутония или их твердых растворов зависят от содержания

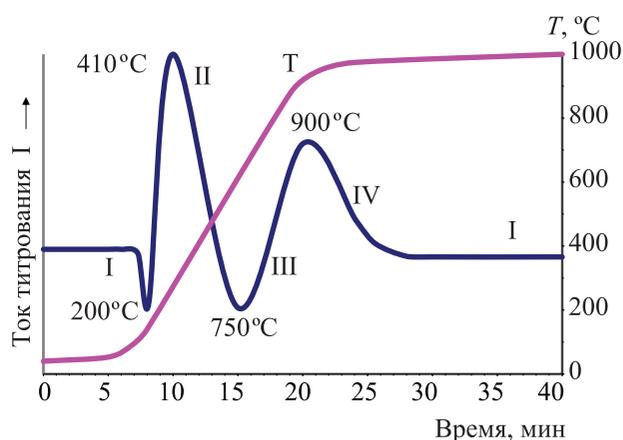


Рис. 4. Кривая газокюлометрического титрования образца 2. Тип 2.

кислорода, т.е. от отношения О/М. Нами были проведены сравнительные измерения ПКР образца 1.1 в исходном состоянии, а также после нагрева до  $570^\circ\text{C}$  (образец 1.2 после эффекта А, рис. 3) и после нагрева до  $1000^\circ\text{C}$  (образец 1.3), т.е. после завершения реакции в эксперименте ГКА. Из табл. 2 видно, что как ПКР фазы  $\Phi_1$  так и ПКР фазы  $\Phi_2$  изменяются после 570 и еще больше после  $1000^\circ\text{C}$ , причем конечное изменение больше для фазы  $\Phi_2$ , богатой плутонием. Интересна тенденция в изменении ПКР обеих фаз. ПКР фазы  $\Phi_1$  (богатой ураном) с учетом погрешности измерения меняется очень мало в сторону увеличения и почти приближается к ПКР чистого диоксида урана ( $a = 5.4705 \text{ \AA}$ ). Увеличение ПКР свидетельствует о том, что идет реакция выделения кислорода и оксид претерпевает изменение типа  $(\text{U}_{1-z}\text{Pu}_z)\text{O}_{2+x} \rightarrow (\text{U}_{1-z}\text{Pu}_z)\text{O}_{2.00}$  (здесь  $z \approx 0.015$ ). По-видимому, этот эффект весьма мал, поскольку не проявляется самостоятельно на кривые титрования ГКА. Таким образом, фаза  $\Phi_1$ , богатая ураном, является либо стехиометрическим, либо слегка сверхстехиометрическим диоксидом. ПКР фазы  $\Phi_2$ , богатой плутонием, заметно уменьшается, приближаясь к ПКР стехиометрического  $\text{PuO}_2$  ( $a = 5.3960 \text{ \AA}$ ), причем ПКР меняется как после первой стадии А, так и после второй стадии реакции В. Уменьшение ПКР свидетельствует о том, что происходит поглощение кислорода оксидом и он претерпевает изменение типа  $(\text{Pu}_{1-z}\text{U}_z)\text{O}_{2-x} \rightarrow (\text{Pu}_{1-z}\text{U}_z)\text{O}_{2.00}$  (здесь  $z \approx 0.03$ ). Таким образом, совокупность данных рентгенофазового и газокюлометрического анализов свидетельствует о том, что, во-первых, оба эффекта А и В относятся к реакциям основных оксидных фаз, а

во-вторых, что общая достехиометричность образца 1.1 определяется вкладом фазы  $\text{F}_2$ , образованной на основе диоксида плутония.

Весьма примечательной, на наш взгляд, является кривая титрования типа 2 (рис. 4), где кроме эффектов окисления, присутствуют также и эффекты восстановления. Обычно узкие пики с выделением кислорода небольшой мощности при низких температурах (пик I) характерны для восстановительных процессов, протекающих при этих условиях в высших оксидах урана ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{U}_3\text{O}_7$ ,  $\text{U}_4\text{O}_9$  и др.). Следовательно, не исключается присутствие в этих образцах какого-то небольшого количества высших оксидов. Этот факт не исключается, так как электрокристаллизация урана происходит из окисленного хлором расплава, где уран содержится в форме уранилхлорида  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ . С другой стороны, с учетом кислородных потенциалов простых и смешанных оксидов америция нам представляется более вероятной гипотеза о том, что пики восстановления (особенно при  $750^\circ\text{C}$ ) связаны с потерей кислорода кристаллической фазой на основе оксида америция. При этом оксид с большим содержанием кислорода (например,  $\text{AmO}_2$ ,  $\text{AmO}_{2-x}$ ) переходит в оксид с меньшим содержанием кислорода (возможно, в  $\text{AmO}_{1.5+x}$ ,  $\text{Am}_2\text{O}_3$  или их смесь, о чем упоминалось выше). К сожалению, имеющихся экспериментальных данных недостаточно, чтобы делать заключения как об исходной, так и о конечной форме оксида америция. Тем не менее, характер кривых титрования Am-содержащих оксидов показывает, что не исключается присутствие Am в них в виде самостоятельной оксидной фазы. В большей степени это заключение касается образцов 2 и 3, в меньшей степени – образца 4, хотя и для него это предположение не исключается. Рентгенографическая однофазность всех проб образца 4, ПКР после приведения их к  $\text{O}/\text{M} = 2.00$ , а также принадлежность кривых газокюлометрического титрования в большинстве своем к типу 1 является аргументами в пользу того, что образец 4 в основной своей массе представляет собой твердый раствор оксидов Pu и Am в матрице оксида урана.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что катодные осадки, полученные методом совместной

кристаллизации из расплавов хлоридов щелочных металлов, являются либо однофазными, либо двухфазными, во всех случаях на основе фаз типа флюорита. Двухфазность отчетливо проявляется при повышенном содержании плутония в расплаве (5–50 мас%) и выражается в образовании твердых растворов на основе оксидов  $\text{UO}_2$  и  $\text{PuO}_2$ . Отдельно образованных фаз оксидов америция не обнаружено. Однако характер кривых титрования газокюлометрии образцов с америцием, где, кроме пиков окисления, присутствуют и пики восстановления, дает основание полагать, что наличие в этих образцах примеси самостоятельных оксидных фаз америция не исключается. С другой стороны, для некоторых Am-содержащих проб (образец 4) данные допускают интерпретацию их как однофазных продуктов.

Метод ГКА позволяет контролировать кислородный коэффициент МОКС-топлива в целом, в том числе и с добавками америция. Метод позволяет определять кислородный коэффициент топлива с необходимой погрешностью в соответствии с требованиями технических условий при его производстве. Контроль равномерности распределения америция по отдельным фазам топлива при его содержании до 5 мас% является предметом отдельных исследований другими методами.

Совместно результаты РФА и ГКА показывают, что эти методы хорошо дополняют друг друга при изучении состава и строения простых и смешанных оксидов, образованных на основе диоксидов урана и плутония. В ряде случаев ГКА, являясь более чувствительным к малому присутствию других фаз, дополняет выводы о фазовом составе, сделанном на основе РФА. С другой стороны, измерения ПКР исходных и термообработанных оксидов позволяет уточнять состав образующихся соединений и природу эффектов на кривых ГКА.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eving R.C., Weber W.J., Lian J. // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 95, N 11. P. 5949–5971.*

2. *Шадрин А.Ю., Иванов В.Б., Скупов М.В., Троянов В.М., Жеребцов А.А.* // Атом. энергия. 2016. Т. 121. № 2. С. 90–97.
3. *Троянов В.М., Кислый В.А.* // Атом. энергия. 2018. Т. 124, № 5. С. 261–264.
4. *Bychkov A.V., Mayorshin A.A., Skiba O.V.* // Proc. Specialists Meet. «Use of Fast Reactors for Actinide Transmutation», Obninsk, Sept. 22–24, 1992. IAEA TECDOC 693. Vienna, 1993. P. 118.
5. *Власкин Г.Н., Рачков В.И., Хомяков Ю.С.* // Атом. энергия. 2014. Т. 117, № 5. С. 262–266.
6. *Minato K., Akabori M., Takano M., Arai Y., Nakajima K., Itoh A., Ogawa T.* // J. Nucl. Mater. 2003. Vol. 320. P. 18–24.
7. *Грачев А.Ф., Жеребцов А.А., Забудько Л.М., Хомяков Ю.С., Шадрин А.Ю., Глушенков А.Е., Скупов М.В.* // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2017. Вып. 4 (91). С. 140–150.
8. *Бычков А.В., Маёришин А.А., Скиба О.В., Породнов П.Т., Кислый В.А.* // Сб. тр. ГНЦ РФ «НИИАР». Дмитровград, 1994. Вып. 1. С. 50–56.
9. *Кормилицын М.В., Бычков А.В.* // Первая Рос. конф. по радиохимии: Тез. докл. Дубна, 17–10 мая 1994 г. С. 176.
10. *Bychkov A.V., Skiba O.V., Porodnov P.T., Kormilitzin M.V., Babikov L.G.* // Proc. Int. Conf. on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems Global'95. Versailles, Sept. 11–14, 1995. Vol. 1. P. 516–523.
11. *Кормилицын М.В., Вавилов С.К., Бычков А.В., Породнов П.Т., Скиба О.В.* // Вторая Рос. конф. по радиохимии: Тез. докл. Дмитровград, 27–31 октября 1997 г. С. 184–185.
12. *Bychkov A.V., Skiba O.V., Mayershin A.A., Kisly V.A., Vavilov S.K., Kormilitzin M.V., Demidova L.S., Babikov L.G., Kuznetsov R.A.* // Proc. Int. Conf. on Future Nuclear Systems Global'97. Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, Oct. 5–10, 1997. Vol. 1. P. 657–662.
13. *Кормилицын М.В., Бычков А.В., Скиба О.В., Томилин С.В.* // Третья Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2000»: Тез. докл. СПб., 28 ноября–1 декабря 2000 г. С. 150–151.
14. *Kormilitzyn M.V., Vavilov S.K., Bychkov A.V., Skiba O.V., Chistyakov V.M., Tselichshev I.V.* // Proc. Int. Conf. on Scientific Research on the Back-End of the Fuel Cycle for the 21 Century: Atalante 2000. Avignon (France), Oct. 24–26, 2000. Paper P6–12.
15. *Mayorshin A.A., Kisly V.A., Shishalov O.V., Yefimov V.N., Zhemkov L.I., Teykovtsev A.A., Dvoretzky V.G., Novoselov E.A.* // Global'2001 Int. Conf. «Back-End of the Fuel Cycle: from Research to Solution». Paris, France, Sept. 9–13, 2001. Topic 1.2.9.
16. *Mayorshin A.A., Bychkov A.V., Kormilitzyn M.V., Kisly V.A., Shishalov O.V., Yefimov V.N., Zhemkov I.Y., Teykovtsev A.A., Dvoretzky V.G., Novoselov E.A.* // Proc. 7 Information Exchange Meet. Jeju, Republic of Korea, Oct. 14–16, 2002. P. 571–580.
17. *Bychkov A.V., Skiba O.V., Mayorshin A.A., Kormilitzyn M.V.* // Proc. 7 Information Exchange Meet. Jeju, Republic of Korea, Oct. 14–16, 2002. P. 295–307.
18. *Бычков А.В., Скиба О.В., Маёришин А.А., Кормилицын М.В., Шишалов О.В., Жемков И.Ю., Кислый В.А., Бабиков Л. Г.* // Четвертая Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2003»: Тез. докл. Озерск, 20–25 октября 2003 г. С. 128–129.
19. *Ишунин В.С., Мишутин В.В., Феоктистова С.И.* // Отчет об основных исследовательских работах, выполненных в 2011 году. ОАО «ГНЦ НИИАР». Дмитровград, 2012. ISBN 978-5-94831-124-1. С. 125–126.
20. *Азаров Л., Бургер М.* Метод порошка в рентгенографии. М.: Изд-во иностран. литературы, 1961.
21. *Бутвин В.К., Баранов А.Ю., Голушко В.В., Капищев И.И.* // ПТЭ. 1982. № 6. С. 208.
22. *Яковенко А.Г., Баранов А.Ю., Филиппов А.Н.* // Новые технологии для энергетики, промышленности и строительства. Дмитровград, 2002. Вып. 5. С. 77–85.
23. *Томилин С.В., Лялюшкин Н.В., Елесин А.А., Малов Е.Н., Волков Ю.Ф., Тимофеев Г.А.* // Сб. тр. ГНЦ НИИАР. Дмитровград, 1996. Вып. 2. С. 85–95.
24. *Teske K., Ullman H., Rettig D.* // J. Nucl. Mater. 1983. Vol. 116. N 2/3. P. 260–266.
25. *Tetenbaum M.* // Plutonium Chem. Symp. 184th Meet. Amr. Chem. Soc. Washington DC, 1983. P. 109–122.
26. *Лавес Ф.* // Теория фаз в сплавах. М.: Металлургия, 1961. С. 1–199.
27. *Vegard L.* Z. Phys. 1921. Bd 5. p. 17–26.
28. *Bartscher W., Sari C.* // J. Nucl. Mater. 1983. Vol. 118. P. 220–223.
29. *Mayer K., Kanellakopoulos B., Nagele J., Koh L.* // J. Alloys Compd. 1994. Vols. 213/214. P. 456–459.
30. *Epifano E.* Study of the U–Am–O Ternary Phase Diagram. Inorganic Chemistry. Univ. Paris-Saclay, 2017.
31. *Osaka M., Namekava T., Kurosaki K., Yamanaka S.* // J. Nucl. Mater. 2005. Vol. 344. P. 230–234.
32. *Besmann T.M., Lindemer T.B.* // J. Nucl. Mater. 1985. Vol. 130. P. 489–504.

33. *Bartscher W., Sari C.* // J. Nucl. Mater. 1986. Vol. 140. P. 91–93.
34. *Norris D.I.R., Kay P.* // J. Nucl. Mater., 1983. V. 116. P. 184–194.
35. *Nagarajan K., Saha R., Yadav R. Rajagopalan S., Kutty K.V.G., Saibata M., P.R.Vasudeva Rao, Mathews C.K.* // J. Nucl. Mater. 1985. Vol. 130. P. 242–249.
36. *Lindemer T.B., Brynestad J.* // J. Am. Ceram. Soc. 1986. Vol. 69, N 12. P. 867–876.
37. *Une K., Oguma M.* // J. Nucl. Mater. 1982. Vol. 110. P. 215–222.
38. *Une K., Oguma M.* // J. Nucl. Mater. 1983. Vol. 115. P. 84–90.
39. *Une K., Oguma M.* // J. Nucl. Mater. 1985. Vol. 131. P. 88–91.
40. *Chikalla T.D., Eyring L.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. Vol. 29. P. 2281–2293.
41. *Bevan D.J.M., Kordis J.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. Vol. 26. P. 1509–1523.
42. *Chikalla T.D., Eyring L.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. Vol. 30. P. 133–145.
43. *Sari C., Zamorani E.* // J. Nucl. Mater. 1970. Vol. 37. P. 324–320.
44. *Chikalla T.D., Turcotte R.P.* // National Bureau of Standards Special Publication 364. Solid State Chemistry. Proc. 5th Materials Research Symp. July 1972. P. 319–330.
45. *Thiriet C., Konings R.J.M.* // J. Nucl. Mater. 2003. Vol. 320. P. 292–298.
46. *Лялюшкин Н.В., Судаков Л.В., Баранов А.Ю., Шимбарев Е.В., Капищук И.И.* // Радиохимия. 1985. Т. 27, № 1. С. 28–33.
47. *Третьяков Ю.Д.* Химия нестехиометрических окислов. М.: МГУ, 1974.
48. *Casalta S., Matzke Hj., Burghartz M., Prunier C., Ingold F.* // Proc. Int. Conf. on Future Nuclear Systems Global'97. Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, Oct. 5–10, 1997. Vol. 2. P. 1371–1376.
49. *Casalta S., Matzke Hj., Prunier C.* // Global'1995 Int. Conf.: Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems. Paris, Sept. 11–14, 1995. Vol. 2. P. 1667–1674.

# РАЗДЕЛЕНИЕ ТПЭ И РЗЭ МЕТОДОМ ВЫТЕСНИТЕЛЬНОЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ПРИСУТСТВИИ ПРИМЕСЕЙ ЖЕЛЕЗА, ХРОМА И АЛЮМИНИЯ

© 2022 г. О. В. Харитонов, Л. А. Фирсова\*, Г. В. Костикова, В. И. Жилов

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4  
\*e-mail: Lubovfirsova@mail.ru*

Поступила в редакцию 02.11.2021, после доработки 16.01.2022, принята к публикации 20.01.2022

Изучено влияния примесей Fe, Cr и Al на разделение РЗЭ и ТПЭ методом вытеснительной комплексобразовательной хроматографии с использованием различных элюентов. Исследовано взаимное положение примесных элементов и разделяемых РЗЭ и ТПЭ на выходных кривых элюирования. Это положение нестабильно и зависит от вида элюента и числа полос разделения. Отмечены положительные и отрицательные стороны присутствия примесных элементов в исходном концентрате. Определены условия полного вымывания примесных элементов из катионита с использованием 3–4 моль/л азотной или 0.2–0.5 моль/л лимонной кислот.

**Ключевые слова:** вытеснительная комплексобразовательная хроматография, катионит, трансплутониевые элементы, редкоземельные элементы, железо, хром, алюминий, очистка, разделение.

**DOI:** 10.31857/S0033831122050057, **EDN:** JCGLHG

## ВВЕДЕНИЕ

Для выделения радионуклидов РЗЭ и ТПЭ ( $^{241}\text{Am}$ ,  $^{241,243}\text{Am}$ ,  $^{242-246}\text{Cm}$ ,  $^{147}\text{Pm}$ ,  $^{151}\text{Sm}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ – $^{144}\text{Pr}$ ) из различных технологических растворов сложного состава используется метод вытеснительной комплексобразовательной хроматографии (ВКХ) [1–6]. Источником получения изотопночистого  $^{241}\text{Am}$  являются растворы после переработки выдержанного плутония «ВФ» с высоким содержанием  $^{241}\text{Pu}$ , при  $\beta$ -распаде которого образуется  $^{241}\text{Am}$ . На хроматографический передел поступают растворы после растворения оксида плутония в азотной кислоте в присутствии озона и церия в качестве медиатора. Далее проводится сорбция плутония в виде гексанитратного комплекса на сильнокислотном анионите ВП-1АП. Фильтраты после сорбции, содержащие Am, Ce, а также Fe, Cr, Al и др., являются исходными растворами для получения  $^{241}\text{Am}$  методом ВКХ [7]. Исходным сырьем для выделения  $^{241,243}\text{Am}$ ,  $^{242-246}\text{Cm}$  и других вышеперечисленных изотопов являются рафинаты Пурекс-процесса. Для отделения от продуктов коррозии аппаратуры, алю-

миния, щелочных и щелочноземельных элементов и других примесей в исходном концентрате проводится оксалатное осаждение РЗЭ и ТПЭ с последующей декантацией с осадка. Этот процесс на радиохимических производствах проводят в аппаратах с уровнем декантации 30–40% от объема аппарата. Таким образом, несмотря на то, что оксалатные комплексы железа, хрома, алюминия растворимы, даже при двух-трехкратной декантации содержание этих элементов остается значительным во всех концентратах РЗЭ и ТПЭ, поступающих на сорбцию.

Разделение РЗЭ и ТПЭ проводят на сульфокатионитах элюентами, содержащими соли диэтилен-триаминпентауксусной кислоты (ДТПА), а также смеси солей ДТПА, нитрилотриуксусной кислоты (НТА) и лимонной кислоты (Cit). Однако присутствующие в исходных растворах, кроме РЗЭ и ТПЭ, продукты коррозии аппаратуры, главным образом Fe и Cr, а также Al, являются достаточно сильными комплексобразователями и образуют устойчивые комплексы со всеми комплексонами, используемыми в ВКХ.

**Таблица 1.** Состав модельного раствора для сорбции

Элемент	Концентрация, мг/л
Al	43
Fe	369
Cr	40
La	116
Ce	263
Pr	106
Nd	370
Sm (+ Y)	55
Gd (+ Eu)	4
Ho (Am + Cm)	100
Na (+ K + Ca)	1380
HNO <sub>3</sub>	0.715 моль/л

Настоящая работа посвящена изучению влияния Fe, Al и Cr на разделение РЗЭ и ТПЭ методом ВКХ при различных условиях

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты по разделению элементов в лабораторных условиях проводили на серии стеклянных колонок, термостатированных при 70°C.

При исследовании влияния числа полос на разделение РЗЭ и ТПЭ использовали трехкомпонентные смеси. Разделение проводили на трех колонках высотой  $h_1 = 95$ ,  $h_2 = 65$ ,  $h_3 = 50$  см и сечением  $S_1 = 0.55$ ,  $S_2 = 0.33$  и  $S_3 = 0.16$  см<sup>2</sup>, заполненных сульфокатионитом КУ-2×8 зернения 125–250 мкм в Н-форме. Число полос разделения, определяемое как отношение объема катионита для разделения к объему катионита, занятого при сорбции из исходного раствора, составляло 0.33–4.4.

Опыты по разделению многокомпонентной смеси проводили на двух стеклянных колонках высотой 56 и 80 см и сечением от 2.1 и 0.53 см<sup>2</sup> соответственно, заполненных сульфокатионитом Токем-308 зернения 220 мкм (на разделительных колонках) и 545 мкм (на сорбционной колонке) в Н- или Ni-форме. Для изучения влияния Al, Cr и Fe на разделение многокомпонентной смеси использовали модельный раствор (табл. 1), который соответствовал реальному производственному раствору ПО «Маяк», образуемому после переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). В данных экспериментах число полос разделения было одинаковым и равным 1. В модельном растворе аме-

риций и кюрий имитировали гольмием, европий – гадолинием, иттрий – самарием, что определялось близкими значениями соответствующих констант устойчивости комплексов с ДТПА и было проверено нами ранее [8].

Сорбцию исходных растворов проводили при комнатной температуре и при 70°C. Операцию разделения проводили при температуре 70°C. Скорость сорбции и элюирования составляла 4 мл/(мин·см<sup>2</sup> поперечного сечения колонны). В качестве элюентов использовались растворы 0.0509 моль/л ДТПА, а также смеси 0.0254 моль/л ДТПА и 0.0523 моль/л НТА, 0.0254 моль/л ДТПА и 0.0238 моль/л Cit. Фильтрат собирали по фракциям и анализировали.

Колонны после элюирования обрабатывали 3–4 моль/л HNO<sub>3</sub>, а в экспериментах с модельным раствором дополнительно обрабатывали сульфокатионит 0.2–0.5 моль/л лимонной кислоты.

Концентрации Ho, Nd, Pr определяли спектрофотометрическим методом. Концентрации Fe, Al, Cr, Ni в случае их совместного присутствия определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на приборе Agilent 7500ce (Agilent Technologies, США). Концентрацию <sup>241</sup>Am в растворе определяли радиометрическим методом по измерению интенсивности  $\alpha$ - или  $\gamma$ -излучения. Концентрацию церия определяли методом радиоактивных индикаторов с использованием радионуклида <sup>144</sup>Ce.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены данные по элюированию Al и Cr при разделении смесями Am, Ce, Cr и Am, Ho, Ce, Al на катионите КУ-2×8 элюентом 0.0254 моль/л ДТПА + 0.0238 моль/л Cit.

Как следует из приведенных данных, часть Al и Cr вымывается элюентом, а часть после элюирования остается на смоле. Причем, чем больше число полос разделения, тем большее количество примесных элементов остается на сульфокатионите. Так, при числе полос  $v = 0.33$  на смоле остается 20, а при  $v = 4.4$  – до 84 % примесных элементов.

Такое поведение хрома связано, во-первых, с образованием координационной связи между кислотой сульфогруппой катионита КУ-2 и аквакомплексом хрома  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  и, во-вторых, с низкой скоро-

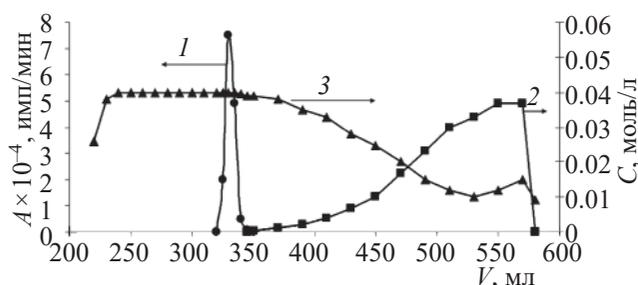


Рис. 1. Разделение  $^{241}\text{Am}$  (1) и Ce (2) в присутствии Cr (3) на КУ-2 в Н-форме с помощью 0.0254 моль/л ДТПА + 0.0238 моль/л Cit,  $\nu = 0.33$ .

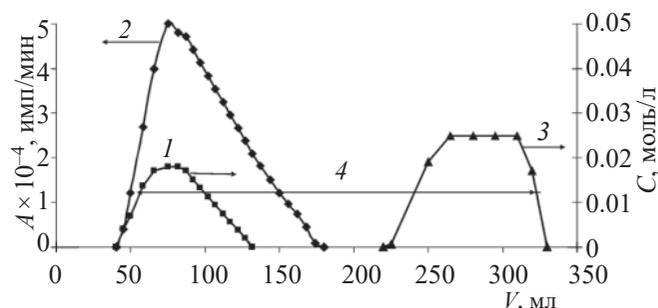


Рис. 2. Разделение Ho (1),  $^{241}\text{Am}$  (2) и Ce (3) в присутствии Al (4) на КУ-2 в Н-форме с помощью 0.0254 моль/л ДТПА + 0.0238 моль/л Cit.

стью комплексообразования хрома с ДТПА [9]. Кроме того, хром и алюминий при контакте с элюентом, имеющим рН 7–8, склонны к образованию гидролизных форм и основных комплексов [10, 11], что при недостаточно высокой лабильности данных комплексов также может приводить к неполному элюированию хрома, а также алюминия и к постоянному подмыванию примесных элементов в зоне разделяемых элементов в виде подложек. Чем больше число полос разделения, тем дольше время контакта Cr и Al с элюентом. Поэтому с увеличением числа полос разделения больше примесных элементов остается на сорбенте после окончания процесса.

Полная десорбция Al осуществлялась при комнатной температуре 10 колонными объемами (к.о.) 3–4 моль/л  $\text{HNO}_3$ , полная десорбция Cr аналогичным раствором проходит при нагревании до 70°C.

На рис. 1 и 2 представлено разделение трех-четырёхкомпонентных смесей, содержащих РЗЭ, ТПЭ и Al или Cr.

При разделении Am и Ce элюентом, содержащим 0.0254 моль/л ДТПА + 0.0238 моль/л Cit, хром вымывается перед зоной легких РЗЭ (Ce), проникает в зону Am и удерживающего иона (рис. 1). Основное количество вымываемого Cr распределяется по всей зоне удерживающего иона. Оставшееся количество Cr вымывается вместе с Am и Ce, но раздвигает зоны этих элементов, т.е. является интеркалятором между Am и Ce. Аналогично ведет себя и Al, который при небольшом числе полос разделения также является интеркалятором между Am–Ho и Ce (рис. 2). При небольшом числе полос разделения не достигается стационарного состояния процесса пе-

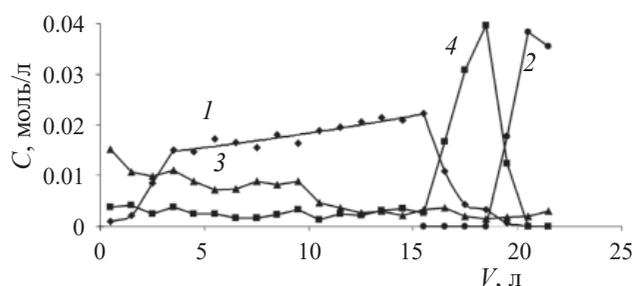
реноса фронтов разделения. В этом случае может меняться порядок вымывания элементов [12, 13].

Аналогичные результаты были получены на ПО «Маяк» при выделении 70.8 г  $^{241}\text{Am}$  из растворов после переработки выдержанного плутония «ВФ» на хроматографической установке, состоящей из 7 колонн высотой 1 м с последовательно уменьшающимся диаметром от 8.1 до 0.8 см общим объемом 13.5 л (рис. 3). При отделении  $^{241}\text{Am}$  от церия – медиатора растворения оксида плутония – хром, входящий в состав исходного сырья, вымылся между Am и Ce, что позволило получить  $^{241}\text{Am}$  с высокими выходом и чистотой.

Таким образом, проведенные исследования показали, что примесные элементы, входящие в состав исходного сырья, при выделении ТПЭ и РЗЭ из растворов после переработки выдержанного плутония «ВФ», в случае присутствия в элюенте лимонной кислоты и при числе полос разделения меньше 1 могут служить интеркаляторами между Am и Ce. При этом увеличиваются выход и чистота целевого компонента.

Таблица 2. Распределение Al и Cr в элюатах и на катионите в зависимости от общего числа полос разделения при разделении Am и Ce на Н-форме КУ-2 для элюента 0.0254 моль/л ДТПА + 0.0238 моль/л Cit

Число полос разделения, $\nu$	Al, %		Cr, %	
	в элюате	осталось на катионите	в элюате	осталось на катионите
0.33	–	–	80	20
1	44	56	–	–
2	40	60	26	74
3	27	73	–	–
4.4	19	84	–	–



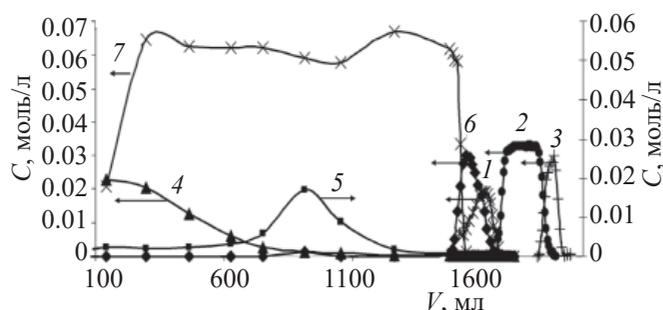
**Рис. 3.** Разделение  $^{241}\text{Am}$  (1) и Ce (2) в присутствии Fe (3) и Cr (4) на КУ-2 в Н-форме с помощью 0.0254 моль/л ДТПА + 0.0238 моль/л Cit на хроматографической установке ПО «Маяк».

На рис. 4–6 представлены результаты разделения многокомпонентной смеси на катионите Токем-308 с использованием различных элюентов. В сорбционной колонне использовали Токем 308 зернением 545 мкм, а разделение проводили на том же катионите с зернением 220 мкм.

Как видно из приведенных данных, Fe и Cr вымываются в зоне удерживающего иона (никеля или водорода) и частично попадают в зоны РЗЭ и ТПЭ. Алюминий же при использовании элюентов ДТПА и ДТПА с лимонной кислотой вымывается, в основном, в зоне ТПЭ и тяжелых РЗЭ, а в зону легких РЗЭ попадает лишь частично. А при использовании смеси ДТПА + НТА Al вымывается, в основном, в зоне удерживающего иона, а в зоны РЗЭ и ТПЭ попадает в виде подложек. На эффективность разделения РЗЭ и ТПЭ Fe, Cr и Al практически не влияют.

**Таблица 3.** Распределение Al, Cr и Fe в элюатах и на катионите при различных условиях проведения хроматографического процесса

Температура сорбции	Элюент, моль/л	Элемент	Найдено в элюате, %	Осталось на катионите, %
Комнатная	0.0509 ДТПА	Al	99.1	0.9
		Cr	82.8	17.2
		Fe	98.0	2.0
70°C	0.0254 ДТПА + 0.0238 Cit	Al	97.9	2.1
		Cr	95.3	4.7
		Fe	98.6	1.4
	0.0509 ДТПА	Al	98.1	1.9
		Cr	72.9	27.1
		Fe	91.5	8.5
0.0254 ДТПА + 0.0238 Cit	Al	99.7	0.3	
	Cr	99.0	1.0	
	Fe	99.6	0.4	
0.0254 ДТПА + 0.0523 НТА	Al	99.3	0.7	
	Cr	96.4	3.6	
	Fe	97.6	2.4	



**Рис. 4.** Разделение исходной смеси элементов, включающей в себя, в том числе, No (1), Nd (2), Pr (3), Fe (4), Cr (5) и Al (6), с использованием элюента 0.0509 моль/л ДТПА на Ni (7)-форме катионита Токем-308,  $\nu = 1$ .

Возможно лишь снижение концентрации тех РЗЭ, в зоны которых проникают Fe, Cr и Al.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что Fe, Cr и Al элюируются не полностью, часть их остается на катионите. В табл. 3 приведены данные по распределению Cr, Al и Fe после проведения разделения различными элюентами.

При разделении многокомпонентной смеси на Токем-308 (размер частиц в сорбционной колонке 545 мкм) на катионите остается меньше примесных элементов, чем при разделении трехкомпонентной смеси на более мелком сорбенте КУ-2×8 (табл. 2). Гидроксидные, метагидроксидные комплексы, которые образуют примесные элементы, сорбируются по механизму физической адсорбции, зависящей от величины сорбционной поверхности. Для более крупного сорбента с меньшей общей поверхностью

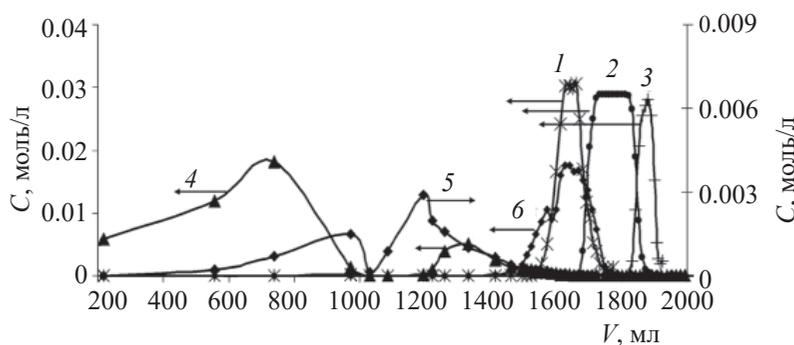


Рис. 5. Разделение исходной смеси элементов, включающей в себя, в том числе, No (1), Nd (2), Pr (3), Fe (4), Cr (5) и Al (6), на H-форме катионита Токем-308 с использованием элюента 0.0254 моль/л ДТПА + 0.0238 моль/л Cit,  $\nu = 1$ .

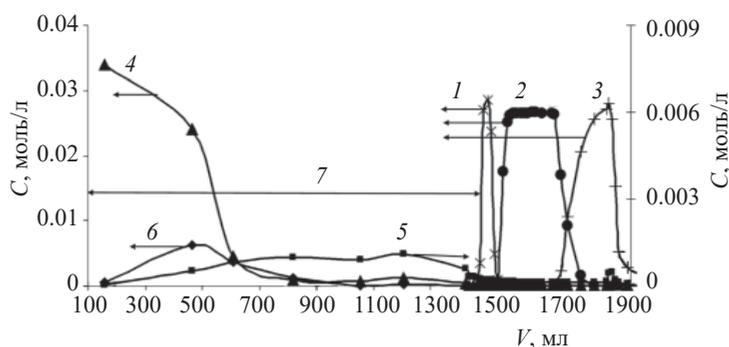


Рис. 6. Разделение исходной смеси элементов, включающей в себя, в том числе, No (1), Nd (2), Pr (3), Fe (4), Cr (5) и Al (6), на Ni (7)-форме катионита Токем-308 с использованием элюента 0.0254 моль/л ДТПА + 0.0523 моль/л НТА,  $\nu = 1$ .

сорбента в колонке физическая адсорбция будет меньше.

Из данных, приведенных в табл. 3, видно, что при разделении многокомпонентной смеси на монодисперсном катионите Токем-308 количество оставшихся на катионите примесных элементов зависит от состава элюента, используемого для разделения и условий элюирования. Наибольшее количество примесных элементов на сорбенте остается при использовании элюента 0.0509 моль/л ДТПА.

Присутствие в элюенте добавок Cit или НТА, способствующих лучшей кинетике комплексообразования, приводит к уменьшению количеств оставшихся на сорбенте примесных элементов. Меньше всего элементов на сорбенте остается в случае присутствия в элюенте лимонной кислоты: Al 0.7, Fe 2.4, Cr 3.6%.

При использовании элюента ДТПА повышение температуры сорбции до 70°C приводит к тому, что на колонке остается больше примесных элементов, чем при сорбции при комнатной температуре. А для элюента ДТПА + Cit наблюдается обратная зависимость, что объясняется улучшением кинети-

ки комплексообразования в присутствии лимонной кислоты [14].

Для удаления оставшихся на катионите Fe, Cr и Al требуется специальная обработка сорбента. Условия для десорбции Cr и Al приведены выше. Если десорбцию проводить сразу после окончания элюирования, то при 70°C железо не десорбируется даже 15 к.о. 3–4 моль/л HNO<sub>3</sub>. Было определено, что для полной десорбции Fe необходимо выдерживать колонку, заполненную кислотой, в течение нескольких часов для перехода Fe в катионную форму. В этом случае Fe вымывается в 10–15 к.о. 4 моль/л HNO<sub>3</sub>. Другой вариант десорбции – промывка сорбента вначале при 70°C лимонной кислотой (10 к.о., 0.2–0.5 моль/л), затем при комнатной температуре HNO<sub>3</sub> (15 к.о., 4 моль/л).

Таким образом, не мешая разделению и выделению целевых компонентов, примесные элементы негативно влияют на свойства катионита при его повторном использовании. Находящиеся на колонке элементы в виде гидроксидных и метгидроксидных форм даже в небольшом количестве блокируют ионогенные группы катионита, снижая его емкость [15, 16].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что Fe, Cr и Al практически не влияют на эффективность разделения РЗЭ и ТПЭ. Возможно лишь снижение концентрации тех РЗЭ и ТПЭ, в зоны которых они проникают. В некоторых случаях Cr и Al могут служить интеркаляторами, которые улучшают эффективность разделения РЗЭ и ТПЭ.

При разделении РЗЭ и ТПЭ примесные элементы Fe, Cr и Al элюируются не полностью, часть их остается на катионите. Количество оставшихся после элюирования на колонке элементов возрастает с ростом числа полос разделения. На более мелком сорбенте количество оставшихся примесных элементов больше, чем на более крупном. При большом числе полос разделения количество Cr и Al, остающихся на сорбенте, может достигать 74 и 84% соответственно. Наибольшее количество примесных элементов остается на смоле при использовании элюента 0.0509 моль/л ДТПА, а наименьшее – при использовании 0.0254 моль/л ДТПА + 0.0238 моль/л Cit.

Для удаления оставшихся на катионите после элюирования Fe, Cr и Al требуется специальная обработка. Полная десорбция Al осуществлялась 10 к.о. 3–4 моль/л HNO<sub>3</sub>, а десорбция Cr аналогичным раствором протекает при температуре 70°C. Для десорбции Fe необходимо выдерживать колонку, заполненную 3–4 моль/л HNO<sub>3</sub>, в течение нескольких часов для перевода железа в катионную форму. Возможен другой вариант десорбции: вначале промывка сорбента 10 к.о. 0.2–0.5 моль/л лимонной кислотой при 70°C, затем 15 к.о. 4 моль/л HNO<sub>3</sub> при комнатной температуре.

## ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием оборудования ЦКП ИФХЭ РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А., Милютин В.В., Кудрявцева С.П., Некрасова Н.А., Кононенко О.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, № 3. С. 291.
2. Харитонов О.В., Милютин В.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А., Логунов М.В., Ворошилов Ю.А., Яковлев Н.Г., Фадеев С.В. // Вопр. радиац. безопасности. 2016. № 3. С. 52.
3. Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17, № 2. С. 279.
4. Tret'yakova S.G., Vidanov V.L., Tkachenko V.A., Shmidt O.V., Kharitonov O.V., Kozlitin E.A., Firsova L.A. // Radiochemistry. 2018. Vol. 60, N 3. P. 263.  
<https://doi.org/10.1134/S1066362218030074>
5. Kharitonov O.V., Firsova L.A., Milyutin V.V., Kozlitin E.A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2019. Vol. 321, N 2. P. 511.  
<https://doi.org/10.1007/s10967-019-06602-w>
6. Kharitonov O.V., Firsova L.A., Kozlitin E.A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. Vol. 326, N 1. P. 627.  
<https://doi.org/10.1007/s10967-020-07336-w>
7. Kharitonov O.V., Chuveleva E.A., Gelis V.M., Firsova L.A. // Radiochemistry. 1998. Vol. 40, N 2. P. 130.
8. Чувелева Э.А., Харитонов О.В., Фирсова Л.А. // Радиохимия. 1994. Т. 36, № 2. С. 167.
9. Пайк Ж., Берд Г., Дево Дж., Клейнберг Д., Кауген Г. Радиохимия хрома, мышьяка, кадмия, галогенов. М.: Мир, 1964. 221 с.
10. Martell A.E., Smith R.M. Critical Stability Constants. Vol. 1: Amino Acids. New York: Plenum, 1974.
11. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. М.: Наука, 1979. 219 с.
12. Харитонов О.В., Чувелева Э.А., Фирсова Л.А., Пешков А.С. // Теория и практика сорбционных процессов: Сб. статей / Под ред. Г.А. Чикина. Воронеж: ВГУ, 1997. Вып. 22. С. 117.
13. Chuveleva E.A., Peshkov A.S., Kharitonov O.V., Firsova L.A. // Radiochemistry. 1999. Vol. 41, N 5. P. 454.
14. Мартыненко Л.И., Спицин В.И., Артюхина Г.А. // ЖНХ. 1970. Т. 15, № 4. С. 931.
15. Смирнов А.Л., Липунов И.Н., Пахолков В.С., Васильева Е.В., Винокуров М.В. // Теория и практика сорбционных процессов: Сб. статей / Под ред. Г.А. Чикина. Воронеж: ВГУ, 1997. Вып. 22. С. 101.
16. Славинская Г.В., Куренкова О.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13, № 3. С. 322.

# ОБРАЗОВАНИЕ «ТРЕТЬЕЙ ФАЗЫ» В ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ КОЛОНКАХ С Д2ЭГФК ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ ИТТЕРБИЯ

© 2022 г. К. С. Бобровская, Р. А. Кузнецов\*, А. Н. Фомин

Научно-исследовательский технологический институт им С.П. Капицы Ульяновского государственного университета, 432000, Ульяновск, ул. Университетская Набережная, д. 1., корп. 4

\*e-mail: rostislavkuznetsov@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.11.2021, после доработки 24.01.2022, принята к публикации 31.01.2022

В связи с задачей отделения  $^{177}\text{Lu}$  от макроколичеств Yb изучено образование гелеобразных солей («третьей фазы»), существенно уменьшающее эффективность хроматографии при выделении радионуклидов РЗЭ без носителя. Методом ИК Фурье-спектроскопии в работе показано образование полимерных гелеобразных солей ди(2-этилгексил)фосфата иттербия («третьей фазы») в динамических условиях в системе  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3\text{--HNO}_3\text{--Д2ЭГФК}$  (сорбент – LN Resin). Эксперимент заключался в послонном анализе сорбента, спектры образцов сравнивали со спектрами специально подготовленного референтного образца соли.

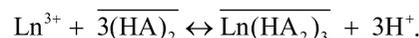
**Ключевые слова:** экстракция, экстракционная хроматография, Д2ЭГФК, третья фаза, иттербий

**DOI:** 10.31857/S0033831122050069, **EDN:** JCIVQH

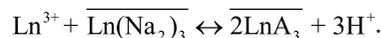
## ВВЕДЕНИЕ

В практике выделения и очистки радионуклидов РЗЭ, таких, например, как  $^{153}\text{Gd}$ ,  $^{177}\text{Lu}$ ,  $^{161}\text{Tb}$  и др., часто применяются экстракция или экстракционная хроматография с использованием в качестве экстрагентов фосфорорганических кислот или их эфиров. При этом задача выделения целевого радионуклида заключается в их отделении от макроколичеств стартового мишенного материала. В этом случае одной из проблем при экстракции макрокомпонента фосфорорганическими кислотами, в частности Д2ЭГФК, является образование на границе раздела водной и органической фаз так называемой «третьей фазы» – полимерных гелеобразных соединений, малорастворимых как в водной, так и в органической фазах [1–3]. Образование третьей фазы изменяет кинетику экстракции, приводит к снижению скорости расслаивания фаз, нарушая, таким образом, режим работы экстракционных аппаратов, снижая их производительность и эффективность работы.

При экстракции РЗЭ происходит образование экстрагируемого комплекса  $\text{Ln}(\text{HA}_2)_3$ :



Ввиду того, что экстракцию обычно проводят в условиях избытка экстрагента, экстрагируемый комплекс максимально сольватирован молекулами экстрагента, что обеспечивает его хорошую растворимость в органической фазе. Если концентрация лантанида в водной фазе достаточна для практически полного насыщения экстрагента, то создаются условия для образования координационного полимера состава  $(\text{LnA}_3)_n$  малорастворимого как в органической, так и в водной фазе [2]:



Согласно Пеппарду [1], условие образования гелеобразного осадка на границе раздела фаз записывается в виде

$$[\text{HA}]/[\text{Ln}^{3+}] \leq 6,$$

где  $[\text{HA}]$  – концентрация Д2ЭГФК в органической фазе,  $[\text{Ln}^{3+}]$  – концентрация лантанида в водной

фазе. Данное условие было сформулировано для однократного контакта фаз. Для многоступенчатых процессов, например противоточной или полупротивоточной экстракции, даже при концентрации металла в водной фазе, не обеспечивающей выполнение вышеприведенного условия, после пропускания через экстракционную ячейку нескольких порций водной фазы возможно накопление металла в органической фазе с постепенным истощением ее емкости. Аналогично металл может накапливаться в колонке при проведении экстракционной хроматографии.

Закономерности образования третьей фазы при экстракции РЗЭ растворами ДЭГФК в статических условиях исследовались достаточно подробно [1–4]. В зависимости от начальной концентрации извлекаемого металла, типа используемого растворителя, кислотности среды при экстракции в ДЭГФК в межфазном слое может накапливаться до 30% от первоначального количества экстрагируемого элемента в водной фазе [4].

Механизм экстракции РЗЭ и образования третьей фазы в рассматриваемых системах подробно изучался еще в 1960–1990-х гг. Детальные же исследования вопроса образования третьей фазы в хроматографическом варианте разделения, скорее всего, не проводились, поскольку их результаты в доступной нам литературе отсутствуют. Лишь в отдельных работах (например, [5]) высказывались предположения о возможности образования полимерных осадков при экстракционно-хроматографическом разделении в системах с фосфорорганическими экстрагентами. Вместе с тем, результаты исследований кинетики образования/разрушения полимерных соединений, формирующих третью фазу в статических условиях [4], позволяют предположить, что третья фаза, сформировавшаяся в сорбенте экстракционно-хроматографической колонки, может являться одной из причин образования «хвостов» на выходных кривых. В свою очередь, ее образование может привести к резкому снижению селективности разделения близких по свойствам элементов. Так, в работе [6] отмечалось резкое уменьшение коэффициентов очистки гадолиния от тербия при росте содержания в колонке с ДЭГФК экстрагируемой формы  $GdA_3$  из-за медленной кинетики обмена РЗЭ между фазами. Аналогичное снижение эффективности разделения Yb и Lu при

разделении на ДЭГФК, вызванное образованием хвостов Yb, было продемонстрировано в работе [7]. Эффективность разделения Yb и Lu на смоле LN2, содержащей в качестве экстрагента НЕНЕНР, также резко падает при увеличении содержания Yb в колонке [8] на фоне резко увеличивающегося «хвоста» на выходной кривой Yb. Характерным для всех этих публикаций является отсутствие прямых экспериментальных доказательств образования полимерных солей в колонке и связи с этим процессом изменений в хроматографическом поведении разделяемых элементов.

В рамках настоящей работы нами была предпринята попытка доказать образование полимерных гелеобразных соединений РЗЭ (на примере иттербия) при экстракционно-хроматографическом выделении. Объектом исследования являлась экстракционно-хроматографическая смола LN Resin, в которой ДЭГФК нанесена на носитель AmberChrom CG71. Интерес к данному сорбенту обусловлен его применением в технологии разделения РЗЭ, в частности для отделения  $^{177}Lu$  от макроколичеств облученного  $^{176}Yb$  [7]. Суть эксперимента заключалась в пропускании азотнокислого раствора нитрата иттербия через смолу LN Resin и последующем анализе образцов сорбента, отобранных из разных областей колонки, методом ИК Фурье-спектроскопии. Спектры образцов сорбента сравнивали с ИК спектром специально синтезированного референтного образца ди(2-этилгексил)фосфата иттербия.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы и оборудование.** Все использованные в работе реактивы имели квалификацию х.ч. и применялись без дополнительной очистки. Чистоту ДЭГФК подтверждали потенциометрическим титрованием. Воду, применяемую для приготовления растворов, очищали с использованием системы очистки воды Arrium mini (Sartorius, Германия). Нитрат иттербия получали растворением оксида иттербия в разбавленной (1 : 1) азотной кислоте с последующим упариванием и растворением сухого остатка в 0.1 М  $HNO_3$ . Концентрацию иттербия в растворе определяли спектрофотометрически с применением Арсеназо III [9].

Регистрацию спектров производили на ИК Фурье-спектрометре Agilent Cary 660 FTIR.

Образцы для регистрации спектров твердых веществ подготавливали прессованием таблеток с КВг. Для регистрации спектров жидких образцов использовали метод жидкой пленки. Обработку спектров производили в программе Agilent Resolution Pro.

**Синтез референтного образца ди(2-этилгексил)фосфата иттербия.** В стеклянную пробирку вместимостью 15 мл вносили 0.59 г Д2ЭГФК, затем добавляли 10 мл раствора нитрата иттербия в 0.1 М  $\text{HNO}_3$  с концентрацией иттербия 5 г/л. Содержимое пробирки периодически встряхивали до образования гелеобразного осадка. Водную фазу удаляли из пробирки, полученный осадок диспергировали в декане и переносили на бумажный фильтр. Осадок на фильтре дополнительно промывали деканом и сушили на воздухе в течение суток.

**Синтез ди(2-этилгексил)фосфата иттербия в статических условиях.** Навески смолы LN Resin массой 50 мг вносили в пробирку вместимостью 15 мл и суспендировали в 0.1 М  $\text{HNO}_3$ , затем дегазировали в ультразвуковой ванне в течение 30 мин. Содержимое пробирок центрифугировали, затем декантировали раствор кислоты. Для получения образца № 1 вносили в пробирку с подготовленной смолой 10 мл раствора нитрата иттербия в 0.1 М  $\text{HNO}_3$  с концентрацией иттербия 0.1 мг/мл. Содержимое пробирки перемешивали периодическим встряхиванием в течение 30 мин, затем содержимое пробирки переносили на бумажный фильтр. Образец № 2 готовили аналогичным образом, используя раствор нитрата иттербия с концентрацией 0.5 мг/мл. После высыхания смолы отобрали пробы для регистрации ИК спектров.

**Синтез ди(2-этилгексил)фосфата иттербия в динамических условиях.** Навеску смолы LN Resin массой 380 мг суспендировали в 0.1 М  $\text{HNO}_3$ , дегазировали в ультразвуковой ванне в течение 30 мин и переносили в полипропиленовую колонку вместимостью 1 мл. Высота слоя сорбента составляла 90 мм, диаметр колонки – 3.5 мм. Через колонку пропустили 10 мл раствора нитрата иттербия в 0.1 М  $\text{HNO}_3$  с концентрацией иттербия 0.5 мг/мл со скоростью 0.5 мл/мин. Для контроля проскока иттербия элюат собирали порциями по 1 мл. Содержание иттербия в отобранных порциях определяли по методике [9].

После пропускания раствора колонку осушали и разделяли на слои высотой около 10 мм, разрезав скальпелем. От каждого слоя сорбента отбирали образцы массой 0.3–0.5 мг для регистрации ИК спектра. Перед проведением измерений отобранные образцы смолы высушивали на воздухе при комнатной температуре для минимизации пика воды в ИК спектре.

Количество сорбированного иттербия в каждом слое определяли путем его десорбции, для чего образцы смолы переносили в полипропиленовые пробирки вместимостью 10 мл, затем в каждую пробирку вносили по 5 мл 4 М  $\text{HNO}_3$ . Содержимое пробирок перемешивали периодическим встряхиванием в течение 30 мин, затем центрифугировали. Водную фазу пропускали через тефлоновый фильтр с размером пор 0.45 мкм и отбирали от фильтрата аликвоты, которые упаривали, сухой остаток растворяли в 0.1 М  $\text{HNO}_3$ . В полученном растворе определяли содержание иттербия по методике [9].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известны несколько способов синтеза ди(2-этилгексил)фосфатов лантанидов. Один из распространенных способов предусматривает синтез натриевой соли Д2ЭГФК, которую растворяют в подходящем растворителе, а затем приводят в контакт с эквивалентным количеством водного раствора соли РЗЭ [10]. В другом способе синтез проводят в межфазной области при экстракции металла из водного раствора его соли раствором Д2ЭГФК в разбавителе [3, 11]. Состав и свойства образуемых соединений могут зависеть от способа их синтеза и состава используемой в процессе органической фазы, в частности растворителя. Это подтверждается различиями в ИК-спектрах солей, представленных в цитированных работах. Важно, что сорбенты, применяемые в экстракционной хроматографии, в частности смола LN Resin, не содержат растворителя. Поэтому для корректного сравнения ИК спектров ди(2-этилгексил)фосфатов необходимо, чтобы условия их синтеза «в пробирке» и образования в экстракционно-хроматографической колонке были одинаковыми. Поэтому нами был осуществлен синтез референтного образца ди(2-этилгексил)фосфата иттербия при экстракции иттербия из раствора азотной кислоты чистой Д2ЭГФК без добавле-

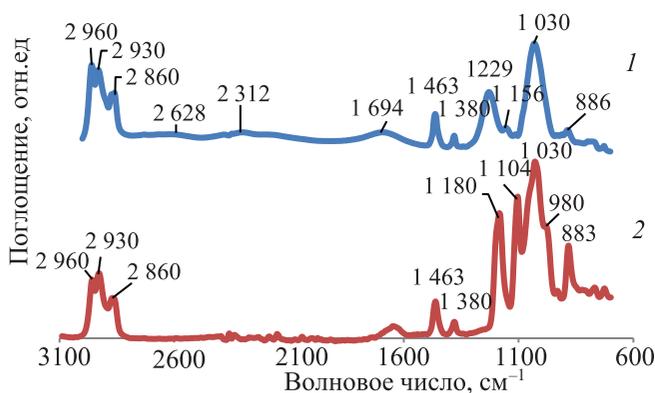


Рис. 1. ИК-спектр Д2ЭГФК (1) и ди(2-этилгексил) фосфата иттербия (2)

ния растворителей (на стадии синтеза). Поскольку синтезированная соль может содержать некоторое количество Д2ЭГФК в составе сольватного окружения образующихся полимеров  $(LnA_3)_n$ , полного удаления растворителя из выбранной схемы синтеза добиться, по видимому, невозможно. Для удаления этой части Д2ЭГФК осадок промывали деканом. Все остальные условия синтеза, в первую очередь кислотность растворов, при синтезе референтного образца и экстракционной хроматографии были одинаковыми.

На рис. 1 приведены ИК Фурье-спектры Д2ЭГФК и синтезированного нами ди(2-этилгексил)фосфата иттербия (для наглядности спектры разнесены по высоте). Полосы поглощения Д2ЭГФК при частотах 1380, 1463, 2860, 2930, 2960  $cm^{-1}$  обусловлены валентными и деформационными колебаниями алкильных радикалов [5, 6, 11–13]. Линии 1694, 2312  $cm^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям, а линия 2628  $cm^{-1}$  – валентным колебаниям группы P–O–H [3, 12, 14], линии 1156, 1229  $cm^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям связи P=O [2, 3, 11, 12], линия 1030  $cm^{-1}$  соответствует связи P–O–C [2, 3, 11–14]. По мнению авторов работ [2, 3, 10], образование полимера происходит за счет разрушения связи P=O и возникновения на ее месте новой мостиковой связи -O-(PR<sub>2</sub>)-O-. При этом в ИК спектрах ди(2-этилгексил)фосфатов лантанидов не должны наблюдаться линии, относимые к связи P=O (1156 и 1229  $cm^{-1}$ ), а об образовании полимерной связи свидетельствует появление в спектре линий 1100 и 1180  $cm^{-1}$ .

В спектре ди(2-этилгексил)фосфата иттербия в отличие от спектра Д2ЭГФК отсутствуют линии,

соответствующие колебаниям групп P–O–H. Это свидетельствует о замещении водорода на металл и образовании соли. Отсутствуют и линии 1156, 1229  $cm^{-1}$ , соответствующие колебаниям связи P=O. При этом в спектре обнаруживаются линии 1180 и 1104  $cm^{-1}$ , соответствующие колебаниям мостиковых групп -O-(PR<sub>2</sub>)-O-, что подтверждает полимерную природу синтезированного соединения и может быть использовано для идентификации полимерной «третьей фазы» в экстракционно-хроматографической смоле. Помимо этого происходит уширение пика при 1030  $cm^{-1}$  и появление линии 980  $cm^{-1}$ , свидетельствующие об образовании связей P–O–P и P–O–C.

При отработке методики эксперимента нами была подтверждена возможность использования ИК Фурье-спектроскопии для идентификации полимерного ди(2-этилгексил)фосфата иттербия непосредственно на смоле LN Resin, в которой экстрагент (Д2ЭГФК) нанесен на инертный носитель AmberChrom CG71 [15]. Для этого мы сравнивали спектры образцов смолы LN Resin до и после насыщения иттербием в статических условиях. Образец смолы № 1 готовился путем контакта смолы с раствором иттербия, количество которого (1 мг) исключало образование «третьей фазы», поскольку мольное количество металла в этом случае было много меньше мольного количества экстрагента. Количество иттербия в растворе при подготовке образца смолы № 2 (5 мг) существенно превышало емкость смолы по данному элементу [15] при выбранной кислотности раствора ( $[HNO_3] = 0.1$  моль/л).

В ИК спектре LN Resin, представленном на рис. 2, основные линии поглощения имеют максимумы при 2960, 2930, 2875, 1736, 1639, 1466, 1385, 1236, 1150, 1033 и 885  $cm^{-1}$ . Эти линии поглощения полностью совпадают с линиями AmberChrom CG71 [16]. Линии, относящиеся к полосам поглощения Д2ЭГФК (1229, 1156, 1030  $cm^{-1}$ ) ввиду близости полос поглощения связей P=O и C–O перекрываются с линиями носителя и не могут быть идентифицированы отдельно. При этом данное положение полос поглощения не мешает идентифицировать линии, относящиеся к колебаниям связи -O-(PR<sub>2</sub>)-O-. Спектр образца № 1, содержащего малое количество металла, практически идентичен спектру смолы LN Resin, т.е. образование полимер-

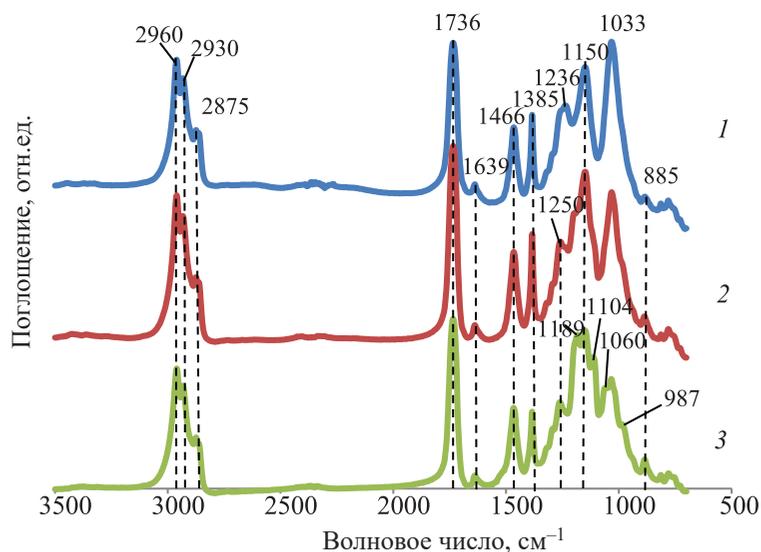


Рис. 2. ИК спектры смолы LN Resin до насыщения иттербием (1), образца смолы № 1 (2) и образца смолы № 2 (3).

ного соединения при данной загрузке сорбента не происходит, чего нельзя сказать об образце с большим содержанием иттербия. Об образовании полимера в образце № 2 можно судить на основании следующих фактов. Во-первых, линия  $1236\text{ см}^{-1}$  претерпевает сдвиг в сторону больших частот. Такой сдвиг может возникать в результате смещения электронной плотности при замещении водорода на менее электроотрицательный иттербий. Во-вторых, в спектре видны линии  $1189$  и  $1108\text{ см}^{-1}$ , подобные линиям  $1180$  и  $1104\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемым нами ранее в спектре ди(2-этилгексил)фосфата иттербия. Кроме того, отчетливо прослеживаются линии  $1060$  и  $987\text{ см}^{-1}$ , указывающие на образование связей P–O–P и P–O–C [11].

Таким образом, метод ИК Фурье-спектроскопии позволяет идентифицировать образование полимерных соединений ди(2-этилгексил)фосфата иттербия в фазе сорбента при его высокой загрузке, которая неизбежно достигается в процессе пропускания раствора через хроматографическую колонку.

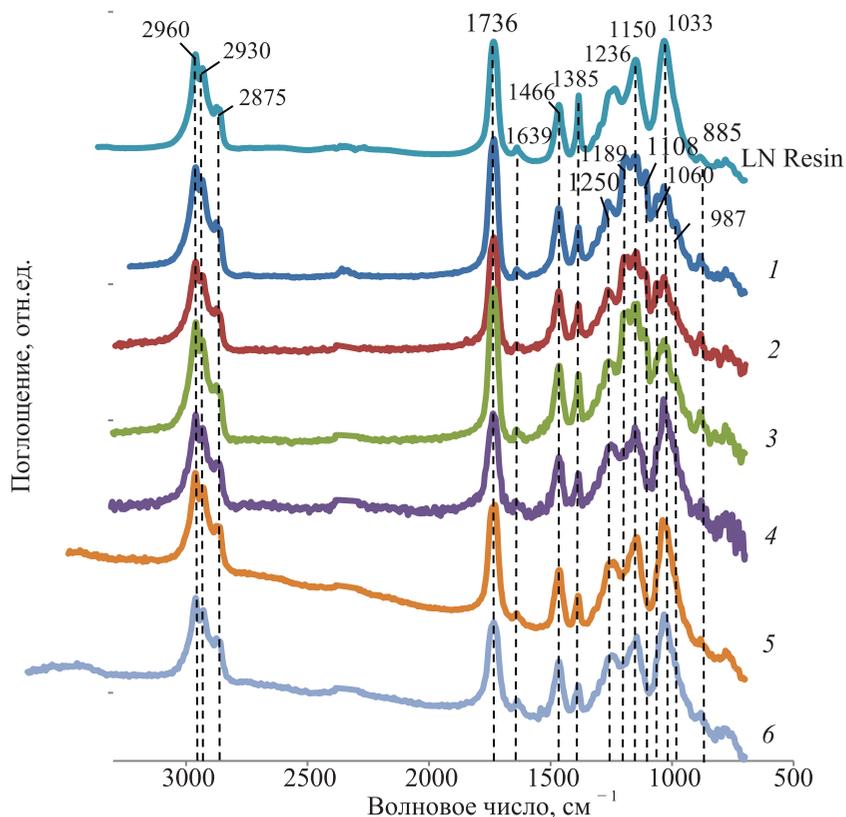
Извлечение РЗЭ в фазу ДЭГФК при низкой кислотности водной фазы ( $0.1\text{--}0.5$  моль/л) характеризуется высокими значениями коэффициентов распределения  $D$ . Для смолы LN Resin в данных условиях коэффициент распределения иттербия составляет  $10^4\text{--}10^5$ . Это приводит к неравномерному распределению металла по длине (высоте) слоя сорбента. Верхние слои сорбента могут насытиться металлом практически до исчерпания емкости

сорбента, поскольку при достаточно высокой концентрации металла в водной фазе обеспечивается условие образования комплексов полимера состава  $(\text{LnA}_3)_n$ , малорастворимого как в органической, так и в водной фазе. Характерно, что даже если не выполняется приведенное выше условие образования «третьей фазы» Пеппарда, многоступенчатость процесса хроматографирования, т.е. многократное повторение актов сорбции–десорбции (экстракции–реэкстракции) в объеме одной ступени разделения, приведут к накоплению металла в первых слоях колонки, контактирующих с подвижной водной фазой. Динамика такого накопления описана, например, в работе Гуреева [17].

Выполненный нами колоночный эксперимент показал, что в выбранных условиях сорбции проскока иттербия в элюат не наблюдалось и он весь был сорбирован в колонке. Последующий анализ содержания иттербия в слоях сорбента показал,

Таблица 1. Результаты послойного определения иттербия в колонке

Слой колонки	Масса иттербия, мг	$[\text{HA}]/[\text{Ln}^{3+}]$
1	2.2	3.5
2	1.7	4.5
3	0.9	8.5
4	Н.о.	–
5	Н.о.	–
6	Н.о.	–



**Рис. 3.** ИК спектры образцов смолы из разных участков колонки. Номера на рисунке соответствуют номеру слоя сорбента. Для сравнения приведен спектр смолы LN Resin.

что иттербий обнаруживался лишь в трех верхних отобранных слоях. Обнаруженное количество иттербия составило 4.8 мг, что несколько отличается от массы иттербия, введенного в колонку (5 мг). Незначительный дебаланс массы металла обусловлен частичной потерей с пробами, отобранными для ИК Фурье-спектроскопии, а также заметным уровнем погрешности определения (10–15%), связанным с многостадийностью аналитической процедуры (отбор порошкообразной пробы–десорбция–упаривание–растворение–определение).

В нашем случае количество сорбента, приходящееся на один участок колонки, составляет примерно 36 мг. По данным работы [15], смола LN Resin содержит 40% Д2ЭГФК, т.е. ее масса составляет около 14 мг. Результаты определения содержания иттербия, приведенные в табл. 1, показывают, что в первых двух участках колонки соблюдается соотношение  $[HA]/[Ln^{3+}] < 6$ , являющееся условием образования полимера. Анализ ИК спектров образцов смолы после насыщения иттербием (рис. 3) показал, что изменения в спектрах LN Resin наблюдаются в

пробах, отобранных со всех трех участков колонки, содержащих иттербий, несмотря на несоблюдение указанного выше условия для третьего участка, что объясняется условностью выбора высоты участка колонки, которую при более точных оценках можно скорректировать. ИК спектры проб, отобранных на остальных участках, идентичны ИК спектрам LN Resin. В любом случае полученные результаты подтверждают факт образования полимерной фазы в верхней части колонки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных исследований с использованием метода ИК Фурье-спектроскопии экспериментально подтвержден факт образования «третьей фазы» при пропускании азотнокислого раствора иттербия через экстракционно-хроматографическую колонку с сорбентом LN Resin.

Очевидно, что локализация третьей фазы в колонке будет зависеть от условий ее формирования, в

частности концентрации кислоты и металла. Размер зоны сорбции и зоны третьей фазы будет определяться факторами, влияющими на кинетику сорбции, такими как скорость движения водной фазы, температура и др. При использовании экстракционной хроматографии в аналитических приложениях для выделения/разделения малых (часто следовых) количеств элементов эффект третьей фазы, как правило, не наблюдается, и поведение элемента может быть удовлетворительно описано в рамках известных моделей, например [17].

В случае препаративного применения экстракционной хроматографии, в частности для выделения/очистки радионуклидов без носителя из массивных облученных мишеней, условия образования полимерных солей в колонке создаются весьма часто. Как мы указывали выше, это может быть одним из основных факторов снижения эффективности экстракционной хроматографии, особенно, при разделении близких по свойствам элементов. В этом случае необходима оптимизация условий разделения, позволяющих управлять процессом образования и поведением третьей фазы. Разработка таких условий требует более детального изучения процессов образования полимерных солей в динамических условиях и их поведения на разных стадиях экстракционно-хроматографического процесса (сорбция–промывка–элюирование–десорбция). Вопросы о том, что происходит с полимером при десорбции, как ведет себя экстрагент при более низких коэффициентах распределения и можно ли избежать полимеризации, пока остаются открытыми и, безусловно, нуждаются в рассмотрении.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект фундаментальных исследований № 18-48-730040 «Исследование закономерностей экстракционного и экстракционно-хроматографического разделения итербия и лютеция из растворов минеральных кислот с использованием фосфорорганических экстрагентов»).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Peppard D.F., Mason G.W., Driscoll W.J., Sironen R.J.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1958. Vol. 7. P. 276.
2. *Трифонов Ю.И., Легин Е.К., Суглобов Д.Н.* // Радиохимия. 1992. Т. 34, № 3. С. 138.
3. *Мельник М.И., Спирыков В.И., Филимонов В.Т., Карелин Е.А.* // Радиохимия. 1997. Т. 39, № 5. С. 431.
4. *Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н.* // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 3. С. 248–254.
5. Экстракционная хроматография / Под ред. Т. Брауна и Г. Герсини. М.: Мир, 1978. 627 с.
6. *Мельник М.И., Кузнецов Р.А., Филимонов В.Т.* // Радиохимия. 1992. Т. 34, № 6. С. 72.
7. *Mirzadeh S., Du M., Beets A.L., Knapp F.F.* Patent US 6716353 B1. 2004.
8. *Horwitz E.P., McAlister D.R., Bond A.H., Barrans R.E., Williamson J.M.* // Appl. Radiat. Isot. 2005. Vol. 63. P. 23.
9. *Саввин С.Б.* Арсеназо III. Методы фотометрического определения редких и актинидных элементов. М.: Атомиздат, 1966. 256 с.
10. *Трифонов Ю.И., Легин Е.К., Суглобов Д.Н.* // Радиохимия. 1985. Т. 27, №4. С. 422
11. *Lumetta G.J., Sinkov S.I., Krause J.A., Sweet L.E.* // J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 55, N 4. P. 1633.
12. *Ferraro J.R., Peppard D.F.* // J. Nucl. Sci. Eng. 1963. Vol. 16. P. 389.
13. *Grimes T.S., Tian G., Rao L., Nash K.L.* // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51. P. 6299.
14. *Shu Q., Khayambashi A., Wang X., Wei Y.* // J. Adsorp. Sci. Technol. 2018. Vol. 36. P. 1049.
15. *McAlister D.R., Horwitz E.P.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2007. Vol. 25. P. 757.
16. AmberchromCG71 Technical Data Sheet. <http://www.prep-hplc.com/Uploads/ueditor/file/20190724/5d-37f7ea7787a.pdf>
17. *Гуреев Е.С., Нуштаева Л.Б., Гуламова Л.М.* // Радиохимия. 1993. Т. 35, № 2. С. 91.

# ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА ОЧИСТКИ ПРЕПАРАТА $^{248}\text{Cm}$

© 2022 г. О. И. Андреев, К. В. Ротманов\*, Г. В. Гончарова, Е. В. Черноокая,  
Р. Г. Абдуллоев, П. С. Буткалюк, И. Л. Буткалюк, А. Ю. Енизеркина,  
В. Г. Аббязова, А. В. Борзова

*Научно-исследовательский институт атомных реакторов,  
433510, Димитровград Ульяновской обл., Западное шоссе, д. 9  
\*e-mail: kvrotmanov@niiar.ru*

Поступила в редакцию 31.08.2021, после доработки 13.06.2022, принята к публикации 15.06.2022

Приведены результаты экспериментов по очистке Am, Cm от Pu и Fe методом анионообменной хроматографии с использованием сорбента Bio-Rad AG1-X8 (50–100 меш). Приведены результаты экспериментов по разделению Am, Cm и Cf методом ионообменной хроматографии с использованием катионообменной смолы Bio-Rad AG50W-X8 (200–400 меш) в  $\text{NH}_4^+$ -форме. Сорбцию проводили из раствора 0.1 моль/л  $\text{HNO}_3$  с последующим элюированием раствором аммонийной соли  $\alpha$ -гидроксиизомасляной кислоты (далее  $\alpha$ -НИВА) с pH 5.0. Концентрацию аммонийной соли  $\alpha$ -НИВА варьировали в пределах 0.1–0.2 моль/л. Наилучшие результаты были достигнуты при последовательном элюировании растворами аммонийной соли  $\alpha$ -НИВА с концентрациями 0.1 и 0.15 моль/л. Определены характеристики разработанного хроматографического процесса катионообменной очистки Cm с использованием в качестве элюента раствора аммонийной соли  $\alpha$ -НИВА: число теоретических тарелок  $N$ , коэффициент распределения  $D$ , селективность (фактор разделения)  $\alpha$ , разрешение  $R_S$ .

**Ключевые слова:** кюрий-248, америций-243, хроматография, ионный обмен, элюирование, аммонийная соль  $\alpha$ -НИВА, коэффициент очистки.

**DOI:** 10.31857/S0033831122050070, **EDN:** JCJOVO

## ВВЕДЕНИЕ

Синтез и изучение свойств сверхтяжелых элементов (СТЭ) являются одним из фундаментальных направлений современной ядерной физики. Исследования в этой области активно проводятся как в России, так и в ядерных центрах других стран (Германия, Япония, США). Благодаря работам, выполненным в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н.Флерова ОИЯИ (Дубна) и НИИАР, были синтезированы и изучены ядерно-физические свойства новых элементов с порядковыми номерами 115, 116 и 118. Данные нуклиды были получены путем облучения мишеней на основе высокообогащенных изотопов  $^{243}\text{Am}$ ,  $^{248}\text{Cm}$  и  $^{249}\text{Cf}$  ионами  $^{48}\text{Ca}$ .

К мишенным материалам предъявляются высокие требования по чистоте, в том числе по содержанию радиоактивных примесей, в число которых

входят изотопы Pu, Am, Cm, Cf и продуктов деления. В НИИАР существует действующее производство препаратов  $^{243}\text{Am}$  и  $^{248}\text{Cm}$  [1]. Америций-243 выделяют из облученного Pu экстракционными и осадительными методами [2, 3]. Кюрий-248 выделяют из выдержанного  $^{252}\text{Cf}$  методом экстракционной хроматографии с использованием сорбентов на основе Д2ЭГФК. Как правило, после применения штатных методов очистки в препаратах остаются следовые количества примесей, в том числе изотопов Cf, Pu, продуктов деления и продуктов коррозии конструкционных материалов (нержавеющая сталь).

Для получения чистых препаратов трансплутониевых элементов (ТПЭ) в радиохимической практике широко применяется ионный обмен. При ионообменной хроматографии разделение основано на селективности ионита по отношению к про-

тивоионам смеси. При разделении ионов с весьма близкими свойствами (например, редкоземельных элементов – РЗЭ) большинство ионитов проявляют почти одинаковое сродство по отношению к близким между собой ионам. Разделение РЗЭ элюированием из колонки с катионитом раствором сильной, не образующей комплексов кислоты практически невозможно, поскольку их коэффициенты распределения мало отличаются друг от друга [4]. Если подобрать комплексообразователь, который с ионами смеси дает комплексные соединения различной прочности, то успешное разделение ионов становится возможным. Чем прочнее комплекс, образуемый в растворе противоионом, тем в меньшей степени этот ион будет поглощаться ионитом. Таким образом может быть повышена полнота разделения компонентов смеси. Комплексообразующий реагент  $\alpha$ -гидроксиизомасляная кислота ( $\alpha$ -НИВА) и ее соли (в основном аммонийная) применяются в ионообменных процессах внутри- и межгруппового разделения радионуклидов редкоземельных (РЗЭ) и трансплутониевых (ТПЭ) элементов [5–17]. Для разделения радионуклидов РЗЭ и ТПЭ элюированием растворами, содержащими  $\alpha$ -НИВА и ее соли, применяют катионообменные способы. В качестве сорбента используют сильноокислые сульфокатиониты стирол-дивинилбензолного типа, такие как Dowex 50W-X8, Bio-Rad AG 50W-X8 и ряд других их аналогов [6, 10, 12–16]. Как правило, в используемой методике [5, 6, 9–12] трехвалентные актиниды сначала сорбируются из разбавленного (<0.5 моль/л) раствора  $\text{HNO}_3$  на катионите. Затем сорбент переводят в  $\text{NH}_4^+$ -форму и актиниды элюируют комплексообразующим реагентом ( $\alpha$ -НИВА). В работах [8, 14] отмечено, что без предварительного перевода катионита в аммонийную форму при элюировании раствором аммонийной соли  $\alpha$ -НИВА выделяющиеся ионы  $\text{H}^+$  оказывают сильное «тормозящее» действие на слабо сорбируемые элементы, например, такие как Cf.

В качестве метода очистки Am, Cm от смеси Pu выбрана анионообменная хроматография с использованием сильноосновного анионита Bio-Rad AG 1X8. По литературным данным известно, что сорбция Pu(IV) на сильноосновных анионитах возможна из азотнокислых и солянокислых сред [18–20]. В азотнокислых средах Pu(IV) может сорбироваться, начиная с 1 моль/л  $\text{HNO}_3$ , при этом

максимальная концентрация аниона  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$  достигается при 7.7 моль/л  $\text{HNO}_3$  [18]. Сорбция Pu на анионитах также возможна и из растворов HCl высокой концентрации. Коэффициент распределения Pu(IV) монотонно увеличивается с ростом концентрации HCl и, начиная с концентрации 9 моль/л, превышает  $1 \times 10^3$  [19]. В этих условиях Am(III) и Cm(III) сорбентом не удерживаются.

Целью работы являлась отработка режимов очистки Cm и Am от примесей Fe и Pu, а также отработка режимов разделения Am и Cm и их очистки от Cf и Eu методами ионообменной хроматографии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы и оборудование.** Все используемые реактивы имели квалификацию не ниже ос.ч. Растворы готовили на воде, подготовленной с использованием системы очистки воды Simplicity UV (Merck). Азотную кислоту получали на аппарате изотермической дистилляции для получения сверхчистых кислот Distillacid BSB-939-IR (Berghof). Растворы аммонийной соли  $\alpha$ -НИВА готовили из навески  $\alpha$ -НИВА (Alfa Aesar) нейтрализацией раствором аммиака до необходимого значения pH. Концентрацию в растворах ионов водорода (pH) определяли с использованием мультиметра Mettler-Toledo SevenExcellence. Температура рабочих растворов при подготовке и при проведении всех экспериментов составляла  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ . Для поддержания требуемой скорости фильтрации растворов через колонку и разделения фильтрата на фракции использовали программируемый перистальтический насос Ismatec Reglo Digital MS-2/8.

В работе использовали растворы нитратов  $^{240}\text{Pu}(\text{IV})$ ,  $^{241}\text{Am}(\text{III})$ ,  $^{244}\text{Cm}(\text{III})$ ,  $^{248}\text{Cm}(\text{III})$  и  $^{249}\text{Cf}(\text{III})$ , полученные в штатных технологических процессах производства ТПЭ. Нитрат  $^{59}\text{Fe}(\text{III})$  выделяли путем растворения фрагмента стальной оболочки облученной мишени и очистки методом анионообменной хроматографии. Нитрат  $^{152}\text{Eu}(\text{III})$  выделяли из отходов от производства  $^{153}\text{Gd}$  и очищали методом катионообменной хроматографии.

В работе использовали сорбенты аналитического класса: Bio-Rad AG 1-X8 (50–100 меш), Bio-Rad AG 50W-X8 (100–200 меш), Bio-Rad AG 50W-X8 (200–400 меш).

**Методика экспериментов по очистке Am/Cm от Pu и Fe.** Исходный раствор представлял собой смесь радионуклидов  $^{59}\text{Fe}(\text{III})$ ,  $^{240}\text{Pu}(\text{IV})$ ,  $^{241}\text{Am}(\text{III})$ ,  $^{244}\text{Cm}(\text{III})$  в 9 моль/л HCl. Для стабилизации плутония в степени окисления +4 в раствор вводили  $\text{H}_2\text{O}_2$  до концентрации 0.1 моль/л. Исходный раствор (5 колоночных объемов, далее по тексту к.о.) подавали на колонку с сорбентом Bio-Rad AG 1-X8 (50–100 меш) в Cl<sup>-</sup>-форме (колонка объемом 1 см<sup>3</sup>) со скоростью 1 мл/(см<sup>2</sup>·мин), затем промывали 9 моль/л HCl в присутствии 0.1 моль/л  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Методика экспериментов по разделению Am и Cm и их очистке от Cf и Eu.** Исходный раствор представлял собой смесь радионуклидов  $^{241}\text{Am}(\text{III})$ ,  $^{244}\text{Cm}(\text{III})$ ,  $^{249}\text{Cf}(\text{III})$  и  $^{152}\text{Eu}(\text{III})$  в 0.1 моль/л  $\text{HNO}_3$ .

Исходный раствор (1 к.о.) подавали на колонку с сорбентом Bio-Rad AG 50W-X8 (200–400 меш) в  $\text{NH}_4^+$ -форме (колонка объемом 10 см<sup>3</sup>) при скорости 1 мл/(см<sup>2</sup>·мин), затем промывали 0.1 моль/л  $\text{HNO}_3$  и водой. Десорбцию исследуемых радионуклидов проводили растворами аммонийной соли  $\alpha$ -НИВА с различной концентрацией (0.1–0.2 моль/л), но с фиксированным значением pH (pH 5.0). Данное значение pH выбрано исходя из результатов, полученных в работах [5, 7].

**Методы анализа.** Объемную активность  $\gamma$ -излучающих радионуклидов ( $^{241}\text{Am}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{249}\text{Cf}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ) определяли с использованием  $\gamma$ -спектрометра SBS-50 с полупроводниковым Ge–Li детектором типа ДГДК 150. Источники для измерения представляли собой растворы объемом 1.00 мл в стеклянных пробирках диаметром 12 мм.

Суммарную активность  $\alpha$ -излучающих радионуклидов измеряли с использованием жидкосцинтилляционного счетчика Quantulus 1220. Для измерения вклада отдельных нуклидов в суммарную  $\alpha$ -активность использовали  $\alpha$ -спектрометр «Аспект» с полупроводниковым детектором на основе ионимплантированного монокристалла Si, покрытого светонепроницаемым слоем Al. Активность  $\alpha$ -излучающего радионуклида  $^{244}\text{Cm}$  измеряли с использованием  $\alpha$ -спектрометра ESBS-7x. Источники для измерения готовили путем нанесения на металлическую подложку аликвоты измеряемого раствора, высушивания под лампой и прокаливания для удаления солевого слоя.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве метода очистки Am и Cm от примеси Pu выбрана анионообменная хроматография с использованием сильноосновного анионита Bio-Rad AG 1-X8 (50–100 меш) [18–20]. В качестве метода разделения Am и Cm, а также их очистки от Cf и Eu выбрана катионообменная хроматография с использованием катионита Bio-Rad AG 50W-X8 (200–400 меш) в  $\text{NH}_4^+$ -форме с применением в качестве элюента раствора аммонийной соли  $\alpha$ -НИВА [8, 9, 15, 16]. После разделения Am и Cm целевые фракции необходимо отделить от  $\alpha$ -НИВА. Для этого выбрана катионообменная хроматография с использованием катионита Bio-Rad AG 50W-X8 (100–200 меш). В качестве финальной стадии очистки проводили отделение примеси Fe сорбцией из 9 моль/л HCl на анионообменной смоле Bio-Rad AG 1-X8 (50–100 меш).

**Очистка Am/Cm от Pu и Fe.** Микроколичества Pu отделяли от Am и Cm путем сорбции Pu на сильноосновной анионообменной смоле Bio-Rad AG 1-X8 (50–100 меш) из 9 моль/л HCl в присутствии 0.1 моль/л  $\text{H}_2\text{O}_2$  [20]. Америций и кюрий в этих условиях практически не сорбируются смолой. Проведение очистки в солянокислой среде рекомендуется в случае присутствия солей Fe(III), так как позволяет добиться одновременного отделения Am и Cm от Pu и Fe. Во фракцию Am и Cm попадает не более 0.5% Fe и не более 0.1% Pu.

**Поведение  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{249}\text{Cf}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ ,  $^{241}\text{Am}$  в смеси при ступенчатом элюировании  $\alpha$ -НИВА.** Исходный раствор (0.1 моль/л  $\text{HNO}_3$ ), содержащий  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ ,  $^{241}\text{Am}$  и  $^{249}\text{Cf}$ , пропускали через хроматографическую колонку с катионитом Bio-Rad AG 50W-X8 (200–400 меш) в  $\text{NH}_4^+$ -форме объемом 10 см<sup>3</sup>. После промывки колонки азотной кислотой и водой на первой стадии процесса элюирования подавали 20 к.о. раствора 0.1 моль/л аммонийной соли  $\alpha$ -НИВА, на второй – раствор 0.2 моль/л аммонийной соли  $\alpha$ -НИВА. Полученные выходные кривые представлены на рис. 1.

Полученные данные свидетельствуют о приемлемой очистке Cm от Eu (во фракцию Cm попадает 0.1% Eu), однако наблюдается недостаточное разделение Am и Cm: во фракцию Am попадает 1.0% Cm. По данной методике повторили эксперимент с заменой на второй стадии процесса элюирования

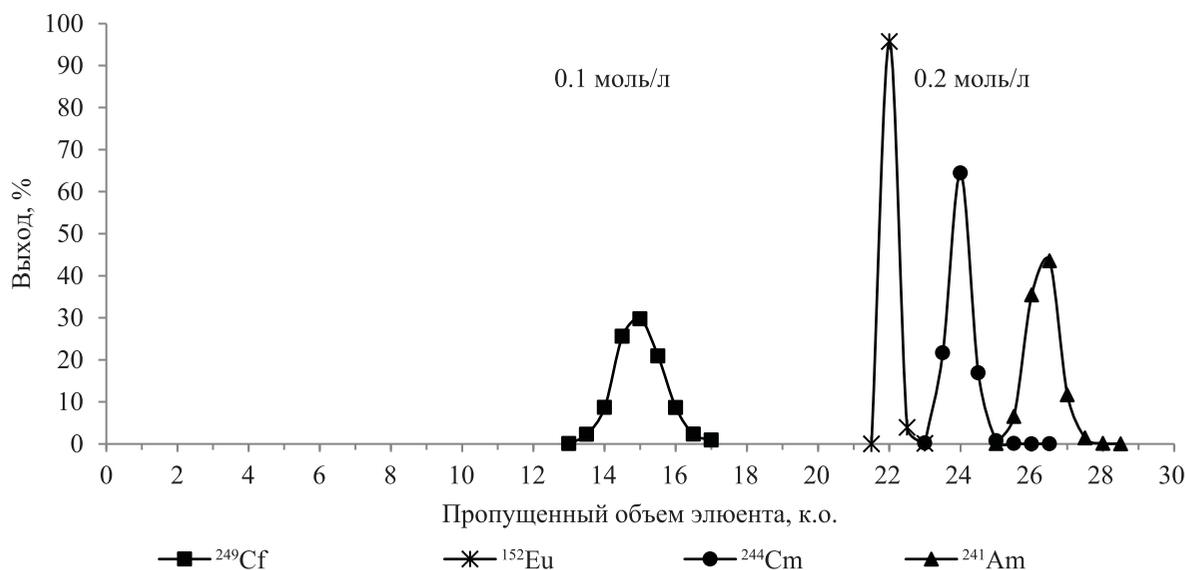


Рис. 1. Выходные кривые  $^{249}\text{Cf}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ ,  $^{241}\text{Am}$  при последовательном элюировании растворами 0.1 и 0.2 моль/л аммонийной соли  $\alpha$ -НІВА с рН 5.0. Исходная активность, Бк:  $^{249}\text{Cf}$   $1.7 \times 10^6$ ,  $^{152}\text{Eu}$   $8.46 \times 10^4$ ,  $^{244}\text{Cm}$   $1.23 \times 10^7$ ,  $^{241}\text{Am}$   $1.40 \times 10^5$ .

раствора 0.2 моль/л аммонийной соли  $\alpha$ -НІВА на ее раствор с концентрацией 0.175 (рис. 2) и 0.15 моль/л (рис. 3).

При использовании на второй стадии раствора 0.175 моль/л аммонийной соли  $\alpha$ -НІВА во фракцию Am попадает 0.2% Cm, а при использовании раствора 0.15 моль/л аммонийной соли  $\alpha$ -НІВА – 0.01%.

**Характеристики хроматографического процесса.** Определены характеристики разработанного хроматографического процесса катионообменного разделения и очистки Am и Cm с использованием в качестве элюента раствора аммонийной соли  $\alpha$ -НІВА: число теоретических тарелок  $N$ , коэффициент распределения  $D$ , селективность (фактор разделения)  $\alpha$ , разрешение  $R_S$  [21–23].

$N_A$  – число теоретических тарелок – рассчитывали по параметрам удерживания вещества А по формуле (1):

$$N_A = 16(V_A/W_A)^2, \quad (1)$$

где  $V_A$  – объем удерживания вещества А, к.о. (объем подвижной фазы, затрачиваемой на элюирование пробы вещества; определяют между точкой ввода пробы и точкой, при которой регистрируется максимум хроматографического пика);  $W_A$  – ширина пика вещества А у основания, к.о. (отрезок основания пика, отсекаемый двумя касательными, проведенными в точках перегибов восходящей и нисходящей ветвей хроматографического пика). Эксперимен-

тально определенные значения ширины хроматографического пика у основания и числа теоретических тарелок для Cf, Cm, Am, Eu при различных концентрациях элюента приведены соответственно в табл. 1 и 2.

$D_A$  – динамический (объемный) коэффициент распределения вещества А – рассчитывали по формуле (2):

$$D_A = V'_A/V = (V_A - V_M)/V, \quad (2)$$

где  $V$  – объем слоя сорбента (1 к.о.);  $V'_A$  – приведенный объем удерживания вещества А, к.о.;  $V_M$  – мертвый объем, к.о.

Таблица 1. Ширина хроматографического пика у основания при различных концентрациях элюента

Элемент А	Ширина пика у основания $W_A$ , к.о.
0.1 моль/л $\alpha$ -НІВА	
$^{249}\text{Cf}$	2.62
0.15 моль/л $\alpha$ -НІВА	
$^{152}\text{Eu}$	1.5
$^{244}\text{Cm}$	3.1
$^{241}\text{Am}$	4.2
0.175 моль/л $\alpha$ -НІВА	
$^{152}\text{Eu}$	1.1
$^{244}\text{Cm}$	1.85
$^{241}\text{Am}$	2.25
0.2 моль/л $\alpha$ -НІВА	
$^{152}\text{Eu}$	1.0
$^{244}\text{Cm}$	1.56
$^{241}\text{Am}$	1.73

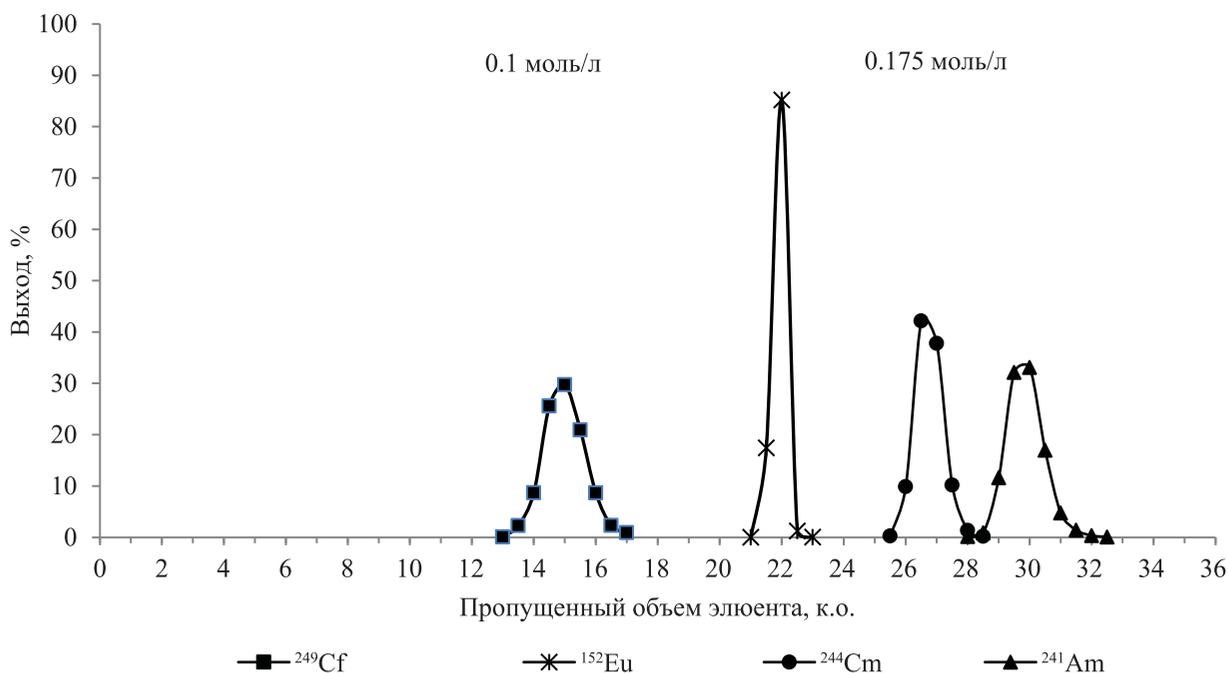


Рис. 2. Выходные кривые  $^{249}\text{Cf}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ ,  $^{241}\text{Am}$  при последовательном элюировании растворами 0.1 моль/л и 0.175 моль/л аммонийной соли  $\alpha$ -НІВА с pH 5.0. Исходная активность, Бк:  $^{249}\text{Cf}$   $1.7 \times 10^6$ ,  $^{152}\text{Eu}$   $8.86 \times 10^4$ ,  $^{244}\text{Cm}$   $5.80 \times 10^6$ ,  $^{241}\text{Am}$   $1.25 \times 10^5$ .

Необходимый для расчета объемного коэффициента распределения мертвый объем  $V_M$  включает в себя свободный объем колонки и объем коммуникаций между точкой ввода элюента и колонкой. Свободный объем колонки берется равным 0.38 к.о., исходя из данных монографии [24] для катионита Dowex 50-X8 (200–400 меш). Объем коммуникаций между точкой ввода элюента и колонкой определен экспериментально и равен 0.05 к.о. Таким образом, мертвый объем  $V_M$  составляет 0.43 к.о. Значения динамических (объемных) коэффициентов распределения приведены в табл. 3.

$\alpha$  – селективность (фактор разделения) хроматографической системы. Количественно селективность выражается как безразмерная величина, характеризующая разделительную способность колонки по отношению к разделяемым веществам А и Б и численно равная отношению приведенных объемов удерживания. Ее рассчитывали по формуле (3):

$$\alpha = V'_A/V'_B \quad (3)$$

$R_S$  – разрешение пиков – рассчитывали по формуле (4):

$$R_S = 2(V_A - V_B)/(W_A + W_B), \quad (4)$$

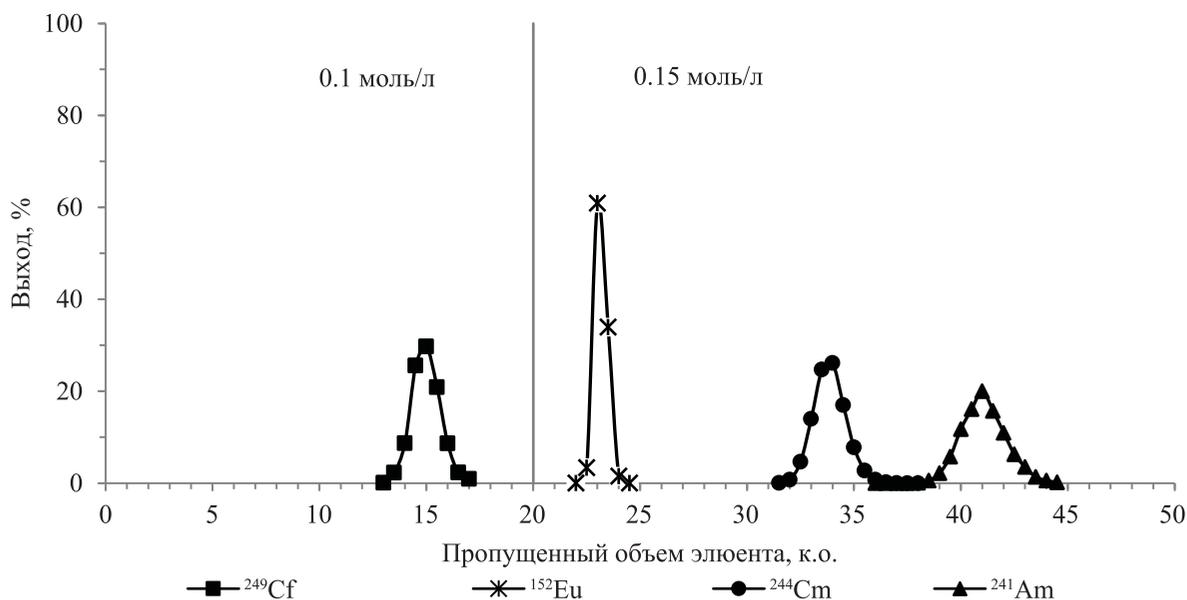
где  $V_A$ ,  $V_B$  – объемы удерживания веществ А и Б, к.о.;  $W_A$  ( $W_B$ ) – ширина пика у основания веществ А и Б, к.о.

Значения динамических характеристик разделения Cf, Eu, Am, Cm приведены в табл. 4.

Результаты, представленные в табл. 1–4, показывают, что с увеличением концентрации  $\alpha$ -НІВА

Таблица 2. Число теоретических тарелок

Элемент А	Объем удерживания $V_A$ , к.о.	Число теоретических тарелок $N_A$
0.1 моль/л $\alpha$ -НІВА–0.15 моль/л $\alpha$ -НІВА		
Cf	15	524
Cm	34	1924
Am	41	1524
Eu	23	3762
0.1 моль/л $\alpha$ -НІВА–0.175 моль/л $\alpha$ -НІВА		
Cf	15	524
Cm	26.5	3283
Am	30	2844
Eu	22	6400
0.1 моль/л $\alpha$ -НІВА–0.2 моль/л $\alpha$ -НІВА		
Cf	15	524
Cm	24.5	3946
Am	26.5	3754
Eu	22	7744



**Рис. 3.** Выходные кривые  $^{249}\text{Cf}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ ,  $^{241}\text{Am}$  при последовательном элюировании растворами 0.1 моль/л и 0.15 моль/л аммонийной соли  $\alpha$ -НІВА с рН 5.0. Исходная активность, Бк:  $^{249}\text{Cf}$   $1.7 \times 10^6$ ,  $^{152}\text{Eu}$   $8.19 \times 10^4$ ,  $^{244}\text{Cm}$   $3.22 \times 10^7$ ,  $^{241}\text{Am}$   $1.32 \times 10^5$ .

на второй стадии процесса ступенчатого элюирования уменьшается ширина хроматографического пика у основания и возрастает число теоретических тарелок, т.е. уменьшается размывание пиков. Одновременно при этом уменьшаются селективность  $\alpha$  и разрешение  $R_S$ , т.е. возрастает степень перекрытия хроматографических пиков. В работе [25] отмечено, что два вещества будут разделяться, если селективность  $\alpha > 1$ ; для удовлетворительного разделения  $R_S$  должно быть равно 1. Разделение считается полным, если  $R_S$  равно или больше 1.5. Поэтому разделение Cm и Am, а также их очистку от Eu и Cf рекомендовано проводить ступенчатым элюированием растворами аммонийной соли  $\alpha$ -НІВА 0.1 (рН 5.0) (первая стадия) и 0.15 моль/л (рН 5.0) (вторая стадия).

**Очистка весовых количеств  $^{248}\text{Cm}$ .** В исходном растворе содержалось 26.6 мг ( $4.08 \times 10^6$  Бк)  $^{248}\text{Cm}$ ,

**Таблица 3.** Динамические (объемные) коэффициенты распределения

Элюент	Коэффициент распределения, $D_A$			
	Cf	Am	Cm	Eu
0.1 моль/л $\alpha$ -НІВА	14.57	—	—	—
0.15 моль/л $\alpha$ -НІВА	—	40.57	33.57	22.57
0.175 моль/л $\alpha$ -НІВА	—	29.57	26.07	21.57
0.2 моль/л $\alpha$ -НІВА	—	26.07	24.07	21.57

$2.60 \times 10^{-2}$  мг ( $3.3 \times 10^6$  Бк)  $^{241}\text{Am}$ ,  $2.38 \times 10^{-3}$  мг ( $3.6 \times 10^5$  Бк)  $^{249}\text{Cf}$ . Используемые в данной работе радиометрические методики не показывают присутствие изотопов Pu в исходном растворе (содержание Pu ниже пределов обнаружения), поэтому предварительное отделение Pu на анионообменной смоле не проводили.

Смесь радионуклидов  $^{248}\text{Cm}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{249}\text{Cf}$  разделяли на колонке, содержащей 10 см<sup>3</sup> сильнокислого катионита Bio-Rad AG 50W-X8 (200–400 меш) в  $\text{NH}_4^+$ -форме. Геометрические параметры колонки аналогичны параметрам колонок, использовавшихся при работе с индикаторными количествами  $^{249}\text{Cf}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ ,  $^{241}\text{Am}$ . Порядок элюирования и концентрации растворов аммонийной соли  $\alpha$ -НІВА аналогичны использовавшимся в экспериментах с индикаторными количествами  $^{249}\text{Cf}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ ,  $^{241}\text{Am}$  (рис. 3). Содержание  $^{248}\text{Cm}$  и  $^{241}\text{Am}$  и распределение их по фракциям представлены на выходных кривых элюирования (рис. 4).

На выходной кривой элюирования  $^{248}\text{Cm}$  (рис.4) передний фронт более размыт, чем в экспериментах с индикаторными количествами данного элемента (рис. 3). Исходя из литературных данных [10], это явление можно объяснить тем фактом, что коэффициент распределения Cm, вероятно, возрастает при увеличении его концентрации. Зависимость между

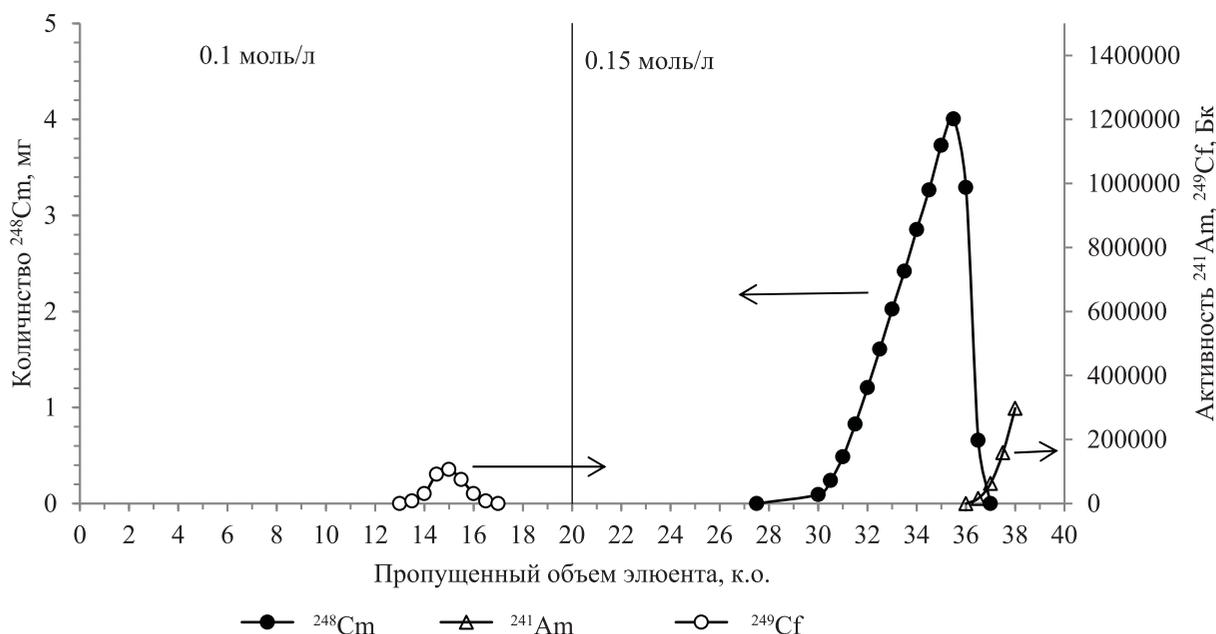


Рис. 4. Выходные кривые элюирования весовых количеств  $^{248}\text{Cm}$  ( $^{248}\text{Cm}$  26.6 мг,  $^{241}\text{Am}$   $3.3 \times 10^6$  Бк,  $^{249}\text{Cf}$   $3.6 \times 10^5$  Бк) раствором аммонийной соли  $\alpha$ -НІВА, pH 5.0.

количеством вещества, сорбированного из жидкой фазы, и его концентрацией в этой фазе при постоянной температуре выражают изотермой сорбции. При малых концентрациях количество сорбированного вещества пропорционально его концентрации

в жидкой фазе и наблюдается линейная изотерма сорбции (коэффициент распределения не зависит от концентрации вещества в жидкой фазе). Каждый компонент зоны перемещается с постоянной скоростью, поскольку линейная скорость его мигра-

Таблица 4. Динамические характеристики разделения Cf, Eu, Am, Cm

Элемент А	Элемент Б	Селективность (фактор разделения) $\alpha$	Разрешение $R_S$
0.1 моль/л $\alpha$ -НІВА–0.15 моль/л $\alpha$ -НІВА			
Cm	Cf	2.30	6.64
Am	Cf	2.78	7.62
Eu	Cf	1.55	3.89
Am	Cm	1.21	1.92
Am	Eu	1.80	6.32
Cm	Eu	1.49	4.35
0.1 моль/л $\alpha$ -НІВА–0.175 моль/л $\alpha$ -НІВА			
Cm	Cf	1.79	5.15
Am	Cf	2.03	6.16
Eu	Cf	1.48	3.76
Am	Cm	1.13	1.71
Am	Eu	1.37	4.78
Cm	Eu	1.21	3.05
0.1 моль/л $\alpha$ -НІВА–0.2 моль/л $\alpha$ -НІВА			
Cm	Cf	1.65	4.55
Am	Cf	1.79	5.29
Eu	Cf	1.48	3.87
Am	Cm	1.08	1.22
Am	Eu	1.21	3.30
Cm	Eu	1.12	1.95

ции зависит от скорости потока подвижной фазы, которую устанавливают постоянной. С такой же скоростью перемещается вся зона, оставаясь симметричной: концентрация компонента максимальна в центре зоны и симметрично убывает к краям. Следовательно, симметричен и пик на хроматограмме (рис. 1–3). Если для больших концентраций вещества значение коэффициента распределения больше, чем для малых, то центр зоны с большей концентрацией перемещается медленнее, чем края зоны с малой концентрацией (вогнутая изотерма сорбции). В результате передний фронт хроматографического пика размывается и пик получается несимметричным. Поскольку при очистке от Am и Cf весовых количеств Cm передний фронт хроматографического пика размывается (рис. 4), можно предположить, что изотерма сорбции Cm имеет вогнутый характер. Для вогнутой изотермы хроматографический пик имеет асимметричную форму с размытым передним фронтом, удерживаемый объем увеличивается с увеличением концентрации иона.

Для указанной массы Cm экспериментально определены: объем удерживания  $V = 35.4$  к.о., ширина хроматографического пика у основания  $W = 6.1$  к.о., динамический (объемный) коэффициент распределения  $D = 35$ , число теоретических тарелок  $N = 539$ . Сравнение с результатами экспериментов с индикаторными количествами  $^{244}\text{Cm}$  (табл. 2) показывает, что при очистке весовых количеств Cm число теоретических тарелок  $N$  уменьшилось. Полученный результат согласуется с данными работы [9], в которой изучалось элюативное разделение Am и Cm на сульфокатионите с помощью  $\alpha$ -НИВА. В работе [9] показано, что при увеличении величины первоначальной загрузки колонки разделяемой смесью эффективность хроматографического разделения Am и Cm уменьшается (уменьшается число теоретических тарелок  $N$ ).

С использованием разработанной технологии в НИИАР впервые получен препарат  $^{248}\text{Cm}$  с радионуклидной и химической чистотой, существенно превышающей показатели препаратов, получаемых по штатной технологии [1–3]. Характеристики препарата  $^{248}\text{Cm}$  следующие: содержание продуктов деления (доля от активности целевого радионуклида)  $\leq 2.1\%$ , массовая доля нерадиоактивных примесей  $\leq 1.0\%$ , массовая доля  $^{248}\text{Cm}$  в смеси изотопов кюрия 94.99%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены режимы очистки Cm и Am от примесей Fe и Pu, а также режимы разделения Am и Cm и их очистки от Cf и Eu методами ионообменной хроматографии. Установлено, что отделение микроколичеств Pu от Am и Cm можно проводить путем его сорбции на сильноосновной анионообменной смоле Bio-Rad AG 1-X8 (50–100 меш) из 9 моль/л HCl в присутствии 0.1 моль/л  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Проведена обработка режимов разделения Am и Cm и их очистки от Cf и Eu методами катионообменной хроматографии с использованием в качестве элюента раствора аммонийной соли  $\alpha$ -НИВА. Разделение РЗЭ и ТПЭ проводят в режиме ступенчатого элюирования растворами аммонийной соли  $\alpha$ -НИВА с концентрацией 0.1 (рН 5.0) (первая стадия) и 0.15 моль/л (рН 5.0) (вторая стадия). На первой стадии процесса происходит выделение Cf, на второй – разделение Eu, Cm и Am.

При экспериментах с индикаторными количествами  $^{249}\text{Cf}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ ,  $^{241}\text{Am}$  определены характеристики хроматографического процесса катионообменной очистки: число теоретических тарелок  $N$ , коэффициент распределения  $D$ , селективность (фактор разделения)  $\alpha$ , разрешение  $R_S$ . Отмечено, что при очистке весовых количеств Cm хроматографический пик имеет асимметричную форму с размытым передним фронтом, т.е. концентрация Cm соответствует нелинейному участку изотермы сорбции. При нелинейной изотерме сорбции увеличивается размывание хроматографических зон и уменьшается эффективность хроматографической колонки (снижается число теоретических тарелок  $N$  и уменьшается разрешение пиков Am и Cm), следствием чего является снижение полноты разделения данных элементов.

Проведена очистка весовых количеств  $^{248}\text{Cm}$ , получен препарат  $^{248}\text{Cm}$  со следующими характеристиками: содержание продуктов деления (доля от активности целевого радионуклида)  $\leq 2.1\%$ , массовая доля нерадиоактивных примесей  $\leq 1.0\%$ , массовая доля  $^{248}\text{Cm}$ -248 в смеси изотопов кюрия 94.99%.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Топоров Ю.Г., Шимбарев Е.В., Тарасов В.А., Романов Е.Г., Куприянов А.В.* // Изв. Самарского науч. центра РАН. 2014. Т. 16, № 6–1. С. 142.
2. *Лебедев В.М., Корнилов А.С.* Некоторые особенности разделения весового количества америция и кюрия. Димитровград: НИИАР, 2019. 100 с.
3. *Топоров Ю.Г., Тарасов В.А., Романов Е.Г., Куприянов А.В., Андреев О.И., Шимбарев Е.В., Гордеев Я.Н., Петелин А.Л., Сазонтов С.А., Узиков В.А.* // Сб. тр. АО «ГНЦ НИИАР». Димитровград: НИИАР, 2018. № 1. С. 34.
4. *Тремийон Б.* Разделение на ионообменных смолах. М.: Мир, 1967. 431 с.
5. *Perdue H.D., Conover A., Sawley N, Anderson R.* // Anal. Chem. 1968. Vol. 40, N 12. P. 1773.
6. *Campbell D.O.* Sep. Purif. Meth. 1976. Vol. 5, N 1. P. 97.
7. *Chen X., Goff G.S., Ewing W.C., Scott B.L., Runde W.* // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51, N 24. P. 13254–13263.
8. *Елесин А.А., Карасева В.А.* // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 5. С. 678.
9. *Елесин А.А., Карасева В.А., Фролов В.И.* // Радиохимия. 1979. Т. 21, № 4. С. 511.
10. *Benker D.E., Chattin F.R., Collins E.D., Knauer J.B., Orr P.B., Goss R.B., Wiggins J.T.* // Transplutonium Elements—Production and Recovery / Ed. J.D. Navratil. Washington DC: ACS, 1981. P. 161.
11. *Елесин А.А., Николаев В.М., Шалимов В.В., Попов Ю.С., Кованцев В.Н., Целищев И.В., Филимонов В.Т., Мишенев В.Б., Ядовин А.А., Голосовский Л.С., Четвериков А.П., Ефремов Ю.В.* // Радиохимия. 1986. Т. 28, № 6. С. 786.
12. *Михеев Н.Б., Каменская А.Н., Ауэрман Л.Н., Кулюхин С.А., Румер И.А., Новиченко В.Л.* // Радиохимия. 1987. Т. 29, № 2. С. 194.
13. *Vobecký M.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1989. Vol. 135, N 3. P. 165.
14. *Malmbeck R., Apostolidis C., Carlos R., Glatz J.-P., Molinet R., Morgenstern A., Nicholl A., Pagliosa G., Römer K., Schädel M., Sätmark B., Trautmann N.* // Radiochim. Acta. 2001. Vol. 89, N 9. P. 543.
15. *Boll R.A., Van Cleve S.M., Sims N.J., Felker L.K., Burns J.D., Owen G.D., Smith E.H., White C.S., Ezold J.G.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 305, N 3. P. 921.
16. *Burns J.D., Van Cleve S.M., Smith E.H., Boll R.A.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 305, N 1. P. 109.
17. *Robinson S.M., Benker D.E., Collins E.D., Ezold J.G., Garrison J.R., Hogle S.L.* // Radiochim. Acta. 2020. Vol. 108, N 9. P. 737.
18. *Ryan J.L.* // J. Phys. Chem. 1960. Vol. 64, N 10. P. 1375.
19. *Chilton J.M., Fardy J.J.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. Vol. 31, N 4. P. 1171.
20. *Larsen R.P., Oldham R.D.* // Talanta. 1975. Vol. 22, N 7. P. 577.
21. *Шпигун О.А., Золотов Ю.А.* Ионная хроматография и ее применение в анализе вод. М.: Изд-во МГУ, 1990. 199 с.
22. *Долгоносков А.М., Рудаков А.Б., Прудковский А.Г.* Колончатая аналитическая хроматография: практика, теория, моделирование. СПб.: Лань, 2015. 2-е изд. 468 с.
23. *Айвазов Б.В.* Введение в хроматографию. М.: Высш. шк., 1983. 240 с.
24. *Мархол М.* Ионообменники в аналитической химии. М.: Мир, 1985. Ч. 1. 261 с.
25. *Большова Т.А., Брыкина Г.Д., Гармаш А.В., Долманова И.Ф., Дорохова Е.Н., Золотов Ю.А., Иванов В.М., Фадеева В.И., Шпигун О.А.* Основы аналитической химии. Кн. 1: Общие вопросы. Методы разделения. М.: Высш. шк., 2000. 351 с.

# НАНЕСЕНИЕ ИОДА-125 НА СЕРЕБРЯНЫЕ ПОДЛОЖКИ МИКРОИСТОЧНИКОВ ДЛЯ БРАХИТЕРАПИИ РАКА ПРЕДСТАТЕЛЬНОЙ ЖЕЛЕЗЫ

© 2022 г. В. В. Шаповалов\*, С. А. Артамонов, Н. В. Елдашев, А. Ю. Кутин, Н. А. Нерозин, Д. А. Подсобляев, М. Д. Самсонов, Н. Р. Тогаева, С. В. Ткачев

*Физико-энергетический институт им. А. И. Лейпунского,  
249033, Обнинск Калужской обл., пл. Бондаренко, д. 1  
\* e-mail: vshapovalov@ippe.ru*

Поступила в редакцию 08.12.2021, после доработки 28.01.2022, принята к публикации 02.02.2022

Описан способ нанесения  $^{125}\text{I}$  на поверхность серебряных подложек микроисточников для брахитерапии рака предстательной железы, который включает подготовку поверхности подложек путем их обработки последовательно растворами азотной кислоты и тиомочевины, последующее хлорирование поверхности подложек с помощью хлорирующего агента с образованием на поверхности подложек хлорида серебра и замещение атомов хлора атомами  $^{125}\text{I}$  путем помещения подложек с хлоридом серебра на поверхности в раствор, содержащий ионы  $^{125}\text{I}$ , с образованием на поверхности подложек слоя  $^{125}\text{I}$ . Описанный способ позволяет наносить на подложки  $^{125}\text{I}$  с низким разбросом активности, нанесенной на каждую подложку.

**Ключевые слова:** ядерная медицина, брахитерапия, иод-125, микроисточники.

**DOI:** 10.31857/S0033831122050082, **EDN:** JCOIBK

Рак предстательной железы (РПЖ) является одним из самых распространенных видов онкологических заболеваний у мужчин. В 2019 г. в Российской Федерации было выявлено 44706 новых случаев заболевания РПЖ [1].

Одним из методов радикального лечения локализованного РПЖ является внутритканевая лучевая терапия (брахитерапия) [2, 3]. Методика основана на имплантации в ткань железы и ее ближайшее окружение нескольких десятков закрытых микроисточников, содержащих радионуклид  $^{125}\text{I}$  или  $^{103}\text{Pd}$ , остающихся в ткани железы на протяжении всего периода жизни [4, 5].

$^{125}\text{I}$  и  $^{103}\text{Pd}$  распадаются по механизму  $K$ -захвата. Распад сопровождается низкоэнергетическим излучением (28 и 21 кэВ соответственно [6]), что позволяет доставлять необходимую энергию в локализованные области и уменьшить повреждение здоровых тканей [7].

В Физико-энергетическом институте (ФЭИ) создан участок по производству микроисточников на

основе  $^{125}\text{I}$  для терапии РПЖ. Конструкция микроисточников представляет собой серебряные подложки цилиндрической формы с нанесенным на них  $^{125}\text{I}$ , которые помещаются в герметичную титановую оболочку (рис. 1). Впервые эта конструкция была предложена компанией Minnesota Mining and Manufacturing Company (США) [8]. Простота и технологичность конструкции привлекает и специалистов других стран [9–11].

Из микроисточников изготавливают гирлянды (стренды) с помощью биорастворимого материала (ESM\_1pdf). Стренды в транспортных контейнерах помещают в пакеты для стерилизации (ESM\_2pdf) и после стерилизации направляют потребителю.

Одной из операций при изготовлении микроисточников является нанесение  $^{125}\text{I}$  на поверхность серебряных подложек. Поскольку процесс прямого нанесения  $^{125}\text{I}$  на поверхность серебряных подложек не идет, предлагается обрабатывать эту поверхность с образованием анионов, таких как  $\text{Br}^-$  [12],  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  [11, 13, 14],  $\text{Cl}^-$  [8, 15,

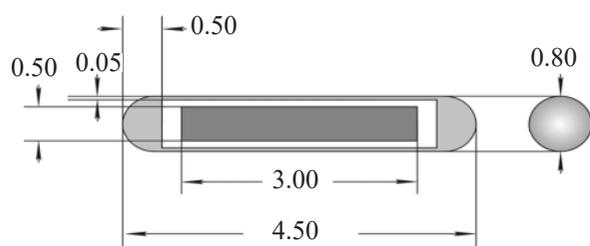


Рис. 1. Конструкция микроисточника для брахитерапии РПЖ на основе  $^{125}\text{I}$  производства ФЭИ.

16] с последующим замещением анионов на  $^{125}\text{I}$ . Предлагается и электрохимический вариант нанесения  $^{125}\text{I}$  на серебряные подложки [8, 17].

В ФЭИ также был разработан способ электрохимического нанесения  $^{125}\text{I}$  на поверхность серебряных подложек микроисточников [18, 19], однако опыт нескольких лет эксплуатации показал его ненадежность и трудность управления процессом.

Исходя из анализа литературы и собственного опыта было принято решение разработать способ нанесения  $^{125}\text{I}$  на поверхность серебряных подложек микроисточников, включающий хлорирование поверхности подложек с помощью хлорирующего агента с образованием на поверхности подложек хлорида серебра и последующее замещение ионов хлора на  $^{125}\text{I}$  путем контакта с щелочным раствором  $\text{Na}^{125}\text{I}$  [20].

Поскольку при нанесении  $^{125}\text{I}$  на поверхность серебряных подложек важен минимальный разброс активности, нанесенной на каждую подложку, который, в свою очередь, зависит от чистоты поверхности подложек, были предусмотрены стадии подготовки поверхности подложек путем ее обработки азотной кислотой для удаления оксида серебра и обработки тиомочевинной для удаления сульфидных соединений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Блок-схема процесса представлена на рис. 2. При отработке способа нанесения использовали партию подложек в количестве 100 штук, которые представляли собой отрезки серебряной проволоки (марка Ср 99,99 Т 0,5, ГОСТ 7222-2014 [21]) диаметром 0.5 и длиной 3 мм. Активность  $^{125}\text{I}$ , нанесенного на каждую подложку, составляла порядка 0.4–0.6 мКи, что соответствует активности одного микроисточника. В работе использовали  $^{125}\text{I}$  про-

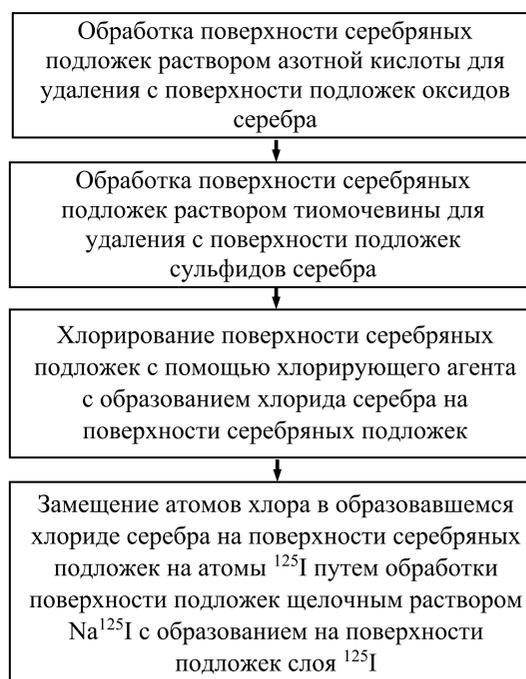


Рис. 2. Блок-схема процесса нанесения  $^{125}\text{I}$  на серебряные подложки микроисточников для терапии РПЖ.

изводства НИИАР со следующими характеристиками: химическая форма –  $\text{NaI}$  в 0.015 М  $\text{NaOH}$ , объемная активность 1.2 Ки/мл, удельная активность  $>17000$  Ки/г (без носителя), содержание  $^{126}\text{I}$   $<1.3 \times 10^{-7}$  по активности, радиохимическая чистота 99.7%, а также химические реактивы марки ч.д.а. или х.ч. Разбавленные растворы получали с использованием перегнанной в кварцевой посуде дистиллированной воды.

Партию подложек помещали в пенициллиновый флакон, в который заливали 1 М  $\text{HNO}_3$  так, чтобы партия подложек была полностью погружена в раствор, и выдерживали в нем подложки в течение 5 мин. После завершения операции раствор  $\text{HNO}_3$  удаляли из пенициллинового флакона.

Затем, в пенициллиновый флакон с подложками заливали 1 М раствор тиомочевинной так, чтобы партия подложек была полностью погружена в раствор, и выдерживали в нем подложки в течение 15 мин. После завершения операции раствор тиомочевинной удаляли из пенициллинового флакона, а подложки отмывали от тиомочевинной последовательно ацетоном и водой.

При хлорировании поверхности подложек в пенициллиновый флакон с подложками заливали воду

так, чтобы партия подложек была полностью погружена в нее. Затем в воду добавляли хлорирующий агент (1.5 мл 12 М HCl и 10 мкл перекиси водорода). Содержимое флакона встряхивали на шейкере в течение 15 мин, затем подложки последовательно промывали водой и ацетоном.

Для того, чтобы удалить частицы хлорида серебра, которые слабо связаны с поверхностью подложек, подложки в течение 25 ч встряхивали на шейкере во флаконе под слоем серной кислоты с pH 4, после чего раствор удаляли из флакона и подложки промывали водой и ацетоном.

При замещении атомов хлора на поверхности подложек на атомы  $^{125}\text{I}$  в тот же пенициллиновый флакон с находящимися в нем подложками заливали воду так, чтобы подложки были полностью погружены в нее, после чего флакон герметизировали резиновой пробкой. В типичном эксперименте через пробку во флакон с подложками вводили 50 мкл щелочного (0.05 М) раствора  $\text{Na}^{125}\text{I}$ , содержащего 56 мКи  $^{125}\text{I}$ , и 50 мкл 0.1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для нейтрализации щелочи и доведения среды до слабокислой. Пенициллиновый флакон с подложками устанавливали на шейкере и встряхивали в течение 60 ч. Без вскрытия флакона из него удаляли рабочий раствор и промывали водой подложки с нанесенным на них  $^{125}\text{I}$ . В открытом флаконе подложки также промывали водой и спиртом, после чего подложки сушили.

Активность серебряных подложек с нанесенным  $^{125}\text{I}$  измеряли на дозкалибраторе Curie Mentor 3. Технические характеристики дозкалибратора: диапазон измеряемой активности  $^{125}\text{I}$  0.2 МБк–44 ГБк ( $5.4 \times 10^{-3}$  мКи–1.2 Ки), погрешность измерений  $\pm 5\%$ , воспроизводимость результатов измерения активности не более  $\pm 2\%$ . В процессе измерения каждую подложку помещали в отдельную ампулу из полипропилена.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 приведены результаты нанесения  $^{125}\text{I}$  на поверхность серебряных подложек.

Нанесенная активность составила 53.4 мКи (95.3%)  $^{125}\text{I}$ , среднее значение нанесенной на поверхность одной подложки активности 534 мКи, коэффициент вариации 4.1%. В случае, если коэф-

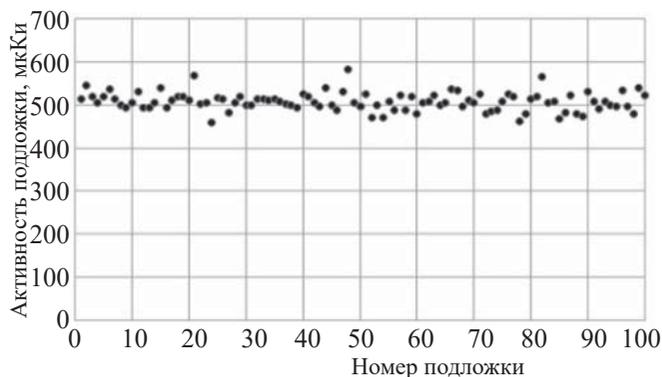


Рис. 3. Распределение активности серебряных подложек с нанесенным  $^{125}\text{I}$ .

фициент вариации не превышает 10%, степень рассеивания данных считается незначительной [22].

Таким образом, разработанный способ нанесения  $^{125}\text{I}$  на поверхность серебряных подложек микроисточников для брахитерапии РПЖ позволяет наносить  $^{125}\text{I}$  с незначительным отклонением от среднего значения активности, нанесенной на поверхность каждой подложки в количестве, необходимом для изготовления микроисточников для брахитерапии рака предстательной железы (порядка 0.4–0.6 мКи на одну подложку).

Вопрос влияния неравномерности нанесения  $^{125}\text{I}$  по поверхности подложек на распределение поглощенной дозы, создаваемой решеткой микроисточников, рассмотрен в работе [23]. Показано, что даже при очень неравномерном распределении нанесенной активности  $^{125}\text{I}$  по поверхности подложек распределение мощности дозы, создаваемое в окрестности опухоли решеткой микроисточников, мало отличается от распределения мощности дозы, полученного для микроисточников с равномерно распределенной нанесенной активностью  $^{125}\text{I}$  по поверхности подложек.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0033831122050082 для авторизованных пользователей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Состояние онкологической помощи населению России в 2019 году / Под ред. А.Д. Каприна, В.В. Старинского, А.О. Шахзадовой. М: МНИОИ им. П.А. Герцена – филиал ФГБУ «НМИЦ радиологии» Минздрава России, 2020. 239 с.
2. Брахитерапия / Под ред. А.Д. Каприна и Ю.С. Мардынского. Обнинск: МРНЦ им. А.Ф. Цыба – филиал ФГБУ «НМИЦ радиологии» Минздрава России, 2017. 245 с.
3. *Stish B., Davis B., Mynderse L. Deufel C., Choo R.* // Surg. Oncol. Clin. N. Am. 2017. Vol. 26, N 3. С. 491–513.
4. *Koutrovelis P.* // J. Urol. 1998. Vol. 159, N 1. P. 142–145.
5. *Koutrovelis P., Zailas N., Goldson A., Bondy H., Hendricks F., Katz S., Gillenwater J.* // J. Brachyther. Int. 1999. Vol. 15. N 1. P. 65–72.
6. *Селинов И.П.* Изотопы. М.: Наука, 1970. Т. I. 623 с.
7. *Бабахейдари А.Э., Шамсае М., Ахмади П.* // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 3. С. 252–256.
8. *Kubiatowicz D.* US Patent 4323055. 1982.
9. *Rostelato M.E.C.M., Rela P.R., Zeituni C.A., Feher A., Manzoli J.E., Moura J.A., Moura E.S., Silva C.P.G.* // Nukleonika. 2008. Vol. 53. Suppl. 2. P. S99–S103.
10. *Saxena S. K., Mukherjee A., Kumar Y., Ram R., Tapase A.S., Anand V. J., Dash A.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2014. Vol. 302, N 3. P. 1237–1243.
11. *Lee J.H., Park U.J., Son K. J., Choi K.H., Yu K.H.* // Bull. Korean Chem. Soc. 2014. Vol. 35, N 7. P. 2172–2174.
12. *Kumar Y., Saxena S.K., Venkatesh M., Dash A.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2011. Vol. 290. N 1. P. 109–114.
13. *Lee J.H., Choi K.H., Yu K.H.* // Appl. Radiat. Isot. 2014. Vol. 85, N 2. P. 96–100.
14. *Choi S.J., Son K. J., Lee J.H. Nam S.S., Choi S.J.* US Patent 9421282. 2016.
15. *Ercun Y.* CN Patent 1246042. 2006.
16. *Xiaohai J., Yuqing W., Jinrong Z.* CN Patent 1106860. 2003.
17. *Cieszukowska I., Piasecki A., Mielcarski M.* // Nukleonika. 2005. Vol. 50, N 1. P. 17–22.
18. *Ермолов Н.А., Нерозин Н.А., Подсобляев Д.А., Распов А.А., Сметанин Э.Я., Хамьянов С.В., Шаповалов В.В.* Патент РФ 2364665. 2009 // Б.И. 2009. № 23.
19. *Подсобляев Д.А., Нерозин Н.А., Шаповалов В.В., Яковиц Ю.А., Болонкин А.С., Дунин А.В., Говердовский А.А.* // Biomed. Photonics. 2015. Vol. 4, № 4. P. 17–20.
20. *Подсобляев Д.А., Шаповалов В.В., Самсонов М.Д., Тогаева Н.Р.* Патент РФ 2759441. 2021 // Б.И. 2021. № 32.
21. ГОСТ 7222-2014. Проволока из золота, серебра и сплавов на их основе. Технические условия.
22. <https://studfile.net/preview/5316293/page:3/>
23. *Нерозин Н.А., Пышко А.П., Шаповалов В.В., Говердовский А.А.* // Biomed. Photonics. 2015. Т. 4, № 3. С. 10–23.