

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ УРАНА

1 ГРАВИМЕТРИЯ: МЕТОД ПРОКАЛИВАНИЯ С ПОПРАВКОЙ НА ПРИМЕСИ

Область применения

Гравиметрический метод применяется для определения урана в чистых промышленных материалах, включая металлический уран (но не металлический уран в виде порошка из-за требований безопасности), UF_6 , раствор уранил нитрата, UF_4 и UO_2 . Для получения точных результатов общая концентрация примесей не должна превышать 500 мкг/г. Для минимизации погрешности взвешивания требуются образцы, масса которых не менее 5г.

Основные принципы

Метод прокаливания с поправкой на примеси является наиболее широко используемым гравиметрическим методом для определения U в высокочистых соединениях, содержащих уран. В этом методе взвешиваемая порция материала преобразуется в U_3O_8 с помощью прокаливания в воздушной среде. Вес полученного U_3O_8 корректируется на нелетучие примеси, присутствие которых определяется с помощью спектрометрического анализа. Обычно, считается, что оксидные примеси присутствуют в состоянии наибольшей валентности. Высокая точность легко достигается, когда поддерживаются условия оперативного контроля прокаливания и проводятся регулярные периодические проверки характеристик. Другими достоинствами этого метода являются малое время на проведение операции на одно определение, отсутствие необходимости растворения оксидных образцов и простота требуемого лабораторного оборудования.

Оборудование

Весы, печь, тигли для прокаливания.

Основные источники погрешности

Основными источниками погрешности являются погрешности взвешивания, которые обусловлены ограничениями по точности аналитических весов и отклонениями взвешиваемой формы от стехиометрии U_3O_8 . До проведения анализа необходимо определить нелетучие примеси (для получения точных результатов общее количество примесей не должно превышать 500 мкг/г).

2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ТИТРОМЕТРИЯ ДЭВИСА-ГРЕЯ/НБЛ (НЬЮ-БРУНСВИКСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ)

Область применения

Метод Дэвиса-Грея/НБЛ, использующий потенциометрическую точку окончания титрования, применим для широкого разнообразия растворов U, содержащих азотную, серную и хлорную кислоты, и для растворов, содержащих несколько составляющих, которые являются мешающими для других высокоточных методов определения U. Анализируемые растворы могут быть получены при растворении оксида урана, металлического урана, солей урана, урановых сплавов и т.п. Подлинный метод титрования Дэвиса-Грея, использующий визуальную точку окончания, все еще изредка используется для анализа уранил нитратного раствора и порошка диоксида урана.

Основные принципы

Подлинный метод Дэвиса-Грея включал восстановление U(VI) до U(IV) с помощью иона железа в растворе концентрированной фосфорной кислоты (H_3PO_4), который содержал сульфаминовую кислоту (NH_2SO_3-H); окисление избыточного Fe(II) с помощью азотной кислоты в присутствии катализатора Mo(VI); разбавление раствора и затем титрование U(IV) дихроматом калия до визуальной точки окончания. В качестве индикатора использовался сульфат дифениламин бария. Недостаток подлинного метода заключается в затянутой точке окончания титрования. В НБЛ этот метод был улучшен за счет добавления небольшого количества V(IV) к раствору до титрования, чтобы ускорить достижение точки равновесия. Эта модификация сделала возможным потенциометрическое определение точки окончания и использование автоматического оборудования для титрования.

Основные шаги:

- Отбор пробы
- Растворение
- Предварительная обработка для удаления примесей, если это требуется
- Восстановление U(VI) до U(IV) с помощью Fe(II) в среде фосфорно-сульфаминовой кислоты ($H_3PO_4-NH_2SO_3-H$)
- Разложение остаточного количества Fe(II) окислением азотной кислотой с использованием молибденового катализатора
- Разбавление образца в 1M H_2SO_4 и титрование U(IV) до U(VI) в присутствии ванадиевого катализатора до потенциометрической точки равновесия (Pt-каломель).

Оборудование

Весы, pH-метр, стандартный электрод (каломель), индикаторный платиновый электрод, бюретка с расширяющейся колбой.

Основные источники погрешности

- Неопределенность результатов измерения для аналитических весов
- Неопределенность при анализе дихромата калия
- Изменение в титре стандартного раствора дихромата калия
- Многофункциональность платинового индикаторного электрода
- Несоответствующие действия оператора

Существует большое разнообразие методик, которые устраняют почти все мешающие элементы из образца.

3. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Область применения

Комплексометрическое определение урана применяется к большому количеству образцов при условии, что мешающие элементы были удалены или выборочно усложнены (такие образцы являются в общем случае относительно чистыми промышленными растворами). Методы могут основываться на сложных (комплексных) формах либо $U(VI)$, либо $U(IV)$. Содержание урана в образце изменяется от 0.01 до 50 мг.

Основные принципы

Реагенты, которые представляют стабильные смеси (комплексы), могут быть использованы для титрометрического анализа в том случае, если имеется удобный индикатор точки окончания. Может использоваться один смешанный реактив, если он либо производит, либо удаляет окрашенный продукт, давая самоиндицирующую точку окончания. Индикатор точки окончания используется в том случае, когда смешанный реактив не удовлетворяет выше названным условиям. Индикатор должен быть красящим веществом, который образует окрашенную смесь, имеющую слегка меньшую постоянную стабильности, чем титруемое вещество. Наиболее часто используемым титрантом для Th, Pu и U является натрий уксуснокислый: он дает резкие точки окончания.

В целом, комплексометрическое титрование не имеет преимуществ по сравнению с окислительно-восстановительными методами для определения U и не предоставляет эквивалентной точности (обычно, относительное стандартное отклонение может составлять 1% и ниже). Из-за простоты и относительно низкой стоимости требуемого оборудования, комплексометрические методы являются более удобными для осуществления процесса контроля в технологической линии, чем в лаборатории.

Оборудование

Стандартное аналитическое оборудование. В зависимости от метода могут использоваться простые наборы для проведения спектрофотометрии и титрования, волоконно-оптические зонды, высокочастотные осцилляторы.

Основные источники погрешности

- погрешности из-за работы с пипеткой и/или взвешивания,
- погрешности определения точки окончания,
- неадекватная предварительная подготовка.

4. КУЛОНОМЕТРИЯ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

Область применения

Этот метод применим для широкого разнообразия материалов, содержащих уран, начиная с относительно чистых растворов урана до различного рода сплавов облученного ядерного топлива. Кулонометрия с контролируемым потенциалом особенно хорошо подходит для анализа облученного топлива, поскольку для проведения анализа требуется только несколько миллиграммов образца. Кроме того, анализ может проводиться на расстоянии, поскольку внутри перчаточного бокса или горячей камеры должна находиться только кулонометрическая ячейка. Электроника может располагаться снаружи на некотором расстоянии.

Основные принципы

Кулонометрия с контролируемым потенциалом (ККП) может быть отнесена к специальному виду окислительно-восстановительного титрования, в котором в качестве титранта используется электрический ток. По сравнению с большинством окислительно-восстановительных методик кулонометрия имеет преимущество, которое заключается в высокой точности при малых количествах U (от 2 до 10 мг на одно определение) и большей свободе от интерференции. При анализе с помощью ККП определяемые компоненты измеряются с помощью электролиза на электроде, потенциал которого поддерживается при таком значении, которое предотвращает нежелательные реакции на электроде. Потенциал рабочего электрода контролируется с помощью потенциостата.

При нормальном электролизе в процессе протекания реакции ток уменьшается экспоненциально, до тех пор, пока не достигается фоновое значения тока. Электролиз при этом прекращается. По количеству электричества (измеренного с помощью интегратора ток/время), которое потребовалось на проведение реакции, может быть вычислено количество определяемого вещества, используя закон Фарадея.

При проведении вычислений предполагают, что на определяемом элементе протекает только одна электрохимическая реакция (в данном случае - восстановление). Условия должны контролироваться с большой точностью, чтобы весь ток, проходящий через кулонометрическую ячейку, производил требуемую электрохимическую реакцию; т.е. эффективность тока должна быть равна 100%. Необходимо удалить примеси, включающие растворенный кислород и углеродосодержащие материалы, которые могут вызвать интерференцию из-за электрохимического окисления или восстановления во время кулонометрического определения.

Количество имеющегося уран рассчитывается на основании данных калибровки прибора, полученных с помощью анализа стандартного раствора (химическая калибровка).

Оборудование

При ККП определяемое вещество электролизуется на рабочем электроде, потенциал которого контролируется или поддерживается постоянным в течение электролиза с помощью потенциостата, а ток интегрируется с помощью электронного интегратора или кулонометра. Обычный порядок проведения эксперимента следующий: регистрирующий электрод помещается в отдельный отсек ячейки, соединенный с анализируемым раствором полупроницаемым сепаратором, чтобы предотвратить протекание обратной реакции на рабочем электроде. Раствор энергично перемешивается, чтобы вызвать быстрый электролиз. Время, необходимое для нормального электролиза, составляет 15 мин.

Основные источники погрешности

- Неопределенности характеристик стандартного образца, используемого для калибровки прибора
- Неопределенности показаний аналитических весов
- Неодинаковое удаление кислорода и других примесей, таких как углеродосодержащие материалы, из ячейки до электрохимических операций и в течение их проведения
- Плохо работающий стандартный электрод, вызывающий сдвиг реального контролируемого потенциала
- Неправильные действия оператора

5. КУЛОНОМЕТРИЯ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ТОКОМ

Область применения

Этот метод применим для широкого разнообразия материалов, содержащих уран, от относительно чистых урановых растворов до различного рода сплавов и облученного ядерного топлива. Метод особенно хорошо подходит для анализа облученных материалов, поскольку для определения требуется всего несколько миллиграммов урана. Анализ может проводиться на расстоянии, поскольку внутри перчаточного бокса или горячей камеры должна находиться только кулонометрическая ячейка. Электроника может располагаться снаружи или на некотором расстоянии.

Основные принципы

В Разделе 3.2.1.2 было показано, что титрометрический метод является очень точным и мощным методом, пригодным для многих типов образцов, и не имеет смещения. В данной процедуре весь уран превращают в U(IV) и титруют дихроматом калия до U(VI). Однако, соединение шестивалентного хрома является известным канцерогеном; поэтому, когда материалы, содержащие хром, соединяются с радиоактивными материалами, они создают смешанные отходы, которые подлежат консервации и восстановлению. При существующих нормативных требованиях чрезвычайно трудно утилизировать смешанные отходы, полученные при титровании (которые включают Cr(VI) или другие вредные составляющие). Метод, описанный в данном разделе, является альтернативной процедурой, имеющей точность и смещение, сравнимые с окислительно-восстановительным титрованием Дэвиса-Грея/НБЛ (Нью-Брунswickской лаборатории).

Метод кулонометрического титрования с постоянным током, предложенный в работе [C.G. Goldbeck and M.W. Lerner, "Titrimetric Determination of Uranium with Electrogenerated Vanadium (V)," *Analytical Chemistry*, 44, 594, 1972], дает преимущества в исключении операции подготовки, стандартизации и хранения стандартного титранта (дихромата). Этот метод [P.V. Croatto, P.B. Mason, K.D. Johnson, I.W. Frank, "Determination of Uranium by Constant Current Coulometry," NBL Publication, 1996] применялся в НБЛ для измерения урановых образцов и стандартов, содержащих 10-40 мг урана, с точностью до $\pm 0.05\%$ и сходимостью 0.1% или лучше, используя модифицированный ручной кулонометрический метод. Другими преимуществами этого метода являются: простота электрической цепи и метода измерения суммарного тока и малое время измерения, удобство автоматизации и быстрота титрации. Автоматизированный кулонометр с постоянным током дает дополнительные преимущества, которые заключаются в повышенной производительности при уменьшении трудозатрат, минимизации возможности ошибок оператора, повышенной сходимости результатов при контроле импульсов тока, более тщательном мониторинговании параметров системы и лучшей диагностике.

Оборудование

- a) Электролизная ячейка с магнитной мешалкой, управляемой на расстоянии, и система детектирования точки окончания титрования, система подачи газообразного азота, используемого для предотвращения окисления титруемого раствора кислородом воздуха.
- b) Кулонометрическая система, включающая: генератор постоянного тока, тестер и переключатели (токовое реле и мультиплексер), универсальный счетчик и генератор импульсов.
- c) Программное обеспечение контроля оборудования, объединяющее программы калибровки и измерения фонового и исследуемого растворов.

Основные источники погрешности

(Те же, что для предыдущего метода)

6. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

Область применения

Спектрофотометрические процедуры могут использоваться для определения U в различных материалах, таких, как разбавленные растворы, жидкие отходы и технологические потоки. Спектрофотометрические методы могут также применяться для определения содержания U в металлическом уране и окиси урана после их растворения.

Обычно, прямые спектрофотометрические методы применяются для определения больших концентраций урана в растворах или образцах, в которых U является основной составляющей. Были разработаны методы, перекрывающие диапазон концентраций от 20 до 200 г/л. Относительное стандартное отклонение (ОСО) прямых методов хуже, чем 0.5%, и часто составляет от 1% до 2%. Для улучшения точности были разработаны дифференциальные спектрофотометрические методы, чтобы ОСО результатов измерения уменьшилось до уровня от 0.1% до 0.5% и ниже. Повышение точности достигается с помощью соответствующего расширения масштаба, используемого для измерения интенсивности света. Расширение масштаба может быть выполнено за счет помещения кювет, содержащих растворы соответствующих концентраций, в отсек ячейки прибора и уточнения с их помощью масштаба передачи (или поглощения). В «методе отношения передачи» неизвестный раствор сравнивается с известным раствором, имеющим чуть меньшую концентрацию. В «методе максимальной точности» требуются два стандартных раствора; один - более концентрированный, чем неизвестный раствор, а другой - менее концентрированный. Дифференциальная спектрофотометрия может обеспечить точность и сходимость, сравнимые с аналогичными характеристиками титрометрических методов. Прямое определение урана в растворе азотной кислоты использовалось для технологического контроля высококонцентрированных урановых растворов. Измеряя поглощение света при длине волн 416 и 426 нм, можно ввести поправку для отклонений содержаний в азотной кислоте. Для растворов азотной кислоты, содержащих от 0.5 до 5.0 М, расчетное ОСО концентрации U составляло 5.4%. содержащих от 0.02 до 0.5 М, расчетное ОСО концентрации U было приблизительно равно 3%. Эта сходимость не отвечает требованиям учета или гарантий, но вполне удовлетворительна для контроля технологического процесса. Для технологических потоков, содержащих продукты деления, может возникнуть проблема потемнения оптических деталей.

Для определения микрограммовых и миллиграммовых количеств урана используются хромогенические методы. Хромогенические методы используют химическое связывание измеряемого элемента, в данном случае U, до цветных соединений, которые более удобны для измерений спектрофотометрическими методами. ОСО обычно находится в пределах от 0.3% до 10%.

Основные принципы

Спектрофотометрическое определение U основано на поглощении света определенной длины волны урановыми составляющими соединений в растворе. Доля поглощения первоначального света пропорциональна концентрации поглощающих частиц.

Существует ряд хромогенов, которые образуют цветные соединения с ураном. Эти соединения, как правило, имеют высокие молярные коэффициенты поглощения и пригодны для определения низких концентраций U. Поскольку Th, Pu и многие другие катионы могут формировать окрашенные соединения с хромогенами, которые взаимодействуют с U, обычно требуется предварительное разделение.

Оборудование

Прямой или дифференциальный методы требуют использования высокоточного записывающего спектрофотометра с изменяемой шириной щели и кюветы для образца с контролируемой температурой. Для дифференциальных методов предпочтителен прибор с двойным потоком. Полоса пропускания должна составлять 1 нм или менее. Желателен цифровой выход. Точность длины волны должна находиться в пределах 0.3 нм, а воспроизводимость - 0.1 нм. Фотометрическая точность и воспроизводимость должны составлять 0.15% между 1 и 2 единицами поглощения (в соответствии с законом Бееера). Требуемый диапазон длины волны будет зависеть от анализа, который будет выполняться с помощью данного прибора.

Для многих хромогенических методов удовлетворителен незаписывающий спектрометр с полосой пропускания 10 нм или менее.

Основные источники погрешности

- Погрешности измерения объема, такие, как при работе с пипетками или приготовлении растворов определенного объема,
- Неполное выделение U,
- Присутствие других окисленных состояний, кроме требуемого окисленного состояния,
- Неудачная установка спектрофотометра на максимум полосы поглощения,
- Различия в составе между стандартными и анализируемыми и образцами.

Для прямой и дифференциальной спектрофотометрии требуется контроль температуры с точностью до 0.2°C.

7. ФЛЮОРОМЕТРИЯ

Область применения

Флюорометрический метод используется для определения следовых количеств урана в водных или органических растворах, полученных в результате переработки облученного топлива реакторов, и в других растворах ядерных отходов.

Основные принципы

Флюоресценция урана составила основу высокочувствительного и специального метода для его определения. Урановые соли, расплавленные во фториде натрия, дают специфическую желто-зеленую флюоресценцию при возбуждении ультрафиолетовым светом. Спектр флюоресцентного излучения содержит четыре полосы, из которых наиболее интенсивной является полоса при длине волны 555 нм. Длина волны наиболее эффективного возбуждения составляет 365 нм. Предел обнаружения для U в потоке, содержащем более 90% фторида натрия, по оценкам составляет около 10⁻⁷ мг. В таком потоке нет других элементов, которые при конкретных условиях возбуждения и измерения флюоресценции дали бы обнаружимую флюоресценцию. Для следовых количеств урана интенсивность флюоресценции прямо пропорциональна количеству элемента.

В методе применяется предварительная экстракция для удаления мешающих примесей после плавления NaF. Лазерно-флюорометрический метод и метод дополнительного стандартного образца не требуют предварительной экстракции.

Оборудование

- Флюориметр (длина волны 365 нм, измеряет флюоресценцию при 555 нм; имеет предел обнаружения - 0.5 нг урана). Лазерный флюориметр для прямого анализа растворов использует низкоэнергетический запаянный азотный лазер с длиной волны - 337 нм. Было определено, что предел обнаружения равен 0.005 нг урана. Прибор может измерять концентрации урана в растворах от 0.05 нг/г до 50000 нг/г.
- Форсунка, муфельная печь, трубная печь или индукционный нагреватель до температуры 950°C.
- Смеситель для смешивания потока (плавня).
- Устройство для изготовления таблеток шприцевого (насосного) типа для получения нужного количества смеси (плавня).
- Платиновые чашки.
- Оптический пирометр для определения температуры плавления смеси (плавня).

Основные источники погрешности

На флюоресценцию в расплавленных или прокаленных таблетках действуют следующие факторы:

- Состав плавня, масса плавня.
- Толщина таблетки.
- Время и температура плавления.
- Время охлаждения.
- Коэффициент отражения чашки.
- Время между плавлением и измерением.

Поскольку данный метод используется для определения микроколичеств урана, присутствие малых количеств этого элемента в ингридентах плавня и в других реагентах может привести к серьезным ошибкам. Каждая партия плавня и все реагенты должны быть проверены, чтобы обеспечить уверенность в том, что, количество урана, имеющееся в пустом реагенте, гораздо меньше, чем количество, которое должно быть измерено в образцах.