

**На правах рукописи**



**Чухланцева Екатерина Владимировна**

**Экстракционно-хроматографическое выделение и разделение актиноидов сорбентами, импрегнированными нейтральными фосфорорганическими соединениями, тетраоктилдигликольамидом, фосфорилподандами кислотного типа**

Специальность 02.00.02 – «Аналитическая химия»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург - 2013

Работа выполнена на кафедре аналитической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н.Ельцина» и в центральной заводской лаборатории федерального государственного унитарного предприятия «Производственное объединение «Маяк».

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент  
**Неудачина Людмила Константиновна**

Официальные оппоненты: **Поляков Евгений Валентинович**,  
доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, заведующий лабораторией физико-химических методов анализа

**Лисиенко Дмитрий Георгиевич**,  
кандидат химических наук, доцент, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н.Ельцина», доцент кафедры физико-химических методов анализа

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет», г. Самара

Защита состоится 23 декабря 2013 г. в 15<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н.Ельцина» по адресу: 620000, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. МТ-301.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н.Ельцина».

Автореферат разослан «22» ноября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор химических наук, профессор

Ямщиков  
Леонид Федорович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Переработка отработанного ядерного топлива (ОЯТ) является одной из наиболее актуальных задач современной атомной энергетики. В ходе технологического процесса переработки ОЯТ получают большое количество различных материалов, которые широко применяются во многих отраслях народного хозяйства, науки и техники. Аналитический контроль качества изготавливаемых материалов обеспечивается широким спектром радиохимических, физических и физико-химических методов анализа.

Аналитическому контролю подлежат материалы, получаемые из переработанного ОЯТ, а также технологические растворы, образующиеся в ходе переработки ОЯТ. Сложный состав таких материалов, наличие мешающих компонентов затрудняет получение надежных результатов анализа. Одним из перспективных путей решения этой проблемы является разработка комбинированных методов анализа, включающих предварительное отделение мешающего вещества.

На сегодняшний день наиболее эффективными методами отделения и концентрирования являются экстракционные и хроматографические методы, которые достаточно избирательны и обеспечивают высокую степень извлечения. Экстракционные методы отличаются исключительно простой техникой исполнения. Тем не менее, применение экстракционных методов при анализе препаратов радионуклидов нежелательно из-за высокой дозовой нагрузки на персонал, а также сложности ее технической реализации в условиях закрытых боксов. С этой точки зрения предпочтительны хроматографические методы разделения.

Из хроматографических методов наиболее перспективным признан вариант экстракционной хроматографии, в котором используют распределительно-хроматографические колонки с «обращенными фазами» (импрегнированные сорбенты). В качестве неподвижной фазы в экстракционной хроматографии используют селективный органический комплексообразователь, нанесенный на инертный носитель (нековалентное связывание), а подвижной – раствор разделяемых веществ.

В настоящее время метод экстракционной хроматографии широко используется в методиках измерений актиноидов и лантаноидов. Однако,

существующие способы выделения и разделения базируются на использовании сорбентов прошлого поколения, применение которых характеризуется высокой продолжительностью проведения анализа, недостаточной чувствительностью, низкой селективностью разделения. Поэтому поиск новых, а также повышение эффективности применения существующих сорбентов, является важной научной и практической задачей, требующей разрешения.

**Цель работы.** Исследование и поиск оптимальных условий практического применения импрегнированных сорбентов, подходящих для экстракционно-хроматографического отделения и разделения актиноидов для последующего анализа материалов и технологических растворов, получаемых в ходе переработки ОЯТ.

Достижение указанной цели потребовало решения следующих задач:

1 Систематическое изучение сорбционной способности сорбентов, импрегнированных органическими соединениями различных классов, селективных по отношению к актиноидам. Выбор наиболее эффективных сорбентов для применения в анализах материалов определенного состава.

2 Исследование закономерностей влияния различных факторов на процессы выделения и разделения актиноидов выбранными сорбентами. Установление оптимальных условий выделения определяемых веществ.

3 Разработка принципиальных схем анализа актиноидных материалов и технологических растворов, образующихся в ходе переработки ОЯТ, включающих предварительное экстракционно-хроматографическое отделение определяемого вещества от мешающих компонентов.

**Научная новизна.**

1 Определены оптимальный состав и условия применения сорбента, импрегнированного нейтральными фосфорорганическими соединениями (НФОС), позволяющего отделять макроколичества урана (VI) от примесей для последующего определения примесей в урановых материалах. Обнаружено, что сорбент, импрегнированный эквимолярной смесью триоктилфосфиноксида (ТОФО) и диизооктилметилфосфоната (ДиОМФ) обладает максимальной емкостью «до проскока» урана (VI) (156 мг/г сорбента). Установлено влияние состава подвижной фазы на экстракционно-хроматографическое отделение примесей циркония (IV), тория (IV), ванадия (V) и железа (III) от макроколичеств урана (VI) сорбентом, импрегнированным эквимолярной

смесью ТОФО и ДиОМФ, и определен наиболее эффективный элюент для их разделения – азотнокислый раствор оксалата аммония. Показана возможность применения данного сорбента на стадии отделения примесей от урана для последующего определения примесей в урановых материалах.

2 Впервые установлены оптимальные условия турбидиметрического определения массовой доли фосфора в диоксиде плутония с предварительным экстракционно-хроматографическим отделением макроколичеств плутония на сорбенте, импрегнированном трибутилфосфатом (ТБФ).

3 Установлено влияние состава подвижной фазы на сорбцию ряда элементов сорбентом, импрегнированным тетраоктилдигликольамидом (ТОДГА). Выявлено, что коэффициенты распределения элементов при сорбции из азотнокислых сред (1,5 – 4 моль/дм<sup>3</sup>) возрастают в ряду Fe(III)<U(VI)<Ce(III)<Eu(III)~Am(III)<Np(IV)≤Th(IV), из солянокислых сред (1 – 4 моль/дм<sup>3</sup>) в ряду Ce(III)<Eu(III)~Am(III)~U(VI)<Th(IV). Определено влияние содержания ТОДГА и концентрации азотной кислоты и нитрата аммония на извлечение макроколичеств америция (III) сорбентом, импрегнированным ТОДГА. Установлено, что максимальной емкостью «до проскока» америция обладает сорбент, импрегнированный 30 % масс. ТОДГА (более 100 мг/г сорбента, раствор азотной кислоты с концентрацией 6 моль/дм<sup>3</sup>). Впервые установлены оптимальные условия отделения примесей от макроколичеств америция для последующего их спектрального определения в диоксиде америция и оптимальные условия измерений содержания нептуния в концентратах урана методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) со спектрофотометрическим детектированием с применением сорбента, импрегнированного ТОДГА.

4 Впервые установлено влияние структуры фосфорилподанда кислотного типа на сорбцию тория (IV) сорбентами, импрегнированными 1,5-бис[2-(оксиэтоксифосфинил)фенокси]-3-оксапентаном (I), 1,5-бис[2-(оксиэтоксифосфинил)-4-(этил)фенокси]-3-оксапентаном (II), 1,5-бис[2-(оксиэтоксифосфинил)-4-(трет-бутил)фенокси]-3-оксапентаном (III), 1,5-бис[2-(бутоксифосфинил)-4-(этил)фенокси]-3-оксапентаном (IV). Определено, что коэффициент распределения тория (IV) возрастает в ряду фосфорилподандов I<III<IV<II. Впервые обнаружено проявление синергетического эффекта при сорбции актиноидов сорбентами, импрегнированными смесью нитрата метилтриоктиламмония (МТОАН) и фосфорилподанда II, и установлено, что

максимальное проявление синергетического эффекта наблюдается при их массовом соотношении 1:1 и 2:1. Установлено влияние концентрации оксалата аммония на сорбцию урана (VI), тория (IV), плутония (IV) и циркония (IV) сорбентом, импрегнированным смесью МТОАН и фосфорилподанда II, и выявлено, что введение малых количеств оксалата аммония (до 50 мг/дм<sup>3</sup>) в состав подвижной фазы незначительно снижает коэффициент распределения плутония (IV). Впервые установлены оптимальные условия определения массовых концентраций нептуния и плутония в рафинатных растворах, образующихся при переработке ОЯТ, и в концентратах урана методом ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием с применением сорбента, импрегнированного смесью МТОАН и фосфорилподанда II.

**Практическая значимость.** На основании результатов исследований, изложенных в настоящей диссертационной работе, предложены следующие методики экстракционно-хроматографического отделения и разделения актиноидов исследованными импрегнированными сорбентами:

- методика экстракционно-хроматографического отделения макроколичеств урана от примесей для их последующего определения;

- методика измерений массовой доли фосфора в диоксиде плутония, включающая предварительное экстракционно-хроматографическое отделение плутония сорбентом, импрегнированным ТБФ. Разработанная методика измерений аттестована метрологической службой ФГУП «ПО «Маяк» - свидетельство об аттестации № 1425-2010, срок действия до 15.03.2015;

- методика экстракционно-хроматографического отделения макроколичеств америция для последующего определения примесей в америциевых материалах и растворах;

- методика измерений содержания нептуния в концентратах урана с использованием сорбента, импрегнированного ТОДГА;

- методика измерений содержания нептуния и плутония в технологических растворах (рафинатах) с использованием сорбента, импрегнированного смесью МТОАН и фосфорилподанда кислотного типа.

Проведено внедрение методик измерений «Фосфор. Методика выполнения измерений массовой доли фосфора в диоксиде плутония турбидиметрическим методом» и «Нептуний. Методика измерений соотношения массовых долей нептуния и урана в концентратах урана

спектрофотометрическим методом с экстракционно-хроматографическим выделением нептуния».

### **Положения, выносимые на защиту:**

1 - закономерности влияния состава неподвижной фазы на сорбцию уранил-ионов сорбентами, импрегнированными НФОС и их смесями; результаты определения емкости по урану сорбентов, импрегнированных НФОС; влияние концентрации оксалат-, хлорид- и фторид-ионов в подвижной фазе на сорбцию циркония и тория; условия экстракционно-хроматографического отделения макроколичеств урана от тория, циркония, ванадия и железа;

2 - условия экстракционно-хроматографического разделения макроколичеств плутония и фосфат-ионов; схема турбидиметрического определения фосфат-ионов в элюате, полученном после отделения ионов плутония;

3 - влияние концентрации азотной и соляной кислот на сорбцию ионов урана (VI), тория (IV), европия (III), церия (III), америция (III) и железа (III) сорбентом, импрегнированным ТОДГА; результаты определения емкости по америцию (III); условия экстракционно-хроматографического отделения макроколичеств америция (III) от церия (III) и железа (III); оптимальные условия отделения нептуния (IV), плутония (IV) от макроколичеств урана (VI) сорбентом, импрегнированным ТОДГА;

4 - зависимость влияния концентрации азотной кислоты на сорбцию тория (IV) сорбентами, импрегнированными фосфорилподандами кислотного типа различной структуры; связь между структурой фосфорилподанда и его комплексообразующей способностью;

5 - закономерности влияния содержания МТОАН в неподвижной фазе на сорбцию урана (VI), тория (IV), нептуния (IV) сорбентами, импрегнированными смесью фосфорилподанда кислотного типа и МТОАН; результаты исследования влияния оксалат-ионов в подвижной фазе на сорбцию и десорбцию элементов; оптимальные условия экстракционно-хроматографического разделения ионов нептуния (IV), тория (IV), урана (VI) и плутония (IV) сорбентами, импрегнированными смесью МТОАН и фосфорилподанда.

**Апробация работы.** Основные результаты работы доложены и обсуждены на пятой юбилейной научно-практической конференции «Ядерно-промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы» (Озерск, 2009 г.), на четвертой Российской школе по радиохимии и ядерным технологиям (Озерск, 2010 г.), на I съезде аналитиков России «Аналитическая химия – новые методы и возможности» (Москва, 2011 г.), на третьем всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2011 г.), на II съезде аналитиков России (Москва, 2013 г.).

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликовано 11 работ, в том числе: 5 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, 5 тезисов докладов Всероссийских и международных конференций. Получен 1 патент на изобретение.

**Структура и объем диссертации.** Работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка цитируемой литературы, 7 приложений. Диссертационная работа изложена на 149 страницах, содержит 27 таблиц, 49 рисунков и список использованной литературы (176 наименований).

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** раскрыта актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования.

**В литературном обзоре** систематизирована информация об импрегнированных сорбентах для выделения, разделения и концентрирования актиноидов: приведены состав, сорбционные свойства, условия применения как широко известных, так и мало изученных импрегнированных сорбентов. На основании сравнения сорбционных характеристик осуществлен выбор состава наиболее перспективных сорбентов для выделения и разделения актиноидов в зависимости от природы определяемого вещества и состава анализируемых материалов (табл.1).

**Во второй главе** (методической части) представлена информация об используемых реактивах, растворах, материалах, основных приборах, методиках получения сорбентов и исследования их сорбционных характеристик. Описано приготовление сорбентов. Приведены методики заполнения хроматографических колонок. Описана применяемая модульная

хроматографическая установка «PerkinElmer», оснащенная спектрофотометром «Lambda 35» с программным обеспечением «UVWinLab», проточной кюветой с длиной оптического пути 5 см, дозирующим краном с петлей-дозатором «Rheodyne 7010», двумя насосами для жидкостной хроматографии «PerkinElmer» серии 200. При проведении экспериментов с использованием стеклянных колонок для измерения оптической плотности растворов применяли спектрофотометры «КФК-3МП»; «СФ-2000»; «Lambda 35» и стеклянные кюветы с толщиной светопоглощающего слоя 20; 30 и 100 мм.

Таблица 1 – Анализируемые материалы и выбранные сорбенты

Материал	Определяемое вещество	Носитель	Экстрагент
Урановые материалы	Примеси железа, тория, циркония, ванадия	Сополимер стирола с дивинил-бензолом	ТБФ, ТОФО, ДиОМФ
Плутониевые материалы	Фосфор		ТБФ
Америциевые материалы	Примеси кальция, натрия, никеля, марганца, цинка, алюминия, железа, хрома, кремния, церия, титана		ТОДГА
Рафинатные и технологические растворы	Нептуний, плутоний		Фосфорилподанд кислотного типа

**Третья глава** посвящена изучению сорбционных свойств сорбентов, импрегнированных НФОС и их смесями, обсуждены возможности применения данных сорбентов для выделения макроколичеств урана и плутония.

Для выбора оптимального состава неподвижной и подвижной фаз для извлечения макроколичеств урана (VI) проводились исследования сорбционных свойств сорбентов, импрегнированных ТОФО, ДиОМФ, ТБФ и их смесями (рис. 1). Молярное соотношение компонентов в смесях было следующее: [ТОФО]:[ТБФ]=1:1; 3:1, [ДиОМФ]:[ТОФО]=1:1; 2:1; 3:1; 1:2.

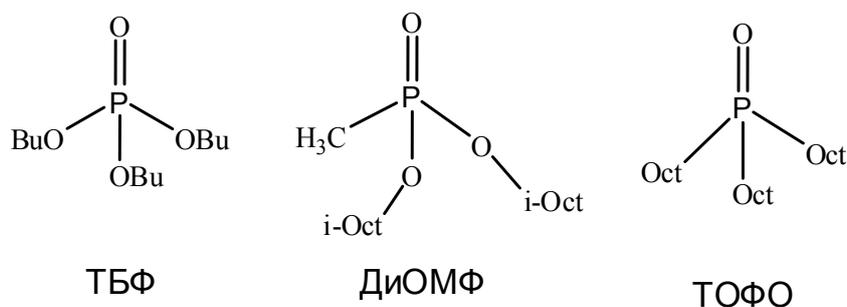
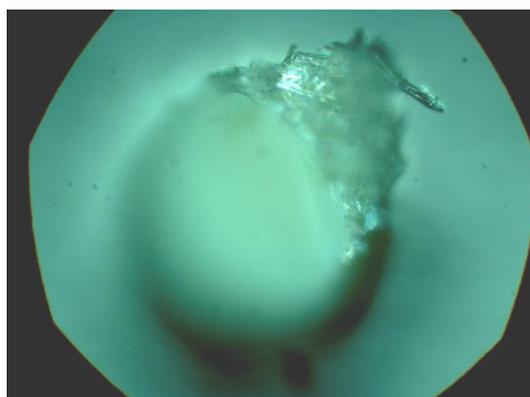


Рисунок 1 – Структурные формулы НФОС

Изучено влияние концентрации азотной кислоты на извлечение урана (VI) в статическом режиме. Установлено, что коэффициенты распределения урана (VI) для сорбентов, содержащих индивидуальные НФОС, при концентрации азотной кислоты 6 моль/дм<sup>3</sup> убывают в последовательности ДиОМФ > ТОФО ≥ ТБФ, в то время как использование смеси [ТОФО]:[ТБФ]=1:1 приводит к существенному возрастанию сорбции урана (VI). Максимальные коэффициенты распределения урана (VI) для сорбентов, содержащих смесь ТОФО и ДиОМФ, достигаются при молярном соотношении [ДиОМФ]:[ТОФО]=1:2 и [ДиОМФ]:[ТОФО]=1:1 (при концентрации азотной кислоты 6 моль/дм<sup>3</sup>).

Установленная низкая эффективность сорбентов, импрегнированных ТОФО и смесью ТОФО и ТБФ в молярном соотношении [ТОФО]:[ТБФ]=3:1, по-видимому, связана с образованием твердых частиц ТОФО на поверхности сорбента (рис. 2).



*Рисунок 2 - Микрофотография сорбента, импрегнированного ТОФО, 300-кратное увеличение (Leica DMRX, Leca DFC-480)*

Установлена емкость до «проскока» урана (VI) сорбентов, импрегнированных эквимольными смесями [ТОФО]:[ТБФ] и [ТОФО]:[ДиОМФ], обладающих максимальным извлечением урана (VI) (табл. 2). В качестве «проскоковой» условно принимали концентрацию урана (VI), равную 10 мг/дм<sup>3</sup>.

Максимальной емкостью «до проскока» обладает сорбент, содержащий 60 % масс. эквимольной смеси [ТОФО]:[ДиОМФ]. Емкость разработанного сорбента существенно выше емкости известных импрегнированных сорбентов, что является несомненным преимуществом. Данный сорбент по своим емкостным характеристикам может конкурировать с химически модифицированными сорбентами.

Таблица 2 - Емкость сорбентов, импрегнированных НФОС, «до проскока» U(VI). Условия:  $m_{\text{сорб}} = 1 \text{ г}$ ,  $d_{\text{кол}} = 8 \text{ мм}$ ,  $C(U) = 20 \text{ г/дм}^3$ ,  $V = 1 \text{ см}^3/\text{мин}$

Состав неподвижной фазы	Массовая доля неподвижной фазы, %	Емкость по урану (VI), мг на 1 г сорбента
ТОФО:ТБФ с молярным соотношением 1:1	20	1
ТОФО:ТБФ с молярным соотношением 1:1	52	55
ТОФО:ТБФ с молярным соотношением 1:1	63	52
ТОФО:ДиОМФ с молярным соотношением 1:1	50	126
ТОФО:ДиОМФ с молярным соотношением 1:1	55	144
ТОФО:ДиОМФ с молярным соотношением 1:1	60	<b>156</b>

Исследовано поведение тория (IV), циркония (IV), ванадия (V) и железа (III) в оптимальных условиях сорбции урана (VI) сорбентом, импрегнированным эквимольной смесью ТОФО и ДиОМФ (рис. 3). Исследовано влияние оксалат- и фторид-ионов на сорбцию циркония (IV) (рис. 4), оксалат-ионов и соляной кислоты на сорбцию тория (IV) (рис. 5). Наиболее эффективным элюентом, позволяющим разделить уран (VI) и торий (IV), цирконий (IV), железо (III) и ванадий (V), является азотнокислый раствор оксалата аммония с концентрацией  $0,6 \text{ моль/дм}^3$ .

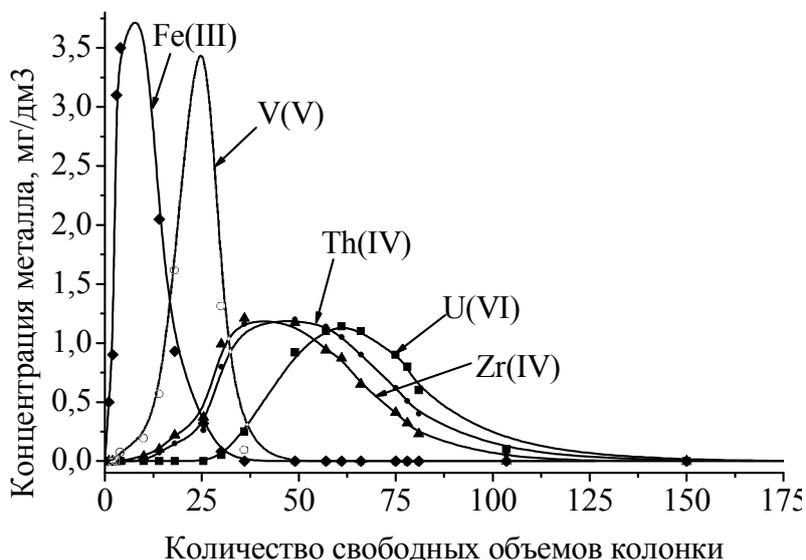


Рисунок 3 - Выходные кривые Fe(III), V(V), Th(IV), U(VI), Zr(IV) при элюировании раствором  $\text{HNO}_3$  с концентрацией  $6 \text{ моль/дм}^3$ . Условия:  $m_{\text{сорб}} = 1,0 \text{ г}$ ,  $d_{\text{сорб}} = 100-250 \text{ мкм}$ ,  $W_{\text{НФ}} = 60 \%$ ,  $[\text{ТОФО}]:[\text{ДиОМФ}] = 1:1$ ,  $V_{\text{пр}} = 1 \text{ см}^3$ ,  $C(\text{Me}) = 50 \text{ мг/дм}^3$ ,  $V_{\text{своб}} = 2 \text{ см}^3$

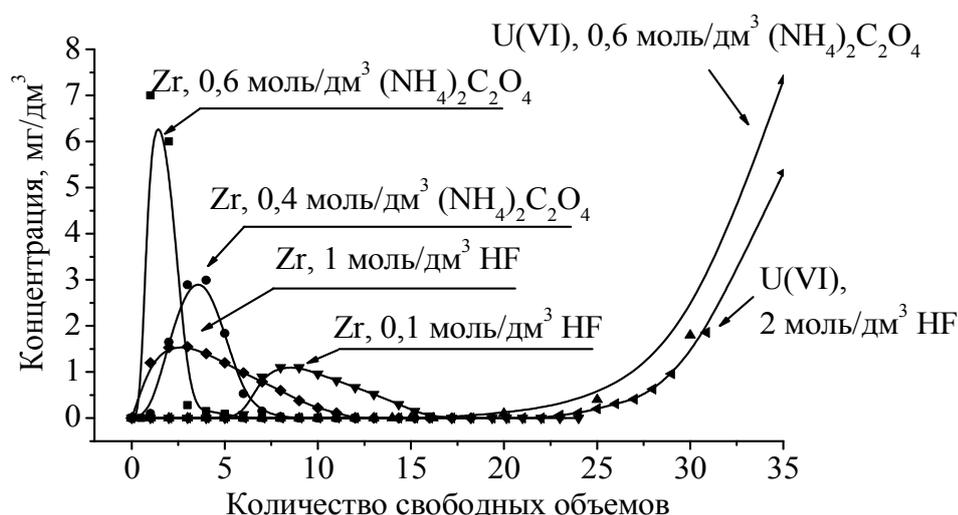


Рисунок 4 - Выходные кривые Zr(IV) при элюировании азотнокислыми растворами  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и HF. Условия:  $m_{\text{сорб}} = 2,0 \text{ г}$ ,  $d_{\text{сорб}} = 100\text{-}250 \text{ мкм}$ ,  $W_{\text{HF}} = 60 \%$ ,  $[\text{ТОФО}]:[\text{ДиОМФ}] = 1:1$ ,  $V_{\text{пр}} = 1 \text{ см}^3$ ,  $C(\text{Zr}) = 10 \text{ мг/дм}^3$ ,  $V_{\text{своб}} = 4 \text{ см}^3$

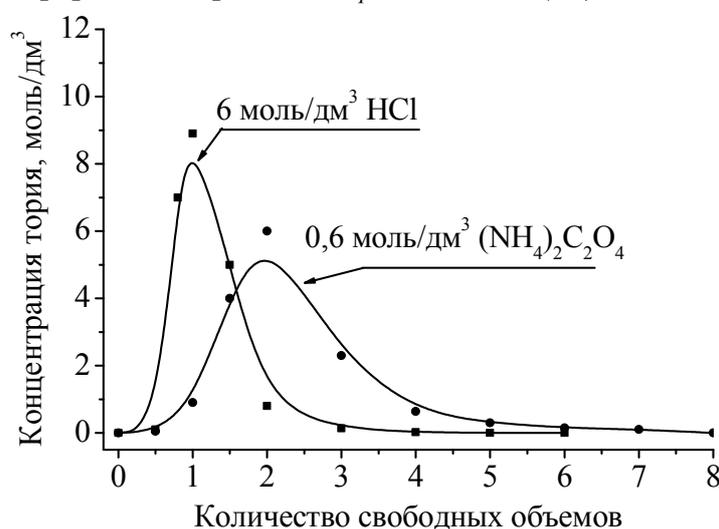


Рисунок 5 - Выходные кривые Th(IV) при элюировании раствором HCl и азотнокислым раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Условия:  $m_{\text{сорб}} = 2,0 \text{ г}$ ,  $d_{\text{сорб}} = 100\text{-}250 \text{ мкм}$ ,  $W_{\text{HF}} = 60 \%$ ,  $[\text{ТОФО}]:[\text{ДиОМФ}] = 1:1$ ,  $V_{\text{пр}} = 1 \text{ см}^3$ ,  $C(\text{Th}) = 10 \text{ мг/дм}^3$ ,  $V_{\text{своб}} = 4 \text{ см}^3$

Показана возможность применения сорбента на основе смеси ТОФО и ДиОМФ для отделения макроколичеств урана (VI) для последующего определения примесей в урановых материалах.

Исследована сорбция плутония (IV) сорбентом, импрегнированным 50 % ТБФ, из растворов азотной кислоты с концентрациями 3 и 4 моль/дм<sup>3</sup>. Емкость «до проскока» составила 1,8 и 12 мг плутония (IV) на 1 г сорбента соответственно. Проведена оценка потери ТБФ с сорбента, которая составила 0,23 % при пропускании 400 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты с концентрацией 4 моль/дм<sup>3</sup>. С учетом степени влияния потерь ТБФ на емкость сорбента и требуемого объема азотной кислоты для проведения одного анализа ресурс

колонки с сорбентом, импрегнированным ТБФ, ориентировочно составляет не менее 80 циклов сорбции-десорбции.

Разработана методика измерений массовой доли фосфора турбидиметрическим методом с предварительным экстракционно-хроматографическим отделением макроколичеств плутония (IV) сорбентом, импрегнированным ТБФ. Турбидиметрическое определение фосфат-ионов в элюате, полученном после отделения плутония, основано на образовании суспензии, образующейся при взаимодействии ТБФ, частично смываемого с поверхности сорбента, и восстановленной молибдофосфорной кислоты. На основании полученных результатов получен патент на изобретение РФ № 2361201.

**Четвертая глава** посвящена исследованию сорбционных свойств сорбентов, импрегнированных ТОДГА, рассмотрены возможности применения таких сорбентов для выделения макроколичеств америция и разделения актиноидов.

Проведены исследования влияния состава подвижной фазы на сорбцию нептуния (IV), тория (IV), урана (VI), церия (III), европия (III) и железа (III) сорбентом, импрегнированным ТОДГА. В качестве подвижных фаз использовали растворы азотной и соляной кислот. Эксперимент проводили в варианте высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) со спектрофотометрическим детектированием путем построения фронтальных выходных кривых элементов. Коэффициенты распределения вычисляли по формуле

$$D = \frac{w \cdot (t_{0,5C_{\text{эл}}} - t_{\text{нл}})}{m}, \quad (1)$$

где  $w$  - скорость потока раствора, см<sup>3</sup>/мин.;  $t_{0,5C_{\text{эл}}}$  - время, соответствующее «половинной» концентрации извлекаемого вещества, мин.;  $t_{\text{нл}}$  - время заполнения свободного объема колонки, мин.;  $m$  - масса экстрагента в слое сорбента, г.

Зависимость коэффициентов распределения элементов от концентрации азотной и соляной кислот приведены на рис. 6, 7.

Проведено сравнение поведения америция (III) и европия (III) в варианте классической хроматографии с использованием стеклянных колонок.

Полученные фронтальные выходные кривые имеют схожий вид, следовательно, их коэффициенты распределения имеют близкие значения.

При извлечении элементов из растворов азотной кислоты с концентрацией от 1,5 до 4 моль/дм<sup>3</sup> коэффициенты распределения возрастают в ряду: Fe(III)<U(VI)<Ce(III)<Eu(III)~Am(III)<Np(IV)≤Th(IV). При извлечении элементов из растворов соляной кислоты с концентрацией от 1 до 4 моль/дм<sup>3</sup> коэффициенты распределения возрастают в ряду: Ce(III)<Eu(III)~Am(III)~U(VI)<Th(IV).

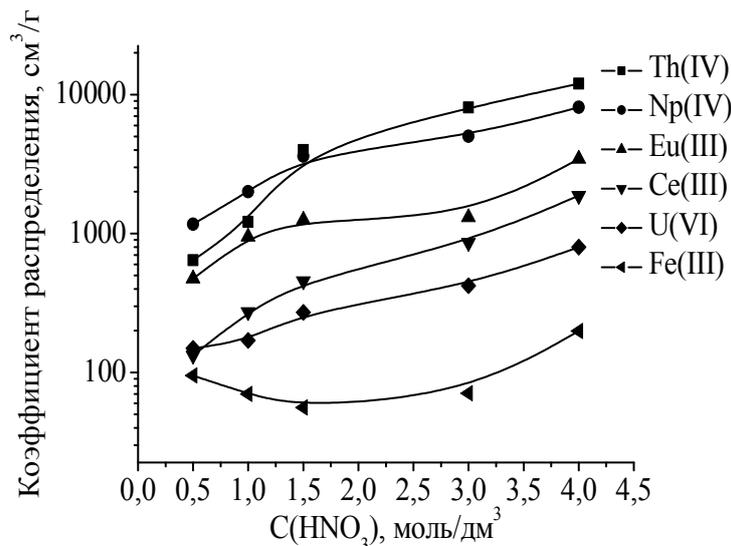


Рисунок 6 - Зависимость коэффициентов распределения Np(IV), Th(IV), U(VI), Ce(III), Eu(III), Fe(III) от концентрации HNO<sub>3</sub>. Условия:  $m_{\text{сорб}} = 20$  мг,  $d_{\text{сорб}} = 50-100$  мкм,  $C(\text{Me}) = 20$  мг/дм<sup>3</sup>, (для Np 6,8 мг/дм<sup>3</sup>),  $V = 1$  см<sup>3</sup>/мин

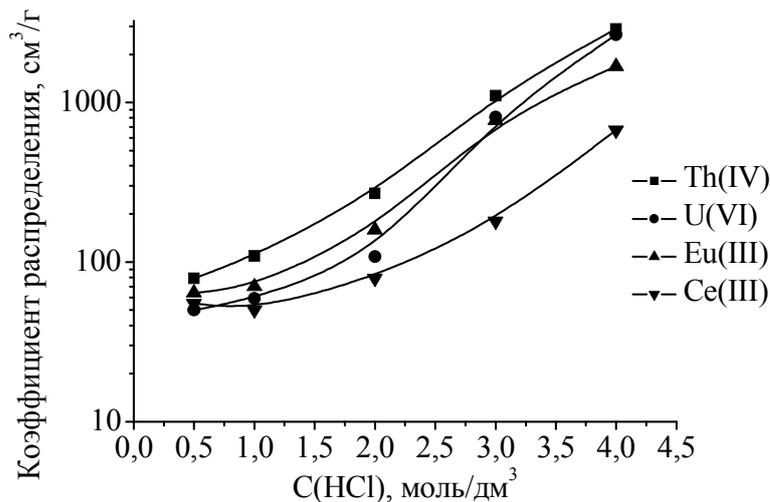


Рисунок 7 - Зависимость коэффициентов распределения Th(IV), Eu(III), Ce(III), U(VI) от концентрации HCl. Условия:  $m_{\text{сорб}} = 20$  мг,  $d_{\text{сорб}} = 50-100$  мкм,  $C(\text{Me}) = 20$  мг/дм<sup>3</sup>,  $V = 1$  см<sup>3</sup>/мин

С возрастанием концентраций соляной и азотной кислот коэффициенты распределения исследуемых элементов возрастают, при этом порядок

возрастания коэффициентов распределения элементов сохраняется в широком диапазоне концентраций кислот.

Исследовано влияние состава неподвижной и подвижной фаз на емкость сорбента «до проскока» по америцию (III) (рис. 8). Эксперименты проводили в варианте классической хроматографии. В качестве «проскоковой» условно приняли концентрацию, равную  $10 \text{ мг/дм}^3$ .

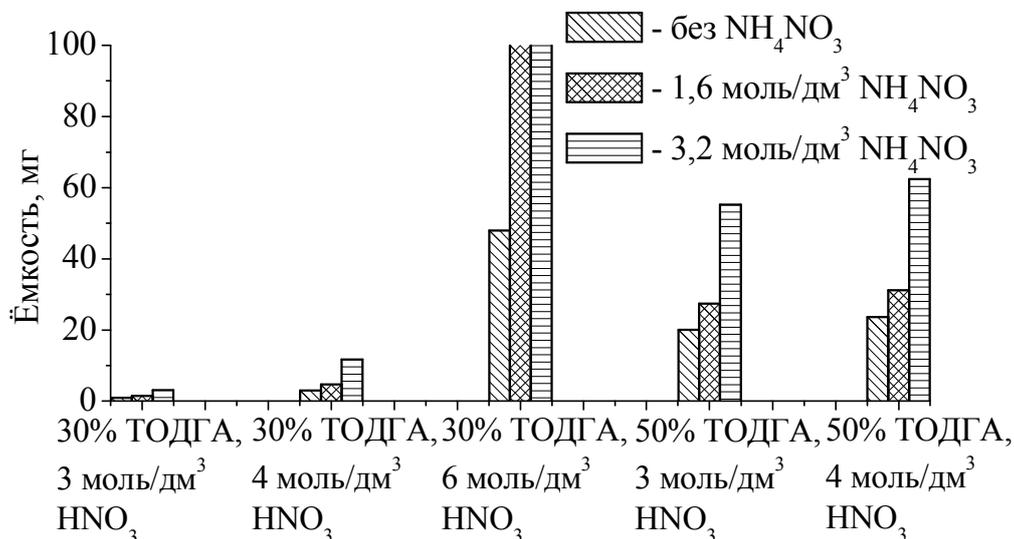


Рисунок 8 – Емкость сорбентов, импрегнированных ТОДГА, по Am(III)

Показана возможность экстракционно-хроматографического разделения железа (III), церия (III) и макроколичеств америция (III) (рис. 9). Эксперимент проводили в варианте классической хроматографии с использованием стеклянных колонок. Наиболее эффективным элюентом признан раствор соляной кислоты с концентрацией  $2 \text{ моль/дм}^3$ .

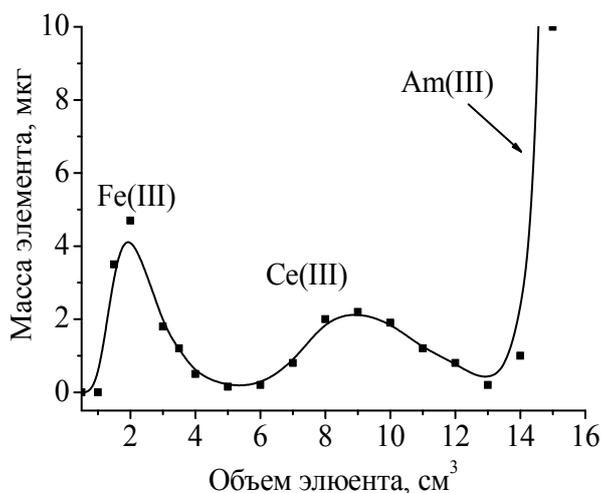


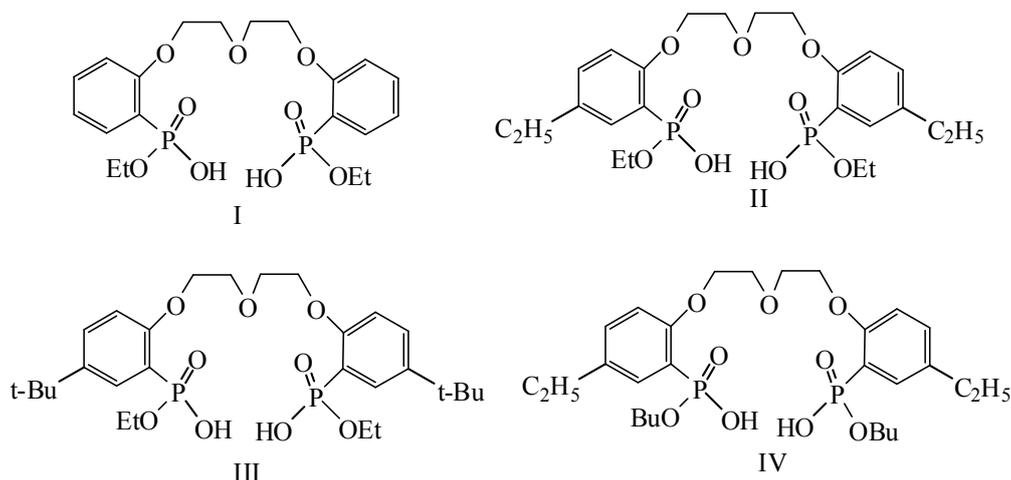
Рисунок 9 – Хроматограмма смеси Fe(III), Ce(III), Am(III) при элюировании раствором HCl с концентрацией  $2 \text{ моль/дм}^3$ . Условия:  $m_{\text{сорб}} = 1 \text{ г}$ ,  $d_{\text{сорб}} = 100\text{-}250 \text{ мкм}$ ,  $W_{\text{ТОДГА}} = 50 \%$ ,  $V = 1 \text{ см}^3/\text{мин}$ ,  $d_{\text{кол}} = 6 \text{ мм}$ ,  $m(\text{Fe}) = 10 \text{ мкг}$ ,  $m(\text{Ce}) = 10 \text{ мкг}$ ,  $m(\text{Am}) = 1 \text{ мг}$

Показана эффективность сорбента, импрегнированного ТОДГА, для разделения урана (VI) и нептуния (IV), плутония (III) и нептуния (IV). Эксперимент проводили в варианте ВЭЖХ. В качестве элюента на стадиях отделения урана (VI) и плутония (III) применяли раствор азотной кислоты с концентрацией 0,8 моль/дм<sup>3</sup>. Десорбцию нептуния (IV) проводили азотнокислым раствором оксалата аммония с концентрацией от 4 до 12 г/дм<sup>3</sup>.

На основании результатов экспериментов предложена схема экстракционно-хроматографического отделения макроколичеств америция (III) для последующего определения примесей в америциевых материалах и растворах. Также разработана методика измерений соотношения массовых долей урана и нептуния в урановых концентратах методом ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием с использованием сорбента, импрегнированного ТОДГА.

В пятой главе описаны исследования сорбционных свойств сорбентов, импрегнированных фосфорилподандами кислотного типа. Обсуждены возможности применения сорбента, импрегнированного смесью МТОАН и фосфорилподанда кислотного типа, для выделения и разделения актиноидов.

Исследовано влияние структуры фосфорилподандов (рис. 10) на извлечение актиноидов импрегнированными сорбентами на примере сорбции тория (IV).



- I – 1,5-бис[2-(оксиэтоксифосфинил)фенокси]-3-оксапентан  
 II - 1,5-бис[2-(оксиэтоксифосфинил)-4-(этил)фенокси]-3-оксапентан  
 III – 1,5-бис[2-(оксиэтоксифосфинил)-4-(трет-бутил)фенокси]-3-оксапентан  
 IV - 1,5-бис[2-(бутоксифосфинил)-4-(этил)фенокси]-3-оксапентан

Рисунок 10 – Структурные формулы исследуемых фосфорилподандов

Выходные кривые тория (IV), полученные в варианте ВЭЖХ, представлены на рис. 11.

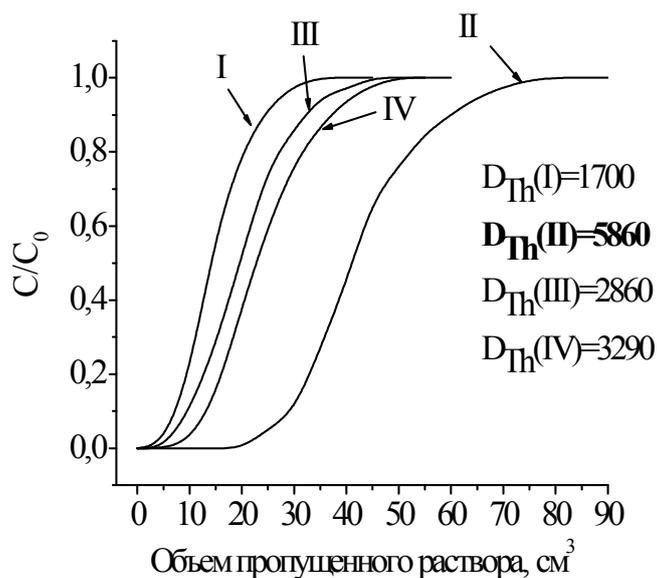


Рисунок 11 - Фронтальные выходные кривые Th(IV) на сорбентах, импрегнированных фосфорилподандами I - IV. Условия:  $m_{сорб} = 45$  мг,  $d_{сорб} = 40-70$  мкм,  $W_{ФП} = 15,5$  %

Извлечение тория (IV) сорбентами увеличивается в ряду подандов  $I < III < IV < II$ . Наиболее эффективным признан сорбент, импрегнированный фосфорилподандом II. Дальнейшие исследования проводили с использованием данного сорбента.

Исследовано влияние концентрации азотной кислоты на сорбцию тория (IV), урана (VI), нептуния (IV) и плутония (IV). С увеличением концентрации азотной кислоты коэффициенты распределения увеличиваются в ряду  $U(VI) < Th(IV) < Np(IV) < Pu(IV)$ , достигая максимума для нептуния (IV) и плутония (IV) при концентрации 4 моль/дм<sup>3</sup>. Коэффициенты распределения U(VI) и Np(IV)/Pu(IV)/Th(IV) различаются в достаточной степени для того, чтобы провести разделение этих элементов в широком диапазоне концентраций азотной кислоты.

Проведено исследование сорбентов, импрегнированных смесью МТОАН и фосфорилподанда II. Массовое соотношение МТОАН и фосфорилподанда II варьировалось в диапазоне от 0,5 до 40. Установлено, что сорбент, содержащий смесь МТОАН и фосфорилподанда II, проявляет в диапазоне концентраций азотной кислоты от 0,1 до 2 моль/дм<sup>3</sup> явный синергетический эффект. Проявление синергетического эффекта при извлечении тория и урана достигает максимума при их молярном соотношении [МТОАН]:[II] = 2:1 и 1:1.

Исследовано влияние малых добавок фосфорилподанда II в неподвижную фазу сорбента, импрегнированного МТОАН (рис. 12).

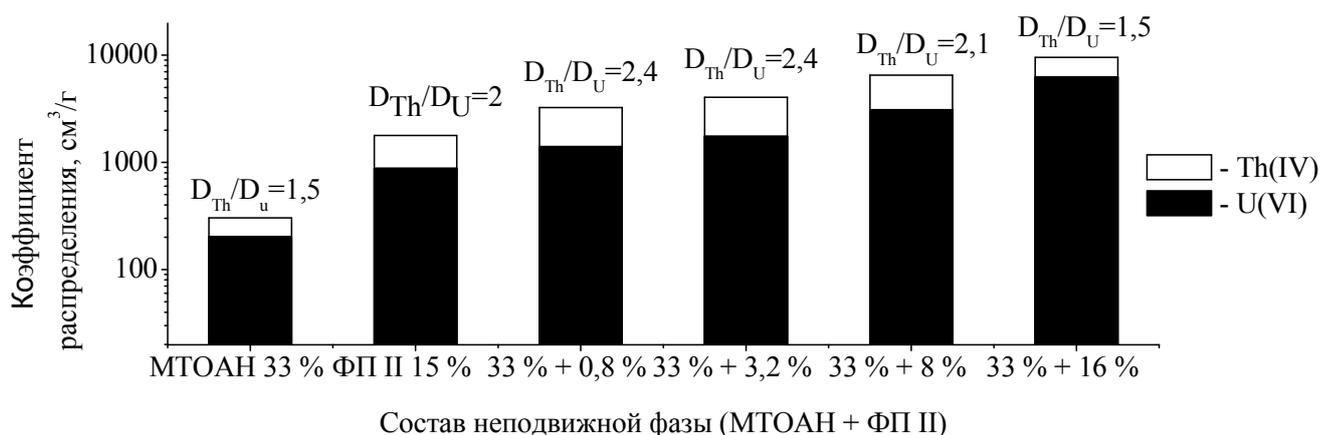


Рисунок 12 - Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) и U(VI) от состава неподвижной фазы. Условия:  $m_{сорб} = 20$  мг,  $d_{сорб} = 40-70$  мкм,  $C(Ме) = 2$  мг/дм<sup>3</sup>,  $C(HNO_3) = 0,4$  моль/дм<sup>3</sup>

При увеличении содержания фосфорилподанда II в смеси увеличиваются коэффициенты распределения тория (IV) и урана (VI) и их разность. Однако, при этом уменьшается их соотношение, а следовательно и эффективность разделения. Наиболее эффективными для разделения актиноидов нами выбраны сорбенты, содержащие 33 % МТОАН и от 0,8 % до 3,2 % фосфорилподанда II, поскольку при таком составе неподвижной фазы наблюдаются наибольшие коэффициенты разделения тория (IV) и урана (VI).

Показано влияние оксалата аммония на сорбцию урана (VI), тория (IV), нептуния (IV), плутония (IV) и циркония (IV) сорбентом, импрегнированным 33 % масс. МТОАН и 1 % масс. фосфорилподанда II (рис. 13).

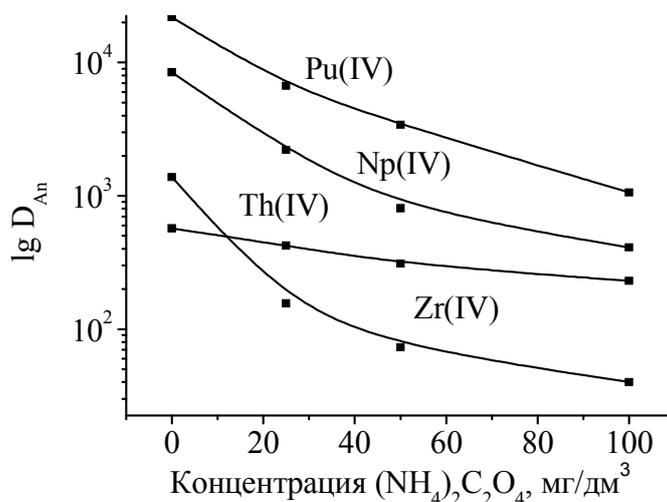


Рисунок 13 - Зависимость коэффициентов распределения Zr(IV), Th(IV), Np(IV), Pu(IV) от концентрации (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Условия:  $m_{сорб} = 40$  мг,  $d_{сорб} = 40-70$  мкм,  $C(Ме) = 5$  мг/дм<sup>3</sup>,  $C(HNO_3) = 0,8$  моль/дм<sup>3</sup>

Из результатов эксперимента видно, что введение оксалата аммония до концентрации не более  $50 \text{ мг/дм}^3$  приводит к незначительному уменьшению коэффициентов распределения плутония (IV) и нептуния (IV). При этом степень извлечения циркония (IV) существенно снижается. Поэтому можно сделать вывод, что применение на стадии промывки в качестве элюента раствора азотной кислоты с малым содержанием оксалата аммония приведет к эффективному отделению циркония (IV) и тория (IV) от нептуния (IV) и плутония (IV). Применение азотнокислых растворов с большим содержанием оксалата аммония ( $4 - 12 \text{ г/дм}^3$ ) эффективно на стадии десорбции извлекаемых актиноидов.

Осуществлено разделение U(VI)/Th(IV)/Np(IV) (рис. 14), U(VI)/Th(IV)/Pu(IV) (рис. 15) сорбентом, импрегнированным 33 % масс. МТОАН и 1 % масс. фосфорилподанда II.

Для сравнения эффективности разделения актиноидов с применением разработанного сорбента на основе смеси МТОАН и фосфорилподанда II было проведено разделение смеси U(VI)/Th(IV)/Np(IV) с использованием аналога конкурентного сорбента «TEVA Resin» компании «Eichrom Inc.». Полученная хроматограмма изображена на рис. 15 (кривая 2). Из рисунка видно, что в исследуемых условиях не наблюдается количественное извлечение плутония (IV) вследствие потерь на стадии выделения тория (IV) и урана (VI). Кроме того, следует отметить, что разделение перечисленных актиноидов осуществляется с использованием очень малой навески сорбента массой порядка 100 мг.

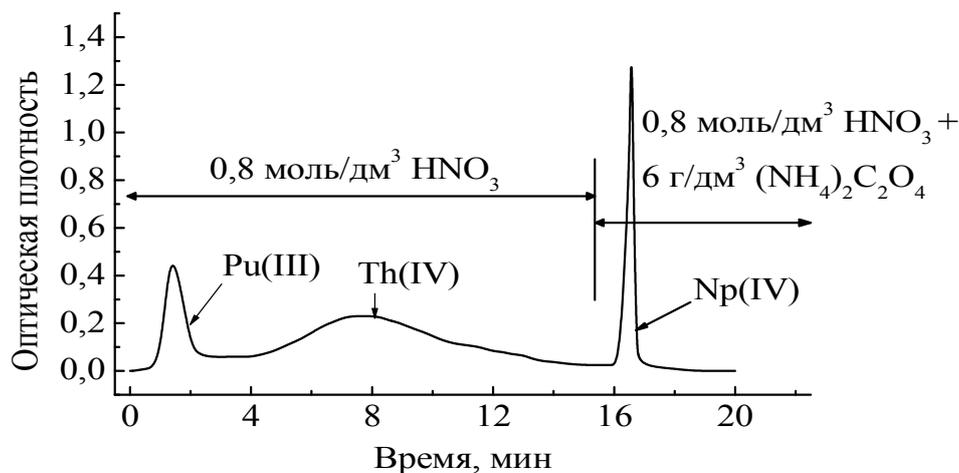


Рисунок 14 - Хроматограмма смеси Pu(III), Th(IV) и Np(IV). Условия:  $m_{\text{сорб}} = 110 \text{ мг}$ ,  $W_{\text{МТОАН}} = 33 \%$ ,  $W_{\text{II}} = 1 \%$ ,  $d_{\text{сорб}} = 40-70 \text{ мкм}$

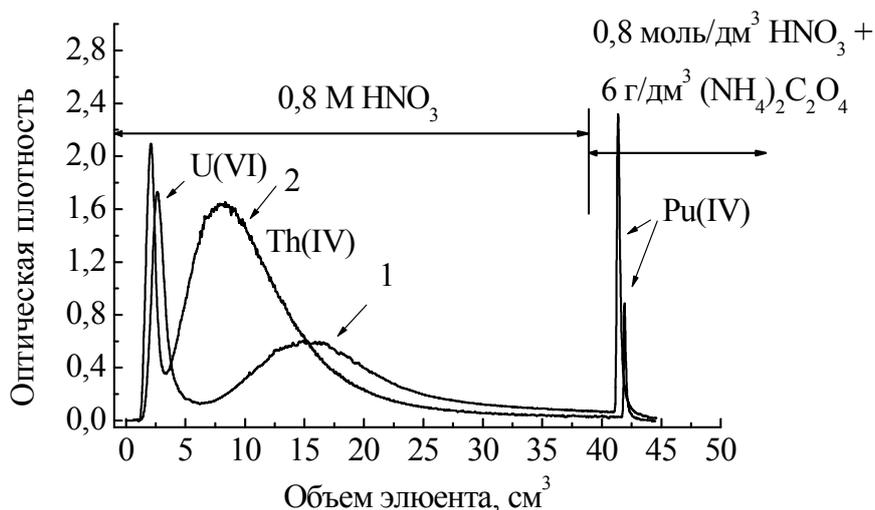


Рисунок 15 - Хроматограмма смеси U(VI), Th(IV) и Pu(IV): 1 - сорбент, содержащий 33 % МТОАН и 1 % фосфорилподанда II; 2 - аналог сорбента «TEVA Resin» (40 % ЧАО (смесь 95 % МТОАН и 5 %  $((C_9 - C_{10})CH_3NNO_3)$ ), носитель - «XAD-7»). Условия:  $m_{сорб} = 110$  мг,  $d_{сорб} = 40-70$  мкм

Предложены методики измерений нептуния (IV) и плутония (IV) в рафинатных растворах и концентратах урана методом ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием с применением сорбента, импрегнированного смесью МТОАН и фосфорилподанда II.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлена возможность использования сорбентов, импрегнированных НФОС – ТБФ, ТОФО, ДиОМФ и их смесями, для выделения макроколичеств урана с целью последующего определения примесей в урановых материалах и растворах. Коэффициенты распределения урана (VI) для сорбентов, содержащих индивидуальные НФОС, убывают в последовательности ДиОМФ > ТОФО  $\geq$  ТБФ. Максимальные коэффициенты распределения урана (VI) наблюдались для сорбентов, содержащих смесь ТОФО и ДиОМФ при молярном соотношении 1:2 и 1:1. Сорбент, импрегнированный эквимольной смесью ТОФО и ДиОМФ, обладает высокой емкостью по урану (VI) (156 мг/г сорбента), превышающей известные из литературных данных значения более чем в 3 раза.

2. Разработана методика экстракционно-хроматографического отделения макроколичеств урана (VI) от примесей тория (IV), циркония (IV), железа (III) и ванадия (V) с применением сорбента, импрегнированного эквимольной смесью ТОФО и ДиОМФ.

3. Впервые разработана турбидиметрическая методика измерений массовой доли фосфора в диоксиде плутония с применением сорбента, импрегнированного ТБФ. Методика основана на измерении диффузной плотности суспензии, образующейся при взаимодействии частично смываемого с носителя ТБФ и восстановленной молибдофосфорной кислоты. На основании полученных результатов получен патент на изобретение РФ № 2361201.

4. Для решения задачи отделения примесей от макроколичеств америция опробованы сорбенты, импрегнированные ТОДГА. Установлены ряды селективности для азотнокислых (1,5 – 4 моль/дм<sup>3</sup>) Fe(III)<U(VI)<Ce(III)<Eu(III)~Am(III)<Np(IV)≤Th(IV) и солянокислых (1 – 4 моль/дм<sup>3</sup>) Ce(III)<Eu(III)~Am(III)~U(VI)<Th(IV) растворов. Емкость «до проскока» америция (III) в растворах азотной кислоты с концентрацией 6 моль/дм<sup>3</sup>, составила более 100 мг/г сорбента.

5. Впервые разработаны: методика экстракционно-хроматографического отделения примесей от макроколичеств америция для последующего их спектрального определения в диоксиде америция и методика измерений содержания нептуния в концентратах урана методом ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием.

6. Впервые исследованы сорбенты, импрегнированные фосфорилподандами 1,5-бис[2-(оксиэтоксифосфинил)фенокси]-3-оксапентаном (I), 1,5-бис[2-(оксиэтоксифосфинил)-4-(этил)фенокси]-3-оксапентаном (II), 1,5-бис[2-(оксиэтокси)-4-(трет-бутил)фенокси]-3-оксапентаном (III), 1,5-бис[2-(бутокси-оксифинил)-4-(этил)фенокси]-3-оксапентаном (IV). Показано что коэффициент распределения тория (IV) возрастает в ряду фосфорилподандов I<III<IV<II. Исследована сорбция актиноидов сорбентами, импрегнированными смесью МТОАН и фосфорилподанда II, и установлено максимальное проявление синергетического эффекта при их массовом соотношении 1:1 и 2:1. Исследовано влияние оксалата аммония на сорбцию урана (VI), тория (IV), плутония (IV) и циркония (IV) сорбентом, импрегнированным смесью МТОАН и фосфорилподанда II.

7. С применением сорбента, импрегнированного смесью МТОАН и фосфорилподанда II, разработаны методики определения массовой концентрации нептуния и плутония в рафинатных растворах, образующихся при переработке ОЯТ, и в концентратах урана методом ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием.

Автор выражает искреннюю благодарность за консультации по исследованию сорбентов и помощь в обсуждении результатов к.х.н. Усолкину А.Н., д.х.н. Баулину В.Е.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

В рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1 Чухланцева, Е.В., Неудачина, Л.К. Изучение возможности определения фосфора турбидиметрическим методом в диоксиде плутония-238 [Текст] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2011. – Т. 77. - № 7. – С. 15-19.

2 Чухланцева, Е.В. Экстракционно-хроматографическое выделение урана из продуктов переработки ОЯТ с использованием сорбентов на основе нейтральных монодентатных фосфорорганических соединений [Текст] / Е.В. Чухланцева, А.Н. Усолкин, В.Е. Баулин, Л.К. Неудачина, А.Ю. Цивадзе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2011. – Т. 77. - № 10. – С. 12-16.

3 Чухланцева, Е.В. Отделение макроколичеств америция сорбентом, импрегнированным тетраоктилдигликольамидом, для последующего спектрального определения примесей в диоксиде америция [Текст] / Е.В. Чухланцева, Н.Л. Сергеева, А.Н. Усолкин, Л.К. Неудачина, В.Е. Баулин, А.Ю. Цивадзе // Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 16. - № 2. – С. 143-150.

4 Чухланцева, Е.В. Экстракционно-хроматографическое выделение и разделение тория, урана, нептуния и плутония сорбентами, импрегнированными фосфорилподандом кислотного типа и его смесями с нитратом метилтриоктиламмония [Текст] / Е.В. Чухланцева, А.Н. Усолкин, О.В. Коваленко, Л.К. Неудачина, В.Е. Баулин, А.Ю. Цивадзе // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17. - № 2. – С. 219-227.

5 Чухланцева, Е.В. Экстракционно-хроматографическое определение нептуния и плутония в рафинатных растворах переработки отработанного ядерного топлива с использованием сорбента, импрегнированного смесью фосфорилподанда кислотного типа и нитратом метилтриоктиламмония [Текст] / Е.В. Чухланцева, А.Н. Усолкин, В.Е. Баулин, О.В. Коваленко, Л.К. Неудачина, А.Ю. Цивадзе // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17. - № 3. – С. 314-321.

В других изданиях:

6 Чухланцева, Е.В. Исследование нанопористых сорбентов на основе нейтральных монодентатных фосфорорганических соединений для выделения макроколичеств урана из азотнокислых растворов [Текст] / Е.В. Чухланцева, А.Н. Усолкин, Л.К. Неудачина, В.Е. Баулин, А.Ю. Цивадзе / Материалы съезда аналитиков России «Аналитическая химия – новые методы и возможности». – Москва, 2010, – с. 328.

7 Чухланцева, Е.В. Исследование нанопористых сорбентов на основе фосфорилподандов кислотного типа для концентрирования, разделения и выделения актиноидных элементов [Текст] / Е.В. Чухланцева, А.Н. Усолкин, О.В. Коваленко, Л.К. Неудачина, В.Е. Баулин, А.Ю. Цивадзе / Материалы съезда аналитиков России «Аналитическая химия – новые методы и возможности». – Москва, 2010, – с. 329.

8 Репина, Е.Ю. Возможность определения фосфора турбидиметрическим методом в диоксиде плутония [Текст] / Е.Ю. Репина, А.Н. Усолкин, Е.В. Чухланцева / Материалы V научно-практической конференции «Ядерно-промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы». – Озерск, 2009, – с. 82.

9 Чухланцева, Е.В. Выделение макроколичеств америция на сорбентах на основе тетраоктилдигликольамида при определении примесей в диоксиде америция / Е.В. Чухланцева, Н.Л. Сергеева, Л.К. Неудачина, А.Н. Усолкин, В.Е. Баулин [Текст] / Материалы III всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием. – Краснодар, 2011, – с. 321.

10 Чухланцева, Е.В. Экстракционно-хроматографическое определение нептуния и плутония в рафинатных растворах переработки ОЯТ. Тезисы докладов Второго съезда аналитиков России [Электронный ресурс] / Е.В. Чухланцева, А.Н. Усолкин, В. Е. Баулин, О.В. Коваленко, А.Ю. Цивадзе / Материалы II съезда аналитиков России. – Москва, 2013. – Режим доступа: <http://www.wssanalytchem.org/car2013/doc/Abstracts-CRusAn2013.pdf>.

11 Пат. 2361201 Российская Федерация, МПК G01N 31/02. Способ определения фосфора в препаратах элементов, экстрагируемых нейтральными органическими соединениями [Текст] / Репина Е.Ю., Усолкин А.Н., Чухланцева Е.В. : заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение «Маяк» (RU). – 2361201 : заявл. 03.03.2008 ; опубл. 10.07.2009, Бюлл. № 19. – 5 с.

---

Подписано в печать 20.11.2013 г.  
Формат  $60 \times 84 \frac{1}{16}$ . Бумага писчая.  
Печать плоская.  
Тираж 100 экз.

Отпечатано в редакционно-издательском центре ФГУП «ПО «Маяк»  
456780 г. Озерск, Челябинская обл., ул. Ермолаева, 18

---