

УДК 543.545

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ЭКСТРАКЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Е.А.Демченко, Т.В.Кириллова, Н.А.Медведева, И.А.Казакова
Центральная заводская лаборатория ФГУП «ПО «Маяк»
456780, Озерск Челябинской обл., Ленина, 31
rel@envc.chel-65.chel.su

Поступила в редакцию 22 января 2003 г.

В качестве перспективных экстрагентов для переработки отработавшего ядерного топлива и утилизации радиоактивных отходов рассматривают макроциклические полиэфиры – краун-эфиры, ввиду их высокой селективности комплексообразования с катионами металлов. Эффективность использования экстракционной системы на основе краун-эфиров среди прочих факторов зависит от величины потерь, связанных с растворимостью компонентов экстракционной смеси в реэкстрагенте (вода). Для обеспечения контроля этих потерь разработана методика количественного анализа водных растворов.

Демченко Елена Александровна – инженер Центральной заводской лаборатории ФГУП «ПО «Маяк», кандидат химических наук.

Область научных интересов: газохроматографический анализ органических веществ.

Автор 6 публикаций.

Кириллова Татьяна Владимировна – лаборант Центральной заводской лаборатории ФГУП «ПО «Маяк».

Медведева Нина Андреевна – руководитель группы анализа газов и органических соединений Центральной заводской лаборатории ФГУП «ПО «Маяк».

Область научных интересов: аналитический контроль радиохимического производства, в частности газохроматографический анализ органических соединений.

Автор 4 публикаций.

Казакова Ирина Африкантовна – инженер Центральной заводской лаборатории ФГУП «ПО «Маяк».

Область научных интересов: газохроматографический анализ газов и органических веществ, анализ поверхностно-активных веществ.

Автор 5 публикаций.

Проблема утилизации жидких высокоактивных отходов (ВАО), образующихся в результате переработки облученного ядерного топлива, - важнейшая проблема ядерного топливного цикла. Одним из путей ее решения является фракционирование, имеющее своей целью выделение и концентрирование долгоживущих радионуклидов с последующим их отверждением (захоронением). Большое значение в этом отношении имеет выделение Cs-137, так как после нескольких лет хранения γ -излучение отходов определяется в основном излучением именно этого радионуклида, и Sr-90, представляющего наибольшую радиологическую опасность для человека и на долю которого после 15 лет хранения приходится примерно 50 % всей активности.

Выделение радионуклидов Sr-90 и Cs-137 из большого объема растворов, имеющих высокую радиоактивность и сложный химический состав, представляет собой довольно сложную задачу, для решения которой были разработаны осадительные, сорбционные и экстракционные методы переработки [1].

В настоящее время в ФГУП «Производственное объединение «Маяк» действует промышлен-

ная установка фракционирования УЭ-35 с применением экстракционной системы на основе хлорированного дикарболлида кобальта. Несовершенство данной технологии стимулировало поиск новых решений, направленных на использование других экстракционных систем. В качестве перспективных экстрагентов для переработки радиоактивных ВАО наибольший интерес представляют краун-эфиры вследствие высокой селективности комплексообразования с катионами металлов, обладающими близкими химическими свойствами, а также радиационной и химической устойчивости. Стендовые испытания с использованием экстракционной смеси дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ) и дибензо-21-краун-7 (ДБК) с концентрациями 0,1 моль/л в растворе, содержащем 87 % об. 1,1,7-тригидродекафторгептанола (спирт-теломер n_3) и 13 % об. синтанола АЛМ-2, показали высокую эффективность экстрагента по извлечению Cs-137 и Sr-90. При отработке технологии совместного извлечения Cs-137 и Sr-90 основные задачи заключаются не только в достижении высоких степеней извлечения радионуклидов в экстрагент, а затем в реэкстрагент (дистиллированная вода), но и в оценке потерь компонентов экстракционной смеси, связанных с их растворимостью в реэкстрагенте, что определяет технологические и экономические показатели процесса. Вследствие этого целью данной работы являлась разработка методики определения содержания компонентов экстракционной смеси (ДЦГ, ДБК, синтанол АЛМ-2 и спирт-теломер n_3) при их совместном присутствии в водных растворах.

Для анализа многокомпонентной смеси целесообразно использование хроматографического метода, сочетающего разделение и измерение. Применение газожидкостного варианта хроматографии ограничивается возможностью определения только спирта-теломера n_3 ввиду низкой летучести и термической нестабильности других компонентов. Количественный анализ спирта-теломера n_3 проводили на газовом хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором. Для увеличения чувствительности и исключения влияния воды на качество хроматограмм использовали предварительное концентрирование жидкостной экстракцией. Экстрагентом, обеспечивающим достаточно полное извлечение спирта-теломера n_3 из воды и быстрое расслаивание фаз, был выбран четыреххлористый углерод. Разделение компонентов экстракта проводили на колонке длиной 1 м с внутренним диаметром 3 мм, заполненной хроматоном N-AW с не-

подвижной жидкой фазой FFAP с массовой долей 10 %. Скорость газа-носителя (гелий) через колонку соответствовала 30 мл/мин, температура термостата колонки – 150 °С, испарителя – 220 °С, детектора – 250 °С.

Количественное определение выполняли методом абсолютной градуировки по площадям пиков от концентрации спирта-теломера n_3 в водном растворе (градуировочные растворы готовили объемно-весовым способом с последовательным разбавлением). Применение такого подхода не требует знания значения коэффициента распределения спирта-теломера n_3 между водой и органическим растворителем, он находится в скрытой форме – в виде суммарного градуировочного коэффициента зависимости аналитического сигнала (площади пика S , мВ·с) от концентрации спирта-теломера n_3 в водном растворе (C_n , мг/л). В интервале концентраций от 5 до 50 мг/л спирта-теломера n_3 в водном растворе эта зависимость линейна и описывается уравнением

$$S=(122,17\pm 1,13) C_n \quad (1)$$

Выполнение определения. В пробирку помещали 5 мл анализируемого раствора и 1 мл четыреххлористого углерода. Смесь встряхивали в течение 2 мин. После расслоения фаз экстракт анализировали на хроматографе.

Выбор методов анализа ДЦГ, ДБК и синтанола АЛМ-2 определялся особенностями строения молекул компонентов и их свойствами. Краун-эфиры ДБК и ДЦГ относятся к макроциклическим соединениям, имеющим в своих циклических структурах электронодонорные атомы кислорода. Специфической особенностью соединений этого класса является способность к образованию устойчивых комплексов с катионами щелочных и щелочноземельных металлов в результате ион-дипольного взаимодействия между катионом и атомами кислорода полиэфирного кольца. При наличии гидрофобных органических фрагментов, расположенных на внешней стороне полиэфирного кольца краун-эфира, увеличивается растворимость комплекса краун-эфира с катионом в малополярных и неполярных органических растворителях, что способствует межфазному переносу комплекса [2]. Эти особенности лежат в основе экстракционно-фотометрической методики определения макроциклических и ациклических производных полиэтиленгликолей (ПЭГ), которые эффективно сольватируют в хлороформе ионную пару калий (K^+) и бромтимоловый синий (БТС⁻) [3]. Данная методика была оп-

робована для определения содержания краун-эфиров в водных растворах.

Выполнение определения. В делительную воронку помещали 10 мл анализируемого раствора краун-эфира, 3 мл водного раствора БТС (водорастворимый) с концентрацией 1 ммоль/л, 2 мл буферного раствора с $\text{pH}=6,86$ (1,36 г KH_2PO_4 и 3,58 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 100 мл дистиллированной воды) и 15 мл хлороформа. Смесь встряхивали в течение 2 мин. После расслоения фаз экстракт отделяли и измеряли его оптическую плотность в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см при длине волны $\lambda=415$ нм относительно контрольного раствора (содержащего все реактивы, кроме определяемого компонента). В интервале концентраций от 8 до 40 мг/л (от 0,02 до 0,1 ммоль/л) краун-эфира в водном растворе оптическая плотность экстракта (А) прямо пропорциональна концентрации и описывается уравнениями:

$$\text{для ДБК} \quad A^{\text{БТС}} = (0,0176 \pm 0,0002) \cdot C_{\text{ДБК}}, \quad (2)$$

$$\text{для ДЦГ} \quad A^{\text{БТС}} = (0,0169 \pm 0,0002) \cdot C_{\text{ДЦГ}}, \quad (3)$$

где $C_{\text{ДБК}}$ и $C_{\text{ДЦГ}}$ – массовые концентрации ДБК и ДЦГ соответственно, в водном растворе.

Близость значений угловых коэффициентов в уравнениях (2) и (3) указывает на отсутствие влияния природы заместителя в полиэфирном кольце краун-эфира на устойчивость сольватированных в хлороформе ассоциатов K^+ - краун-эфир – БТС.

Комплексообразование и межфазный перенос характерны и для нециклических аналогов краун-соединений – полиоксиэтиленгликолей и их эфиров, к которым относится неионогенное поверхностно-активное вещество (НПАВ) синтанол АЛМ-2. Отмеченные свойства нециклических полиэфиров, также как и у краун-эфиров, связаны с ион-дипольным взаимодействием между атомами кислорода эфирных групп и катионами, хотя краун-эфиры проявляют более высокую избирательность при комплексообразовании вследствие регулярного и фиксированного расположения в пространстве донорных атомов кислорода [4]. Результаты измерений оптической плотности экстрактов водных растворов синтанола АЛМ-2 в диапазоне концентраций от 8 до 80 мг/л, полученные по вышеуказанной процедуре определения, показали отсутствие сольватации синтанолом АЛМ-2 ионной пары K^+ и БТС в хлороформе. Поглощение света на аналитической длине волны не наблюдалось и при исследовании спирта-теломера p_3 в качестве сольватирующего агента в интервале концентраций в водном растворе от 5 до 100 мг/л. С учетом этого и на

основании закона аддитивности светопоглощения оптическая плотность растворов ионных ассоциатов, сольватированных ДБК и ДЦГ, при условии их совместного присутствия с синтанолом АЛМ-2 и спиртом-теломером p_3 в водных растворах можно описать уравнением

$$A^{\text{БТС}} = 0,0176 \cdot C_{\text{ДБК}} + 0,0169 \cdot C_{\text{ДЦГ}}. \quad (4)$$

Использование БТС⁻ в качестве аниона при образовании ионного ассоциата K^+ - краун-эфир-БТС⁻ требует строгого контроля pH водного раствора, соответствующего существованию однозарядного аниона БТС⁻ (pH 5-7). Применение в данной работе другого красителя – метанилового желтого (МЖ) - обусловлено тем, что он в форме однозарядного аниона существует в широком интервале pH (2-14) и не экстрагируется в хлороформ ни при каких значениях pH [5]. Была исследована возможность определения содержания ДБК и ДЦГ в водных растворах, основанного на сольватации краун-эфирами ионной пары K^+ и МЖ⁻ в хлороформе.

Выполнение определения. В делительную воронку помещали 5 мл исследуемого раствора краун-эфира, 1 мл водного раствора КС1 ($1 \cdot 10^3$ ммоль/л), 5 мл водного раствора МЖ (5 ммоль/л), 5 мл хлороформа и встряхивали 2 мин. Оптическую плотность экстракта измеряли в кювете с толщиной поглощающего слоя 0,5 см при длине волны $\lambda=405$ нм относительно контрольного раствора.

В диапазоне концентраций от 8 до 40 мг/л (от 0,02 до 0,1 ммоль/л) краун-эфира в водном растворе зависимость оптической плотности экстракта от концентрации линейна и описывается уравнениями:

$$\text{для ДБК} \quad A^{\text{МЖ}} = (0,0109 \pm 0,0002) \cdot C_{\text{ДБК}}, \quad (5)$$

$$\text{для ДЦГ} \quad A^{\text{МЖ}} = (0,0187 \pm 0,0004) \cdot C_{\text{ДЦГ}}. \quad (6)$$

Различие в значениях угловых коэффициентов обусловлено, вероятно, разной устойчивостью ассоциатов K^+ -ДЦГ-МЖ⁻ и K^+ -ДБК-МЖ⁻, которая определяется природой аниона и характером его взаимодействия с краун-эфирами.

Замена красителя не привела к появлению способности спирта-теломера p_3 и синтанола АЛМ-2 сольватировать ионную пару в хлороформе – в диапазоне концентраций от 8 до 80 мг/л синтанола АЛМ-2 и от 5 до 100 мг/л спирта-теломера p_3 в водном растворе поглощение света на длине волны 405 нм не регистрировалось. Аналогичным образом светопоглощение растворов ионных ассоциатов K^+ -ДЦГ-МЖ⁻ и K^+ -ДБК-МЖ⁻ при совместном присутствии краун-эфиров в вод-

ном растворе с синтанолом АЛМ-2 и спиртом-теломером n_3 можно описать уравнением

$$A^{\text{мж}} = 0,0109 \cdot C_{\text{ДБК}} + 0,0187 \cdot C_{\text{ДЦГ}} \quad (7)$$

Уравнения (4) и (7) решаемы при известном значении $C_{\text{ДБК}}$ или $C_{\text{ДЦГ}}$. Наличие бензольных фрагментов у молекулы ДБК обуславливает поглощение его водных растворов в УФ-области спектра и дает возможность спектрофотометрического определения $C_{\text{ДБК}}$ без предварительной пробоподготовки. В диапазоне концентраций от 5 до 50 мг/л ДБК зависимость оптической плотности водного раствора линейна и подчиняется уравнению

$$A^{\text{УФ}} = (0,0114 \pm 0,0002) \cdot C_{\text{ДБК}} \quad (8)$$

при измерении относительно дистиллированной воды на длине волны, соответствующей максимуму поглощения, $\lambda=274$ нм, с толщиной поглощающего слоя 1 см. Отсутствие хромофорных групп в молекулах ДЦГ, синтанола АЛМ-2 и спирта-теломера n_3 обеспечивает селективность определения ДБК при анализе водных растворов.

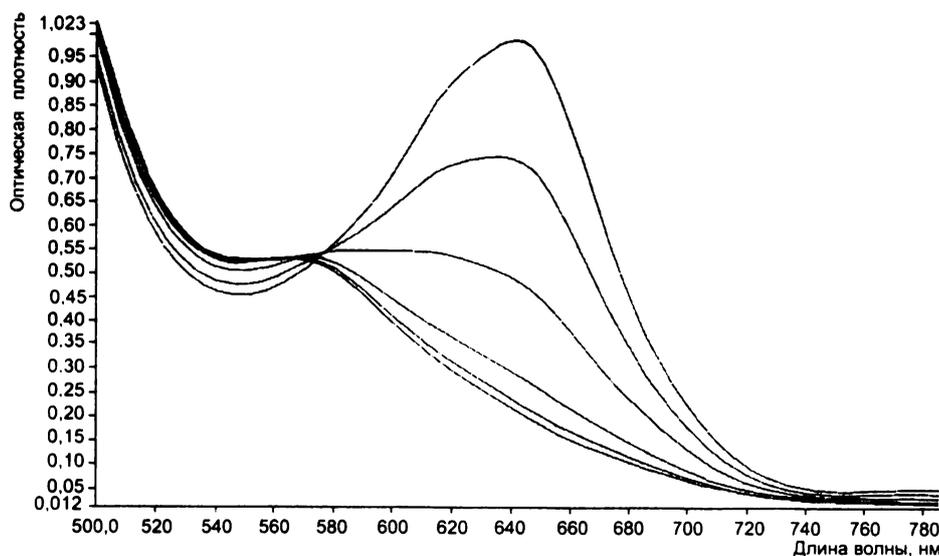
Таким образом, использование спектрофотометрического и экстракционно-фотометрического методов определения ДБК и суммы краун-эфиров соответственно позволяют установить содержание каждого из краун-эфиров в водном растворе.

Если количественные методы определения краун-эфиров практически не описаны, то для НП АВ предлагается широкий спектр методик – гравиметрических, титриметрических, фотометрических, газохроматографических, в основе большинства которых лежит способность этих соединений к комплексообразованию. Высокая

чувствительность количественного анализа достигается при использовании фотометрического метода, получившего широкое применение из-за достаточно большого количества реакций, в результате которых образуются окрашенные комплексы соединения. Простотой исполнения, не требующего проведения осаждения или экстракции, отличается фотометрическая методика определения НП АВ в водных растворах с использованием хелатов Fe(III) с хромазуолом S – представителем фенолкарбоновых кислот трифенилметанового ряда [6]. Выбор хромазуола S в качестве хелатообразующего реагента обусловлен его эффективностью в системах с НП АВ при фотометрическом определении малых содержаний различных металлов [7].

Выполнение определения. В мерную колбу вместимостью 50 мл вносили 10 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора, 7 мл водно-ацетонового раствора хромазуола S с массовой концентрацией 0,5 г/л, через 2 мин – 0,8 мл раствора железо-аммонийных квасцов с массовой концентрацией Fe(III) 0,035 г/л и аликвоту исследуемого раствора синтанола АЛМ-2. Объем раствора доводили до метки на колбе дистиллированной водой. Через 1 ч проводили измерение оптической плотности при длине волны $\lambda=640$ нм и толщине поглощающего слоя 1 см относительно контрольного раствора.

Предварительно на спектрофотометре «Lambda» были сняты спектры поглощения систем Fe(III) - хромазуол S и Fe(III) - хромазуол S – синтанол АЛМ-2 с изменением массовой концентрации синтанола АЛМ-2 в последней от 1 до 20 мг/л, представленные на рисунке.



Спектры поглощения систем Fe(III) - хромазуол S (1) и Fe(III) - хромазуол S – синтанол АЛМ-2 с массовой концентрацией синтанола 1(2), 2(3), 5(4), 10(5) и 20(6) мг/л (относительно дистиллированной воды при толщине слоя 1 см)

Из рисунка видно, что в отсутствие синтанола АЛМ-2 максимум светопоглощения системы Fe(III) - хромазуrol S наблюдается при длине волны $\lambda=567$ нм. В присутствии синтанола АЛМ-2 появляется полоса с длиной волны $\lambda=640$ нм, которая была выбрана в качестве аналитической. В интервале концентраций синтанола АЛМ-2 от 1,0 до 10,0 мг/л наблюдается прямолинейная зависимость оптической плотности от концентрации, описываемая уравнением

$$A^{\lambda} = (0,0480 \pm 0,0034) \cdot C_{\text{син}}, \quad (9)$$

где $C_{\text{син}}$ - массовая концентрация синтанола АЛМ-2 в водном растворе.

При содержании синтанола АЛМ-2 в растворе выше 10 мг/л несколько снижается интенсивность поглощения, что, возможно, происходит вследствие образования комплекса Fe(III) с синтанолом АЛМ-2, не обладающего хромофорными свойствами [7].

Была исследована способность краун-эфиров ДБК и ДЦГ к комплексообразованию в системе Fe(III) - хромазуrol S. В интервале концентраций от 10 до 40 мг/л зависимость оптической плотности от концентрации краун-эфира в растворе линейна и описывается уравнениями

$$\text{для ДБК } A^{\lambda} = (0,0043 \pm 0,0002) \cdot C_{\text{ДБК}}, \quad (10)$$

$$\text{для ДЦГ } A^{\lambda} = (0,0009 \pm 0,0001) \cdot C_{\text{ДЦГ}}. \quad (11)$$

Сравнение значений коэффициентов в уравнениях (9)-(11) показывает, что наибольшая чувствительность определения характерна для синтанола АЛМ-2 - соединения с линейной молекулярной структурой. При переходе к соединениям циклической структуры чувствительность снижается, что, скорее всего, обусловлено стерическими трудностями при комплексообразовании с участием молекул «жесткого» строения. Механизм комплексообразования зависит и от природы заместителей в полиэфирном кольце краун-эфиров. Замена насыщенных фрагментов циклогексана на ароматические приводит к некоторому увеличению устойчивости трехкомпонентного комплекса Fe(III) - хромазуrol S - краун-эфир.

Способность спирта-теломера n_3 к комплексо-

образованию в системе Fe(III) - хромазуrol S не отмечалась - в интервале концентраций от 5 до 100 мг/л спирта-теломера n_3 в водном растворе светопоглощение на длине волны $\lambda=640$ нм отсутствовало.

Возможность аналитического использования фотометрической методики с хромазуrolом S для определения содержания синтанола АЛМ-2 в водных растворах обусловлена аддитивным характером светопоглощения. Вследствие этого оптическая плотность водных растворов трехкомпонентных комплексов при совместном присутствии синтанола АЛМ-2, ДБК и ДЦГ можно описать уравнением

$$A^{\lambda} = 0,0480 \cdot C_{\text{син}} + 0,0043 \cdot C_{\text{ДБК}} + 0,0009 \cdot C_{\text{ДЦГ}}. \quad (12)$$

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют предложить следующую схему количественного анализа водных растворов, содержащих компоненты экстракционной смеси:

- определение массовой концентрации C_n спирта-теломера n_3 газохроматографическим методом. C_n рассчитывают по уравнению (1). Относительная погрешность измерения не превышает 12 %;

- определение массовой концентрации ДБК $C_{\text{ДБК}}$ УФ-спектрофотометрическим методом. $C_{\text{ДБК}}$ рассчитывают по уравнению (8). Относительная погрешность измерения составляет 8 %;

- экстракционно-фотометрическое определение с БТС или МЖ. Массовую концентрацию ДЦГ $C_{\text{ДЦГ}}$ рассчитывают по уравнению (4) или (7). Относительная погрешность косвенного измерения $C_{\text{ДЦГ}}$ составляет 27 %;

- фотометрическое определение с хромазуrolом S. Массовую концентрацию синтанола АЛМ-2 рассчитывают по уравнению (12). Относительная погрешность измерения $C_{\text{син}}$ как погрешность косвенного измерения не превышает 53 %.

Разработанная схема количественного анализа была опробована на модельном растворе, приготовленном объемно-весовым методом. Результаты анализа модельного раствора представлены в таблице.

Результаты анализа модельного раствора

Определяемый компонент	Введено, мг/л	Найдено, мг/л (при двух параллельных определениях и доверительной вероятности $P=0,95$)
ДБК	10,7	10,0±0,8
ДЦГ	47,8	39,2±10,6 (с МЖ)
		38,8±10,5 (с БТС)
Синтанол АЛМ-2	25,3	21,5±11,4
Спирт-теломер n_3	107	102±12

ЛИТЕРАТУРА

1. Громов Б.В. Химическая технология облученного ядерного топлива / Б.В.Громов, В.И.Савельева, В.Б.Шевченко. М.: Энергоатомиздат, 1983. 352 с.
2. Фёгтле Ф. Химия комплексов «гость-хозяин»: Пер. с англ. / Ф.Фёгтле, Э.Вебер. М.: Мир, 1988. 511 с.
3. Пятницкий И.В. Экстракционно-фотометрическое определение полиэтиленгликолей и их производных макроциклического и ациклического строения / И.В.Пятницкий, А.Ю.Назаренко, Н.П.Алексюк // Химия и технология воды. 1983. Т.5, № 3. С.224-226.
4. Хираока М. Краун-соединения: Пер. с англ. / М.: Мир, 1986. 363 с.
5. Назаренко А.Ю. Сравнительное изучение экстракции аминов хлороформными растворами 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 в присутствии метанилового желтого / А.Ю.Назаренко, З.З.Нижник // Журн. аналит. химии. 1984. Т.39, № 7. С.1308-1311.
6. Штыков С.Н. Новый экспрессный метод отдельного определения неионных и анионных ПАВ в сточных водах / С.Н.Штыков, Е.Г.Сумина, Р.К.Чернова и др. // Журн. аналит. химии. 1985. Т.40, № 5. С.907.
7. Штыков С.Н. Синергизм и антагонизм в системах электролиты-мицеллы неионных поверхностно-активных веществ и их влияние на фотометрические и аналитические характеристики хелатов хромазуrola S/ С.Н.Штыков, Е.Г.Сумина, М.И.Малова // Журн. аналит. химии. 1997. Т.52, № 7. С.707-712.

* * * * *

DETERMINATION OF ORGANIC COMPOUNDS, USED IN EXTRACTION TECHNOLOGY OF HIGH LEVEL RADIOACTIVE WASTE FRACTIONATION

E.A.Demchenko, T.V.Kirillova, N.A.Medvedeva, I.A.Kazakova

Macrocyclic polyethers - crown-ethers – are considered to be perspective extragents for treatment of spent fuel and radioactive waste utilization due to their high selectivity of complex formation with metal cations. Affectivity of using extractive system based on crown-ethers depends on losses, connected with solubility of extraction system components in reextragent (water). Method of quantitative analysis of water solutions is developed to control these losses.
