

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПЛУТОНИЯ

1. ГРАВИМЕТРИЯ: МЕТОД ПРОКАЛИВАНИЯ С ПОПРАВКОЙ НА ПРИМЕСИ

Область применения

Гравиметрический метод применим для определения Pu в чистых материалах, таких как оксалат плутония, окись плутония, металлический плутоний и растворы нитрата плутония. Метод применялся, главным образом, для слабо воспламеняющегося оксида плутония, полученного с помощью разложения оксалата плутония под действием температуры.

Основные принципы

Основные принципы этого метода те же, что и для урана (см. Раздел 3.2.1.1). Гравиметрическое определение Pu в виде PuO₂ с помощью прокаливания до температуры 1200°C или выше разделяет недостатки гравиметрического определения урана и имеет свои собственные недостатки. С точки зрения применения для учета и контроля, возражения против использования этого метода для Pu возрастают. Как и в случае гравиметрического метода для урана, он применим только для высокочистых соединений, таких как производственные материалы. Окончательный вес PuO₂ должен быть скорректирован на нелетучие примеси, которые определяются с помощью отдельного анализа.

Недостатки: противоречие, касающееся температуры прокаливания и времени, которое требуется для получения стехиометрического PuO₂, трудности обращения с порошками, содержащими плутоний, и трудности растворения сильно воспламеняющегося оксида плутония для целей восстановления.

Достоинства: на практике легко достижима высокая сходимость, когда условия прокаливания находятся под строгим контролем и выполняются периодические проверки характеристик, небольшое реальное время на одно определение, требуется простое лабораторное оборудование и не требуется растворение твердых образцов.

Для получения точных результатов гравиметрическим методом, конечная весовая форма (PuO₂) должна иметь стехиометрию, которая хорошо известна и воспроизводима с высокой точностью.

Оборудование

Аналитические весы, печь, перчаточный бокс

Основные источники погрешности

Нелетучие примеси должны быть определены отдельно и проведена корректировка веса PuO₂, полученного при гравиметрическом измерении. Концентрация примесей (например, Fe) не должна превышать 500 мкг/г.

2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ТИТРОМЕТРИЯ

Область применения

Методы потенциометрического и амперометрического титрования для определения Pu чаще всего используются для конечных материалов производства. Методики окислительно-восстановительного титрования применялись и для последовательного определения Pu и U, и для определения Pu в присутствии U.

Основные принципы

Окислительно-восстановительные методы для плутония основаны либо на паре Pu(VI)-Pu(IV), либо на паре Pu(III)-Pu(IV). В первом случае весь Pu окисляется до шестивалентного состояния, используя подходящий окисляющий реагент, обычно AgO или Ce(IV). Затем Pu(VI) титруется стандартным раствором Fe(II). Обычно Fe(II) добавляется с избытком, который титруется обратно стандартным раствором Ce(IV) или дихроматом.

Во втором случае весь Pu восстанавливается до трехвалентного состояния с помощью сильного восстанавливающего реагента. Трехвалентный Pu титруется Ce(IV) или дихроматом.

Окислительно-восстановительные процедуры титрования классифицируются по методам, используемым для определения потенциметрической или амперометрической точки окончания (используется также спектрофотометрическая точка окончания). Эти методы способны давать относительное стандартное отклонение менее 0.1%.

При потенциметрическом титровании точка окончания определяется путем измерения потенциала окисления (или восстановления) раствора при проведении титрования. Титрование сопровождается измерением потенциала между двумя электродами, погруженными в титруемый раствор. Один из электродов, предназначенный в качестве сравнительного электрода, не подвержен влиянию изменений в растворе. Другой электрод (индикаторный) является инертным, обычно из благородного металла, который является чувствительным к окислительно-восстановительному потенциалу раствора. Напряжение измеряется с помощью прибора с высоким входным сопротивлением, чтобы обнаружить даже незначительный ток от электродов или раствора. Обнаружено, что, когда потенциал электрода мониторируется постоянно в течение всего процесса добавления титранта, имеет место большое изменение потенциала (от 200 до 400 мВ) вблизи точки окончания. Точное положение точки окончания может быть определено с помощью построения кривой титрования для потенциала как функции объема титранта; с помощью математической обработки этих данных; или, если изменение потенциала имеет достаточно резкую форму, с помощью титрования и окончания добавления титранта, когда наблюдается большое изменение потенциала (методика «внезапной остановки»). Поскольку изменение потенциала является критичным измерением, острота точки окончания является ограничивающим фактором, влияющим на точность потенциметрического титрования.

При амперометрическом титровании точка окончания определяется путем измерения тока, образованного при реакции электроактивных составляющих при добавлении титранта в раствор. Метод использует индикаторно-сравнительную пару электродов или пару индикаторных электродов. В методе с единственным сравнительным электродом потенциал прикладывается к индикаторному электроду, что делает одного из составляющих (реактив, титрант или продукт) электроактивным. В течение титрования потенциал поддерживается постоянным по отношению к сравнительному электроду, и ток, который течет по системе, измеряется точным пикоамперметром постоянного тока как функция объема добавляемого титранта. В методе двух индикаторных электродов разность потенциалов между двумя электродами остается постоянной в течение титрования, а изменения тока также измеряются как функция объема добавляемого титранта. Точное положение точки окончания титрования может быть получено из графика тока в зависимости от объема титранта, используя математическую обработку данных или методику «внезапного окончания», где ток в точке окончания равен нулю или близок к нулю. Точность, с которой может быть определена точка окончания титрования, ограничивает точность амперометрического титрования. Потенциал, используемый при титровании, может быть выбран так, чтобы ограничивающий ток измерялся либо для реагента, либо для титранта, либо для продукта, в зависимости от того, для какого из них точка окончания является самой острой.

Оборудование

Окислительно-восстановительные методы титрования требуют, в дополнение к обычному аппаратному оснащению лаборатории, некоторых специальных приборов, таких, как аналитические весы, мерные объемные или весовые бюретки, микробюретки и стеклянная посуда. Коммерчески доступный аппарат для титрования имеет следующие аксессуары:

- Методы амперометрической точки окончания.

(a) Точный микроамперметр и пикоамперметр.

(b) Источник питания для регулируемого постоянного потенциала с точным милливольтметром.

- Методы потенциметрической точки окончания.

(a) Источник постоянного тока.

(b) Точный милливольтметр; пригоден высококачественный рН-метр с милливольтровой индикацией.

Основные источники погрешности

- Неопределенность характеристик стандартных образцов, используемых для стандартизации титранта
- Неопределенность результатов измерения аналитических весов
- Изменение в титре стандартного раствора
- Неправильные действия оператора

Интерференция может быть вызвана ионами, которые претерпевают тот же набор окислительно-восстановительных реакций, что и ионы Pu. Такие элементы увеличат кажущееся содержание плутония в образце. Если интерференция носит количественный характер, что справедливо для Fe в процедурах, использующих пару Pu(III)-Pu(IV), соответствующая корректировка может быть выполнена с помощью определения содержания Fe.

3. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Область применения

Комплексонометрическое титрование может быть применено к большинству материалов, содержащих Pu, которые можно превратить в раствор. Чтобы анализировать растворы высокой чистоты, до титрования необходимо удалить интерферирующие составляющие.

Основные принципы

При титрометрическом анализе, могут быть использованы реагенты, которые образуют стабильные соединения с Pu, если в распоряжении имеется подходящий индикатор точки окончания. Для определения точки окончания титрования может быть использовано изменение цвета, если реагент либо образует, либо удаляет окрашенное соединение. Альтернативно, индикатором точки окончания может быть красящее вещество, которая образует окрашенное соединение, имеющее менее стабильную постоянную, чем вещество, которое титруется.

Наиболее часто применяемым комплексонометрическим титрантом для Pu является двунариевая соль (этилендинитрило) тетраацетатной кислоты (EDTA). Поскольку образуются прочные соединения, может быть получена резкая точка окончания. Основной недостаток: EDTA образует соединения со многими элементами. Тщательно выбирая величину pH и индикатор, и выборочно комбинируя составляющие, влияющие на потенциал, часто можно преодолеть проблемы, возникающие из-за отсутствия специфичности реагента. С точки зрения учета и контроля ЯМ, отсутствие специфичности комплексонометрических процедур является серьезной проблемой. Например, если раствор, содержащий Th, заменяется образцом, содержащим плутоний, или добавляется к образцу плутония, замена не будет обнаружена и результат анализа переоценит содержание плутония. Поэтому, чтобы удалить такие интерференции, настоятельно рекомендуется, чтобы шаг разделения, характерный для плутония, был добавлен к процедуре. Альтернативно могут быть использованы методы, которые не страдают от этих интерференций.

Все окисленные состояния плутония образуют соединения с EDTA в пропорции 1:1. Потенциально возможно, что этот факт исключает необходимость шага для установления валентности, если в распоряжении имеется подходящий индикатор точки окончания. Предварительная обработка образца должна гарантировать, что весь Pu в образце находится в одном состоянии окисления; комплексонометрическое титрование предполагает использование либо трехвалентного, либо четырехвалентного Pu.

Оборудование

Стандартное аналитическое лабораторное оборудование.

Основные источники погрешности

Источники погрешности в комплексонометрических процедурах являются общими для титрометрического анализа:

- погрешности работы с пипеткой и/или погрешности взвешивания,
- погрешности обнаружения точки окончания,
- неправильная предварительная подготовка.

4. КУЛОНОМЕТРИЯ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

Область применения

Кулонометрия с контролируемым потенциалом применялась к различным материалам, содержащим плутоний, от относительно чистых растворов до сильно воспламеняющихся оксидов, карбидов и нитридов плутония и облученного ядерного топлива. В качестве рабочих электродов используются платиновые или золотые петлевые электроды или медные ванны. Обычно, на одно определение используются образцы, содержащие от 5 до 15 мг Pu.

Кулонометрия с контролируемым потенциалом (ККП) особенно хорошо подходит для анализа облученного материала, т.к. для определения требуется образцы, содержащие несколько миллиграммов плутония. Более того, метод пригоден для проведения дистанционного анализа, поскольку внутри перчаточного бокса или горячей камеры должна находиться только кулонометрическая ячейка.

Основные принципы

При ККП определяемое вещество подвергается электролизу на рабочем электроде, потенциал которого контролируется или поддерживается постоянным в течение электролиза с помощью потенциостата, и ток интегрируется с помощью электронного интегратора или кулонометра. В обычном устройстве регистрирующий электрод помещается в отдельную часть ячейки, соединенную с раствором образца полупроницаемым сепаратором, чтобы предотвратить обратное течение необходимой реакции на работающем электроде. Раствор тщательно перемешивается, чтобы достичь быстрого электролиза. Время для обычного электролиза составляет 15 мин.

Кулонометрию с контролируемым потенциалом (ККП) можно отнести к специальному роду окислительно-восстановительного титрования, при котором в качестве титранта используется электрический ток. По сравнению с большинством методов окислительно-восстановительного титрования кулонометрия достигает высокой точности при количествах плутония 5 –15 мг в присутствии большого количества U, Al и нитратов. Поэтому методика нашла широкое применение как для определения Pu в растворах облученного топлива, так и для необлученных материалов.

При анализе методом ККП определяемые составляющие измеряют с помощью контролируемого электролиза, выделяя их на электроде, величина потенциала поддерживается такой, чтобы предотвратить нежелательные реакции на электроде. Потенциал рабочего электрода контролируется с помощью потенциостата.

При обычном электролизе ток уменьшается экспоненциально в процессе прохождения реакции, пока не достигнет фонового значения. Затем электролиз прекращается. Из количества электричества, затраченного на реакцию (измеренного с помощью интегратора тока во времени), используя закон Фарадея можно рассчитать определяемое количество вещества.

Оборудование

Потенциостат, интегратор, цифровой вольтметр и электролизная ячейка.

Основные источники погрешности

- Неопределенность характеристик стандартного образца, используемого для калибровки
- Неопределенность результатов измерений аналитических весов
- Несоразмерное удаление кислорода из ячейки до и во время проведения электрохимических шагов
- Неправильная работа сравнительного электрода, вызывающая сдвиг действительного значения контролируемого потенциала
- Неправильные действия оператора

5. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

Область применения

Спектрофотометрические процедуры могут применяться для определения плутония в разнообразных материалах, таких, как разбавленные растворы, растворы отходов и промышленные потоки. Спектрофотометрические методы применялись для определения содержания плутония в металлическом плутонии или оксиде плутония после растворения.

Прямые спектрофотометрические методы обычно применяются для определения концентрации Pu в растворах или образцах, в которых Pu является основной составляющей. Сходимость прямых методов обычно ниже, чем 0.5% для относительного стандартного отклонения (ОСО), и часто составляет от 1% до 2%. Спектрофотометрические методы имеют более высокую точность, так что ОСО может составлять 0.1% или ниже. Повышенная точность достигается с помощью подходящего растяжения шкалы, используемой для измерения интенсивности света. Такое расширение шкалы может быть выполнено путем расположения кювет, содержащих растворы нужных концентраций в отсеке ячейки прибора, и уточнения шкалы передачи (поглощения). В «методе передаточного отношения» неизвестный раствор сравнивается с известным раствором немного более низкой концентраций. В «методе критичной точности» нужны два раствора; один более концентрированный, чем неизвестный раствор, другой – менее концентрированный. Дифференциальная спектрометрия может обеспечивать точность и сходимость, сравнимые с точностью и сходимостью титриметрических методов. Методика может оказаться полезной для определения Pu в разбавленных растворах и технологических потоках.

Хромогенические методы используются для определения микрограммовых количеств Pu. Относительное стандартное отклонение обычно находится в диапазоне от 0.5% до 2%. Растворы, содержащие продукты деления или другие интерферирующие ионы, требуют предварительного выделения плутония до проведения спектрофотометрии. Для последовательного определения U и Pu может быть использован автоматизированный метод с использованием тетрапропиламмоний нитрата.

Основные принципы

Спектрофотометрическое определение Pu основано на поглощении света определенной длины волны составляющими или соединениями Pu в растворах. Поглощаемая доля исходящего света пропорциональна концентрации поглощающих составляющих. Водные кислотные растворы плутония могут содержать этот элемент в трехвалентной, четырехвалентной и шестивалентной формах, или реже в пятивалентной форме. Каждое отдельное состояние окисления Pu имеет характеристический спектр поглощения, состоящий, главным образом, из узких полос.

Если плутоний определяется спектрофотометрически по полосам поглощения, характерным для отдельного состояния окисления, необходимо контролировать температуру и концентрацию кислоты. Это особенно важно, если концентрация Pu рассчитывается по молярному поглощению. Однако, если готовятся стандартные образцы и строится калибровочная кривая, необходим контроль растворителя и температуры.

Определение плутония с использованием полосы поглощения окисленного состояния также относится к «прямому определению». Поскольку молярное поглощение этих полос поглощения обычно является низким, прямые определения предназначены, главным образом, для более высоких концентраций плутония или образцов, где плутоний является основной составляющей.

Существует ряд хромогенов, которые взаимодействуют с Pu, образуя окрашенные соединения. Эти соединения, как правило, имеют высокий молярный коэффициент поглощения и удобны для определения низких концентраций Pu. Использование хромогенического метода, в общем случае, требует, чтобы весь Pu находился в одном определенном состоянии окисления. Поскольку Th, U и многие другие катионы могут образовывать окрашенные соединения, которые взаимодействуют с плутонием, обычно требуется предварительное разделение. Для определения плутония низкой концентрации в растворах могут оказаться более предпочтительными ядерные методы, такие, как альфа и гамма- спектрометрия.

Оборудование

Прямые или дифференциальные методы требуют спектрофотометра высокой точности с записью с двойным измерителем цвета, полосой пропускания, равной 1 нм или ниже, изменяемой шириной щели и камерой для пробы, с регулируемой температурой (для дифференциальных методов требуется контроль температуры с точностью до 0.2°C). Для дифференциальных методов предпочтительным является прибор с двойным потоком. Желательно цифровое считывание. Точность измерения длины волны должна находиться в пределах 0.1 нм. Фотометрическая точность и воспроизводимость должны составлять 0.15% между 1 и 2 единицами поглощения. Требуемый диапазон длины волны будет зависеть от анализов, которые должны выполняться с помощью данного прибора. Если анализы выполняются в полосе 831 нм Pu(VI), диапазон спектрофотометра должен простираться до 950 или 1000 нм.

Для многих хромогенических методов (кроме метода с использованием тетрапропиламмония) подходит незаписывающий спектрофотометр с полосой пропускания 10 нм (или менее). По сравнению с визуальным считыванием более предпочтительным является цифровое считывание.

Основные источники погрешности

- Погрешности измерения объема при работе с капельницей, при разбавлении или приготовлении растворов определенного объема.
- Неполное разделение или неправильное состояние окисления плутония.
- Присутствие других окислительных состояний кроме одного выбранного состояния.
- Неправильная установка спектрофотометра на максимум полосы пропускания.
- Различия в составе между стандартными и анализируемыми образцами.

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

6. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ Pu(III) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАБОРА ДИОДОВ

Область применения

Этот метод используется для определения общего количества плутония в виде Pu(III) в нитратных и хлоридных растворах. Методика применима к растворам порошков и таблеток диоксидов, смешанных диоксидов оружейного типа, металлического плутония и нитратных растворов плутония (твердые образцы растворяются). Диапазон измерения концентраций Pu для растворов плутониевых образцов составляет 1-200 г /л.

Основные принципы

При спектрофотометрических измерениях с использованием набора диодов определяемое вещество поглощает свет на частотах, характерных для этого вещества. Количество света, поглощенного для каждой длины волны, прямо пропорционально концентрации исследуемой части вещества. Поглощение является функцией состояния окисления и выбранного для измерения соединения, полученного в матрице раствора. Закон Бера позволяет количественно определять исследуемую часть вещества по отношению к стандартному образцу, когда оба раствора измеряются при одних и тех же условиях. Набор фоточувствительных диодов позволяет проводить фактически одновременный сбор спектральной информации для всего диапазона прибора, например, 190-820 нм (или для любой выбранной части диапазона). Полный спектр поглощения может быть получен за 0.1 с; однако, оптимальная сходимость получается для многократно измеренного спектра, собранного за 4 с.

Восстановление до Pu (III) выполняется с помощью добавления к аликвоте образца измеренного количества восстанавливающего раствора.

- Для нитратных растворов в качестве восстановителя рекомендуется сульфамат железа. Аликвоты (1 мл или менее) раствора пробы разбавляют 10 мл раствора восстановителя/матрицы железа до концентрации Pu - 1г/л и измеряют.

- Для хлоридных растворов в качестве восстановителя рекомендуется аскорбиновая кислота. Чтобы связать ионы фтора, аликвоты раствора образца, каждая из которых содержит 50-100 мг плутония, разбавляют 2 мл раствора циркония, 2мл раствора восстановителя аскорбиновой кислоты и 1.0 моль HCl до суммарного объема 25 мл, получая для измерения растворы с концентрацией Pu 2-4 г/л.

Концентрация плутония определяется с помощью измерения поглощения света раствором образца в сине-зеленом диапазоне от 510 до 640 нм, где наблюдается широкий дублет. Для вычисления концентрации используется программное обеспечение количественного спектрального анализа, которое производит подгонку спектра образца, используя спектральную информацию от стандартных растворов. Для измерения плутония использовалось программное обеспечение подгонки спектра, как коммерчески доступное, так и специализированное для конкретного заказчика.

Оборудование

- Спектрофотометр с набором диодов для диапазона длин волн 190-820 нм
- Аналитические весы с ценой деления 0.1 мг
- Измеритель плотности раствора с ценой деления 0.1 мг/мл
- Регулируемые калиброванные пипетки фиксированного объема, выдающие объемы в нужном диапазоне для образцов и растворов матриц-восстановителей.

Основные источники погрешности (Мешающие влияния)

- материалы, поглощающие свет в диапазоне поглощения плутония
- нерастворимые твердые частицы, вызывающие рассеяние света
- сильные окисляющие или комплексообразующие вещества, препятствующие полному восстановлению плутония до состояния окисления плутония (III)
- анионы, смещающие спектр.

7. РЕГИСТРАЦИЯ АЛЬФА-ИЗЛУЧЕНИЯ

Область применения

Этот метод применим для радиоактивных растворов, которые требуют экранирования и работы с ними на расстоянии, и может использоваться в качестве процедуры определения плутония в разбавленных растворах облученного топлива и определения плутония в растворах отходов, если известна удельная активность Pu. Если удельная активность определяется исключительно для этого метода, следует использовать другие методы, такие, как масс-спектрометрия с изотопным разбавлением. Для анализа разбавленных растворов метод был вытеснен масс-спектрометрическим методом с изотопным разбавлением. Альфа - излучатели, такие как Am, Cm, U и Np оказывают мешающее влияние и, если их количества неизвестны или не могут быть определены, они должны быть отделены от Pu.

Основные принципы

Для прямого метода (без разделения) аликвота образца помещается на регистрирующий диск и определяется полная активность альфа-излучения. Определяются мешающие альфа-излучения и вводятся необходимые поправки.

С другой стороны мешающие альфа-излучатели могут удаляться. Плутоний восстанавливается до Pu(III) гидроксиламин-гидрохлоридом и затем количественно окисляется до Pu(IV) нитратом натрия. Pu(IV) выделяется из 0.5 до 1,5 М раствора азотной кислоты в 0,5 М теноил-трифторо-ацетон (ТТА) в ксилене. Органическая фаза выделяется из водной фазы и промывается в 0,5 М HNO₃. Аликвота органической фазы выпаривается на регистрирующей пластине, и определяется активность, путем регистрации альфа-излучения. Если присутствуют значительные количества Zr или Fe, Pu выделяется из органической фазы, используя 10 М HNO₃, и определяется активность с помощью регистрации альфа-излучения.

Другие альфа-излучатели, такие как U, Am, Cm и Th не извлекают в ТТА-ксилене из 1М кислоты. Нептуний не извлекается, если он окислен до (V) валентного состояния. Цирконий и железо извлекают, но остаются в органической фазе, когда Pu извлекается с помощью 10 М HNO₃.

Оборудование

Альфа-счетчик. Подходит целый ряд счетчиков различного типа. Критерием является стабильность электронной системы, способность надежно работать при высоких скоростях счета и устойчивость к высокой бета-активности. Альфа-счетчик, использующий кремниевый поверхностно-барьерный детектор, содержит следующие составляющие: (1) удаляемую светонепроницаемую камеру, в которую могут помещаться детектор и регистрирующая пластина, (2) источник питания для напряжения смещения детектора, (3) предусилитель, (4) усилитель с дискриминатором или одноканальный анализатор, а также (5) счетчик и таймер.

Основные источники погрешности

- Статистика регистрации.
- Неизмеряемое выделение Рu при процедуре извлечения.
- Самопоглощение, которое имеет место, если образец, который должен выпариваться на регистрирующей пластине, содержит нелетучие примеси, препятствующие получению «невесомого» источника. В этом случае более точные результаты могут быть получены путем обратного извлечения органической фазы с помощью 10 М азотной кислоты и электроплакируя Рu из водной фазы на регистрирующую пластину. Также используется вакуумная сублимация с помощью нити накаливания.

Известными мешающими явлениями в данном методе являются свободные сульфатные, фосфатные, фторидные и оксалатные ионы. Концентрация свободной серной кислоты должна поддерживаться ниже 0.1 М. Каждый ион фтора, присутствующий в образце, должен быть связан нитратом алюминия до извлечения Рu из водного раствора азотной кислоты. Чтобы предотвратить образование полимера, следует выполнить разбавление образца HNO₃ до концентрации, по крайней мере, 1М.