

АО «Государственный научный центр научно-исследовательский институт
атомных реакторов» (ГНЦ НИИАР).

На правах рукописи

Момотов Владимир Николаевич

«Амперостатическое кулонометрическое определение массового содержания
урана и плутония в индивидуальных и смешанных соединениях»

Специальность: 02.00.14 – Радиохимия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук,
Ерин Евгений Александрович

Москва – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1. Кулонометрические методы определения урана.....	10
1.1.1. Кулонометрические методы определения урана при контролируемой силе тока.....	10
1.1.2. Кулонометрические методы определения урана при контролируемом потенциале.....	18
1.2. Кулонометрические методы определения плутония.....	31
1.2.1. Кулонометрические методы определения плутония при контролируемой силе тока.....	31
1.2.2. Кулонометрические методы определения плутония при контролируемом потенциале.....	34
1.3. Кулонометрические методы совместного определения урана и плутония....	49
1.4 Основные выводы к Главе 1.....	55
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ.....	58
2.1. Система кулонометрического автоматического титрования.....	58
2.2. Материал стандартного образца диоксида плутония.....	60
2.3. Метрологическая аттестация набора гирь и аналитических весов.....	61
2.4. Методическое обеспечение доказательства полноты растворения диоксида плутония.....	66
2.5. Материалы и методики применённые при оценки показателя правильности кулонометрической методики определения массового содержания плутония в отсутствии стандартного образца.....	68
2.6. Процедура определения массовой доли плутония в диоксиде плутония методом автоматического кулонометрического титрования.....	70
2.7. Материалы и оборудование для изучения влияния методических факторов, кинетических исследований и разработки методик автоматического кулонометрического титрования плутония и суммы массовых долей урана и плутония в МОКС – топливе.....	73
2.8. Процедура определения массового содержания урана и плутония в МОКС – топливе методом автоматического кулонометрического титрования.....	74

ГЛАВА 3. СЕРТИФИКАЦИЯ СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА ДИОКСИДА ПЛУТОНИЯ.....	82
3.1 Доказательства полноты растворения диоксида плутония.....	82
3.2 Доказательство правильности методики кулонометрического определения массовой доли плутония.....	86
3.3 Исследование методических факторов кулонометрического определения массовой доли плутония в материале стандартного образца.....	90
3.4 Установление аттестованного значения массовой доли плутония в материале стандартного образца.....	95
3.5 Основные выводы к Главе 3.....	100
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВЫХ ДОЛЕЙ УРАНА И ПЛУТОНИЯ В МОКС - ТОПЛИВЕ МЕТОДОМ АВТОМАТИЧЕСКОГО КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ.....	101
4.1 Обоснование оптимальных режимов и условий кулонометрического определения суммы массовых долей урана и плутония в МОКС - топливе....	101
4.2 Кинетика восстановления шестивалентного урана амальгамой цинка в растворах серной кислоты.....	108
4.3 Кинетика восстановления четырёхвалентного плутония амальгамой цинка в растворах серной кислоты.....	118
4.4 Методика определения массового содержания урана и плутония в МОКС – топливе методом автоматического кулонометрического титрования.....	129
4.5 Основные выводы к Главе 4.....	134
ВЫВОДЫ	136
ЛИТЕРАТУРА.....	137
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	155
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	156
ПРИЛОЖЕНИЕ 3.....	157
ПРИЛОЖЕНИЕ 4.....	158
ПРИЛОЖЕНИЕ 5.....	159
ПРИЛОЖЕНИЕ 6.....	161

ВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

Проблема прецизионного определения массового содержания урана и плутония в различных объектах актуальна не первое десятилетие, требования к погрешностям методов анализа указанных элементов определены достаточно давно. Еще в 1971 году в докладе на международной конференции [1 с.145] сформулирована рекомендация, согласно которой погрешность определения урана и плутония в ядерном топливе не должна превышать 0,5%. В работе [2] основным целевым показателем при разработке методики определения плутония в технологических растворах являлось значение относительного стандартного отклонения не превышающее 0,1%.

С учетом роста доли атомной энергетики в общем энергобалансе, объемы вовлеченных в топливный цикл урана и плутония будут только возрастать, а требования к погрешностям их определения ужесточаться. Это связано, в том числе и с возрастанием проблемы нераспространения ядерных материалов.

Прецизионное определение урана и плутония так же востребовано при разработке стандартных образцов, которые необходимы для обеспечения единства измерений.

В настоящее время для прецизионного определения урана и плутония используется масс-спектрометрический метод с изотопным разбавлением [3,4], погрешность которого согласно данным [4] не превышает 0,15% для урана и 0,5% для плутония. Однако данный метод достаточно трудоемкий, требует проведения двукратного выделения фракций урана и плутония методом ионообменной хроматографии без комплексной метки и в ее присутствии.

Для прецизионного определения плутония применяется спектрофотометрический метод с внутренней стандартизацией. Данный метод получил свое развитие в России главным образом благодаря работам сотрудников Радиевого института им. В. Г. Хлопина [5-7]. Применение данного метода позволяет определить содержание плутония при единичном измерении с погрешностью, не превышающей 0,2%. Однако для прецизионного определения плутония требуется достаточно большое его содержание в растворе на уровне 100-200 мкг/г.

Широкое применение для прецизионного определения урана и плутония получил кулонометрический метод, главным достоинством которого является высокая точность. Для большинства кулонометрических методик погрешность определения массового содержания указанных элементов не превышает 0,3%. Кроме того кулонометрический метод отличается простотой аппаратного оформления и аналитических процедур, что сказывается на стоимости и скорости выполнения анализа.

Большинство работ по кулонометрическому анализу урана и плутония относятся к индивидуальному определению их массовых долей [8-11]. В меньшей мере они посвящены совместному определению массовых долей урана и плутония в смешанном уран - плутониевом топливе [12, 13].

подавляющая часть указанных работ основана на использовании потенциостатической кулонометрии, в меньшей степени амперостатическому варианту метода. Определение массового содержания урана и плутония в обоих вариантах базируется главным образом на использовании окислительно-восстановительных пар UO_2^{2+}/U^{4+} и Pu^{4+}/Pu^{3+} . Основная трудность при определении урана и плутония из одной пробы кулонометрическим методом заключается в протекании побочных процессов вследствие большой разницы их окислительно - восстановительных потенциалов. Так, например, при определении урана по реакции восстановления UO_2^{2+} до U^{4+} происходит восстановление воды с образованием водорода на платиновом электроде, а при окислении и восстановлении плутония с использованием пары Pu^{4+}/Pu^{3+} методом потенциостатической кулонометрии возможно протекание окислительно-восстановительного процесса с участием Fe^{3+}/Fe^{2+} , которое в качестве примеси всегда присутствует в ядерном топливе. Поэтому разработка прецизионных кулонометрических методик определения массового содержания урана и плутония, как в индивидуальных, так и смешанных соединениях представляется весьма актуальной задачей.

Цель работы:

Разработка и модификация методик прецизионного кулонометрического определения урана и плутония в индивидуальных и смешанных соединениях.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1. Оптимизация режима количественного перевода высокопрокаленного диоксида плутония в раствор путем сплавления с гидросульфатом натрия и последующего растворения плава в хлорной кислоте.

2. Модификация методики автоматического кулонометрического титрования (АКТ) плутония с целью снижения погрешности определения.

3. Сертификация образца диоксида плутония на массовую долю плутония для создания государственного стандартного образца.

4. Обоснование оптимальных условий кулонометрического определения суммы массовых долей урана и плутония в МОКС - топливе.

5. Исследование закономерностей кинетики, установление механизма восстановления UO_2^{2+} и Pu^{4+} амальгамой цинка в растворах серной кислоты.

6. Разработка основ прецизионного кулонометрического определения массового содержания урана и плутония в смешанном уран – плутониевом топливе без их предварительного разделения.

Научная новизна работы.

1. Впервые разработан и апробирован алгоритм доказательства количественного перевода в раствор высокопрокаленного диоксида плутония для последующего кулонометрического определения массового содержания плутония.

2. Впервые в Российской Федерации с использованием модифицированной методики АКТ проведена сертификация PuO_2 на массовую долю плутония для создания государственного стандартного образца (ГСО) с аттестованным значением $88,063 \pm 0,045\%$, на уровне мировых стандартов.

3. Получены новые данные по влиянию состава и способа перемешивания фонового раствора на стадии титрования; массы аликвоты анализируемого раствора, массы титруемого вещества в аликвоте, природы восстановителя, состава растворов на стадиях окисления и восстановления смеси урана и плутония на точность кулонометрического титрования. Определены оптимальные условия

кулонометрического определения массового содержания урана и плутония без их предварительного разделения.

4. Впервые изучены закономерности кинетики, особенности механизма восстановления UO_2^{2+} до U^{4+} и Pu^{4+} до Pu^{3+} амальгамой цинка в растворах серной кислоты, которые легли в основу кулонометрической методики определения массового содержания урана и плутония при их совместном присутствии.

5. Разработана процедура и установлены основные метрологические характеристики методики кулонометрического определения массового содержания урана и плутония в МОКС – топливе без их предварительного разделения.

Практическая значимость работы.

Полученные в работе данные направлены на решение актуальных задач аналитической химии и системы учета и контроля ядерных материалов. Определенные и обоснованные оптимальные условия перевода в раствор высокопрокаленного диоксида плутония, изученное влияние методических факторов на погрешность метода АКТ, детально описанная схема сертификации диоксида плутония могут быть использованы при разработке новых государственных стандартных образцов, а также при определении массовых долей урана и плутония в индивидуальных и смешанных соединениях.

Сертифицированный по результатам представленной работы ГСО применяется предприятиями Госкорпорации «Росатом» для обеспечения единства средств измерения в системе учета и контроля ядерных материалов.

Предложенный и апробированный автором алгоритм доказательства количественного перевода в раствор высокопрокаленного диоксида плутония путем фильтрования через двойной целлюлозный фильтр используется для доказательства полноты растворения образцов облученного ядерного топлива при проведении разрушающих радиохимических исследований в АО «ГНЦ НИИАР».

На защиту выносятся:

1. Алгоритм доказательства количественного перевода в раствор высокопрокаленного диоксида плутония для последующего кулонометрического определения массового содержания плутония.

2. Результаты сертификации массовой доли плутония в диоксиде плутония кулонометрическим методом при разработке государственного стандартного образца.

3. Оптимальные режимы и условия подготовки уран – плутониевого раствора для кулонометрического титрования.

4. Закономерности кинетики и механизм восстановления UO_2^{2+} до U^{4+} и Pu^{4+} до Pu^{3+} амальгамой цинка в растворах серной кислоты.

5. Процедура кулонометрического определения массовых долей урана и плутония в смешанном уран-плутониевом топливе методом АКТ без предварительного их разделения.

Апробация работы.

Основные результаты, полученные в диссертации, апробированы на следующих конференциях:

1. Отраслевая научно-практическая конференция молодых специалистов и аспирантов «Молодежь ЯТЦ: наука, производство, экологическая безопасность Красноярский край, Железногорск. 9-12 ноября, 2009.

2. 6-я Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2009», Москва, 12-16 октября, 2009.

3. 4-я Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям, Озерск, 6-10 сентября 2010.

4. 7-я Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2012», Димитровград, 15-19 октября, 2012.

5. 8-я Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2015», Железногорск, 28 сентября - 2 октября, 2015.

Список публикаций по теме диссертации.

Основные результаты исследований опубликованы в 9 печатных работах, включая 6 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 3 публикации в сборниках трудов и тезисов докладов на российских конференциях.

Личный вклад автора состоит в постановке задач, проведении экспериментальных исследований, обработке, интерпретации и анализе полученных

данных, обобщении материала и подготовке публикаций. Научные результаты, составляющие основное содержание диссертации, получены автором лично.

Достоверность полученных результатов подтверждается:

- представительным объемом экспериментов и применением современных методов обработки и интерпретации результатов;
- воспроизводимостью полученных экспериментальных данных;
- результатами межлабораторных сличительных испытаний;
- результатами сертификации ГСО диоксида плутония.

Объем и структура работы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав и общих выводов, а также содержит список литературы (173 наименования). Общий объем диссертации составляет 163 страницы, включая указанную библиографию, 20 рисунков, 34 таблицы и 6 приложений.

ГЛАВА 1. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА И ПЛУТОНИЯ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1. Кулонометрические методы определения урана

1.1.1. Кулонометрические методы определения урана при контролируемой силе тока

Исторически первым кулонометрическим методом, примененным для определения массового содержания урана, был метод гальваностатической кулонометрии [15]. В указанной работе приводятся результаты создания автоматической кулонометрической установки с внутренней генерацией титранта для анализа малых количеств анализируемого компонента. В дальнейшем [16] авторы приводят методику определения массового содержания урана с использованием разработанного автоматического титратора. Схема анализа сводится к восстановлению UO_2^{2+} до U^{4+} свинцом в среде HBr и последующего окисления четырехвалентного урана электрогенерируемым бромом в присутствии солей железа (III) в инертной атмосфере при температуре $95 \pm 1^\circ C$. В качестве инертных газов использовали углекислый газ и азот. Индикацию конечной точки титрования проводили потенциометрически с применением двух поляризованных платиновых электродов. Показано, что при титровании образцов, содержащих от 6,98 до 0,014 мг урана, погрешность измерения увеличивается от 0,29 до 14,8%. Титрование проводили при силе тока от 0,2 до 10 мА. Время титрования при этом составляло от 1,6 до 9 мин.

Авторами работы [17] представлена методика кулонометрического определения массового содержания урана при постоянной силе тока электрогенерируемыми ионами $Se(IV)$. Сущность предлагаемой методики заключается в восстановлении UO_2^{2+} до U^{4+} амальгамой кадмия, окислении полученного урана ионами $Fe(III)$ и титровании образующихся при этом ионов $Fe(II)$ электрогенерируемыми ионами $Se(IV)$ в инертной атмосфере. Генераторный электрод представляет из себя пластинку из платиновой или иридиевой фольги. Конечную точку титрования определяли потенциометрически. Показано, что при анализе образцов с содержанием урана от 5 до 0,8 мг погрешность определения

массового содержания урана возрастает от 0,06 до 2,36 %. При массовом содержании урана в образцах от 10 до 5 мкг погрешность анализа варьируется в пределах от 5 до 8 %. Авторами были предприняты попытки использовать в качестве электрогенерируемого титранта ионы $Ti(III)$, которые не увенчались успехом из-за не достижения 100% выхода по току при его генерации.

В цитируемых работах [16, 17] разработку методики массового содержания урана проводили с использованием его стандартных образцов. Однако при исследовании реальных объектов необходимо учитывать наличие примесных элементов, способных восстанавливаться свинцом или амальгамой кадмия и затем окисляться бромом или ионами церия, таким образом мешая определению урана и в конечном итоге влияя на погрешность его определения. Результаты данных работ представлены в обзорной статье [18], где отмечается, что помимо гравиметрии, радиометрии, колориметрии, полярографии и рентгеновской спектроскопии впервые предложены кулонометрические методы определения урана.

Несколько позднее авторам работы [8] удалось решить проблему количественной генерации титана (III) и предложить методику, основанную на восстановлении UO_2^{2+} до U^{4+} ионами Ti^{3+} . Восстановление исходного сульфата титана (IV) проводили на ртутном катоде в растворе лимонной кислоты при температуре $85^{\circ}C$ и постоянной силе тока. С использованием данного подхода при определении урана в диапазоне от 28 до 112 мг погрешность определения не превышает $\pm 0,08\%$ отн. Изменение концентрации лимонной кислоты от 0,25 до 1 моль·л⁻¹ не влияет на погрешность титрования. Однако электроположительные примеси, содержащиеся в пробе, будут восстанавливаться и взаимодействовать с уранил-ионами, влияя тем самым на точность измерения.

Авторы работы [19] впервые осуществили электрогенерацию Ti^{3+} со 100% выходом по току с использованием гладкого платинового электрода в сернокислой среде путем восстановления сульфата титана (IV) в присутствии небольшого количества ионов железа (III), которые являются катализатором в восстановительном процессе.

Способ электрогенерации Ti^{3+} , предложенный авторами работы [19], применен в работах [20,21] для определения массового содержания урана. Суть методик состоит в титровании уранил-иона электрогенерированными ионами Ti^{3+} с использованием гладкого платинового генераторного электрода. В работе [20] отработку методики проводили с использованием стандартного образца закиси окиси урана, навеску которого растворяли в 8 моль·л⁻¹ H_2SO_4 . Показано, что при определении урана в диапазоне от 9 до 225 мг, используя в качестве фонового электролита раствор 8 моль·л⁻¹ H_2SO_4 , концентрацию сульфата титана (IV) 0,6 моль·л⁻¹, Fe^{3+} 0,2-0,3 ммоль·л⁻¹, плотность тока генерации в диапазоне от 1,3 до 3 Ма/см² и азот в качестве инертной атмосферы, погрешность определения массового содержания урана не превышает $\pm 0,03\%$ отн.

В работе [21] массовое содержание урана определяли в его диоксиде. Образец растворяли в смеси 2 моль·л⁻¹ H_2SO_4 с добавлением нескольких капель фтористоводородной кислоты, при этом U^{4+} окисляется до UO_2^{2+} . Кулонометрическое титрование проводили в фоновом электролите состоящем из 7-8 моль·л⁻¹ серной кислоты, 0,6-0,82 моль·л⁻¹ сульфата титана (IV), 10 мг железа, нескольких капель плавиковой кислоты. Конечная точка титрования определялась амперометрически. При определении урана в диапазоне 100-200 мг погрешность определения не превышает $\pm 0,2\%$ отн. Существенно более высокое значение погрешности определения урана в работе [21] по сравнению погрешностью, полученной в работе [20], несмотря на очевидную схожесть аналитических процедур, возможно связано с неколичественным окислением U^{4+} до UO_2^{2+} .

Авторы работы [22] для восстановления UO_2^{2+} до U^{4+} так же использовали ионы Ti^{3+} , вводимые в виде соли $Ti_2(SO_4)_3$ в раствор азотной кислоты, содержащей сульфаминовую кислоту. Полученный уран U^{4+} окисляли ионами Fe^{3+} , при этом образующееся эквивалентное урану количество ионов Fe^{2+} титровали электрогенерированными ионами Ce^{4+} . Авторы отмечают, что при определении образцов с содержанием урана в аликвоте больше 40 мг среднеквадратическое отклонение результатов анализа не превышает $4 \cdot 10^{-3} \%$, а погрешность определения урана $1 \cdot 10^{-2} \%$ отн.

В работе [23] определение урана основано на восстановлении UO_2^{2+} до U^{3+} в концентрированной соляной кислоте посредством металлического алюминия в присутствии ионов Cd^{2+} , являющихся катализатором процесса. Восстановленный U^{3+} последовательно окисляют сначала до U^{4+} добавлением концентрированной фосфорной кислоты, затем проводят окисление U^{4+} до UO_2^{2+} бихроматом калия, избыток которого титруют электрогенерированными ионами Fe^{2+} . Авторы отмечают, что процедура пробоподготовки вплоть до получения U^{4+} заимствована из работы [24], где стабилизированный раствор U^{4+} титруют потенциометрически стандартным раствором бихромата калия. Погрешность единичного измерения массового содержания урана с использованием процедур, приведенных в работе [23], не превышает $\pm 0,01\%$ отн. По результатам двух серий измерений массового содержания урана по пять определений в каждой серии, погрешность определения составила $0,003\%$. В работе [24] получено такое же значение погрешности определения массового содержания урана $0,003\%$. Отметим, что, как и в большинстве приведенных методик в работах [23, 24] определения проводились с использованием стандартных образцов урана в отсутствие мешающих примесей.

В семидесятые годы развитие получают методики, основанные на модификации метода Девиса – Грея [25]. Данный метод определения урана основан на восстановлении UO_2^{2+} до U^{4+} избытком ионов Fe^{2+} в фосфорнокислой среде в присутствии сульфаминовой кислоты. Избыток железа (II) окисляют азотной кислотой, используя молибдат аммония в качестве индикатора окисления железа. Образующиеся ионы U^{4+} титруют стандартным раствором бихромата калия в присутствии сульфата дифениламина бария в качестве индикатора, контролируя процесс титрования визуально. Визуальное определение конечной точки титрования приводит, как отмечается в работе [25], к завышению результатов, что связано с задержкой определения конечной точки титрования. Тем не менее, при титровании проб, содержащих от 200 до 300 мг урана в аликвоте коэффициент вариации не превышает $0,3\%$.

Развитие данного метода с применением кулонометрии при постоянной силе тока предложено в работе [26]. Так же, как и в работе [25] уран восстанавливали

с помощью ионов Fe^{2+} , избыток которых окисляли азотной кислотой. Образующийся при этом U^{4+} титруют электрогенерированными ионами ванадия (V) при силе тока 300мА, определяя конечную точку титрования потенциометрически. Для более точного определения конечной точки титрования предложено проводить завершение титрования в импульсном режиме от 8 до 15 импульсов продолжительностью по 0,1с. с перерывом между импульсами 8 с. Этого времени по мнению авторов должно быть достаточно для окисления остаточного количества урана ионами ванадия. В работе приводятся результаты девяти серий титрования стандартного раствора урана. Показано, что при титровании аликвот с содержанием урана от 80 до 120 мг по предлагаемой процедуре относительное стандартное отклонение составляет 0,062% , а относительная погрешность $\pm 0,05\%$. Существенное снижение погрешности измерения в данной работе по сравнению с оригинальным методом Девиса – Грея объясняется, на наш взгляд, более точным определением конечной точки титрования и исключением погрешностей, вносимых при приготовлении и использовании в ходе анализа стандартного раствора бихромата калия.

Несколько иной способ модификации метода Девиса – Грея предложен в работе [27]. Уран восстанавливают до U^{4+} так же, как и в работах [25, 26]. Для повышения устойчивости U^{4+} используют смесь серной и фосфорной кислот, однако при этом восстановленный уран титруют либо электрогенерируемыми ионами VO_3^- , либо Mn^{3+} . Кроме того, в данной работе предпринимается попытка замены импульсного окончания титрования, предложенного в работе [26], на непрерывное. Путем подбора оптимальных концентраций серной и фосфорной кислот авторами работы предложены варианты непрерывного кулонометрического титрования урана с амперометрической индикацией конечной точки титрования. Для титрования ионами Mn^{3+} используется смесь 7-9 моль·л⁻¹ H_3PO_4 и 1 моль·л⁻¹ H_2SO_4 с добавлением $4 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ сульфата ванадила. Для титрования ионами VO_3^- применяют 8 моль·л⁻¹ H_3PO_4 и 1 моль·л⁻¹ H_2SO_4 с добавлением 0,2 моль·л⁻¹ сульфата ванадила. Авторами работы [27] отмечается, что восстановление урана лучше проводить в более

концентрированных растворах ортофосфорной кислоты ($10-14 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$), которую затем разбавляют для проведения титрования. При определении урана по предложенной методике коэффициент вариации составляет $0,2-0,3\%$.

В работе [28] предложена методика определения урана в присутствии нептуния и плутония. В данной работе для определения массового содержания урана авторами предлагается восстановление UO_2^{2+} до U^{4+} по методике [26]. Окисление образующегося U^{4+} предложено проводить стандартным раствором бихромата калия, избыток которого титруют электрогенерируемыми ионами Fe^{2+} в среде $0,8 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4 + 4,5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 5 \text{ г/л Fe}^{3+}$ с амперометрической индикацией конечной точки титрования. При определении от 2 до 10 мг урана коэффициент вариации составляет $0,3\%$. Разработанная методика привлекательна тем, что позволяет, с одной стороны, проводить определение урана на еще меньших количествах и, с другой, в присутствии нептуния и плутония.

В 1980 году выходит работа [29], являющаяся продолжением развития методик, предложенных в работах [26, 27]. Уран после стадии восстановления окисляют добавлением известного количества бихромата калия, избыток которого определяют титрованием электрогенерированными ионами Fe^{2+} . В качестве фонового электролита используют $2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Конечную точку титрования определяют потенциометрически. В данной работе при определении урана в диапазоне $2,5-5 \text{ мг}$ и пяти параллельных измерениях коэффициент вариации не превышает $0,2\%$. Авторами работы отмечается так же, что при титровании растворов бихромата калия электрогенерированными ионами Fe^{2+} наблюдается небольшое завышение результатов, что, по-видимому, связано с присутствием окислителей в растворе электролита. По этой причине перед началом титрования авторы предлагают проводить «холостое восстановление» имеющихся окислителей электрогенерированными ионами Fe^{2+} . Кроме того, показано, что восстановление избытка бихромата калия лучше проводить при небольших значениях силы тока 3 мА и времени титрования $3-5 \text{ минут}$.

Среди других работ, посвященных кулонометрическому определению урана при постоянной силе тока, отметим работу [30]. Авторами предлагается

растворение навески металлического урана с добавлением точно взятой навески металлического железа в 2 моль·л⁻¹ H₂SO₄ с добавлением пероксида водорода. После растворения урана к раствору добавляют сульфат церия (III), осуществляют электролитическое восстановление урана и железа до U⁴⁺ и Fe²⁺ на электроде из золота при постоянном токе 100 мА. Затем проводят электрохимическое окисление U⁴⁺ до UO₂²⁺ и Fe²⁺ до Fe³⁺. Зная навеску урана, железа и силу тока, вычисляют расчетное время окисления. Титрование проводят на несколько секунд больше расчетного времени для частичного окисления церия до Ce⁴⁺. Меняя полюса электродов, проводят восстановление образовавшегося Ce⁴⁺ при силе тока 10 мА сериями по 1с. с паузой в 15 мин. Используя данную процедуру, авторы проанализировали содержание урана в стандартном образце металлического урана с погрешностью ± 0,017% отн.

В работе [31] приводится процедура определения массового содержания урана, основанная на титровании UO₂²⁺ в 9 моль·л⁻¹ H₂SO₄ электрогенерированными ионами Ti³⁺ с использованием в качестве катализатора солей железа. Предлагаемая в работе процедура является дальнейшим развитием метода, приведенного в работе [19]. Модернизация связана с улучшением точности определения конечной точки титрования благодаря использованию более стабильного источника тока, схемы синхронизации для обеспечения точной интеграции силы тока с зарядом, улучшения процедуры растворения пробы. Благодаря принятым мерам, погрешность определения массового содержания урана удалось снизить до 0,01% отн.

Еще одна работа по определению урана амперостатической кулонометрией выполнена в Национальной Брукхэвенской лаборатории (НБЛ) департамента энергетики США [32]. В данной работе с использованием метода, предложенного сотрудниками этой же лаборатории в работе [26], приведены результаты аттестации стандартных образцов урана с погрешностью аттестованного значения массового содержания урана равной 0,05%.

В работе [33] приводятся результаты испытания созданного авторами кулонометрического титратора, предназначенного, прежде всего, для

прецизионного определения массового содержания урана. Подробно описывается электрическая схема прибора, устройство электрохимической ячейки. В основу методики определения массового содержания урана положена реакция восстановления UO_2^{2+} до U^{4+} электрогенерируемыми ионами Fe^{2+} . Основные испытания электрической части прибора авторы осуществляли на растворах железа, проводя реакцию восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} . Найденное массовое содержание железа составило 99,991% от теоретического со среднеквадратическим отклонением, равным 0,03%. По результатам 13 определений получено массовое содержание урана в растворе 99,987%, от теоретически внесенного, среднеквадратическое отклонение составило 0,058 %. Показано, что погрешность, вносимая электрической схемой прибора за счет погрешности в определении заряда составляет 0,0012 %, а погрешность, вносимая генерацией Fe^{2+} составляет 0,007%. По мнению авторов, главным источником систематической погрешности является отсутствие возможности стандартизировать процедуру активации платиновых электродов.

В работе [34] приводятся результаты определения содержания урана в U_3O_8 . Образец растворяли в фосфорной кислоте, проводили восстановление урана до U^{4+} ионами Fe^{2+} , избыток которых удаляли добавлением азотной кислоты. Образовавшийся U^{4+} окисляли раствором бихромата калия, избыток последнего титровали электрогенерированными ионами Fe^{2+} . Показано, что при 10 титрованиях аликвот с содержанием U_3O_8 250 мг точность определения урана лучше 0,015%. С использованием схожей схемы анализа в работе [35] оптимизированы условия кулонометрического определения урана. Показано что восстановление урана лучше проводить с использованием ортофосфоной кислоты с концентрацией не менее 10 моль·л⁻¹, а масса вносимого на единичное определение урана должна быть не менее 50 мг. При единичном определении урана в оптимальных условиях суммарная погрешность не превышает 0,12%.

Как уже отмечалось, большинство перечисленных кулонометрических методик определения относятся к анализу растворов урана, не содержащих примесей. Сложность в применении описанных процедур к определению урана в

присутствии примесей связана, прежде всего, с неселективностью процессов их окисления или восстановления. Это один из главных недостатков метода амперостатической кулонометрии. В работе [36] проводится достаточно подробный обзор методов применяемых для анализа образцов смешанного оксидного уран-плутониевого ядерного топлива. Из пяти перечисленных в работе электрохимических методов определения урана нет ни одного кулонометрического метода с использованием постоянного тока. Для определения урана в присутствии примесей чаще используют потенциостатические методы.

1.1.2. Кулонометрические методы определения урана при контролируемом потенциале

Кулонометрические потенциостатические методы определения урана более распространены, нежели методы с использованием постоянной силы тока, благодаря возможности устанавливать величину электродного потенциала таким образом, чтобы электрохимическому превращению подвергался только анализируемый компонент. Применительно к анализу урана чаще всего используется обратимая пара $UO_2^{2+} \rightleftharpoons U^{4+}$.

В работе [9] массовое содержание урана определяли методом прямой кулонометрии по количеству электричества, затрачиваемому на восстановление UO_2^{2+} до U^{4+} на ртутном катоде. Восстановление проводили в 1 моль·л⁻¹ H_2SO_4 или в растворе с содержанием 1 моль·л⁻¹ лимонной кислоты и 0,1 моль·л⁻¹ сульфата алюминия с добавлением гидроксида калия до pH=4,5 при потенциале – 0,6В относительно насыщенного хлор-серебряного электрода. Предэлектролиз в цитратной среде проводили при потенциале – 0,2 В, в сернокислрой - при потенциале – 0,25В. При анализе проб урана с содержанием от 76 мг до 7,5 мг авторами достигнута величина СКО, равная 0,03%, в диапазоне от 7,5 мг до 7,5 мкг СКО увеличивается до 2,6%. Показано, что анализ проб с содержанием урана больше 2 мг лучше проводить в сернокислрых растворах. При меньшем содержании урана и наличии примесей Cu^{2+} и Hg^{2+} предпочтение следует отдать цитратной среде. В работе определены диапазоны содержания примесных

элементов, которые не мешают определению урана. Отмечается, что при превышении приведённых пороговых концентраций элементов их влияние может быть устранено предварительным электролизом.

В работе [37] приводится методика определения массового содержания урана и меди в ядерном топливе. В основу определения урана положен метод потенциостатической кулонометрии с использованием ртутного катода. Методика, применяемая для определения урана, аналогична методике, приведенной в работе [9], а аппаратное оформление очень схоже с описанным в работе [38]. Вначале проводят количественное определение меди путем восстановления Cu^{2+} до металлического состояния при нулевом потенциале катода, затем проводят восстановление UO_2^{2+} до U^{4+} при потенциале - 0,3 В относительно насыщенного хлор-серебряного электрода. В работе подробно исследовано влияние примесей, таких как Fe, Ag, Ce, I₂, Rh, Mo и Cr, установлены их пороговые концентрации, на фоне которых можно проводить анализ урана. Влияние большей части указанных примесей устраняют в результате предэлектролиза. Примеси хрома и молибдена удаляются из основного раствора урана путем экстракции α – бензоиноксимом в хлороформе. При определении 5 мг урана в 0,5 моль·л⁻¹ серной кислоте по методике, приведенной авторами статьи, погрешность определения не превышает 0,2% отн. При определении 0,2 мг меди в присутствии 5 мг урана относительное стандартное отклонение составляет 1,2%. Авторы отмечают, что максимальное содержание меди не должно превышать 6% масс. от содержания урана.

В работе [39] на модельных растворах урана и меди апробирована методика совместного определения массового содержания меди и урана, основанная на результатах исследований авторов [37]. Вначале определяют количество электричества, затраченное на совместное восстановление UO_2^{2+} до U^{4+} и Cu^{2+} до Cu^0 в 0,5 моль·л⁻¹ серной кислоте с использованием ртутного катода при постоянном потенциале – 0,3 В. Затем определяют массовое содержание меди путем избирательного ее окисления на платиновом аноде при потенциале +0,175 В относительно насыщенного хлор – серебряного электрода. Далее

последовательно проводят восстановление Cu^{2+} при потенциале $-0,1\text{В}$ и повторное окисление при потенциале $+0,175\text{В}$ относительно насыщенного хлор – серебряного электрода. Содержание урана рассчитывают по разнице количества электричества, затраченного на совместное восстановление UO_2^{2+} и Cu^{2+} и избирательное окисление меди. Применение указанной процедуры позволяет устранить один из недостатков метода, предложенного в работе [37], определение урана и меди теперь возможно практически при любых соотношениях. Показано, что погрешность определения урана и меди в диапазоне массового содержания урана от 1,4 до 11,5 мг и массовом содержании меди 1 мг не превышает 0,1% отн.

В работе [40] предлагается метод очистки урана от примесей путем его экстракции метилизобутилкетонем в присутствии нитрата алюминия, гидроксида аммония и гидроксида тетрапропиламмония [41 с. 228], и последующего определения урана методом потенциостатической кулонометрии путем восстановления UO_2^{2+} до U^{4+} на ртутном катоде при потенциале $-0,65\text{В}$ относительно насыщенного каломельного электрода. Авторы отмечают, что метод был апробирован на образцах облученного уран-алюминиевого топлива с выгоранием около 20%. При определении урана с концентрацией 1,66 мг/мл и шести параллельных определениях с помощью данного метода коэффициент вариации составляет 0,148%.

С использованием кулонометрической установки собственного изготовления [38] авторы работы [42] приводят результаты разработки методики определения массового содержания UO_2^{2+} и Tl^+ . За основу взяты реакции восстановления UO_2^{2+} до U^{4+} при потенциале $-0,3\text{В}$ и Tl^+ до Tl^0 при потенциале $-0,5\text{В}$. Авторы не приводят значения погрешностей определения урана и талия, ограничившись лишь величинами введенных и найденных количеств компонентов в аликвоте раствора в диапазоне от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-7}$ моль.

Методом потенциостатической кулонометрии с использованием процесса восстановления UO_2^{2+} до U^{4+} авторами работ [43-45] с высокой точностью определен стехиометрический состав диоксида урана. В основе цитируемых работ лежит идея о том, что при растворении сверхстехиометрического диоксида урана

в концентрированной фосфорной кислоте с использованием инертной атмосферы основная часть урана будет находиться в виде U^{4+} , а незначительная часть будет окислена до UO_2^{2+} сверхстехиометрическим кислородом.

В работе [43] полученный раствор урана (IV) окисляют известным количеством ионов Ce^{4+} , далее аликвоту переносят в электрохимическую ячейку с раствором $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ в качестве фонового электролита. Избыток ионов Ce^{4+} восстанавливают при потенциале $0,05 \text{ В}$, а затем проводят восстановление UO_2^{2+} при потенциале $- 0,38 \text{ В}$ на ртутном катоде относительно насыщенного каломельного электрода. Зная количество церия затраченного на окисление урана, определяют содержание U^{4+} , а при электрохимическом восстановлении урана получают данные об общем содержании урана. Стехиометрический состав диоксида урана рассчитывали по уравнению $O/U = 2,0000 + UO^{2+}/U(\text{общий})$, где O/U – отношение количества моль кислорода к урану в анализируемом образце; UO^{2+} – количество моль $U(VI)$ в исследуемом образце; $U(\text{общий})$ – количество моль урана в образце. Полученные в работе соотношения O/U в стандартном UO_2 составили $2,001 \pm 0,0003$.

В работах [44, 45] вначале окисляют U^{4+} до UO_2^{2+} сульфатом церия (IV), после чего определяют общее массовое содержание урана по реакции восстановления UO_2^{2+} до U^{4+} с использованием электрода из стеклоуглеродного волокна при потенциале $- 0,6 \text{ В}$ относительно насыщенного хлор-серебряного электрода. На второй стадии данную процедуру повторяют без предварительного окисления U^{4+} сульфатом церия, тем самым определяя массовое содержание только урана в виде UO_2^{2+} , образовавшегося в результате окисления сверхстехиометрическим кислородом. Отношение содержания кислород/уран рассчитывают, используя выражение, приведенное в работе [43]. Поскольку методики, предложенные авторами [44, 45], предназначены для работы с облученными материалами в работах рассматриваются влияния различных примесей, образующихся в процессе облучения, на точность анализа, таких как церий, теллур, палладий, рутений, молибден и цирконий. Показано, что влияние большинства примесей можно устранить проведением предэлектролиза.

Полученные результаты по стехиометрическому составу образцов диоксида урана хорошо сходятся с результатами, полученными для этих же образцов методами полярографии и спектрофотометрии.

Авторы работы [46] разработали методику определения урана в присутствии молибдена. Процесс основан на восстановлении UO_2^{2+} до U^{4+} при потенциале $-1,4$ В относительно насыщенного каломельного электрода в растворе триполифосфата натрия и сульфата натрия при рН 7,5 до 9,5. Показано, что определению урана не мешает присутствие молибдена вплоть до весового соотношения 1:7 в пользу урана. При титровании растворов с содержанием урана 2,37 мг и молибдена 0,25 мг СКО составляет 0,6%, а при содержании урана 4,73 мг и молибдена 0,5 мг СКО составляет 0,4%. Таким образом, при сохранении соотношений массовых долей урана и молибдена СКО методики уменьшается с увеличением их масс. Авторами также исследовано влияние таких примесей, как железо, никель, хром, медь, рутений, нитрат-ионов на результат определения урана. Рекомендовано проводить удаление нитрат-ионов упариванием раствора урана с серной кислотой, а влияние катионных примесей устранять на стадии предэлектролиза.

Вызывает интерес разработка методики определения урана в образцах UO_2 и в смешанных оксидах состава $\text{ThO}_2\text{-UO}_x$ [47]. Суть методики заключается в растворении образца в концентрированной H_3PO_4 и последующего окисления U^{4+} до UO_2^{2+} на платиновом аноде. В специальной серии экспериментов авторами установлена оптимальная величина потенциала окисления, равная $+1,4$ В относительно насыщенного хлор-серебряного электрода. Показано, что при таком значении потенциала достигается наибольшая скорость окисления урана и не происходит разложения воды. Быстрое протекание реакции окисления способствует уменьшению вклада фоновых токов в общую погрешность определения урана. Реакция окисления урана проводили в электрохимической ячейке, описание которой приводится в работе [41]. При содержании урана в аликвоте от 1 до 10 мг коэффициент вариации его определения составляет 0,3%.

В работе [48] с использованием дифференциального варианта кулонометрического анализа проведено определение содержания урана в его стандартном образце. Метод основан на восстановлении UO_2^{2+} до U^{4+} в $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ серной кислоты с использованием ртутного катода при потенциале $-0,79 \text{ В}$ после предварительного восстановления более электроположительных примесей при потенциале $-0,4 \text{ В}$. По результатам 9 измерений, относительное стандартное отклонение определения содержания урана в диапазоне от 30 до 120 мг составило $0,009\%$.

В начале шестидесятых годов происходит стремительное развитие аппаратного оформления кулонометрического метода. Так в 1963 году вышла работа [49], в которой подробно рассматриваются достижения в аппаратном оформлении метода потенциостатической кулонометрии, приводятся схемы и фотографии разработанного и внедренного в аналитическую практику приборного парка. Несколько позже, в работе [50] приводятся результаты создания потенциостатического кулонометра и его апробация для анализа урана. Авторами достаточно подробно разбирается электрическая схема прибора, величина, структура и природа фоновых токов. Апробацию кулонометра проводили на растворах урана с концентрацией от $0,8$ до $8,0 \cdot 10^3 \text{ мкг/мл}$, отбирая для анализа аликвоты объемом 10 мл и используя реакцию восстановления UO_2^{2+} до U^{4+} на ртутном катоде в сернокислой среде при различных режимах электрохимического восстановления. В одном случае вначале проводили предэлектролиз при потенциале $+0,160 \text{ В}$, а затем восстанавливали уран при потенциале $-0,200 \text{ В}$, в другом случае предэлектролиз осуществляли при потенциале $+0,075 \text{ В}$, а восстановление урана при потенциале $-0,325 \text{ В}$. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный каломельный электрод. Показано, что с ростом концентрации урана погрешность его определения уменьшается и при потенциале восстановления урана $-0,200 \text{ В}$ и концентрации в аликвоте 8 мкг/мл составляет $2,3 \%$, а при концентрации $8,0 \cdot 10^3 \text{ мкг/мл}$ $0,1\%$. Аналогичные показатели при потенциале восстановления урана $-0,325 \text{ В}$ составляют $1,5\%$ и $0,1\%$ соответственно.

Авторами работы [51] разработан кулонометр, состоящий из двух сменных модулей потенциостата и интегратора, каждый из которых может быть использован самостоятельно. В исследовании [52] приводятся результаты дальнейшей разработки кулонометрической системы с возможностью прогнозирования конечной точки титрования и способностью автоматически вычитать значение фоновых токов. В работе сравниваются две системы преобразования сигнала кулонометра аналоговая и цифровая. Испытание были проведены в том числе на стандартных растворах урана по методике, в основе которой лежит реакция восстановления UO_2^{2+} до U^{4+} в растворе в 1 моль·л⁻¹ H_2SO_4 при потенциале – 0,275 В с использованием ртутного катода. В качестве электрода сравнения в работе применяли насыщенный каломельный электрод. В случае аналоговой системы при содержании урана в пробах на уровне 4,9 мг и проведении электролиза на 50 % СКО определения составляет 3,6%, а при завершении электролиза на 97% СКО составляет 0,1% при пяти параллельных измерениях. В случае использования цифровой системы при содержании урана в пробах на уровне 4,3 мг аналогичные показатели составили 2,4%, и 0,14% соответственно.

В работах [53,54] представлены результаты оценки эффективности работы кулонометра, производимого Индийской промышленностью, для определения урана и плутония. Определение урана проводили по реакции восстановления UO_2^{2+} до U^{4+} на ртутном катоде в растворе 1 моль·л⁻¹ H_2SO_4 в две стадии: в начале - предварительное восстановление имеющихся в растворе примесей при потенциале +0,085 В, затем окончательное восстановление урана при потенциале – 0,325 В относительно насыщенного каломельного электрода. Определение плутония проводили после его предварительного электрохимического восстановления до Pu^{3+} с последующим окислением Pu^{3+} до Pu^{4+} на электроде из платиновой сетки площадью 20 см² в 1 моль·л⁻¹ H_2SO_4 . Потенциал восстановления плутония авторами работ не приводится. Экспериментальные результаты сравнивались с данными, полученными потенциометрическим методом. Показано, что при определении массового содержания урана результаты,

полученные двумя методами отличаются на 0,1 %. Математическая обработка результатов определения позволила авторам сделать заключение, что это расхождение обусловлено случайными составляющими погрешностей двух методов и не является систематической погрешностью процедур измерений. При определении массового содержания плутония результат, полученный кулонометрическим методом на 0,4% меньше значения, полученного методом потенциометрии. Статистическая обработка данных показала, что это расхождение вызвано систематической погрешностью методов определения. Авторы не приводят анализа причин расхождения, ограничившись лишь констатацией факта.

В работе [55] также приводятся результаты испытания кулонометра собственной разработки для прецизионного определения урана и плутония методом потенциостатической кулонометрии. Определение урана основано на реакции восстановления UO_2^{2+} до U^{4+} на ртутном катоде при потенциале $-0,325\text{В}$. В качестве фонового электролита использовали $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$. Для устранения влияния примесей вначале проводили предэлектролиз при потенциале $0,150\text{В}$. Авторы уделяют внимание исследованию влияния микропримесей таких, как медь, железо и молибден на точность определения урана и плутония. Предложены механизмы учета влияния указанных примесей. При определении содержания урана в стандартном образце его диоксида по предлагаемой методике получен результат $88,134 \pm 0,013$.

Вызывают интерес работы, посвященные анализу массового содержания урана в сплавах [56, 57]. Авторы работы [56] приводят результаты определения массового содержания урана в сплаве с ниобием без предварительного их разделения. Как и в большинстве приведенных ранее работ определение массового содержания урана основано на реакции восстановления UO_2^{2+} до U^{4+} на ртутном катоде в $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ при потенциале $-0,325 \text{ В}$ относительно насыщенного каломельного электрода. Авторы применяют для определения урана установку, описание которой приводится в работе [58]. Для проб с соотношением $\text{Nb/U} - 3:1$ наблюдается систематическое завышение результатов

анализа, равное 0,2%, а при увеличении соотношения до 4:1 завышение результатов определения возрастает до 0,7%. В случае присутствия в образце примесей железа уран определяется после его предварительного отделения экстракцией три-н-октилфосфиноксидом (ТОФО) в циклогексане. В этом случае наблюдается занижение результатов на 0,2% при соотношении Nb/U – 3:1 и на 0,7% при соотношении Nb/U – 4:1. Отрицательная систематическая погрешность при определении урана с использованием процедуры разделения, вероятно, связана с потерями урана на стадиях экстракции и реэкстракции.

Определение массового содержания урана в уран-нептуниевом сплаве [57] основано на предварительном окислении урана до UO_2^{2+} сульфатом церия (IV), избыток которого удаляют электрохимическим восстановлением при потенциале +0,085В, а затем проводят электрохимическое восстановление UO_2^{2+} до U^{4+} при потенциале – 0,325 В на ртутном катоде. В качестве электрода сравнения в работе применяют насыщенный каломельный электрод, а в качестве фонового электролита раствор 0,5 моль·л⁻¹ H₂SO₄. На модельных образцах показано, что при определении 4,7 мг урана в присутствии 5,3 мг нептуния погрешность определения по результатам пяти параллельных определений составляет 0,03% отн.

В семидесятые годы был разработан метод Девиса – Грея – Маклеод [59]. Данный метод определения массового содержания урана основан на восстановлении урана UO_2^{2+} до U^{4+} при постоянном потенциале на твердом платиновом электроде вместо используемого ранее ртутного. Главная идея метода заключается в добавлении к фоновому раствору солей висмута, которые сдвигают водородную деполяризацию до –0,05 В, что позволяет проводить восстановление урана при потенциале катода 0,04 В. Благодаря простоте аналитических процедур и хорошей воспроизводимости (СКО≈0,1%) данный метод в дальнейшем получил широкое распространение.

В работе [60] приводятся результаты анализа систематических составляющих погрешности определения малых количеств урана (до 10 мг) методом потенциостатической кулонометрии. Установлено, что при растворении образца

анализируемого материала в азотной кислоте и последующем переводе уранил-нитрата в уранил-сульфат наблюдается занижение результатов определения массового содержания урана, что связано по мнению авторов с адсорбцией части урана в виде уранил - сульфата на стенках реакционного сосуда, который впоследствии не полностью растворяется в серной кислоте. Показано, что потери урана при этом составляют от 30 до 70 мкг. Было предложено нейтрализовать нитрат-ионы не выпариванием азотной кислоты, а добавлением сульфаминовой. Вторым источником систематической погрешности является адсорбция урана на пористых стеклянных фильтрах, разделяющих катодное и анодное пространства электрохимической ячейки. Отмечается, что вклад данной погрешности напрямую зависит от времени предэлектролиза для устранения влияния имеющихся в образце примесей. Установлено, что при определении образца с содержанием урана 8 мг и времени предэлектролиза 1 ч. систематическое отклонение составляет 0,4%.

Исследование [61] посвящено изучению влияния примесей железа на точность определения урана методом потенциостатической кулонометрии. Массовое содержание урана определяли по количеству электричества, затрачиваемого на восстановление UO_2^{2+} до U^{4+} на ртутном катоде при потенциале $-0,325$ В. Влияние примесей железа устраняют восстановлением его до Fe^{2+} на стадии предэлектролиза при потенциале $0,085$ В. Однако, использование предложенного алгоритма анализа приводит в большинстве случаев к занижению результатов определения массового содержания урана на $0,4\%$ и это авторы связывают с возможным параллельным протеканием фотохимической реакции:



Для подтверждения этого предположения была проведена серия экспериментов по определению массового содержания урана при отсутствии освещения, которая подтвердила занижение результата на величину $0,04\%$. Вместе с тем, на наш взгляд, указанное превращение может протекать и в обратном направлении [62 с.32]. Таким образом, наблюдаемое авторами

систематическое занижение результатов определения массового содержания урана является, повидимому результатом установления стационарного равновесия реакции (1).

Позднее авторами работы [61] проведены исследования по влиянию остаточных фоновых токов на погрешность определения урана [63]. Определение урана проводили по реакции восстановления UO_2^{2+} до U^{4+} на ртутном катоде. Для исключения влияния фоновых токов, вызванных наличием примесей, использовали высокочистые препараты урана, кислот и других реактивов. Показано, что при определении 20-25 мг урана поправка, связанная с фоновыми токами, составляет от 0,035% до 0,063% в зависимости от массы урана в аликвоте, причем 0,002% из данной величины обусловлены электролизом фонового раствора ($0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$). Авторы также приходят к заключению о том, что поправка массового содержания урана, связанная с влиянием фонового тока, должна осуществляться индивидуально для каждого измерения, а не как некая средняя величина фонового тока для данного метода определения.

В работе [64] приводятся результаты определения урана в присутствии кальция, свинца и бария. Определение массового содержания урана проводили с использованием стандартного образца U_3O_8 , который после растворения добавляли к растворам с известным количеством солей бария свинца и кальция. Содержание урана в полученных рабочих растворах составляло от 1 до 5%, а содержание кальция, свинца и бария от 95 до 99% от массы урана. Определение основано на реакции восстановления UO_2^{2+} до U^{4+} в $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HClO}_4$ на ртутном катоде при потенциале $-0,33 \text{ В}$ после проведения предэлектролиза при потенциале $+0,08 \text{ В}$ для восстановления более электроположительных примесей. Выбор в качестве среды хлорной кислоты обусловлен наличием сопутствующих элементов, поскольку в часто используемых для кулонометрического определения урана растворах серной или ортофосфорной кислот эти элементы образуют нерастворимые соединения. Показано, что среднее квадратическое отклонение, полученное при анализе образцов, колеблется от 0,2 до 0,4 %.

В работе [65] концентрацию урана определяли в присутствии плутония и железа. Это наиболее распространенные спутники урана при сертификации исходного ядерного топлива или анализе образцов облученного ядерного топлива. Суть предлагаемого метода состоит в восстановлении урана в $8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ H_2SO_4 ионами Ti^{3+} с последующим разрушением избытка восстановителя добавлением смеси, состоящей из равных объемов $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ азотной кислоты и $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ нитрида натрия, избыток которых устраняют добавлением сульфаминовой кислоты. Образующиеся при этом Fe^{2+} и Pu^{3+} селективно окисляют проведением предэлектролиза до Fe^{3+} и Pu^{4+} , после чего проводят окисление U^{4+} до UO_2^{2+} при потенциале $0,75 \text{ В}$ на гладком платиновом электроде. В качестве электрода сравнения в работе применяется насыщенный каломельный электрод. Авторы приводят результаты апробации данной методики на модельных смесях урана и железа, а так же урана и плутония при различных соотношениях компонентов. Показано, что погрешность определения урана не превышает $0,25\%$.

В работе [66] предлагается вариант определения урана и суммы плутония и железа. После определения урана по процедуре, описанной в работе [65], Fe^{3+} и Pu^{4+} электрохимически восстанавливают до Fe^{2+} и Pu^{3+} соответственно при потенциале $0,25 \text{ В}$, а затем вновь окисляют до Fe^{3+} и Pu^{4+} при потенциале $0,75 \text{ В}$ относительно насыщенного каломельного электрода. Количество плутония и железа определяют по количеству электричества, затрачиваемого на реакцию окисления. Исследования проводили на модельных смесях уран/железо при соотношениях от $1,5$ до 10 и уран/плутоний при соотношениях от $0,2$ до 5 по массе. Показано, что воспроизводимость определения урана и суммы плутония и железа не превышает $0,2\%$.

Очень важную роль в кулонометрическом методе анализа играют такие параметры, как выход по току, время окислительно-восстановительных переходов, погрешность определения анализируемого элемента, которые в значительной степени зависят от подготовки к работе электродов путем их активации [67]. В цитируемой работе показано, что активация платинового

электрода может быть произведена в две стадии. Первая - химическая активация, которая заключается в выдержке электрода в горячем растворе концентрированной серной кислоты, содержащем бихромат калия, в течение 10 мин. Вторая – электрохимическая заключается в последовательном проведении анодной и катодной поляризации платинового электрода. Анодирование проводили при потенциале 1,4-1,6 В в течение 15 мин. в фоновом электролите, в качестве которого авторы использовали 1 моль·л⁻¹ H₂SO₄, катодная поляризация проводилась при потенциале -0,150 В. Определение урана проводили по реакции восстановления UO₂²⁺ до U⁴⁺ при потенциале -0,150 В относительно насыщенного каломельного электрода. Для устранения влияния более электроположительных примесей проводили предэлектролиз при потенциале 0,085В. Показано, что при определении от 5 до 10 мг урана с использованием активированного электрода погрешность однократного определения не превышает ± 0,2% отн.

Работа [68] посвящена исследованию восстановления UO₂²⁺ до U⁴⁺ в растворе 1 моль·л⁻¹ H₂SO₄ с использованием золотого электрода активированного углеродными нанотрубками. Исследована кинетика восстановления урана и показано, что на активированном золотом электроде восстановление урана происходит быстрее в сравнении с неподготовленным. Предлагаемый способ активации электродов авторы предполагают применить для потенциостатического кулонометрического определения урана в растворах серной кислоты, где вместо классического ртутного катода будет использован активированный золотой катод. Продолжение работы [68] представлено в исследованиях [69, 70]. В работе [69] для активации золотого электрода предложено наносить на его поверхность углеродные нанотрубки диаметром от 0,7 до 2 нм и длиной от 3 до 8 мм. В работе [70], показано, что для модификации платинового электрода можно наносить на его поверхность nano частицы палладия методом электроосаждения либо обрабатывать полианилином. Углеродный электрод модифицировали путем нанесением на его поверхность углеродных nano трубок.

1.2. Кулонометрические методы определения плутония

1.2.1. Кулонометрические методы определения плутония при контролируемой силе тока

Первые сведения по определению массового содержания плутония с использованием амперостатической техники были опубликованы в работах [71, 10].

В работе [71 с. 238] авторы приводят две методики определения плутония. Первая основана на титровании Pu^{3+} электрогенерируемыми ионами Ce^{4+} в растворе $0,5 - 1,5$ моль·л⁻¹ серной кислоты. Для предварительного восстановления плутония использовали цинковую амальгаму или висмутовый редуктор. Показано, что при определении таким способом пробы с содержанием плутония $0,2$ мг/мл погрешность определения составляет $\pm 1\%$. Вторая методика основана на восстановлении PuO_2^{2+} электрогенерируемыми ионами Fe^{2+} в $0,5 - 1,5$ моль·л⁻¹ серной кислоте. Предварительное окисление плутония проводили оксидом свинца (IV). Показано, что в диапазоне концентрации плутония $0,08 - 0,2$ мг/мл погрешность определения составляет $\pm 1\%$, а при уменьшении содержания плутония до $0,025$ мг/мл погрешность определения возрастает до $1,5\%$.

В работе [10] приводятся результаты исследования кулонометрического определения массового содержания плутония при постоянной силе тока, основанного на восстановлении PuO_2^{2+} до Pu^{4+} электрогенерируемыми ионами Fe^{2+} . В отличие от работы [71] окисление плутония проводили перманганатом калия в разбавленном растворе хлорной кислоты, а избыток окислителя удаляли формальдегидом. Показано, что погрешность определения плутония при его содержании в аликвоте от 3 мкг до 1 мг составляет 5% , а при содержании от 1 мг до 10 мг погрешность не превышает 1% при числе параллельных измерений от 3 до 7 . В работе приводится достаточно подробное описание и схема кулонометрической установки, в которой применяются электроды из платиново – иридиевого сплава и два источника постоянного тока для малых и больших концентраций плутония.

Авторы работы [72] приводят методику определения массового содержания плутония, основанную на титровании шестивалентного плутония электрогенерированными ионами Fe^{2+} при постоянной силе тока. Однако окисление плутония осуществляется с помощью оксида серебра (II) в сернокислой среде, избыток которого удаляют добавлением сульфаминовой кислоты по методике, описанной в работе [73]. Показано, что при титровании аликвоты, содержащей 10 мг плутония в сернокислой среде завышение результата массового содержания плутония составляет 0,7%. Для устранения данной погрешности авторами предложено снижать силу тока при приближении к конечной точке титрования и оттитровывать избыточное количество Fe^{2+} электрогенерируемыми ионами Ce^{4+} . Для этого в фоновый раствор вносят небольшое количество нитрата церия (III). Применение указанных процедур позволило снизить погрешность определения плутония до 0,2%.

В работе [74] приведена модификация метода определения массового содержания плутония, предложенного в работе [10]. Сущность модификации заключается в предварительном окислении Pu^{4+} до PuO_2^{2+} путем упаривания с хлорной кислотой в присутствии небольшого количества азотной кислоты и ионов Fe^{3+} . В качестве фонового электролита использовали раствор, содержащий 2 моль·л⁻¹ серной кислоты, 0,5 моль·л⁻¹ фосфорной кислоты и 0,3 моль·л⁻¹ железоммонийной соли в качестве источника электрогенерируемых ионов Fe^{2+} . Авторы исследовали влияние методических факторов на точность определения плутония, таких, как масса плутония в аликвоте, площадь рабочего электрода, сила и плотность тока. В частности показано, что с уменьшением массы аликвоты и площади рабочего электрода погрешность определения массового содержания плутония возрастает. В оптимальных условиях при массе плутония в аликвоте 5,5 мг, плотности тока 5 мА/см² и количестве определений, равном 6, коэффициент вариации составил 0,2%.

Работа [75] посвящена разработке амперостатического метода определения массового содержания плутония, основанного на титровании PuO_2^{2+} электрогенерируемыми ионами Fe^{2+} . В качестве фонового электролита

используется смесь 4 моль·л⁻¹ серной кислоты, 2 моль·л⁻¹ ортофосфорной кислоты и 0,1 моль·л⁻¹ сульфата железа (III). Окисление плутония проводили путем упаривания раствора в смеси азотной и хлорной кислот. Примеси Cr (VI), Mn (VII), которые, как правило, присутствуют в образцах ядерного топлива, удаляли добавлением муравьиной и/или малоновой кислот. Позже в работе [27] приводится вариант модификации данной методики, заключающийся в снижении тока генерации в 5-15 раз при приближении к конечной точке титрования. Такой прием при числе титрований не менее 8 обеспечивает определение плутония с коэффициентом вариации, не превышающим 0,06%, тогда как по методике, предложенной в работе [74] данная величина составила 0,2%.

В работе [76] приводится методика кулонометрического титрования плутония, основанная на реакции восстановления PuO₂²⁺ электрогенерируемыми ионами Fe²⁺. В работе детально рассматривается выбор условий проведения анализа. В частности, обосновывается выбор амперометрической индикации конечной точки титрования. На основании экспериментально определенных авторами значений констант равновесия реакций, протекающих при восстановлении PuO₂²⁺ до Pu⁴⁺ электрогенерируемыми ионами Fe²⁺, обосновывается выбор фонового раствора, состоящего из смеси 3-5 моль·л⁻¹ H₂SO₄, 1-3 моль·л⁻¹ H₃PO₄ и 0,04 моль·л⁻¹ Fe³⁺. При этом суммарная концентрация смеси серной и ортофосфорной кислот должна быть в пределах 5 – 6 моль·л⁻¹. В качестве способа перевода навески PuO₂ в раствор выбран способ растворения в смеси хлорной и азотной кислот с добавлением плавиковой кислоты при нагревании. Показано, что продукты термической деструкции HClO₄ влияют на результаты анализа. Для устранения их влияния предложено вносить в раствор сульфосалициловую кислоту. Как отмечают авторы работы данный реагент не восстанавливает PuO₂²⁺ и не претерпевает превращений на платиновом электроде при потенциалах 1,3-1,4 В относительно водородного электрода. При определении плутония в его стандартном азотнокислом растворе коэффициент вариации составил 0,16%. В случае определения содержания плутония в его диоксиде,

тетрафториде и карбиде аналогичные показатели составили 0,19%, 0,25%, 0,25% соответственно.

Авторами работы [28] предложена методика амперостатического кулонометрического определения плутония в присутствии урана и нептуния. Процедура основана на титровании PuO_2^{2+} электрогенерируемыми ионами Fe^{2+} в фоновом электролите состоящем из $4,5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, $0,8 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$ и $5 \text{ г}\cdot\text{ион}\cdot\text{л}^{-1} \text{Fe}^{3+}$. Окисление плутония проводили добавлением оксида серебра (II), избыток которого разрушали нагреванием. Показано, что при уменьшении количества плутония в аликвоте существенно возрастает погрешность его определения. При анализе аликвоты содержащей около 2 мг плутония и числе параллельных определений 11 коэффициент вариации составляет 0,3%.

В работе [11] приводится методика, используемая для анализа массового содержания плутония в кристаллическом диоксиде плутония. В качестве метода определения применяли кулонометрическое титрование PuO_2^{2+} электрогенерируемыми ионами Fe^{2+} . Для количественного перевода плутония в PuO_2^{2+} раствор упаривали с хлорной кислотой, затем растворяли в $1,0 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{HClO}_4$. В полученный раствор трижды вносили по 15 мг AgO при тщательном перемешивании после каждого добавления в течение 5 мин., избыток окислителя удаляли сульфаминовой кислотой. Силу тока титрования подбирали таким образом, чтобы время титрования было не менее 300 с. Благодаря изменению конструкции кулонометрической ячейки и более современному на тот момент электронному оборудованию была достигнута суммарная погрешность, равная 0,3% при трех параллельных измерениях. При проведении десяти параллельных титрований суммарная погрешность определения плутония не превышает 0,1%.

1.2.2. Кулонометрические методы определения плутония при контролируемом потенциале

В первых работах по определению плутония методом потенциостатической кулонометрии [77 - 78] использовали окислительно-восстановительную пару $\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}^{4+}$ в присутствии комплексообразователей. Исследована возможность определения плутония в ацетатных, оксалатных, цитратных и тартратных средах.

Большее внимание авторы уделили исследованию цитратных систем, ранее успешно примененных при определении урана методом потенциостатической кулонометрии [37]. Исследования проводили с использованием двух типов ячеек с платиновыми и ртутным электродами. В работах исследовано влияние широкого круга примесей на погрешности определения плутония. В частности, установлено существенное влияние примесей железа для всех исследуемых сред. Установлено, что в цитратном фоновом растворе при содержании железа на уровне $1,4 \cdot 10^{-2}$ г/г плутония завышение результатов определения составляет 1%. Поскольку процесс перехода $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ легко обратим, можно сделать довольно точную поправку в определение массовой доли плутония, определив содержания железа другим методом. Показано, что при анализе массового содержания плутония в аликвоте, содержащей 500 мкг, погрешность его определения не превышает 0,5% при числе измерений 12, при содержании плутония в аликвоте на уровне 100 – 200 мкг и семи измерениях- 1,4%.

В работе [79] приводятся результаты разработки методики определения массового содержания плутония, сущность которой заключается в окислении плутония до PuO_2^{2+} в результате упаривания в смеси хлорной и азотной кислот. Образующиеся ионы PuO_2^{2+} титруют электрогенерированными ионами Fe^{2+} относительно насыщенного каломельного электрода при потенциалах 270 или 290 мВ в зависимости от состава фонового электролита. При этом плутоний восстанавливается до Pu^{4+} , а железо окисляется до Fe^{3+} . Данная процедура, позволяет определять плутоний в присутствии железа и / или урана, вплоть до соотношения 1:10. В работе рассматривается влияние на точность определения таких факторов, как потенциал восстановления и окисления плутония и железа, масса аликвоты, концентрация железа, состав фонового раствора. Все эксперименты проводились с использованием в качестве электролитов растворов $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ хлорной или серной кислот. Показано, что в оптимальных условиях, как для сернокислых, так и для хлорнокислых растворов стандартное отклонение при определении плутония массой 13 мг в аликвоте и числе параллельных определений 5 составляет 0,2%. При увеличении массы плутония в аликвоте до 25

мг стандартное отклонение снижается вдвое, дальнейшее увеличение содержания плутония не приводит к изменению погрешности определения.

Авторами работы [80] приводятся результаты применения потенциостатической кулонометрии для определения массового содержания плутония в Окриджской национальной лаборатории. Обобщаются методы определения массового содержания плутония общего, долей ионов Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^{2+} , а также доли полимерной формы в различных средах, приводятся данные по влиянию примесей урана и железа на точность определения плутония. Показано, что определение возможно проводить как с использованием ртутного, так и платинового электродов. В качестве последнего авторы используют платиновую сетку размером $1,5 \times 10$ см и диаметром ячеек 45 меш, размещенную полукругом вдоль стенки кулонометрической ячейки. Определение плутония проводили с использованием обратимых реакций $\text{Pu}^{3+} \leftrightarrow \text{Pu}^{4+}$ и $\text{PuO}_2^{2+} \leftrightarrow \text{Pu}^{4+}$ с применением в качестве фонового электролита растворов $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ серной либо $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ хлорной кислот. Восстановление Pu^{4+} до Pu^{3+} проводили при потенциале $0,270 \text{ В}$, а окисление Pu^{3+} до Pu^{4+} потенциале $0,670 \text{ В}$. Восстановление PuO_2^{2+} до Pu^{4+} осуществляли при потенциале $0,535 \text{ В}$, а окисление Pu^{4+} до PuO_2^{2+} при потенциале $0,895 \text{ В}$. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный каломельный электрод. Для большинства условий погрешность определения плутония при его содержании от 1 до 5 мг не превышает $0,2\%$. Показано, что при определении 5 мг плутония по реакции окисления Pu^{3+} до Pu^{4+} в сернокислых растворах с повышением содержания урана и железа от 0 до 250 мг погрешность определения плутония увеличивается с $0,1$ до $1,1\%$. Вместе с тем отмечается, что, несмотря на влияние примесей железа, растворы серной кислоты для потенциостатического определения плутония имеют ряд преимуществ. Во-первых, это возможность количественного электрохимического восстановления PuO_2^{2+} и Pu^{4+} до Pu^{3+} , а во-вторых, возможность легко удалять органические примеси, оставшиеся, например, после хроматографического отделения плутония от урана.

В работе [81] приводятся исследования по снижению погрешности определения массового содержания плутония методом потенциостатической кулонометрии путем уменьшения времени электролиза с использованием обратимой реакции $\text{Pu}^{3+} \leftrightarrow \text{Pu}^{4+}$. Авторы обосновывают это снижением вкладов фонового тока и химических окислительно – восстановительных процессов, возникающих благодаря радиолизу раствора под действием α – излучения плутония. В качестве фонового раствора используется $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, электрод сравнения – хлорсеребряный. В работе приводятся сравнение использования рабочих электродов из платины и золота, представляющих из себя сетки размером $150 \times 1 \text{ см}$ с диаметром ячеек 48 мкм , зафиксированных на стеклянной трубке диаметром 8 мм . Восстановление плутония проводили при потенциале $0,33 \text{ В}$, а окисление при потенциале $0,69 \text{ В}$ относительно хлорсеребряного электрода. Показано, что при применении электрода из золота вклад фоновых токов в суммарное значение коэффициента вариации определения массового содержания плутония меньше, чем при использовании платинового электрода, и соответственно составляет $0,044$ и $0,23\%$. Суммарный же коэффициент вариации при анализе 5 мг плутония и времени электролиза 2 мин . составил для золотого электрода $0,05\%$ и для платинового $0,20\%$.

Исследование [82] посвящено разработке электрохимических методов определения плутония в смесях диоксидов урана и плутония и карбидов плутония с торием. Одним из новшеств работы является способ растворения диоксида плутония, в том числе и высокопрокаленного (1550°C), который заключается в сплавлении образца при 400°C с гидросульфатом аммония с последующим растворением плава в серной кислоте. После этой процедуры плутоний определяют либо потенциометрически по реакции восстановления PuO_2^{2+} до Pu^{4+} , либо кулонометрически по реакции окисления Pu^{3+} до Pu^{4+} . Восстановление плутония до Pu^{3+} при его кулонометрическом определении проводят при потенциале $0,3 \text{ В}$, а окисление до Pu^{4+} при потенциале $0,7 \text{ В}$ относительно насыщенного каломельного электрода. В качестве электролита используют 1

моль·л⁻¹ серную кислоту. Показано, что для обоих методов при определении 5 мг плутония коэффициент вариации не превышает 0,2%.

В работе [83] предложен вариант определения плутония методом потенциостатической кулонометрии по реакции окисления Pu³⁺ до Pu⁴⁺ в сернокислых растворах в присутствии железа. Рабочий электрод представлял из себя платиновую сетку размером 2×6 см. с величиной пор 45 меш. Предварительно проводят процедуру активации электрода, которая заключается в выдержке его в течение 1-2 мин. в смеси концентрированных азотной и соляной кислот, после чего электрод промывают водой и замачивают в течении 12 часов в растворе 1,5 моль·л⁻¹ HClO₄. Новшество состоит в том, что в фоновый раствор перед началом восстановления плутония добавляют динатриевую соль батофенантролинсульфоната (BPSA). Данное соединения образует комплекс с ионами Fe²⁺, образующимися в результате восстановления плутония, и смещает потенциал пары Fe³⁺/Fe²⁺ таким образом, что разница потенциалов данной пары и Pu⁴⁺/Pu³⁺ составляет 0,36 В, что позволяет подобрать условия для избирательного окисления Pu³⁺ до Pu⁴⁺. Сущность процедуры сводится к совместному восстановлению плутония и железа до Pu³⁺ и Fe²⁺ соответственно при потенциале 0,3В относительно насыщенного каломельного электрода. Раствор выдерживают в течении 30 мин для образования комплекса Fe²⁺ с BPSA, после чего проводят окисление Pu³⁺ до Pu⁴⁺ при потенциале 0,66 В. Показано, что при анализе аликвоты, содержащей около 5 мг плутония и 1 мг железа в 0,15 моль·л⁻¹ H₂SO₄, погрешность определения существенно уменьшается при увеличении концентрации комплексообразователя. Определено, что с ростом концентрации серной кислоты от 0,03 моль·л⁻¹ до 0,3 моль·л⁻¹ погрешность определения плутония увеличивается с 0,1 до 1,9 %.

Авторы работы [84] в качестве комплексообразователя, связывающего ионы Fe²⁺, использовали 1,10-фенантролин, добавление которого приводит к увеличению потенциала пары Fe²⁺/Fe³⁺ на 100 мВ. Эксперименты проводили на модельных растворах с эквивалентным отношением Pu : Fe, равным 4:1. Показано, что оптимальным содержанием комплексообразователя является его

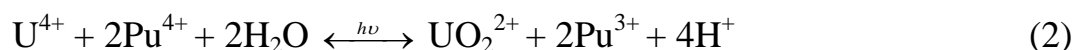
двадцатикратный избыток по отношению к железу, обеспечивающий величину СКО определения плутония при его содержании в электрохимической ячейки 5 мг, не превышающую 0,3%.

Начиная с семидесятых годов, активно развиваются работы, связанные с усовершенствованием существующих методик, направленные на снижение погрешности определения за счет уменьшения влияния или учета различных методических факторов, оценку влияния примесных элементов и прежде всего железа.

Так в работе [85] авторы предлагают алгоритм устранения влияния окислительно – восстановительных реакций ионов плутония с продуктами радиолиза фонового раствора вследствие собственного α – излучения. Идея работы заключается в подборе такой среды для определения плутония, в которой основные продукты радиолиза раствора H_2 и H_2O_2 будут либо связаны, либо образуются в минимальном количестве. Авторы отмечают, что введение в раствор электролита кислорода или иодид ионов способно устранить влияние продуктов радиолиза, однако эти вещества будут мешать определению плутония, участвуя в окислительно - восстановительных превращениях. С другой стороны ферменты пероксидаза и каталаза, которые могли бы устранить влияние пероксида водорода, не стойки в растворах кислот. Авторы не исключают использование безводных сред, однако это потребует значительных усилий. Состав возможных безводных растворов фоновых электролитов в работе не приводится. В качестве электролита исследователи выбрали раствор $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ HCl , в котором продукты радиолиза будут взаимодействовать, прежде всего, с ионами, образующимися в результате диссоциации соляной кислоты. В основе определения лежит реакция $Pu^{3+} \leftrightarrow Pu^{4+}$. В начале плутоний восстанавливают с использованием платинового рабочего электрода при потенциале 0,54 В, а затем окисляют при потенциале 0,90 В относительно насыщенного каломельного электрода. Показано, что при анализе образцов металлического плутония, содержащих 88,6% Pu^{238} , в солянокислой среде при массе плутония в аликвоте 5 - 10 мг стандартное отклонение составило 0,03%. В случае серноокислых растворов

величина стандартного отклонения существенно выше – 0,5%. Авторы отмечают, что при определении плутония в растворах с концентрацией меньше 0,1 мг/мл влияние радиолиза не значительно и его можно не учитывать.

В исследовании [86] приводятся доказательства наличия фотохимической реакции при определении массового содержания плутония в присутствии урана. Авторы работы заметили, что при определении плутония в присутствии урана методом потенциостатической кулонометрии по реакции восстановления Pu^{4+} до Pu^{3+} при внешней освещенности величина остаточного фонового тока в 5 раз больше, нежели в растворе чистого плутония. Так при определении 20 мг плутония величина остаточного фонового тока составила 5 мкА, а при определении 20 мг плутония в присутствии 100 мг урана данная величина составила 25 мкА. Расхождение в результатах определения плутония в смеси с ураном и чистым раствором плутония составляют 0,3% в пользу раствора содержащего уран. В отсутствие освещения значение остаточных токов становится такое же, как и при определении чистого плутония. Все эти наблюдения позволили авторам предположить, что в данном случае совместно с электрохимической реакцией восстановления Pu^{4+} протекает обратимая фотохимическая реакция:



В работе показано, что скорости прямой и обратной реакций увеличиваются с ростом интенсивности освещенности и также зависят от концентраций урана и плутония. О возможности протекания обратимой фотохимической реакции с участием ионов урана указывалось ранее в главе 1.2.

Подобный эффект наблюдали авторы работы [27] при разработке кулонометрических методик определения массовых содержаний урана и плутония. Показано, что при анализе пробы содержащей 2,5 мг плутония в присутствии 10 мг урана в 1 моль·л⁻¹ серной кислоте в отсутствие освещения величина фонового тока составляла 2,5 мкА, при освещении ячейки лампой накаливания или естественным светом - 4-6 мкА, а при освещении ртутно-кварцевой лампой величина фонового тока возрастала до 20 - 25 мкА. Авторы

отмечают, что в солянокислой среде подобный эффект ими не обнаружен. Отметим также, что предлагаемая в работе [27] методика отличается от большинства других тем, что базируется на реакции восстановления PuO_2^{2+} до Pu^{3+} на платиновом электроде в солянокислой среде. Плутоний восстанавливают при потенциале 0,5 В относительно стандартного водородного электрода. В присутствии в растворе плутония примесей железа при данном потенциале ионы Fe^{3+} восстанавливаются до Fe^{2+} и необходимо проведение его избирательного окисления, при потенциале 0,74 В. Показано, что коэффициент вариации при определении 1-3 мг плутония составляет 0,3%.

В работе [87] предлагается методика определения массового содержания плутония в диапазоне концентрации от 1 до 100 мкг. Методика основана на применении дифференциально – кулонометрического метода с развёрткой потенциала по легко обратимой реакции восстановления Pu^{4+} до Pu^{3+} . В качестве растворов электролитов использовали 0,5 моль·л⁻¹ серную, 1 моль·л⁻¹ соляную либо азотную кислоты. Материалом рабочего электрода служила платина, интервал рабочих потенциалов разверстки составлял ± 200 мВ, а скорость разверстки потенциала 20 мВ·мин⁻¹. Исходный раствор плутония готовили путем растворения металлического плутония в соляной кислоте. Перевод плутония в серную или азотную кислоту осуществляли путем его осаждения в виде гидроксида с последующим растворением в соответствующих кислотах. Показано, что применение азотной кислоты в качестве фонового электролита возможно в диапазоне ее концентраций 0,5-4 моль·л⁻¹ и только с обязательным добавлением сульфаминовой кислоты для удаления нитрит-ионов. В исследовании изучено также влияние большого числа примесей на точность определения плутония и показано, что определение массового содержания плутония возможно, в частности, при десятикратном избытке железа и стократном избытке урана. Установлено, что даже незначительные примеси циркония оказывают влияние на результат определения плутония и это авторы связывают с гидролизом циркония и образованием его полимерных форм, захватывающих плутоний. При наличии в растворе плутония ионов ртути его

определение возможно только в солянокислых системах и только до соотношения Hg:Pu равным 1:10. Чувствительность предлагаемого метода составляет 0,5 мкг Pu, а коэффициент вариации в оптимальных условиях - 0,3%.

Главная идея методики, предложенной в работе [88], состоит в неполном проведении электролиза плутония. Количественное содержание рассчитывали по формулам, выведенным авторами с использованием уравнения Нернста. Материалом рабочего электрода служило золото, а в качестве электрода сравнения использовали насыщенный каломельный электрод. В качестве фонового раствора использовали 1 моль·л⁻¹ азотную кислоту с добавлением небольшого количества сульфаминовой кислоты. Электролиз проводили, поддерживая постоянную температуру с точностью ± 1°C. Определение массового содержания плутония осуществляли с использованием легко обратимой реакции $\text{Pu}^{3+} \leftrightarrow \text{Pu}^{4+}$. Восстановление плутония проводили при потенциале 0,4 В, а окисление при потенциале 0,92 В относительно насыщенного каломельного электрода. Показано, что среднее значение содержания плутония составило 100,01% от теоретически внесённого, а стандартное отклонение составило 0,06%. Авторы заключают, что предложенная процедура может быть применена и к другим обратимым реакциям.

Опираясь на данные, полученные в работе [88], приводятся результаты разработки методики определения плутония в присутствии железа [89]. За основу взят расчетный метод, базирующийся на уравнении Нернста. Электролиз проводят на 95-97 %, при этом по мнению авторов уменьшается вклад фоновых токов в общую погрешность определения, сокращается время анализа и уменьшается влияние примесных элементов с потенциалами близкими к потенциалам определяемых ионов. Так же как и в работе [88] за основу взята реакция окисления Pu^{3+} до Pu^{4+} . В работе приводится сравнение результатов анализа предложенным расчетно – экспериментальным методом с методом классической потенциостатической кулонометрии. Исследование проводили в 1 моль·л⁻¹ хлорной кислоте с использованием платинового рабочего электрода и насыщенного каломельного электрода сравнения. Восстановление Pu^{4+} до Pu^{3+}

проводили при потенциале 0,61В, а окисление при потенциале 0,81В. Показано, что при увеличении содержания железа в образцах плутония от 1,5% до 6,7% наблюдается завышение результата от 6 до 13,5%, что является ожидаемым результатом, поскольку при окислении или восстановлении плутония будет окисляться или восстанавливаться и часть железа. При использовании для анализа этих же образцов предлагаемого авторами расчетно – экспериментального метода наблюдается занижение результата определения массового содержания плутония на 2-3%. Причина занижения результата авторами не установлена.

Авторы работы [90] исследовали возможность селективного окисления и восстановления Pu^{3+} / Pu^{4+} в присутствии железа. В качестве рабочего электрода использовали платиновую сетку с величиной пор 45 меш, размещенную на дне электрохимической ячейки, а в качестве электрода сравнения насыщенный каломельный электрод. Сущность процедуры определения заключается в предварительном восстановлении Pu^{4+} в фоновом электролите, состоящем из 5,5 моль·л⁻¹ соляной кислоты в присутствии сульфаминовой кислоты, при потенциале 0,25В относительно насыщенного каломельного электрода. При указанном потенциале происходит также частичное восстановление железа до Fe^{2+} . Затем проводят окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} при потенциале 0,57 В относительно насыщенного каломельного электрода, после чего в раствор фонового электролита добавляют дигидрофосфат натрия, который используется в качестве комплексообразователя Pu^{4+} и проводят окисление Pu^{3+} до Pu^{4+} при потенциале 0,68 В. При содержании плутония в аликвоте анализируемого раствора 5 мг относительное стандартное отклонение анализа не превышает 0,1%. В работе рассмотрено влияние большого количества анионов (27), указаны диапазоны, в которых данные анионы не влияют на определение плутония.

В работе [91] приводятся результаты детального исследования влияния влажности воздуха, величины атмосферного давления, в частности его разницы в помещении лаборатории и вытяжном шкафу, самонагрева под действием собственного альфа излучения плутония и др. на точность определения массы плутония при его взвешивании в виде металла, диоксида или массы аликвоты

раствора. Приведена оценка вклада данных факторов в суммарную погрешность определения плутония методом потенциостатической кулонометрии с экстраполяцией на образцы плутония с массой 1 г и выше. Показано, что вклад большинства факторов в погрешность определения массы плутония составляет 0,001 – 0,005%, а суммарная погрешность при учете их влияния не превысит 0,006%.

Факторы, вносящие вклад в суммарную погрешность метода потенциостатической кулонометрии, рассматриваются так же в работах [92 – 94].

Целый цикл работ посвящен разработке кулонометрических методик с использованием проточного колоночного электрода, представляющего собой электрохимическую ячейку, содержащую проводник, к которому прилагается потенциал. Эти электроды могут отличаться формой, объемом или природой токопроводящего материала. Так в работе [95] применяли колоночный электрод с гранулированным серебром в качестве токопроводящего материала. В работе [96] вместо серебра использовали амальгамированный никель, а в работе [97] - платину, но наиболее распространенным наполнителем являются различные формы углерода [98-102]. Главными достоинствами проточных колоночных электродов являются малые объемы анализируемого вещества от долей миллилитра до нескольких миллилитров, и высокая скорость электролиза. Однако при этом, несомненно, возрастает вклад фоновых токов в суммарное количество электричества, затраченного на проведение целевой окислительно – восстановительной реакции, что в итоге приводит к увеличению погрешности определения плутония. Такое сочетание свойств колоночного электрода обуславливает возможность его применение для оперативного контроля технологических процессов.

В конце 20 века в аналитической практике широкое распространение получили углеродные электроды в виде объемного волокнистого углеродного материала нетканой структуры [103-105].

В работе [103] предложена методика кулонографического определения плутония, как в чистых растворах, так и в присутствии урана. Сущность метода

заключается в проведении нескольких циклов поляризации электродов в диапазоне от 0,5 В до 1,2 В со скоростью разверстки потенциала около 10 мВ/с и регистрацией пиков на кривой ток-потенциал при 0,88 В, что соответствует переходу пары $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$. Таким способом можно определять плутоний в диапазоне концентраций от $5 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ с пределом обнаружения $5 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ (≈ 2 мкг). Показано, что с увеличением концентрации плутония в электрохимической ячейке СКО определения уменьшается с 3,5% для концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ до 1,2% для $1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹. Авторами исследовано влияние урана на точность определения плутония. Установлено, что при отношении концентраций урана к плутонию вплоть до 100:1 и концентрации плутония $3 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ уран не мешает определению плутония, если ограничить область сканирования потенциала с катодной стороны до 0,3 В.

Метод кулонометрии с разверсткой потенциала применен в работе [106] для определения плутония в растворах отработавшего ядерного топлива. Метод основан на окислительно – восстановительном переходе $\text{Pu}^{4+} \leftrightarrow \text{Pu}^{3+}$. Авторами на основании литературных данных и экспериментальных результатов, полученных в работе, обосновывается использование в качестве фонового электролита раствора азотной кислоты с концентрацией 1,5-3,0 моль·л⁻¹. Содержание плутония, вносимого с аликвотой в фоновой раствор, составляло 17,9 мкг. Установлено, что развертку потенциала для определения плутония необходимо проводить в катодном направлении со скоростью 0,2 мВ/с, при этом достигается большая чувствительность метода за счет меньшего вклада фонового тока. Оптимальный потенциал предэлектролиза для устранения влияния примесей определен в диапазоне (0,56-0,64) В. Показано, что в 2 моль·л⁻¹ HNO_3 окисление плутония завершается при потенциале (0,78-0,81) В. Присутствие примесей железа приводит к завышению результатов анализа. Каждые 100 мг железа, содержащегося в растворе, приводят к завышению результатов определения массового содержания плутония на 0,5 мкг. Установлено, что наличие в растворе нептуния вплоть до соотношения $\text{Np}:\text{Pu} \leq 1:15$ не оказывает влияние на определение массового содержания плутония. При содержании плутония в

аликвоте раствора отработавшего ядерного топлива 9 и 18 мкг СКО составляет 0,03 и 0,02 соответственно. В случае определения плутония в чистых растворах предел обнаружения составляет 0,2 мкг, для растворов ОЯТ 0,4÷0,5 мкг.

В работе [2] кулонометрия рассматривается как метод определения содержания плутония в технологических растворах промышленных установок по переработки ядерного топлива. Основное содержание работы базируется на материале доклада, сделанного авторами ранее на конференции [107]. Определение массы плутония проводили в его чистых растворах и в растворах, содержащих уран вплоть до соотношения Pu/U 1:10, методом потенциостатической кулонометрии с использованием легкообратимой реакции $\text{Pu}^{3+} \leftrightarrow \text{Pu}^{4+}$. Вначале плутоний восстанавливали на золотом рабочем электроде при потенциале – 230 мВ до Pu^{3+} относительно насыщенного каломельного электрода. Затем проводили окисление Pu^{3+} до Pu^{4+} при потенциале 230 мВ. В качестве электролита использовали раствор 0,9 моль·л⁻¹ азотной кислоты с добавлением $(2-4) \cdot 10^{-3}$ моль л⁻¹ сульфаминовой кислоты. Золотой электрод, как отмечают авторы работы, обеспечивает меньшую величину силы фонового тока по сравнению с платиновым электродом, равного 1-3 мкА. Целевым показателем для авторов при разработки данной методики определения плутония является значение относительного стандартного отклонения, не превышающее 0,1%. Показано, что при содержании плутония в электрохимической ячейке от 0,5 до 2 мг относительное стандартное отклонение выше максимально установленного и уменьшается с увеличением массы плутония от 0,177% до 0,129%. Кроме того, наблюдается систематическое завышение результатов определения массы плутония от 0,207% до 0,368%. При массе плутония 3 и 4 мг в электрохимической ячейке значения относительного стандартного отклонения составляют 0,034 и 0,053 % соответственно и так же наблюдается систематическое завышение результатов анализа на 0,05 и 0,014%. При массе плутония 5 и 6 мг систематических завышений результатов анализа не наблюдается, а значения относительного стандартного отклонения составляют 0,016% и 0,021%. Исходя из

полученных данных, авторы рекомендуют вносить в электрохимическую ячейку плутоний массой не менее 5 мг.

Выбранная оптимальная масса плутония была использована в экспериментах по определению плутония в присутствии урана. Авторы приготовили три раствора с мольным соотношением Pu /U 1:1, 1:3, 1:10 и провели определение в них массы плутония. Подготовку раствора осуществляли упариванием аликвот стандартных растворов урана и плутония с серной кислотой и последующего растворения сухого остатка в азотной кислоте с добавлением сульфаминовой. Определение плутония осуществлялось по той же процедуре, что и для чистых растворов плутония. Показано, что во всех растворах наблюдается систематическое занижение результатов определения массы плутония, с 0,006% для Pu /U 1:1 до 0,061 для Pu /U 1:10. Данный факт, на наш взгляд, возможно связан с протеканием катион-катионной фотохимической реакцией между ионами Pu^{4+} и U^{4+} или уранил- ионами и ионами Pu^{3+} .

В работе [108] проводится анализ развития методов, применяемых для определения урана плутония, нептуния, америция и кюрия в аналитической лаборатории МАГАТЭ. В случае определения массового содержания плутония используют метод потенциостатической кулонометрии с применением легкообратимой пары Pu^{3+}/Pu^{4+} . Окислительно-восстановительные реакции проводят с использованием платинового рабочего электрода, в качестве фонового электролита применяют растворы 0,5 моль \cdot л⁻¹ серной кислоты или 0,8 моль \cdot л⁻¹ азотной кислоты. В качестве электродов сравнения используют насыщенный каломельный или хлорсеребряный. При использовании сернокислой среды и массе плутония в электрохимической ячейке 5 мг СКО определения плутония составляет 0,025%. Отмечается, что примеси железа влияют на результаты определения плутония.

Авторами работы [109] метод кулонометрии с контролируемым потенциалом применен для оценки полноты растворения высокопроколенного диоксида плутония. Определение содержания плутония в растворе при различных способах растворения проводили с использованием окислительно-восстановительной пары

$\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ в $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HNO}_3$, окисление проводили при потенциале 900 мВ, а восстановление при потенциале 500 мВ на электродах из платиновой сетки. Данным способом можно определять плутоний в растворах при его массовом содержании в электрохимической ячейки от 15 мкг до 3 г. При использовании весового пробоотбора растворов плутония СКО составляет 0,3%, а при объемном 1%. Наиболее оптимальным вариантом растворения диоксида плутония, по мнению авторов, является его нагревание в смеси $\text{HCl} + \text{HI}$ с последующим трехкратным упариванием полученного раствора с азотной кислотой. Показано, что при таком способе растворения более 99,4% плутония переходит в раствор.

Для определения плутония в водных растворах PUREX- процесса авторами [110] применен кулонометр нового поколения. В работе приводятся подробное описание его технических характеристик. Воспроизводимость усовершенствованной модели прибора при определении 10 мг плутония составляет 0,05%, СКО определения потенциала электрода и времени титрования не превышает 0,0015%. Отмечается, что данный прибор был установлен на заводе по переработке ОЯТ Токай-мура (Япония) и на производственном объединении Маяк в Озерске (Россия).

Исследование [111] посвящено применению модифицированных углеродного и платинового электродов, применяемых для кулонометрического определения плутония с использованием обратимого процесса $\text{Pu}^{3+} \leftrightarrow \text{Pu}^{4+}$. Модификация электродов заключается в нанесение на их поверхность одностенных углеродных нанотрубок, наночастиц платины и полианилина. Показано, что модификация электрода приводит к улучшению переноса электронов благодаря снижению сопротивления переносу заряда через границы раздела электрод-электролит, уменьшению образования оксидного слоя на границе раздела фаз, специфической адсорбции плутония (IV) на активных центрах электродов в виде анионного комплекса с полианилином. Все перечисленные факторы приводят к более быстрому протеканию окислительно-восстановительных реакций с участием ионов плутония и повышают эффективность выхода по току, что будет способствовать уменьшению погрешности кулонометрического определения

плутония. Продолжение работы [111] представлено в исследовании [112]. Исследование скоростей окисления и восстановления плутония с использованием обратимой пары $\text{Pu}^{3+} \leftrightarrow \text{Pu}^{4+}$ проводили с применением платинового и углеродного электродов модифицированных графеном. Показано, что графен в растворах $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ обладает лучшим каталитическим действием на исследуемый окислительно –восстановительный процесс по сравнению с неподготовленным электродом и электродам активированным углеродными нанотрубками за счет уменьшения сопротивления переноса электронов.

1.3. Кулонометрические методы совместного определения урана и плутония

Кулонометрические методы совместного определения урана и плутония представляют особый интерес, поскольку кулонометрия часто используется для анализа объектов содержащих как уран, так и плутоний и, главным образом, это касается анализа ядерного топлива.

Одной из первых работ, посвященных совместному количественному определению урана и плутония, является разработка методики их анализа в образцах керамики содержащей 15% карбида плутония, 10% карбида урана и примеси железа [113]. После растворения навески образца в азотной кислоте плутоний определяют потенциометрическим титрованием PuO_2^{2+} небольшим избытком Fe^{2+} , избыток которого затем окисляют электрогенерируемыми ионами Ce^{4+} , следя за изменением потенциалов платиновых электродов. Уран и сумму плутония и железа определяют потенциостатической кулонометрией. Невозможность использования потенциостатической кулонометрии для отдельного определения железа и плутония, очевидно, связана с близким значением потенциалов пар $\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}^{4+}$ и $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Для определения суммы плутония и железа вначале проводят их химическое окисление в растворе $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ трехкратным добавлением AgO с паузой между добавлениями 5 минут, избыток окислителя удаляют путем нагревания раствора до 95°C . Далее проводят восстановление образовавшихся в результате химического окисления PuO_2^{2+} и Fe^{3+} при потенциале $0,27 \text{ В}$ относительно насыщенного каломельного электрода до Pu^{3+} и Fe^{2+} соответственно. Затем окисляют Pu^{3+} и Fe^{2+} при

потенциале 0,67 В относительно насыщенного каломельного электрода. Суммарное содержание плутония и железа может быть рассчитано по количеству электричества, затраченному как на реакцию их восстановления, так и на реакцию окисления. Содержание железа определяют по разнице суммарного содержания плутония и железа, определенных потенциостатической кулонометрией и плутония, определенного потенциометрическим титрованием. Для определения урана аликвоту раствора пробы вносят в электрохимическую ячейку с ртутным катодом, проводят предэлектролиз для восстановления плутония и железа при потенциале 0,085 В относительно насыщенного каломельного электрода. Затем проводят восстановление UO_2^{2+} до U^{4+} при потенциале $-0,325$ В. Показано, что коэффициенты вариации при определении 10 мг каждого компонента составили 0,1% для плутония, 0,25% для железа и урана.

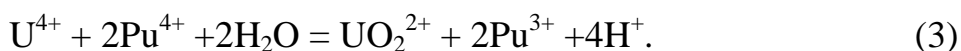
Весьма интересный метод определения массового содержания урана и плутония в образце высокопрокаленных их оксидов предлагают авторы работы [114]. Образец массой от 200 до 500 мг растворяют при нагревании в смеси, состоящей из 5 мл 9 моль·л⁻¹ серной кислоты с добавлением 1 мл 14 моль·л⁻¹ азотной кислоты и 2,5 г сульфата аммония. Растворение на первом этапе (30 мин) проводят с обратным холодильником, затем для удаления следов азотной кислоты обратный холодильник убирают и раствор кипятят. Далее проводят стабилизацию плутония в четырехвалентном состоянии путем восстановления плутония до Pu^{3+} гидроксиламином и последующего окисления Pu^{3+} до Pu^{4+} нитритом натрия, избыток которого удаляют, используя сульфаминовую кислоту. Аликвоту подготовленного раствора с содержанием плутония от 0,2 до 25 мг и урана от 0,7 до 45 мг вносят в электрохимическую ячейку и проводят восстановление на ртутном катоде вначале Pu^{4+} до Pu^{3+} при потенциале +0,1 В, а затем UO_2^{2+} до U^{4+} при потенциале $-0,35$ В относительно хлорсеребряного электрода. При такой процедуре наблюдается завышение результатов определения плутония на 0,06% и занижение результатов определения урана на 0,24%. В работе также приводятся данные по влиянию примесей на точность определения содержания урана и

плутония данным способом, в частности отмечается, что нитрат и хлорид ионы способствуют завышению результатов анализа.

В работе [115] описан метод совместного определения плутония и урана в смеси их оксидов с использованием потенциостатической кулонометрии. Суть метода состоит в восстановлении урана и плутония до U^{4+} и Pu^{3+} ионами Ti^{3+} . Восстановленные таким образом уран и плутоний электрохимически окисляют при потенциале 0,73 В относительно насыщенного хлор-серебряного электрода до UO_2^{2+} и Pu^{4+} , определяя суммарное их содержание. Затем проводят селективное восстановление плутония до Pu^{3+} при потенциале 0,33 В. Содержание урана рассчитывают по разнице определения суммы урана и плутония и плутония. Определение проводят в смеси 5 см³ 0,25 моль·л⁻¹ серной кислоты, 5 см³ 1 моль·л⁻¹ азотной кислот и 1 см³ насыщенной сульфаминовой кислоты с использованием рабочего электрода из золота. На модельных смесях показано, что при соотношении U/Pu 15:1 по массе погрешность определения урана составляет 0,5 %, а плутония 5 %.

В работе [116] предложена методика совместно определения массового содержания урана и плутония с использованием пар UO_2^{2+}/U^{4+} и Pu^{4+}/Pu^{3+} . Определение урана проводят путем электролиза с разверткой потенциала на платиновых электродах в диапазоне от +0,3 В до - 0,3 В относительно насыщенного каломельного электрода. В качестве фоновых электролитов использовали 4 моль·л⁻¹ HCl, 1 моль·л⁻¹ HCl, 1 моль·л⁻¹ HNO₃, 0,5 моль·л⁻¹ H₂SO₄. Для предотвращения выделения водорода на платиновом электроде при восстановлении урана в раствор фонового электролита вводили 1·10⁻² г-ион·л⁻¹ ионов висмута (III). Показано, что количественное восстановление урана протекает с максимумом тока при потенциале -0,2 В. Однако в зависимости от экспериментальных условий или состояния поверхности платинового электрода это величина может смещаться в положительную область до - 0,1В. Установлено, что проведение предварительного электролиза фонового раствора при потенциале -0,3В в течении 5-10 мин. предотвращает дрейф максимума тока. Данный эффект авторы связывают с насыщением поверхности платинового электрода водородом.

Для проведения повторных электролизов урана с целью оценки воспроизводимости результатов, его окисляют до UO_2^{2+} при потенциале 0,6 В, вводя в качестве катализатора окисления ионы Fe^{3+} с содержанием железа около 10% от содержания урана. В данных экспериментальных условиях Pu^{3+} будет частично окисляться до Pu^{4+} , что скажется на результатах определения урана. Кроме того, возможно протекание катион – катионной реакции:



Авторы приходят к заключению, что определение плутония должно предшествовать определению урана. В этом случае уран будет находиться в растворе в виде уранил-иона и протекание реакции (3) будет невозможно. Показано, что при определении урана и плутония в растворах с содержанием 1-20мг урана и 100 мг плутония СКО не превышает 1%.

На основе тех же пар UO_2^{2+}/U^{4+} , и Pu^{4+}/Pu^{3+} построена методика определения урана, плутония и америция при их совместном присутствии методом потенциостатической кулонометрии [117]. В качестве рабочего электрода при определении плутония использовали золотую или платиновую сетку, а при определении урана и америция применяли ртутный электрод, используя при этом две разные ячейки. Определение массового содержания урана и плутония проводили в $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, а для определения массового содержания америция в качестве фонового электролита использовали $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ с добавлением нитрата аммония. Восстановление урана проводят при потенциале -0,385В, плутония при потенциале -0,28 В относительно насыщенного каломельного электрода.

Определение америция основано на электрохимическом восстановлении ионов Hg^{2+} образующихся в результате протекания обменной реакции:



Восстановление Hg^{2+} при определении содержания америция проводят при потенциале 20 мВ. Процедура анализа достаточно трудоемкая, однако позволяет установить за одно измерение массовое содержание одного элемента в присутствии двух других. Показано, что при определении урана и плутония с

содержанием от 1 до 0,5 мг/г коэффициент вариации составляет 0,1%, а при определении америция с концентрацией 2,2-2,3 мг/г - 0,3%.

Авторами работы [118] предложены два варианта методики определения урана и плутония из одной пробы методом потенциостатической кулонометрии на гладком платиновом электроде. Первый вариант заключается в селективном восстановлении Pu^{4+} до Pu^{3+} при потенциале 0,3 В и UO_2^{2+} до U^{4+} при потенциале - 0,180 В. Второй вариант основан на реакциях совместного окисления U^{4+} и Pu^{3+} при потенциале 0,9 В до UO_2^{2+} и Pu^{4+} соответственно и последующего селективного восстановления Pu^{4+} до Pu^{3+} при потенциале 0,3 В. При разработке обоих вариантов достаточно подробно рассмотрены вопросы влияния величины фоновых токов и состава фонового раствора электролита на протекание окислительно-восстановительных процессов в зависимости от их направления. На основании данных, полученных в цитируемой работе, а так же ранее полученных результатов [119] авторы приходят к заключению, что определение урана и плутония лучше проводить, используя реакцию окисления суммы U^{4+} и Pu^{3+} с последующим селективным восстановлением плутония, а в качестве фонового электролита использовать смесь 0,5 моль·л⁻¹ H_2SO_4 и 0,2 моль·л⁻¹ HNO_3 . Показано, что при определении урана по реакции восстановления UO_2^{2+} до U^{4+} СКО в диапазоне содержания урана от 0,35 до 71,5 мг изменяется от 2,3 до 0,5 %. При определении содержания урана по реакции совместного окисления урана и плутония для того же диапазона масс урана СКО изменяется от 1,7 до 0,02 %. При определении плутония в диапазоне масс от 0,12 до 5,05 мг СКО в обоих случаях составляет от 1,0 до 0,2 %. Отмечено, что при соотношении $\text{U}:\text{Pu} > 5:1$ погрешности измерения существенно увеличиваются.

Окислительно-восстановительные пары $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$ и $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ для определения массового содержания урана и плутония в ядерном топливе методом потенциостатической кулонометрии используются и в работе [12]. Определение проводят в азотнокислой среде с использованием платиновых электродов. Особенности метода является, во-первых, добавление к фоновому раствору $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, приводящее к подавлению волны адсорбции водорода и смещению ее в

катодную область на 0,3В, связанное с адсорбцией части ионов Pb^{2+} на платиновом электроде. Это способствует существенному уменьшению фонового сигнала и позволяет количественно восстанавливать UO_2^{2+} до U^{4+} . Второй особенностью предлагаемой методики является введение в аргоновую атмосферу небольших количеств водорода, что также способствует снижению фоновых токов и повышает точность определения как урана, так и плутония. Показано, что с применением данных процедур для образцов содержащих 15 мг урана и 10 мг – плутония погрешность их определения оставляет 0,02% и 0,03% соответственно.

В работе [120] приведены результаты разработки потенциостатического кулонометрического метода определения массового содержания урана и плутония, основанного на восстановлении UO_2^{2+} до U^{4+} и Pu^{4+} до Pu^{3+} с использованием графитового электрода. Авторы работы опирались на данные, полученные в работе [121]. Несомненным преимуществом такого подхода, на наш взгляд, является отсутствие необходимости использования ртутного катода для восстановления урана и платинового электрода для восстановления или окисления плутония. В работе использовали высокочистый графит с суммарным количеством примесей не превышающим 500 ppm. Основное внимание авторами уделено влиянию формы электрода и состава фонового раствора на точность определения урана и плутония. Для урана исследовались серноокислая и хлорноокислая среды, при определении плутония использовали серную, хлорную и азотную кислоты. Показано, что при раздельном определении наименьшая погрешность наблюдается при определении плутония в 1 моль·л⁻¹ HNO_3 (СКО=0,17%), при определении урана в 0,5 моль·л⁻¹ H_2SO_4 (СКО=0,13%). Для совместного определения урана и плутония по величине СКО наиболее подходящим является раствор 0,5 моль·л⁻¹ H_2SO_4 . При исследовании формы электрода установлено, что наиболее подходящей является форма «химического стакана». Такая форма обеспечивает максимальное соотношение площади к объему раствора и удобное перемешивание. Эксперименты по совместному определению урана и плутония показали, что в выбранных экспериментальных условиях погрешность определения не превышает 0,5% отн.

Отметим, что большинство приведенных работ по совместному определению урана и плутония относятся к потенциостатическому варианту кулонометрии и только в работе [116] используется метод кулонометрии с разверткой потенциала. Еще одним сходством большинства приведенных работ по совместному определению урана и плутония является то, что в основе большинства методик лежат окислительно – восстановительные превращения пар: UO_2^{2+}/U^{4+} и Pu^{4+}/Pu^{3+} .

1.4. Основные выводы к Главе 1

1. Для кулонометрического определения урана в подавляющем большинстве случаев используется окислительно - восстановительная пара UO_2^{2+}/U^{4+} . Реакции окисления и восстановления связаны с перестройкой структуры иона, одним из следствий этого является медленное достижение конечной точки титрования при использовании амперостатического варианта кулонометрии с генерацией титранта. Именно поэтому одним из вариантов модификации данного метода является уменьшение силы генераторного тока перед завершением титрования.

2. Восстановление урана в потенциостатическом варианте его кулонометрического определения осуществляют при потенциале около -350 мВ, что приводит к необходимости применять электроды из материала с большим перенапряжением водорода. Чаще всего это ртуть или платиновый электрод с адсорбированными на его поверхности ионами Pb^{2+} или Bi^{3+} для минимизации водородной деполяризации.

3. В качестве восстановителей урана в амперостатическом варианте кулонометрии чаще всего применяют: амальгамы металлов, ионы Ti^{3+} , а в качестве окислителей бихромат и перманганат калия, Fe^{3+} , VO_2^+ , причем как окислитель, так и восстановитель могут быть как вносимыми, так и электрогенерируемыми.

4. Примесями, влияющими на погрешность определения урана являются, прежде всего, ионы электрохимически активные при потенциалах от -150 мВ до 300 мВ. Их мешающее действие возможно устранять осуществлением предварительного восстановительного электролиза при потенциале около -250

мВ, хроматографическим удалением, экстракцией урана, либо подбором фонового раствора таким образом, чтобы примесные элементы связывались в комплексное соединение или приобретали потенциал, не позволяющий им участвовать в окислительно - восстановительных превращениях вместе с ионами урана.

5. Кулонометрическое определение плутония при постоянном потенциале осуществляют, главным образом, с использованием пары $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$, тогда как в амперостатическом варианте для определения плутония применяется реакция восстановления PuO_2^{2+} до Pu^{4+} .

6. В отличие от урана при определении плутония не используют ртутный электрод, а основным материалам электродов являются золото и платина. Одной из главных проблем потенциостатического определения плутония является сложность его определения в присутствии железа. Близость потенциалов пар $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ приводит к необходимости либо хроматографического разделения плутония и железа, либо подбора фонового раствор электролита, таким образом, чтобы потенциалы данных пар максимально различались, либо введением в раствор электролита комплексообразователя, связывающего железо и тем самым предотвращающего его превращение на электродах.

7. Совместное определение урана и плутония кулонометрическим методом из одной пробы осложнено большой разницей окислительно-восстановительных потенциалов элементов. Для определения урана приходится использовать ртутный катод, а для определения плутония электрод из платины или золота. Использование двух разных электродов, а зачастую и двух разных электрохимических ячеек, не совсем удобно. Данную проблему исследователи пытаются решать введением комплексообразователей, подбором фонового раствора, введением в раствор электролита веществ, смещающих водородную деполаризации платинового или золотого электрода таким образом, чтобы стало возможным их использование для определения содержания урана.

8. Немаловажное значение в кулонометрическом методе анализа имеет активация электродов. К сожалению, данная процедура не регламентирована и является во многом эмпирической. Активацию осуществляют либо

электрохимически, проводя электролиз фонового раствора, меняя при этом поляризацию электродов, либо химически выдерживая электроды в растворах сильных окислителей (бихромат калия, перманганат калия, «царская водка»), кислот или щелочей. Часто процедуры электрохимической и химической активации электродов совмещают. В последнее время предлагаются варианты активации электродов связанные с нанесением на их поверхность углеродных нанотрубок.

9. В целом развитие кулонометрического определения урана и плутония направлено на снижение погрешности за счет: уменьшения влияния примесей, оптимизацию массы определяемого вещества и силы тока генерации, подбора состава фонового раствора, оптимизацию времени электролиза для уменьшения влияния фоновых токов и побочных окислительно – восстановительных реакций.

10. Применявшаяся с начала 50-х годов двадцатого века как один из методов аналитического контроля урана и плутония в различных объектах, кулонометрия благодаря высокой прецизионности в 70- х 80 -х годах все чаще стала использоваться для аттестационных измерений стандартных образцов. В настоящее время аттестация массовой доли урана и/или плутония с целью создания стандартных образцов различных классов является одной из важнейших задач кулонометрического анализа. Кулонометрическое определение урана и плутония так же востребовано при сертификации партий различного типа ядерного топлива, в учетных измерениях их массового содержания в системе учета и контроля ядерных материалов.

ГЛАВА 2. ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

2.1. Система кулонометрического автоматического титрования

Кулонометрическое титрование выполняли с помощью системы кулонометрического автоматического титрования (СКАТ), состоящей из трех основных частей: прибора автоматического кулонометрического титрования (ПАКТ), электрохимической ячейки и персонального компьютера.

Прибор автоматического кулонометрического титрования (ПАКТ), разработан в АО «ГНЦ НИИАР» [122], метрологически аттестован отделом метрологии (см. Приложение 1) и защищен патентом [123]. Метрологические характеристики прибора автоматического кулонометрического титрования представлены в Приложении 2.

Прибор «ПАКТ» включает четыре основных блока: источник стабилизированного тока, блок обработки сигнала индикаторной цепи, аналого-цифровой преобразователь (АЦП), микроконтроллер управляющий работой блоков по разработанной для него программе.

Электрохимическая ячейка (см. рис. 2.1) снабжена генераторным (рабочим), вспомогательным, индикаторным электродами и ртутно-сульфатным электродом сравнения. Генераторный электрод с поверхностью $\sim 9 \text{ см}^2$ изготавливают из платиновой жести. Вспомогательным электродом служит платиновая проволока длиной 10 см и диаметром 1 мм, платиновый индикаторный электрод имеет поверхность $\sim 1,5 \text{ см}^2$. Электродом сравнения служит ртутно-сульфатный электрод (площадь поверхности $\sim 20 \text{ см}^2$), который соединяется с ячейкой мостиком с $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ серной кислотой.

Генераторный электрод служит для восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} , вспомогательный электрод (противоэлектрод) включен вместе с генераторным электродом в электрохимическую цепь. Индикаторный электрод, легко поляризуем и реагирует на изменение концентрации Fe^{2+} . Потенциал индикаторного электрода контролируют относительно ртутно-сульфатного - электрода сравнения.

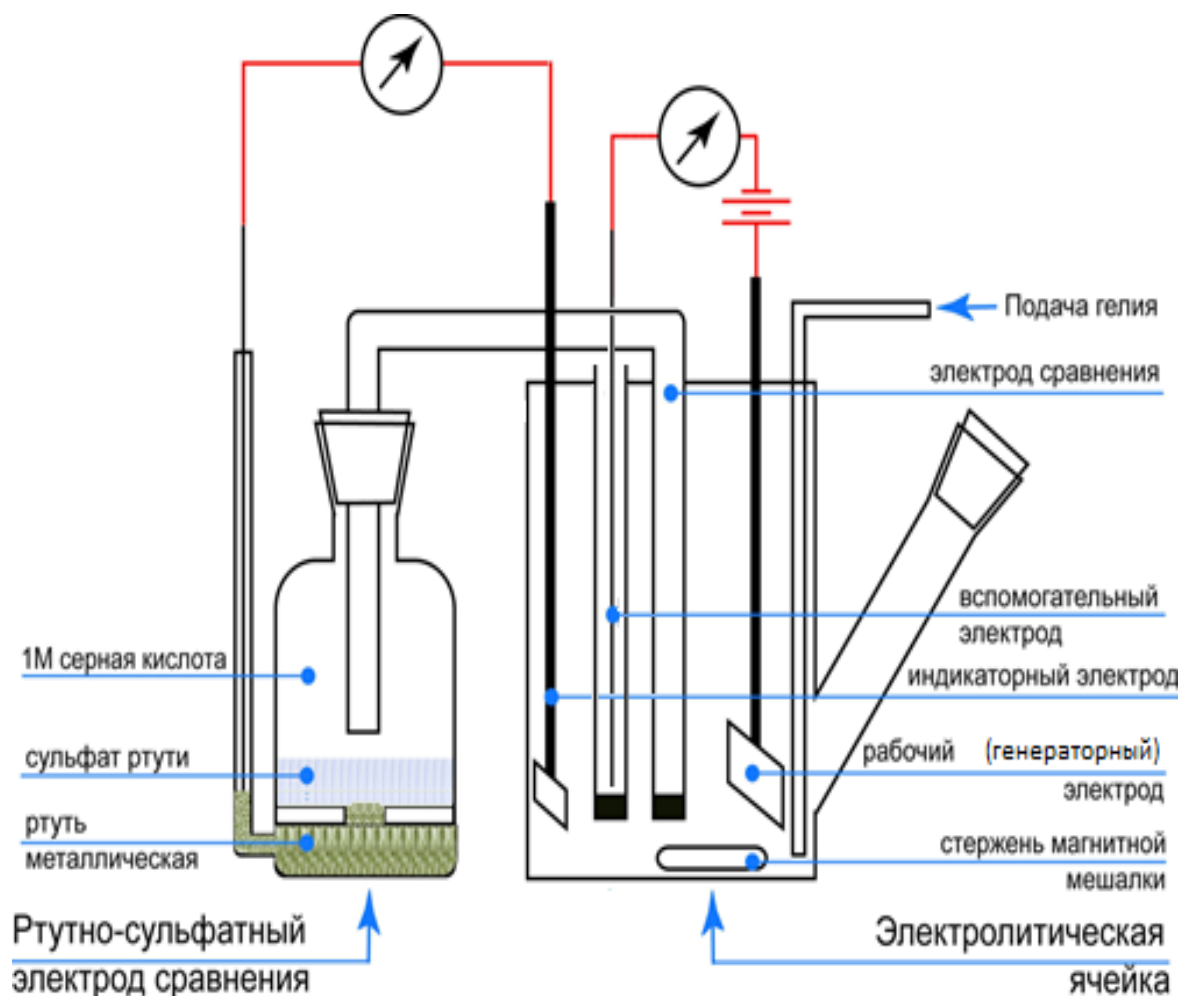


Рис. 2.1 Схема электрохимической ячейки для титрования плутония методом АКТ

Деаэрацию титруемого раствора в ячейке осуществляли продувкой гелием в течение титрования, перемешивание раствора проводили с помощью магнитной мешалки.

В работе использовали две идентичные электрохимические ячейки. Одна была размещена в операторском помещении и использовалась для проведения экспериментов по изучению влияния методических факторов с применением в качестве титруемого вещества бихромата калия.

Вторая расположена в защитном перчаточном боксе и предназначалась для проведения экспериментов с растворами урана и плутония.

2.2. Материал стандартного образца диоксида плутония

Стандартный образец диоксида плутония разрабатывали в ранге Российского стандартного образца (СО) первого класса для разрушающих методов анализа плутонийсодержащих материалов в системе учета и контроля ядерных материалов.

В результате проведения межлабораторных сличительных испытаний контрольных образцов, в которых участвовали восемь аналитических лабораторий предприятий Росатома, в качестве аттестующей была выбрана лаборатория АО «ГНЦ НИИАР», г. Димитровград, метод измерения массовой доли плутония – прецизионное автоматическое кулонометрическое титрование. В качестве подтверждающих лабораторий - аналитическая лаборатория Радиевого института им. В.Г. Хлопина, метод измерения – прецизионная спектрофотометрия с внутренней стандартизацией.

В данной работе приводятся материалы, методики и результаты метрологической аттестации PuO_2 , полученные в аттестующей лаборатории АО «ГНЦ НИИАР».

Аттестации подвергали диоксид плутония, изготовленный в АО «ГНЦ РФ-ФЭИ» г. Обнинск, представляющий из себя мелкодисперсный порошок диоксида плутония, полученный из металлического плутония по способу двухстадийного пероксидного и оксалатного осаждения из азотнокислых растворов с последующей прокалкой осадка оксалата плутония при температуре $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ [124-126]. Было прокалено пять осадков оксалата плутония в результате получено пять порций диоксида плутония массой 120 г., которые были объединены и тщательно перемешаны. Материал приготовлен 08.04.02 г. Объединенная партия была проанализирована в аналитической лаборатории Физико-Энергетического института им. А.И. Лейпунского в результате исследований установлено:

- массовая доля суммы металлических примесей в диоксиде плутония не превышает 0,05 %;
- доля влаги в диоксиде плутония составляет $\sim 0,02\text{ }%$;
- атомная доля Am-241 (к общему Pu) составляет $\sim 0,005\text{ }%$. Метод измерения

– гамма-спектрометрия высокого разрешения. Дата измерения – 26.07.02 г.;

- изотопный состав плутония – атомные доли изотопов: Pu-238 – 0,042 %, Pu-239 – 94,176 %, Pu-240 – 5,631 %, Pu-241 – 0,104 %, Pu-242 – 0,047 %. Методы измерения – масс-спектрометрия и гамма-спектрометрия. Дата измерения – 26.07.02 г.;

- средняя молярная масса Pu - 239,112 г/моль.

В аналитической лаборатории Радиевого института им. В.Г. Хлопина методом спектрофотометрии с внутренней стандартизацией установлено, что содержание урана в материале СО на 01.03.03 г. составляет $5 \cdot 10^{-3}$ %. [6]. Паспортные характеристики балк-материала приведены в приложении 3.

2.3. Метрологическая аттестация набора гирь, аналитических весов и алгоритм процедуры взвешивания

При аттестационных измерениях в лаборатории АО «ГНЦ НИИАР» использовали весовой пробоотбор. Для калибровки лабораторных аналитических весов AX DR 205 «Mettler Toledo» (заводской номер 112208448), находящихся в защитном боксе, использовали прошедший метрологическую аттестацию набор гирь Г-2-210 (заводской номер 327, ГОСТ 7326-73, Россия), состоящий из 9 гирь с номинальными массами 1, 2 (2 шт.), 5, 10, 20 (2шт.), 50 и 100г. В качестве рабочих эталонных средств измерений использовали:

- набор эталонных разновесов TROEMNER, класса «ультра» с сертификатом о калибровке 172339-1 от 08.12.2000г. Калибровка проведена по ИСО 9001 Национальной аккредитационной лабораторией США (Нью-Йорк). Характеристика эталонных разновесов приведена в табл. 2.1.

- лабораторные аналитические электронные весы AX DR 205 «Mettler Toledo» (заводской номер 1120173807), тип средства измерения зарегистрирован в Госреестре под № 20782-01. Технические характеристики весов (из описания типа средств измерения) приведены в таблице 2.2. [127].

Таблица 2.1 Метрологические характеристики эталонных гирь TROEMNER (из сертификата о калибровке).

Номинальное значение массы эталонной гири, г	Действительное значение массы гири, г	Границы основной абсолютной погрешности, мг (P=0,95)
100	100,000037	0,087
50	50,0000144	0,048
20	20,000005	0,029
20	20,0000212	0,029
10	10,000002	0,021
5	5,000006	0,013
2	1,9999931	0,014
2	1,9999953	0,014
1	1,000006	0,010

Таблица 2.2 - Технические характеристики весов AX DR 205 «Mettler Toledo»

Наименование характеристики	Численное значение характеристики
Наибольший предел взвешивания	220 г
Наименьший предел взвешивания	0,001 г
Дискретность	До 81 г вкл. – 0,01 мг; св.81 г – 0,1 мг
Предел допускаемой погрешности взвешивания при эксплуатации, ±	До 50 г вкл. – 0,15 мг; св.50 г – 0,3 мг
СКО σ	До 50 г вкл. – 0,04 мг; св.50 г – 0,08 мг

Процедура метрологической аттестации набора гирь Г-2-210 состояла в следующем. На весы «Mettler Toledo»AX DR 205(заводской номер 1120173807) устанавливали эталонную гирю из набора TROEMNER, снимали показания. Затем устанавливали гири из аттестуемого набора с таким же номиналом и вновь снимали показания. Таких операций проведено 20 для всех девяти пар гирь. Результаты метрологической аттестации набора гирь Г-2-210 приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3 Метрологические характеристики аттестуемого набора гирь.

Номинальное значение массы аттестуемой гири, г	Действительное значение массы аттестуемой гири, г	Границы основной абсолютной погрешности измерения Δ , мг ($P=0,95$ и $n=20$)
100	99,99982	$\pm 0,00013$
50	50,00015	$\pm 0,00010$
20	19,99940	$\pm 0,00010$
20	19,99995	$\pm 0,00009$
10	9,99992	$\pm 0,00009$
5	4,99983	$\pm 0,00009$
2	1,99986	$\pm 0,00009$
2	1,99989	$\pm 0,00009$
1	0,99974	$\pm 0,00009$

По результатам метрологической аттестации выдано Свидетельство № 501-05 (НИИАР, г. Димитровград, 17.06.05). (См. приложение 4).

С использованием метрологически аттестационного набора гирь проведена метрологическая аттестация аналитических электронных весов AX DR 205 «Mettler Toledo» (заводской номер №112208448), находящихся в защитном боксе для работы с диоксидом плутония.

В качестве эталонных средств измерения выбраны гири со значением масс: 50 г.; 100 г. и 150 г., которые охватывают диапазон масс при подготовке диоксида плутония к кулонометрическому титрованию. В точке измерения со значением масс 150 г. использовали набор гирь с номиналами 100 г. и 50 г. Процедура аттестации аналитических весов состояла в многократном измерении массы аттестованных гирь из набора Г-2-210. Число измерений для каждого номинала масс было 16. По результатам метрологической аттестации аналитических весов AX DR 205 «Mettler Toledo» выдано свидетельство № 513 (См. приложение 5)

Очень серьезное внимание уделялось процедуре взвешивания на всех стадиях метрологической аттестации диоксида плутония. Операции взвешивания проводили в соответствии со следующим алгоритмом. Вначале пятикратно проводили измерение массы метрологически аттестованных гирь или набора гирь

со значением массы, близкой массе тары (пустые тигель, колбы и т.д.). Затем проводили пятикратное измерение массы тары. После этого вновь проводили измерение массы аттестованных гирь или набора гирь пять раз. После внесения в тару анализируемой навески (бихромат, диоксид плутония, растворы и т.д.) также проводили пятикратное измерение массы. На заключительной стадии проводили пятикратное контрольное взвешивание метрологически аттестованных гири или набора гирь. В качестве примера в табл. 2.4 приведены результаты взятия одной из навесок PuO_2 по описанному алгоритму.

Таблица 2.4 Результаты взвешивания навески PuO_2

№ операции	Взвешиваемый объект	Масса, г
1	Аттестованная гиря	99,9999
		99,9999
		99,9999
		99,9998
		99,9998
2	Колба пустая	78,0706
		78,0706
		78,0706
		78,0706
		78,0707
3	Аттестованная гиря	99,9999
		99,9999
		99,9999
		100,0000
		99,9999
4	Колба с навеской PuO_2	78,7432
		78,7432
		78,7432
		78,7432
		78,7433
5	Аттестованная гиря	100,0000
		100,0000
		99,9998
		99,9998
		99,9999

Приведенный алгоритм взвешивания позволяет избежать грубых промахов и минимизировать вклад погрешности этой стадии при дальнейшем определении массовой доли плутония в его диоксиде кулонометрическим методом.

На протяжении всего периода проведения аттестационных измерений массовой доли плутония в его диоксиде, с целью метрологической аттестации ГСО (с 19.09.05 по 06.12.05), проводили мониторинг стабильности работы аналитических весов AX DR 205 (заводской номер №112208448). Для этого на указанных аналитических весах ежедневно осуществляли контрольное измерение массы гири с аттестованным значением массы 99,99982 г. из набора гирь Г-2-210 (см. табл. 2.3). Результаты взвешивания представлены в табл. 2.5.

Таблица 2.5 Результаты мониторинга весов AX DR 205 «Mettler Toledo» (заводской номер №112208448)

Дата	19.09	20.09	21.09	22.09	23.09	26.09	27.09	28.09
Масса	100	100	99,99982	99,99980	99,99982	99,99991	99,99984	99,99972
Дата	29.09	30.09	03.10	04.10	05.10	06.10	07.10	10.10
Масса	99,99981	99,999789	99,99984	99,99871	99,99810	99,99990	99,99985	99,99969
Дата	11.10	12.10	13.10	14.10	17.10	18.10	19.10	20.10
Масса	99,99993	99,99969	99,9998	99,99982	99,99987	99,99978	99,99982	99,99983
Дата	21.10	24.10	25.10	26.10	27.10	28.10	31.10	01.11
Масса	99,99978	99,99993	99,9998	99,99997	99,99994	99,99993	99,99994	99,99987
Дата	02.11	03.11	04.11	07.11	08.11	09.11	10.11	11.11
Масса	99,99996	100	99,9999	99,99993	99,99981	99,99990	99,99993	99,99981
Дата	14.11	15.11	16.11	17.11	18.11	21.11	22.11	23.11
Масса	100	99,99998	99,9999	99,99997	99,99993	99,99962	99,99996	99,99986
Дата	24.11	25.11	28.11	29.11	30.10	01.12	02.12	5.12
Масса	99,99991	99,99998	99,9998	99,99976	99,99969	99,99987	99,99985	99,99970
Дата	06.12							
Масса	99,99997							

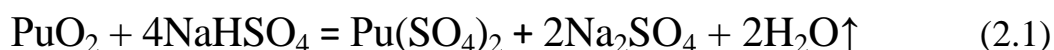
2.4. Методическое обеспечение доказательства полноты растворения диоксида плутония

Работа проводилась с использованием кристаллического гранулированного PuO_2 , полученного по технологии пироэлектрохимической перекристаллизации [128] и прокаленного до постоянной массы при температуре 1200 °С.

Операции взвешивания проводили на аналитических весах «Mettler Toledo AX DR 205». Кулонометрическое титрование растворов плутония выполняли с использованием кулонометрической системы СКАТ (см. гл. 2.1).

Радиометрические измерения растворов плутония осуществляли с использованием α -спектрометра на основе кремниевых детекторов. Импульсы от детектора обрабатывали с помощью одноплатного процессора импульсных сигналов SBS-78, персонального компьютера и программы «Esbs». Альфа-спектр расшифровывали в программе «AlfaPro». Количество плутония определяли по альфа-спектру, измеряя интенсивность пика, связанного с излучением ^{239}Pu (5156 кэВ) и ^{240}Pu (5168 кэВ).

Для перевода в раствор кристаллического высокопрокаленного диоксида плутония был выбран способ сплавления навески PuO_2 с гидросульфатом натрия [11,28] в соответствии с химическим уравнением:



Диоксид плутония массой 0,9-1,2 г. сушили в кварцевом тигле при температуре 250 °С в течение 2 часов и охлаждали до комнатной температуры в эксикаторе со свежeproкаленным силикагелем. Операцию просушки проводили до постоянного веса пробы. Затем отбирали пробу диоксида плутония массой ~ 0,5 г. и переносили в кварцевую колбу для последующего сплавления. В эту же колбу вносили гидросульфат натрия (NaHSO_4) в соотношении к массе навески диоксида плутония, равном 20:1. Процесс сплавления проводили в два этапа вначале предварительное сплавление при температуре 200 - 250 °С в течение 0,5 часов, а затем основное при температуре 600-650 °С в течение 2,0 часов.

Полученный плав, содержащий хорошо растворимый в разбавленных минеральных кислотах [71 с. 86] сульфат плутония (IV), растворяли в $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HClO}_4$.

Контроль за полнотой перевода пробы в раствор осуществляли по схеме, представленной на рис.2.2, по изменению α - активности аликвоты раствора.



Рис. 2.2 Схема доказательства полноты вскрытия PuO_2

Схема предусматривает взятие навески PuO_2 , сплавление её с NaHSO_4 , растворение полученного плава $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HClO}_4$, фильтрование раствора через плотный целлюлозный фильтр синяя лента, промывку фильтра пятью порциями по 10 мл раствором $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HClO}_4$, химическое озоление фильтра $8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HNO}_3$, с добавлением плавиковой кислоты с последующим α -спектрометрическим анализом полученного раствора. Затем проведение повторного фильтрования фильтрата на новом фильтре, промывки фильтра, его сжигания и последующего α -спектрометрического анализа. Раствор от второго фильтрования подвергается следующему фильтрованию на новом фильтре по

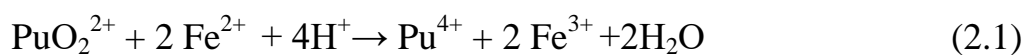
указанным процедурам. Таких последовательных фильтрований проводили не менее трех.

Анализ результатов спектрометрических измерений активности растворов, полученных после озоления фильтров, позволяет установить степень вскрытия диоксида плутония. Равенство величин активностей ($A_1 = A_2 = A_3$), при соблюдении равенства площади поверхности фильтров и объемов промывных растворов, указывает на наличие активности, обусловленной сорбцией ионов плутония на целлюлозном фильтре и является доказательством количественного перевода диоксида плутония в раствор. Превышение величины α - активности на первом фильтре (A_1) по отношению к активности на последующих фильтрах ($A_1 > A_2 = A_3$) является следствием неполноты вскрытия PuO_2 .

2.5. Материалы и методики, применённые при оценки показателя правильности кулонометрической методики определения массового содержания плутония в отсутствии стандартного образца

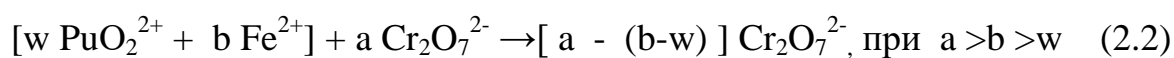
Раствор соли Мора готовили растворением навески реактива в бидистиллированной воде с последующим определением концентрации иона Fe^{2+} титрованием раствором перманганата калия [129 с. 371]. Раствор перманганата калия готовили путем растворения стандарт – титра вещества в соответствующем объеме бидистиллированной воды. Раствор бихромата калия готовили растворением навески предварительно просушенных стандартных образцов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ СО 95.856-2003 и SRM 136e (НИСТ, США) в бидистиллированной воде.

Для исследования смещения результатов, и установления показателя правильности методики автоматического кулонометрического титрования PuO_2^{2+} электрогенерируемыми ионами Fe^{2+} в отсутствии стандартных образцов разработана следующая процедура. Из исходного раствора диоксида плутония весовым методом отбирали две аликвоты. В одной из них определяли содержание плутония с использованием разработанной ранее процедуры титрования PuO_2^{2+} электрогенерируемыми ионами Fe^{2+} [11,28], согласно уравнению:



Полученное значение массовой доли плутония в образце обозначим W_1 (прямое титрование).

Во второй аликвоте исходного раствора PuO_2^{2+} восстанавливали путем добавления избытка свежеприготовленного раствора соли Мора ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), избыток которой окисляли добавлением аликвоты стандартного образца бихромата калия, избыток последнего титровали электрогенерированными ионами Fe^{2+} . Схема данной процедуры может быть представлена в следующем виде:



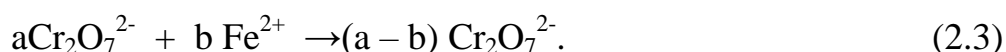
где, w – количество внесённого плутония, моль-эквивалент;

b – количество внесённого Fe^{2+} , моль-эквивалент;

a – количество внесённого бихромат-иона, моль-эквивалент.

Количество электричества, затраченное на титрование избытка бихромата калия - Q_1 .

Затем брали такую же аликвоту раствора соли Мора окисляли Fe^{2+} добавлением того же количества бихромата калия, последний титровали электрогенерированными ионами Fe^{2+} . Таким образом определяли избыток бихромата калия,



Количество электричества, затраченное на титрование избытка бихромата калия на данном этапе обозначим Q_2 . Разность величин количества электричества ($Q_1 - Q_2$) соответствует количеству электричества, затраченному на восстановление PuO_2^{2+} электрогенерированными ионами Fe^{2+} . Зная полученную величину, рассчитывали массовое содержание PuO_2^{2+} в растворе (W_2) (косвенное титрование).

Равенство величин W_1 и W_2 , полученных при прямом и косвенном титрованиях, является убедительным доказательством правильности методики автоматического кулонометрического титрования PuO_2^{2+} .

2.6. Процедура определения массовой доли плутония в диоксиде плутония методом автоматического кулонометрического титрования

Перед каждым титрованием раствора плутония в аттестующей лаборатории проверяли работоспособность кулонометрической системы путем проведения десяти параллельных титрований раствора приготовленного из стандартного образца бихромата калия СО 95.856-2003 (Россия) с массовой долей бихромата калия $99,881 \pm 0,010$ %.

Предварительно бихромат калия просушивали при температуре $110-120^\circ\text{C}$ в течении 2 ч, взвешивали навеску $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ массой ~ 1 г, растворяли в тридистиллированной воде и доводили массу раствора до 100 г.

Из полученного раствора весовым методом проводили промежуточное разбавление аликвоты исходного раствора массой 60 г до 100 г. Из промежуточного раствора весовым методом готовили растворы бихромата калия в диапазоне концентраций $0,373$ — $0,424$ мг/г, поскольку этот диапазон эквивалентен концентрации плутония, используемой для единичного титрования.

На единичное титрование отбирали аликвоту контрольного раствора бихромата калия массой $2,0-2,5$ г и вносили в электрохимическую ячейку с фоновым раствором $4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4 + 5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{Fe}^{3+}$. Титрование проводили при значении генераторного тока $2-7$ мА, время титрования составляло не менее 300 с. Число титрований в каждом определении 10.

Сплавление диоксида плутония проводили с использованием процедуры описанной в гл. 2.4 (стр.65). Полученный плав растворяли в $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ хлорной кислоте и доводили массу раствора до $50-80$ г, получая исходный раствор плутония.

Из исходного раствора отбирали аликвоту массой $2-3$ г в колбу, добавляли $1-2 \text{ см}^3$ раствора серной кислоты концентрацией $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Проводили упаривание раствора до появления паров оксида серы (VI). Остаток растворяли в хлорной кислоте с концентрацией $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. В полученном растворе проводили окисление Pu^{4+} до PuO_2^{2+} последовательным добавлением 3-х порций по 15 мг

оксида серебра (II) при тщательном перемешивании в течение 5 минут после добавления каждой порции. Для удаления избытка окислителя в раствор вносили 1 см³ 5 % раствора сульфаминовой кислоты при перемешивании в течение 5-10 минут. Затем массу раствора доводили до 30-40 г 1 моль·л⁻¹ хлорной кислотой, получая рабочий раствор плутония.

Из полученного рабочего раствора отбирали аликвоты массой 2-3 г, вносили в электрохимическую ячейку с фоновым раствором 4,5 моль·л⁻¹ H₂SO₄+0,8 моль·л⁻¹ H₃PO₄+5 г·л⁻¹ Fe³⁺ и проводили титрование PuO₂²⁺ электрогенерированными ионами Fe²⁺. В каждом определении проводили по 10 титрований. Инертную атмосферу создавали, пропуская через электрохимическую ячейку гелий марки «А» с объёмной долей гелия не менее 99,995% со скоростью 17±3 л/ч. По измеренным значениям времени и величины генераторного тока каждого титрования вычисляли массовую долю плутония, % по формуле:

$$X_{Pu} = \frac{100 \cdot I \cdot t \cdot M_{Pu} \cdot m_{исх} \cdot m_{раб} \cdot k \cdot k_{Cr}}{2 \cdot F \cdot m_{пр} \cdot m_1 \cdot m_2} \quad (2.4)$$

где, I - сила генераторного тока, А;

t - время титрования, с;

M_{Pu} - средняя молярная масса плутония, г/моль;

$F = 96484,56$ - число Фарадея, Кл/моль;

$m_{пр}$ - масса пробы диоксида плутония, г;

$m_{исх}$ - масса приготовленного исходного раствора пробы диоксида плутония, г;

m_1 - масса аликвоты исходного раствора пробы, взятая для приготовления рабочего раствора, г;

$m_{раб}$ - масса приготовленного рабочего раствора пробы, г;

m_2 - масса аликвоты рабочего раствора, взятая для титрования, г.;

k - поправочный коэффициент, учитывающий возможную неконтролируемую систематическую погрешность в процессе титрования плутония, отн. ед.;

k_{Cr} - поправочный коэффициент, учитывающий влияние примеси хрома.

Установление величины поправочного коэффициента k проводили титрованием растворов приготовленных из стандартного образца SRM 136e (НИСТ, США) с массовой долей бихромата калия $99,984 \pm 0,010$ %. Методика приготовления исходного раствора режимы и условия титрования были аналогичными титрованию растворов приготовленных из СО 95.856-2003 (Россия).

Определение величины k_{Cr} проводили измерением массовой доли примесных элементов в диоксиде плутония эмиссионно-спектральным методом с применением фракционной дистилляции примесей из труднолетучей основы. Для перевода примесей в легколетучие соединения при испарении в дуговом разряде в пробу и стандартные образцы вводили галогенирующие (KHF_2 , $SeCl_3$) и восстанавливающие агенты (угольный порошок). Применяли электроды специальной формы с коническим внутренним каналом, что позволило устранить выбросы и распыление пробы в процессе возбуждения спектров. Разряд стабилизировали переводом дуги в режим самозажигания в первые 2-3 секунды экспозиции. Для гомогенизации проб с добавками применяли новые фторопластовые ступки. Предварительно проводили «холостой» опыт: растирали в этих же ступках и анализировали высокочистую закись-окись урана.

В качестве молярной массы плутония взята средняя величина, полученная по результатам измерений проведенных в Физико-энергетическом институте им. А.И. Лейпунского (ФЭИ) при выходном контроле качества материала СО, в Высокотехнологическом научно-исследовательском институте неорганических материалов им. А. А. Бочвара (ВНИИНМ) при тестировании материала СО и в Научно-исследовательском институте атомных реакторов при проведении аттестационных измерений, а также - при совместных измерениях материала в ФЭИ и ВНИИНМ, равная $M_{Pu} = 239,111$ г/моль $\pm 0,000378$ г/моль ($\pm 0,000158$ % отн.).

2.7. Материалы и оборудование для изучения влияния методических факторов, кинетических исследований и разработки методик автоматического кулонометрического титрования плутония и суммы массовых долей урана и плутония в МОКС – топливе

В работе использовали стандартизованный раствор плутония, полученный сплавлением навески его диоксида ГСО 8780-2006 (СО Пл – общ.) сертифицированного по результатам первой части работы, с гидросульфатом натрия и последующим растворением плава в HClO_4 1 моль·л⁻¹. Методика перевода навески диоксида плутония в раствор представлена в гл. 2.4. Из исходного раствора разбавлением готовили рабочие таким образом, чтобы концентрация плутония составила $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹. Раствор урана готовили из навески ГСО 2396-83П U_3O_8 , предварительно прокаленной при температуре 900°C до постоянной массы (для удаления адсорбированной воды), растворением в 2 моль·л⁻¹ серной кислоте при нагревании. Конечный объем раствора доводили до метки с таким расчетом, чтобы концентрация серной кислоты составила 2 моль·л⁻¹, урана $\sim 0,05$ моль·л⁻¹.

Концентрацию серной кислоты в приготовленном растворе урана дополнительно контролировали титрованием полученного раствора стандарт-титром гидроксида натрия в присутствии оксалата аммония с использованием лабораторного рН-метра-иономера «Эксперт 001». В стеклянный химический стакан наливали ~ 40 мл насыщенного раствора оксалата аммония фиксировали начальное значение рН, затем вносили в раствор аликвоту анализируемого раствора и титровали раствором NaOH до исходного значения рН. По количеству затраченного на титрования раствора щелочи рассчитывали содержание кислоты в растворе урана.

Исходный раствор бихромата калия получали растворением предварительно просушенной при $110 \div 120$ °С навески стандартного образца $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ СО 95.856-2003 массой около 0,5 г. в бидистиллированной воде, конечная масса раствора составляла ~ 100 г.

Приготовление гомогенного раствора амальгамы цинка проводили следующим образом: 6 г. гранулированного цинка марки х.ч. дважды промывали 0,2 моль·л⁻¹ H₂SO₄, добавляли 200 г. ртути, 100 мл 0,2 моль·л⁻¹ H₂SO₄ и нагревали на водяной бане в течении 3 часов [41 С. 81].

Инертную атмосферу создавали пропуском через реакционный сосуд гелий марки «А».

Кулонометрическое титрование выполняли с помощью системы автоматического кулонометрического титрования СКАТ (см. гл. 2.1).

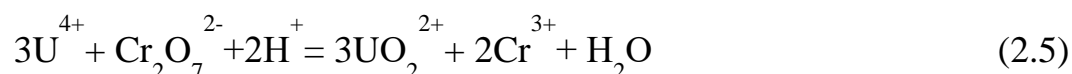
Контроль валентных состояний урана и плутония проводили спектрофотометрически с использованием спектрофотометра Beckman-DU 640 со спектральным диапазоном 190-1100 нм и воспроизводимостью длины волны ± 0,1 нм по характеристическим полосам поглощения UO₂²⁺ λ = 420 нм, U⁴⁺ λ = 651 нм, PuO₂²⁺ λ = 830 нм, Pu⁴⁺ λ = 476 нм, Pu³⁺ λ = 560 нм и 601 нм. В предварительных сериях экспериментов определялась область концентраций урана и плутония, в которых выполняется закон Ламберта-Бугера-Бера для используемых полос поглощения и величины коэффициентов экстинкции.

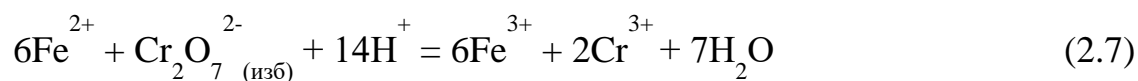
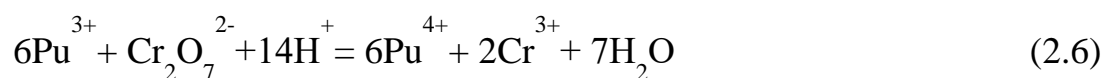
2.8. Процедура определения массового содержания урана и плутония в МОКС – топливе методом автоматического кулонометрического титрования

Определения массовой доли урана и плутония в образцах смешанного уран-плутониевого топлива проводили в две стадии.

На первой стадии определяли массовое содержание плутония по разработанной ранее методике [11, 28], в основе которой лежит титрование PuO₂²⁺ электрогенерированными ионами Fe²⁺ по реакции (2.1).

На второй стадии вначале проводили количественное восстановление урана и плутония до U⁴⁺ и Pu³⁺ соответственно амальгамой цинка, затем окисление образовавшихся ионов избытком бихромата калия и титрование избытка последнего электрогенерированными ионами Fe²⁺, согласно схеме:





Таким образом, на второй стадии определяли суммарное массовое содержание урана и плутония. Массовое содержание урана рассчитывали по разности массового содержания суммы урана и плутония, определенного на второй стадии, и массового содержания плутония, определенного на первой стадии.

Принципиальная схема методики определения массового содержания урана и плутония методом АКТ в растворах смешанного уран плутониевого топлива представлена на рис. 2.3

После проведения операций отбора навески МОКС - топлива, последующего её сплавления с гидросульфатом натрия и растворение плава в $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HClO}_4$ (исходный раствор) в две предварительно взвешенные колбы весовым методом отбирали аликвоты полученного раствора: одна аликвота – 1 массой около 10 г. для определения массового содержания плутония, другая аликвота – 2 массой около 15 г. для определения суммарного массового содержания урана и плутония. Обе аликвоты упаривали до влажных солей.

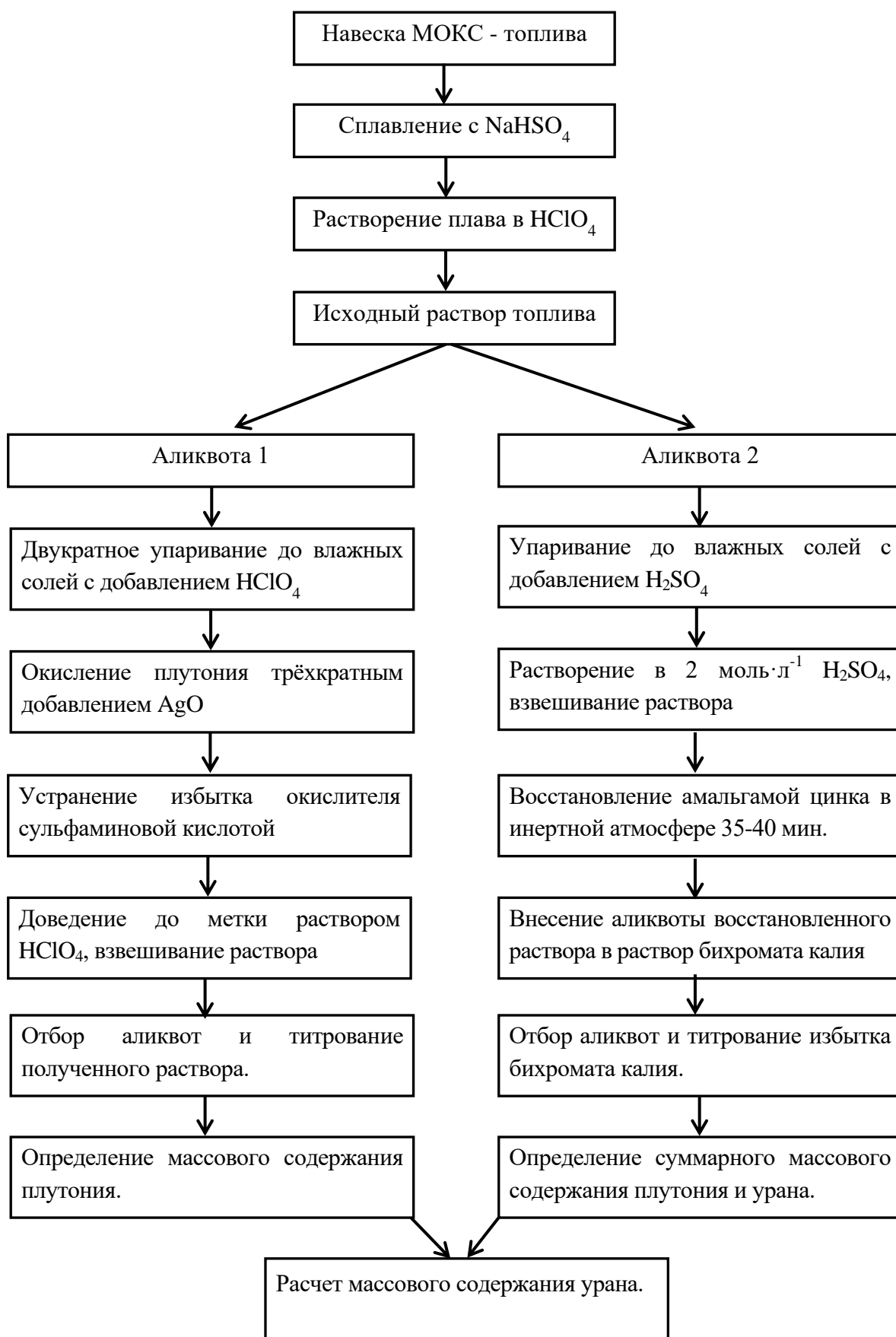


Рис. 2.3 Принципиальная схема кулометрического определения массового содержания урана и плутония в уран-плутониевом оксидном топливе

В колбе № 1 проводили повторное упаривание с раствором в 1 моль·л⁻¹ HClO₄ с последующим растворением сухого остатка в 1 моль·л⁻¹ HClO₄ массой 35-40 г. Затем проводили количественное окисление плутония до PuO₂²⁺, трехкратным внесением 10-15 мг оксида серебра (II), тщательно перемешивали с использованием магнитной мешалки в течение 5 мин., после каждого добавления. Для удаления избытка оксида серебра (II) к раствору добавляли 1 см³ 5 % раствора сульфаминовой кислоты и перемешивали на магнитной мешалке в течение 5 минут. Полученный раствор взвешивали на аналитических весах, получая массу рабочего раствора. Из полученного раствора весовым методом отбирали аликвоты массой 1,5÷2,5 г., вносили в электрохимическую ячейку, проводили титрование. Содержание плутония рассчитывали по количеству электричества, затраченному на электрохимическое восстановление Fe³⁺ до Fe²⁺ на гладком платиновом электроде.

Для каждого титрования вычисляли концентрацию плутония в исходном растворе по формуле:

$$C(Pu)_{исх_i} = \frac{I \cdot t \cdot \bar{M} \cdot m_{раб. Pu}}{2 \cdot F \cdot m_{алисх Pu} \cdot m_{титр Pu}} \quad (2.8)$$

где, $C(Pu)_{исх_i}$ - концентрация плутония в исходном растворе топлива при i -том титровании ($i=1, 2.n$), мг/г.;

I – сила генераторного тока, мА;

t – время титрования, с;

F – число Фарадея, равное 96484,56 Кл/моль;

2 – число электронов, участвующее в окислительно - восстановительной реакции;

\bar{M} – средняя молярная масса нуклидов плутония в пробе, г/моль;

$m_{раб Pu}$ – масса рабочего раствора для определения массовой содержания плутония, г;

$m_{алисх Pu}$ – масса аликоты исходного раствора, пошедшая для приготовления рабочего раствора при определении массового содержания плутония, г;

$m_{\text{титр}}\text{Pu}$ - масса аликвоты рабочего раствора, пошедшая на единичное титрование, г.

Среднюю молярную массу нуклидов плутония M , г/моль, рассчитывали с использованием выражения:

$$\bar{M}(\text{Pu}) = \frac{\sum (a_i M_i)}{\sum a_i}, \quad (2.9)$$

где a_i – молярная доля i -го нуклида, содержащегося в плутонии, отн.ед.;

M_i – молярная масса i -го нуклида плутония, г/моль.

Численное значение a_i определяют масс-спектрометрическим методом.

Для каждого титрования вычисляли массовую долю плутония в навеске исследуемого образца, %, по формуле:

$$W(\text{Pu})_i = \frac{C(\text{Pu})_{\text{исх}i} \cdot m_{\text{исх}}}{m_{\text{нав}}} \cdot 100 \quad (2.10)$$

где, $W(\text{Pu})_i$ - массовая доля плутония в навеске исследуемого образца при i -том титровании ($i=1, 2, n$), мг/г.;

$m_{\text{исх}}$ – масса исходного раствора, г;

$m_{\text{нав}}$ – масса навески пробы, г.

Рассчитывали среднее значение концентрации плутония в исходном растворе:

$$\bar{C}(\text{Pu})_{\text{исх}j} = \frac{\sum_{i=1}^n C(\text{Pu})_{\text{исх}ij}}{n} \quad (2.11)$$

где $\bar{C}(\text{Pu})_{\text{исх}ij}$ – i -й результат титрования в j -ом определении, мг/г;

i – счётный индекс титрования, $i=1, 2, \dots, n$;

n – число титрований в одном определении.

Рассчитывали среднее значение массовой доли плутония по формуле:

$$\bar{W}(\text{Pu}) = \frac{\sum_{i=1}^n W_{ij}}{n} \quad (2.12)$$

где, W_{ij} – i -й результат титрования в j -ом определении, %;

i – счётный индекс титрования, $i=1,2,\dots,n$;

n – число титрований в одном определении.

Во второй колбе сухой остаток после упаривания аликвоты исходного раствора растворяли в ~ 30 г 2 моль·л⁻¹ серной кислоты. Полученный раствор взвешивали, вносили в него свежеприготовленную 3% амальгаму цинка, включали подачу гелия, магнитную мешалку, и проводили восстановление урана и плутония до U^{4+} и Pu^{3+} в течении 35-40 мин (восстановленный раствор). Аликвоту восстановленного раствора массой 25-30 г. вносили в предварительно взвешенную колбу, содержащую аликвоту исходного раствора бихромата калия массой 25-30 г. с таким расчётом, чтобы после окисления урана и плутония до UO_2^{2+} и Pu^{4+} концентрация избытка бихромат-ионов составляла 0,5-1,5 мг/г раствора (рабочий раствор).

Для каждого титрования рассчитывали массу бихромата калия, затраченную на окисление суммы U^{4+} и Pu^{3+} в рабочем растворе по формуле:

$$m(K_2Cr_2O_7)_i = C(K_2Cr_2O_7)_{исх} \cdot m_{алисх} K_2Cr_2O_7 - \frac{I \cdot t \cdot M \cdot m_{раб.} U}{6 \cdot F \cdot m_{титр} U} \quad (2.13)$$

где, $m(K_2Cr_2O_7)_i$ - масса бихромата калия, затраченная на окисление U^{4+} и Pu^{3+} в рабочем растворе при i -том титровании ($i=1, 2..n$), мг.;

$C(K_2Cr_2O_7)_{исх}$ - массовая концентрация бихромата калия в исходном растворе, мг/г;

$m_{алисх} K_2Cr_2O_7$ – масса аликвоты исходного раствора, бихромата калия пошедшая на приготовление рабочего раствора для определения массовой доли урана, г;

I – сила генераторного тока, мА;

t – время титрования, с;

F – число Фарадея, равное 96484,56 Кл/моль;

6 – число электронов, участвующее в окислительно - восстановительной реакции;

M –молярная масса бихромата калия - 294,20 г/моль;

$m_{\text{раб}}U$ – масса рабочего раствора для определения массовой содержания урана, г;

$m_{\text{титр}}U$ - масса аликвоты рабочего раствора, пошедшая на единичное титрование, г.

Рассчитывали среднее значение массы бихромата калия, затраченной на окисление U^{4+} и Pu^{3+} по формуле:

$$\bar{m}(K_2Cr_2O_7)_j = \frac{\sum_{i=1}^n m(K_2Cr_2O_7)_{ij}}{n} \quad (2.14)$$

где, $m(K_2Cr_2O_7)_{ij}$ – i -й результат титрования в j -ом определении, %;

i – счётный индекс титрования, $i=1,2,\dots,n$;

n – число титрований в одном определении.

По данным, полученным при определении содержания плутония, рассчитывали массу плутония в рабочем растворе с использованием выражения:

$$m(Pu) = \frac{\bar{C}(Pu)_{\text{исх}j} \cdot m_{\text{алисх}}U \cdot m_{\text{ал(восстановл.еного)}}}{m_{\text{(восстановл.еного)}}} \quad (2.15)$$

где, $m(Pu)$ - масса плутония в рабочем растворе для определения массовой доли урана, мг;

$m_{\text{алисх}}U$ – масса аликвоты исходного раствора, пошедшая для приготовления рабочего раствора для определения массовой доли урана, г;

$m_{\text{ал(восстановленного)}}$ – масса аликвоты восстановленного раствора, внесенного в раствор бихромата калия г;

$m_{\text{(восстановленного)}}$ – масса раствора, взятая для восстановления урана и плутония г.

Рассчитывали среднюю массу бихромата калия, затраченного окисление урана по формуле:

$$\bar{m}(K_2Cr_2O_7)_U = \bar{m}(K_2Cr_2O_7)_j - \frac{m(Pu)}{M(Pu)} \cdot 49,03 \quad (2.16)$$

где, $\overline{m}(K_2Cr_2O_7)_U$ - среднее значение массы бихромата калия, затраченной на окисление урана, мг;

$\overline{m}(K_2Cr_2O_7)_j$ - среднее значение массы бихромата калия затраченной на окисление U^{4+} и Pu^{3+} в j-ом определении, мг

$m(Pu)$ - масса плутония в рабочем растворе при определении массовой доли урана, мг;

$\overline{M}(Pu)$ - средняя молярная масса нуклидов плутония М, г/моль

49,03 - коэффициент пересчета, учитывающий соотношения реагирующих веществ в уравнении реакции (2.6).

Рассчитывали среднюю массовую долю урана в навеске топлива, %, по формуле:

$$\overline{W}(U) = \frac{m(K_2Cr_2O_7)_U \cdot 0,0102 \overline{M}(U) \cdot m_{\text{(восстановленного)}} \cdot m_{\text{исх}}}{1000 \cdot m_{\text{ал(восстановленного)}} \cdot m_{\text{алисх}} U \cdot m_{\text{нав}}} \cdot 100 \quad (2.17)$$

где, $\overline{M}(U)$ средняя молярная масса нуклидов урана, г/моль;

0,0102- коэффициент пересчета, учитывающий соотношения реагирующих веществ в уравнении (2.5);

1000 – коэффициент перевода массы бихромата калия из мг в г.

ГЛАВА 3. СЕРТИФИКАЦИЯ СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА ДИОКСИДА ПЛУТОНИЯ

Для обеспечения контроля точности, установления границ погрешностей, подтверждения правильности определения содержания плутония в анализируемых образцах необходимы стандартные образцы (СО). До 2006 г. в России отсутствовали национальные стандартные образцы на массовую долю плутония. Таким образом, проведение метрологической аттестации PuO_2 на массовую долю плутония для создания государственного стандартного образца (ГСО) представляется весьма актуальной задачей.

3.1. Способ количественного растворения диоксида плутония

При проведении метрологической аттестации высокопрокаленного диоксида плутония на массовую долю плутония с целью создания государственного стандартного образца (ГСО) был применен метод автоматического кулонометрического титрования (АКТ). Данный метод лежит в основе определения массового содержания плутония при сертификации смешанного оксидного уран – плутониевого топлива производимого в АО «ГНЦ НИИАР» [128 с. 165].

Для получения достоверных, хорошо воспроизводимых результатов с минимальными неопределенностями измерений требовалась надежная процедура количественного перевода навески анализируемого образца в раствор. Из литературы известен метод фторидно-азотнокислого растворения диоксида плутония, широко используемый в аналитической практике [130]. Однако указанный метод трудоемкий - время растворения превышает 10 часов и в ряде случаев не обеспечивает количественного растворения образцов диоксида плутония, особенно высокопрокаленных. Методы с использованием окислительно - восстановительных процессов требуют внесение в раствор ионов серебра, железа, хрома, урана и др. [131-133], что может существенно повлиять на точность последующего определения плутония методом автоматического кулонометрического титрования. Вместе с тем следует отметить исключительную

важность данной процедуры, поскольку от количественного перевода навески анализируемого образца в раствор зависит суммарная неопределенность значений исследуемых компонентов.

Методом сплавления кристаллического гранулированного диоксида плутония, полученного по технологии пироэлектрохимической перекристаллизации [128] и прокаленного при температуре 1200°C были изучены зависимости полноты его вскрытия от соотношений масс навески гидросульфата натрия и пробы диоксида плутония, температуры и времени сплавления. Массовое содержание плутония в растворе определено по результатам пяти параллельных кулонометрических титрований каждого раствора. Полученные результаты представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1. Результаты исследования полноты вскрытия плутония из пробы кристаллического PuO_2 методом сплавления с гидросульфатом натрия

Время сплавления, ч	Масса навески PuO_2 , мг	Отношение массы навески гидросульфата натрия к массе навески пробы	Температура сплавления, °C	Извлечение плутония из пробы в раствор, %
0,5	523,3	10:1	650	97,3±0,3
1,0	536,2			95,6±0,3
1,5	518,4			100,2±0,3
2,0	514,7			99,6±0,3
2,5	518,1			99,8±0,3
2,0	528,6	10:1	260	18,1±0,1
	515,4		360	43,4±0,2
	531,2		440	100,3±0,3
	527,5		540	100,0±0,3
2,0	517,6	2,9:1	650	100,8±0,3
	522,3	6,0:1		99,7±0,3
	527,2	7,8:1		100,3±0,3
	531,4	20,0:1		100,3±0,3
2,0	50,2	20:1	650	103,8±0,3
	158,4			98,1±0,3
	308,6			100,3±0,3
	416,2			99,7±0,3
	526,3			100,2±0,3

Как видно, изменение отношения масс навески гидросульфата натрия и диоксида плутония от 3 до 20 и времени сплавления от 1,5 до 2,5 ч обеспечивает количественный перевод плутония в раствор в интервале температур 440-650°C. Снижение температуры сплавления ниже 400 °С существенно уменьшает долю извлечения плутония из пробы топлива. Изменение массы навески диоксида плутония от 300 до 500 мг не влияет на полноту растворения при сохранении отношения масс навесок диоксида плутония и гидросульфата натрия 1:20 и температуре сплавления 650°C. При сплавлении навески PuO₂ массой 50,2 и 158,4 мг наблюдается более существенное отклонение экспериментального результата от теоретического.

При выполнении этой серии измерений замечено, что в случае нагревания смеси гидросульфата натрия и навески диоксида плутония со скоростью 20°C/мин наблюдается занижение результатов определения плутония на 7-10%, что вероятно связано с брызгоуносом частиц PuO₂ расплавом гидросульфата натрия.

На основании проведенных экспериментов были выбраны условия перевода пробы диоксида плутония в раствор: масса PuO₂ ≥ 500 мг, соотношение масс NaHSO₄ и PuO₂ 20:1, проведение сплавления в два этапа – вначале предварительное сплавление смеси при 200 °С в течении 0,5 ч, затем основное сплавление при температуре 600 – 650 °С в течении 1,5 – 2 ч.

В выбранных условиях была проведена серия из пяти экспериментов по вскрытию кристаллического диоксида плутония сплавлением с гидросульфатом натрия в сравнении с результатами растворения диоксида плутония смесью кислот 8 моль·л⁻¹ HNO₃ и 0,1 моль·л⁻¹ HF при нагревании с последующими определением массового содержания плутония методом автоматического кулонометрического титрования [28]. Результаты этих экспериментов представлены в табл.3.2.

Видно, что в пределах 95%-го доверительного интервала расширенной статистической неопределенности [134], найденные средние значения содержания плутония хорошо согласуются с теоретическим.

Таблица 3.2. Определение содержания плутония методом АКТ в пробах кристаллического диоксида плутония при различных методах перевода навески в раствор

№ измерения	Содержание плутония в % от теоретического				
	Растворение пробы кристаллического оксида PuO ₂ в смеси кислот (8 моль·л ⁻¹ HNO ₃ + 0,1 моль·л ⁻¹ HF)		Сплавление пробы кристаллического оксида PuO ₂ с гидросульфатом натрия (двадцатикратный избыток гидросульфата натрия при температуре 620±5 °С)		
1	99,72	100,09	99,94	99,71	100,20
2	99,86	101,72	100,20	100,00	99,57
3	100,43	99,24	100,11	99,48	99,98
4	101,71	100,93	100,16	99,68	100,23
5	101,03	102,33	100,70	100,16	100,24
6	97,34	97,30	99,80	100,07	100,02
7	101,54	99,17	100,02	99,85	99,90
8	100,79	100,33	100,15	99,97	99,95
9	99,47	97,59	100,12	99,73	100,01
10	102,31	99,81	100,18	100,10	100,48
Среднее	100,42±1,02	99,85±1,16	100,14±0,17	99,87±0,16	100,06±0,17
Дисперсия, %	2,02	2,62	0,05	0,05	0,06
СКО, %	1,42	1,62	0,22	0,22	0,24

Вместе с тем, величины доверительного интервала, СКО и дисперсии при определении плутония, переведенного в раствор с использованием смеси азотной и фтороводородной кислот выше аналогичных показателей, полученных методом сплавления навески PuO₂ с гидросульфатом натрия. Данные различия вероятно связаны с влиянием нитрат- и фторид-ионов, претерпевающих превращения на электродах в процессе кулонометрического титрования.

Полученные данные свидетельствуют о том, что выбранные условия сплавления позволяют осуществить количественный перевод плутония в раствор.

Для подтверждения этого вывода дополнительно проведена серия экспериментов по схеме представленной на рис. 2.2., с использованием трех растворов полученных в предыдущей серии экспериментов путем сплавления

диоксида плутония с гидросульфатом натрия, результаты анализа которых представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3.Содержания плутония на фильтрах при фильтровании растворов полученных сплавлением PuO_2 с NaHSO_4

№ образца	Масса образца PuO_2 , мг	Активность $^{239}\text{Pu} \times 10^{-8}$ в образце, Бк	Активность $^{239}\text{Pu} \times 10^{-5}$ на фильтре после фильтрования раствора, Бк (A_1)	Активность $^{239}\text{Pu} \times 10^{-5}$ на фильтре после повторных фильтрований.		
				A_2	A_3	A_4
1	562,9	7,4	$1,2 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,2$
2	556,3	7,3	$1,0 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,2$
3	567,8	7,5	$1,5 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,2$

Видно, что активность на фильтре после первого фильтрования в пределах погрешности α - спектрометрического анализа значимо не отличается от активности фильтров при повторных фильтрованиях. Таким образом, приведенные результаты подтверждают количественный переход диоксида плутония в раствор при выбранных условиях сплавления.

3.2. Доказательство правильности методики кулонометрического определения массовой доли плутония в отсутствии стандартного образца

Не менее важной задачей кулонометрического определения массового содержания плутония в его диоксиде с целью метрологической аттестации ГСО является разработка процедуры оценки показателя правильности кулонометрической методики в отсутствии стандартного образца.

Для оценки смещения результатов и определения показателя правильности методики АКТ сравнительному анализу подвергались растворы, полученные в серии экспериментов при исследовании полноты растворения диоксида плутония путем сплавление пробы кристаллического оксида PuO_2 с гидросульфатом натрия (см. гл 3.1). Алгоритм сравнительного анализа результатов двух вариантов кулонометрического определения плутония подробно представлен в гл. 2.5. В

табл. 3.5. приведены результаты определения массовой доли плутония в его диоксиде указанными вариантами кулонометрического титрования.

Таблица 3.5. Результаты определения массовой доли плутония в его диоксиде методом АКТ по стандартной процедуре и с добавлением соли Мора и бихромата калия

№ определения	Содержание плутония в % от теоретического	
	Содержание плутония в образце определенное с использованием разработанной ранее процедуры титрования [11]	Содержание плутония в образце определенное титрованием избытка бихромата калия
1	100,12	99,93
2	99,88	100,11
3	99,85	99,85
4	99,94	100,15
5	99,76	99,84
6	100,08	100,08
7	99,91	100,11
8	100,05	100,20
9	100,08	99,89
10	99,89	99,93
Среднее значение	99,96	100,01
Средняя внутригрупповая дисперсия (выборочная); $(\%)^2$	0,020	0,016
Межгрупповая дисперсия (выборочная), $(\%)^2$	0,014	0,018
Суммарная дисперсия (выборочная), $(\%)^2$	0,016	0,019
Суммарная дисперсия среднего s_i^2 , $(\%)^2$	0,0016	0,0019
Число степеней свободы суммарной дисперсии среднего f_i	90	90
Полное СКО среднего s_i , %	0,040	0,044
Расширенная неопределенность среднего U_i , %	0,080	0,087
Результат измерения; % (для $P=0,95$)	99,96±0,08	100,01±0,09

Каждый представленный результат является средним значением, полученным в серии из 10 параллельных кулонометрических титрований анализируемого раствора

Полученные данные были проверены на наличие промахов с использованием Q-теста, на однородность с применением теста Фишера, сравнение двух средних величин массового содержания плутония в его диоксиде с применением t-теста для средних. (см. табл. 3.6)

Таблица 3.6 Результаты статистического анализа результатов титрования

Параметр	Формула расчета	Критическое значение [135]	Экспериментальное значение
Наличие промахов	$Q = \frac{x_i - x_{i-1}}{x_n - x_1}$	0,447	0,340
Однородность	$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$	$F_{кр(0,05;90;90)}=1,42$	1,19
t-тест для средних	$t_{расч} = \frac{ \bar{x}_1 - \bar{x}_2 }{\sqrt{S_1^2 + S_2^2}}$	$t_{кр(0,05;2 \cdot 10 \cdot 9=180)}=1,97$	0,89

По результатам проведенного статистического анализа промахов не выявлено, следовательно, все полученные результаты могут быть включены в дальнейшую обработку методами математической статистики. Тест на однородность дисперсий ($F \leq F_{кр}$) дает основание полагать, что показатели воспроизводимости результатов анализа плутония как с использованием соли Мора и бихромата калия, так и прямого титрования по реакции (2.1) одинаковы. По результатам t-теста две полученные средние величины на фоне случайного разброса различаются незначимо, таким образом, полученные данные можно объединить в одну генеральную совокупность.

Опираясь на полученные результаты, было рассчитано значение совокупного среднего с использованием выражения:

$$\bar{x} = \frac{\bar{x}_1 + \bar{x}_2}{2} \quad (3.1)$$

а также смещение совокупного среднего результата, полученного по формуле (3.1), по отношению к теоретическому значению, принятому за 100%, т.е.:

$$\Delta_{см} = \bar{x} - 100 \quad (3.2)$$

Согласно [136] показатель правильности методики может быть оценен как расширенная неопределенность значения смещения совокупного среднего результата, полученного по формуле (3.1), по отношению к теоретическому значению, принятому за 100%.

Расширенную неопределенность совокупного среднего рассчитывали с использованием выражения:

$$U_x = 1,97 \frac{1}{2} \sqrt{s_1^2 + s_2^2}, \text{ где} \quad (3.3)$$

s_1^2 - суммарная дисперсия среднего определения массовой доли плутония в его диоксиде методом АКТ с добавлением соли Мора и бихромата калия;

s_2^2 - суммарная дисперсия среднего определения массовой доли плутония в его диоксиде прямым титрованием методом АКТ. Полученные результаты представлены в табл. 3.7.

Таблица 3.7 Расчет показателя правильности методики АКТ

Совокупное среднее по двум выборкам, % (для P=0,95)	99,98
Расширенная неопределенность совокупного среднего U_x , %	0,06
Смещение совокупного среднего по отношению к теоретическому $\Delta_{см} = \bar{x} - 100$, %	-0,02
Статистическая значимость смещения	Не значимо
Показатель правильности методики, %	0,06

Смещение совокупного среднего по отношению к теоретическому статистически не значимо, поскольку $|\Delta_{см}| < U_x$, поэтому полученный совокупный результат статистически неотличим от теоретического значения в пределах оцененного значения неопределенности, следовательно, эту неопределенность можно принять за показатель правильности методики.

Показатель правильности методики кулонометрического титрования PuO_2^{2+} электрогенерируемыми ионами Fe^{2+} указывает на то, что границы интервала, в котором находится погрешность большей части полученных значений массового содержания плутония, составляют $\pm 0,06\%$ от теоретической величины.

Таким образом, применяемая кулонометрическая методика приводит к получению правильных результатов и ее можно использовать для проведения аттестационных измерений массовой доли плутония в материале стандартного образца.

3.3. Исследование методических факторов кулонометрического определения массовой доли плутония в материале стандартного образца

Для выбора оптимальных условий кулонометрического титрования плутония с целью уменьшения систематической составляющей погрешности определения массовой доли плутония в материале стандартного образца проведены исследования по влиянию методических факторов на точность результатов кулонометрического титрования.

Изучение влияния методических факторов проводили на растворах, приготовленных с использованием стандартного образца бихромата калия СО 95.856-2003. В качестве методических параметров, влияющих на метрологические характеристики метода АКТ, были изучены следующие: состав фонового раствора на стадии титрования; способ перемешивания фонового раствора; масса аликвоты анализируемого раствора; масса титруемого вещества в аликвоте. Результаты этих исследований приведены в табл. 3.8. Каждый представленный результат является средним значением, полученным по результатам 10 титрований.

Анализ полученных данных показывает, что наилучшие результаты достигаются в фоновом растворе состава: $0,8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$, $4,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ и 5 г/л Fe при одновременном использовании двух способов перемешивания: механического и продувкой гелием в течение титрования.

При использовании механического перемешивания наблюдается завышение результата титрования, в то же время перемешивание продувкой гелием приводит к его занижению. Таким образом, при совместном использовании двух способов перемешивания результат титрования бихромата калия наиболее близок к теоретическому.

Таблица 3.8 Влияние методических факторов на параметры точности титрования бихромата калия методом АКТ

Методический фактор	Найдено бихромата калия в % от теоретического $p = 0,95$
1. Состав фонового раствора, моль·л ⁻¹	
H ₂ SO ₄ 4,5 моль·л ⁻¹ , H ₃ PO ₄ 0,8 моль·л ⁻¹ , железа 5 г/л	99,94 ± 0,10
H ₂ SO ₄ 4,0 моль·л ⁻¹ , H ₃ PO ₄ 4,0 моль·л ⁻¹ , железа 5 г/л	99,47 ± 0,19
H ₂ SO ₄ 4,5 моль·л ⁻¹ , H ₃ PO ₄ 0,8 моль·л ⁻¹ , железа 10 г/л	99,80 ± 0,12
H ₂ SO ₄ 4,0 моль·л ⁻¹ , H ₃ PO ₄ 4,0 моль·л ⁻¹ , железа 10 г/л	99,77 ± 0,17
H ₂ SO ₄ 4,0 моль·л ⁻¹ , железа 5 г/л	99,73 ± 0,22
H ₂ SO ₄ 4,0 моль·л ⁻¹ , железа 10 г/л	99,81 ± 0,24
2. Способ перемешивания	
Гелий	99,79 ± 0,21
Магнитная мешалка	100,24 ± 0,20
Гелий + магнитная мешалка	99,91 ± 0,10
3. Масса аликвоты, г $C(K_2Cr_2O_7)=0,389$ мг/г	
0,2	99,61 ± 0,36
0,4	99,60 ± 0,17
0,5	100,32 ± 0,14
1,0	100,04 ± 0,13
1,5	99,93 ± 0,10
2,0	99,99 ± 0,11
2,5	99,90 ± 0,10
3,0	99,87 ± 0,11
4. Масса K ₂ Cr ₂ O ₇ в аликвоте, мг $C(K_2Cr_2O_7)=0,389$ мг/г	
0,52	99,66 ± 0,29
1,08	100,11 ± 0,16
1,54	100,08 ± 0,12
2,07	99,89 ± 0,11
3,11	99,91 ± 0,12
4,03	99,93 ± 0,10
5,06	99,95 ± 0,11

Увеличение масс аликвоты и титруемого вещества в аликвоте приводит к снижению погрешности определения. Масса аликвоты может быть рекомендована на уровне 1,5 – 3,0 г, оптимальная масса титруемого вещества в аликвоте составляет 1,5 – 3,0 мг.

Перед проведением аттестационных измерений массовой доли плутония с учетом найденных оптимальных условий титрования были определены величины поправочных коэффициентов k и k_{Cr} .

Величину поправочного коэффициента k , учитывающего неконтролируемую систематическую погрешность в процессе титрования плутония, оценивали по результатам титрования хрома, являющегося аналогом плутония по химическому поведению в условиях проведения анализа, в пробах стандартного образца бихромата калия SRM 136e. Для расчёта использовали выражение:

$$k = \frac{A_{SRM}}{\bar{X}_{SRM}}, \text{ где} \quad (3.4)$$

$A_{SRM} = (99,978 \pm 0,010)$ % м.д. - аттестованное значение массовой доли бихромата калия в SRM 136e;

\bar{X}_{SRM} - средний результат измерения массовой доли бихромата калия в SRM 136e, % м.д.

Титрование проводили в диапазоне концентраций бихромата калия (0,373 — 0,424) мг/г. Этот диапазон концентраций бихромата калия эквивалентен содержанию плутония в растворах, используемых при кулонометрическом определении его массового содержания. В табл. 3.9 представлены средние значения серий измерений, полученные по результатам 10 титрований.

По результатам измерений, представленных в табл. 3.9, значение поправочного коэффициента k составило 0,99996.

Погрешность определения коэффициента k в относительных единицах рассчитывалась как погрешность функции случайных аргументов из соотношения

$$\theta_k = \sqrt{s_{A_{SRM}}^2 + s_{\bar{X}_{SRM}}^2}, \text{ где} \quad (3.5)$$

$s_{A_{SRM}}^2$ - неопределенность аттестованного значения массовой доли бихромата калия в SRM 136e;

$s_{X_{SRM}}^2$ - неопределенность среднего результата измерения массовой доли бихромата калия в SRM 136e, % м.д.

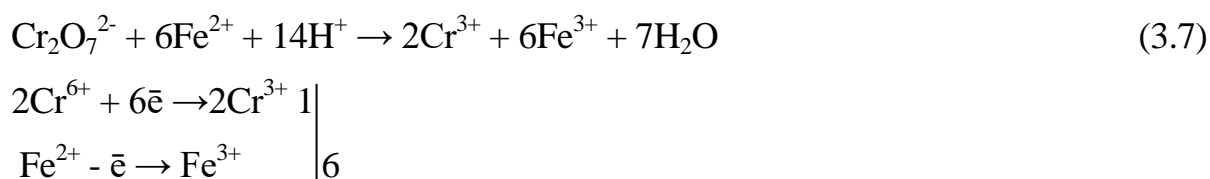
$$\theta_k = \sqrt{0,000100^2 + 0,0000474^2} = 0,000110 \quad (3.6)$$

Таблица 3.9 Результаты измерений содержания бихромата калия в SRM 136e

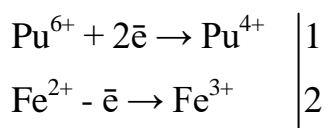
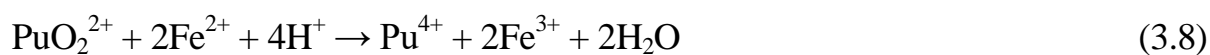
№ измерения	Массовая доля, %	№ измерения	Массовая доля, %
1	99,981	11	99,978
2	99,983	12	99,986
3	99,978	13	99,966
4	99,998	14	99,986
5	99,996	15	99,979
6	99,988	16	99,967
7	99,976	17	99,976
8	99,987	18	99,998
9	99,969		
10	99,984		
Среднее значение		99,982	
Среднее квадратичное отклонение, %		0,00954	
Неопределенность среднего результата измерения массовой доли бихромата калия, %		0,00474	

Поскольку коэффициент k значимо не отличается от 1, то в пределах погрешности его значение принято равным 1, $k = 1,00000 \pm 0,00011$

При оценке величины поправочного коэффициента k_c , учитывающего влияние примеси хрома исходили из того, что реакция восстановления хрома при титровании ионами Fe^{2+} протекает по схеме:



Реакция восстановления плутония при титровании ионами Fe^{2+} :



На 1 моль ионов Cr^{6+} расходуется 3 моля ионов Fe^{2+} , а на 1 моль ионов Pu^{6+} (молярная масса 239 г) расходуется 2 моля ионов Fe^{2+} . При содержании хрома в балк-материале X_{Cr} , г/г PuO_2 , или $\frac{X_{Cr}}{0,8819}$, г/г Pu, содержание хрома в молях составляет $\frac{X_{Cr}}{0,8819 \cdot 52} = 0,0218 \cdot X_{Cr}$ моль Cr/г Pu.

На это количество хрома по реакции (3.7) расходуется $3 \cdot 0,0218 \cdot X_{Cr} = 0,0654 \cdot X_{Cr}$ моль Fe^{2+} /г Pu. В то же время на 1 г Pu по реакции (3.8) расходуется $\frac{2 \cdot 1}{239} = 0,00836$ моль Fe^{2+} /г Pu. Суммарный расход ионов Fe^{2+} на титрование хрома и плутония ($0,0654 \cdot X_{Cr} + 0,00836$) моль Fe^{2+} /г Pu. Величина поправочного коэффициента k_{Cr} (доля ионов Fe^{2+} расходуемых на титрование плутония) составит

$$k_{Cr} = \frac{0,00836}{0,0654 \cdot X_{Cr} + 0,00836}, \text{ где} \quad (3.9)$$

X_{Cr} - содержание хрома в балк-материале г/г PuO_2

В лаборатории АО «ГНЦ НИИАР» многократными измерениями атомно-эмиссионным спектральным методом было показано, что содержание хрома в балк-материале ниже предела обнаружения метода. Предел обнаружения хрома составляет $9 \cdot 10^{-6}$ г/г PuO_2 . Для оценки поправочного коэффициента принято, что содержание хрома в балк-материале составляет половину величины предела обнаружения метода $X_{Cr} = (4,5 \cdot 10^{-6} \pm 4,5 \cdot 10^{-6})$ г/г PuO_2 .

Тогда величина поправочного коэффициента k_{Cr} составляет 0,999965.

Погрешность определения коэффициента оценивали по формуле:

$$\theta_{k_{Cr}} = \frac{0,00836 \cdot 0,0654 \cdot \Delta_{X_{Cr}}}{(0,0654 \cdot X_{Cr} + 0,00836)^2}, \text{ где} \quad (3.10)$$

$\Delta_{X_{Cr}}$ - неопределённость содержания хрома в балк-материале;

X_{Cr} – содержание хрома в балк-материале.

Рассчитанная погрешность в определении $\theta_{k_{Cr}}$ составила $\pm 0,000035$.

Поскольку коэффициент k_{Cr} значимо не отличается от 1, то в пределах погрешности его значение принято равным 1, $k_{Cr} = 1,000000 \pm 0,000035$

3.4. Установление аттестованного значения массовой доли плутония в материале стандартного образца

Массовое содержание плутония в материале стандартного образца PuO_2 определяли методом АКТ, расчеты проводили с использованием выражения (2.4).

Измерения массовой доли плутония в аттестационных измерениях проводили по схеме представленной на рис. 3.2

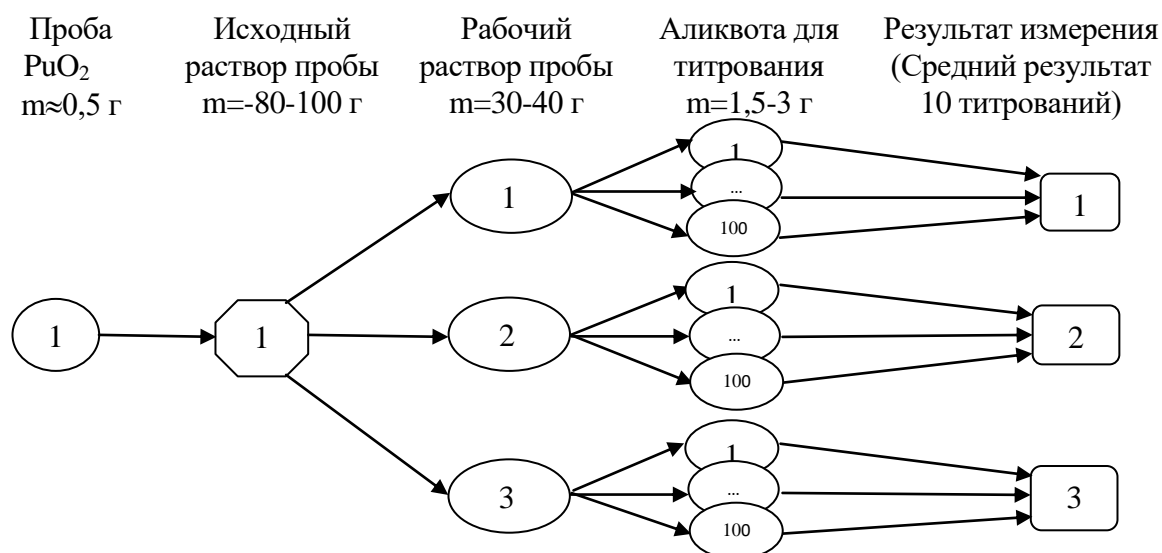


Рис. 3.2 Схема аттестационных измерений массовой доли плутония в PuO_2

По указанной схеме было произведено измерение массовой доли плутония для 20 проб диоксида плутония и получено 20 групп результатов. В 18 группах – по 3 результата, в одной группе – 4 результата и еще в одной группе – 7 результатов. Всего 65 результатов (см. табл. 3.10). Каждый результат является средним, полученным в серии из 10 титрований.

Средняя массовая доля плутония в образце диоксида плутония составила 88,063%, среднее квадратическое отклонение 0,016%.

Для оценки степени однородности материала стандартного образца полученные экспериментальные результаты были проанализированы с использованием однофакторного дисперсионного анализа.

Таблица 3.10 Результаты аттестационных измерений массовой доли плутония в PuO₂

№ пробы/ раствора	Массовая доля Pu, %							Средний результа т в пробе/ растворе , \bar{X}_i
	1-е измерен ие	2-е измерен ие	3-е измерен ие	4-е измерен ие	5-е измерен ие	6-е измерен ие	7-е измерен ие	
1	88,045	88,047	88,044					88,045
2	88,024	88,072	88,114					88,070
3	88,043	88,053	88,062					88,053
4	88,074	88,032	88,031					88,045
5	88,085	88,061	88,051					88,066
6	88,124	88,063	88,061					88,083
7	88,043	88,061	88,050					88,051
8	88,042	88,060	88,063					88,055
9	88,062	88,045	88,054					88,054
10	88,029	88,048	88,027					88,035
11	88,103	88,082	88,076					88,087
12	88,070	88,121	88,082					88,091
13	88,057	88,056	88,045					88,052
14	88,031	88,086	88,083					88,067
15	88,085	88,078	88,071	88,070				88,076
16	88,059	88,053	88,077					88,063
17	88,049	88,053	88,040					88,047
18	88,073	88,101	88,094					88,089
19	88,027	88,058	88,059	88,076	88,090	88,038	88,091	88,063
20	88,071	88,042	88,064					88,059
Средняя массовая доля ($\bar{X}_{Pu}, \%$)								88,063
Среднее квадратичное отклонение ($s_{\bar{X}_{Pu}}, \%$)								0,016

Для этого вначале вычисляли величину внутригрупповой дисперсии для каждой из 20 групп измерений с использованием выражения:

$$S_{внутр}^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}, \text{ где} \quad (3.11)$$

x_i - результат измерения массовой доли плутония в одном измерении;

\bar{x} - средний результат по выборке;

n – число измерений.

Затем рассчитывали среднюю внутригрупповую дисперсию по выражению:

$$\bar{S}_{внутр}^2 = \frac{\sum \bar{S}_i^2 n_i}{\sum n_i}, \quad (3.12)$$

и межгрупповую дисперсию с использованием выражения:

$$S_{межгр}^2 = \sum_{i=1}^k \frac{(\bar{x}_i - \tilde{x})^2 n_i}{k-1}, \quad \text{где} \quad (3.13)$$

k - количество групп (для наших измерений $k=20$);

\bar{x}_i - среднее значение в группе;

\tilde{x} - среднее значение выборки;

n_i - количество элементов в данной i -й группе.

Рассчитанное значение величины средней внутригрупповой дисперсии характеризующее рассеяние результата единичного измерения внутри группы, при измерениях одного и того же раствора составило $4,1 \cdot 10^{-4}\%$, величина межгрупповой дисперсии характеризующая рассеяние результата единичного измерения пробы материала СО под влиянием фактора его неоднородности составила $7,6 \cdot 10^{-4}\%$.

Проверка дисперсий на однородность с применением теста Фишера согласно выражению, представленному в таблице 3.6 показала, что величина отношения межгрупповой дисперсии к внутригрупповой составила 1,85, тогда как критическое значение данного показателя при доверительной вероятности 0,95 составляет 1,82, следовательно, материал СО обладает некоторой неоднородностью состава.

Для оценки верхней границы неоднородности состава в соответствии с [137] использовали выражение:

$$s_{неодн} = \sqrt{\frac{S_{межгр}^2 - S_{внутр}^2}{3}}, \quad \text{где} \quad (3.14)$$

где $s_{неодн}$ - величины стандартного отклонения, характеризующего степень однородности балк-материала по содержанию плутония;

3- количество повторных измерений одного раствора пробы балк-материала.

Рассчитанная с использованием выражения 3.14 величина неоднородности материала СО составила 0,01%.

Результаты измерений массовой доли Pu в диоксиде плутония, полученные в аттестующих измерениях, были использованы при разработке и аттестации стандартного образца диоксида плутония на содержание плутония общего.

Стандартный образец имеет следующие характеристики:

- массовая доля плутония 88,063%;
- погрешность аттестованного значения стандартного образца при массе навески 0,5 г. $\pm 0,045\%$.

Оценка вклада отдельных видов погрешностей в суммарное значение представлен в табл. 3.11.

Таблица 3.11 Вклад отдельных видов погрешностей в суммарное значение погрешности аттестованного значения СО

Вид погрешности	Вклад в суммарное значение, %
Погрешности воспроизводимости результатов измерения массовой доли плутония	3,54
Сертифицированная погрешность измерения генераторного тока	0,64
Сертифицированная погрешность измерения времени титрования	0,44
Погрешность определения средней молярной массы плутония	0,001
Погрешность измерения массы исходного раствора пробы диоксида плутония	0,01
Погрешность измерения массы аликвоты исходного раствора пробы, взятой для приготовления рабочего раствора пробы	2,78
Погрешность измерения массы рабочего раствора пробы диоксида плутония	0,01
Погрешность измерения массы аликвоты рабочего раствора пробы, взятой для титрования	2,78
Погрешность измерения массы навески диоксида плутония	50,57
Погрешность определения поправочного коэффициента k	5,98
Погрешность определения поправочного коэффициента k_{Cr}	0,60
Погрешность неоднородности материала диоксида плутония	32,36
Другие виды погрешностей	0,289

На основании полученных результатов и метрологической экспертизы документации по ГОСТ 8.315-97 утвержден тип состава диоксида плутония «СО Пл-общ», (см. приложение 6) который внесен в государственный реестр и допущен к применению в Российской Федерации. [138]

3.5. Основные выводы к Главе 3

1. Оптимизированы условия и режимы перевода диоксида плутония в раствор сплавлением его с гидросульфатом натрия, гарантирующие количественное вскрытие проб высокопрокаленного PuO_2 . Показано, что оптимальная масса образца диоксида плутония для сплавления составляет ≥ 500 мг, соотношение масс гидросульфата натрия и PuO_2 20:1. Важным условием проведения сплавления является полное покрытие диоксида плутония кристаллами гидросульфата натрия. Оптимальным температурным режимом является сплавление в два этапа вначале при $200\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 0,5 ч, затем при $600 - 650\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 1,5 – 2 ч.

2. На растворах, приготовленных с использованием стандартного образца бихромата калия СО 95.856-2003 показано, что результаты с минимальными значениями погрешностей определения достигаются в фоновом растворе состава: $0,8\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\text{ H}_3\text{PO}_4$, $4,5\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ и 5 г/л Fe при одновременном использовании двух способов перемешивания: механического и продувкой гелием в течение титрования, масса аликвоты рабочего раствора вносимая на единичное титрование 1,5 – 3 г, масса титруемого вещества в аликвоте составляет 1,5 – 3,0 мг.

3. Установлено, что методика автоматического кулонометрического титрования обеспечивает получение правильных результатов, смещение совокупного среднего по отношению к теоретическому статистически незначимо. Таким образом, данная методика может быть применена для аттестации государственного стандартного образца.

5. Совершенствование прибора автоматического кулонометрического титрования на современной элементной базе [122,123], оптимизация процедуры сплавления, весовой пробоотбор, установление влияния различных методических факторов на величину погрешности определения плутония методом АКТ дало возможность улучшить метрологические характеристики методики и использовать данную методику и кулонометрическую установку при аттестационных измерениях первого российского государственного стандартного образца диоксида плутония. В результате проведенной метрологической аттестации было получено значение массовой доли плутония, равное $88,063\% \pm 0,045\%$ при массе пробы 0,5 г.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВЫХ ДОЛЕЙ УРАНА И ПЛУТОНИЯ В МОКС - ТОПЛИВЕ МЕТОДОМ АВТОМАТИЧЕСКОГО КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

4.1. Обоснование оптимальных режимов и условий кулонометрического определения суммы массовых долей урана и плутония в МОКС - топливе

Известны работы, посвященные совместному определению массовых долей урана и плутония в смешанном уран - плутониевом топливе кулонометрическими методами [12,27, 113-120]. Вместе с тем, большая часть этих работ посвящена использованию потенциостатической кулонометрии, в меньшей степени амперостатическому варианту метода. Дефицит сведений по применению амперостатической кулонометрии для определения суммы массового содержания урана и плутония явился мотивацией разработки методики их прецизионного определения методом АКТ.

Для обоснования оптимальных условий кулонометрического титрования смеси урана и плутония необходимы исследования по выбору режимов и условий подготовки уран – плутониевого раствора для кулонометрического титрования.

Исследования проводили с учетом оптимального состава фонового раствора, способа перемешивания, массы аликоты и массы титруемого вещества в аликвоте, которые были определены при подготовке к аттестационным измерениям массовой доли плутония в материале стандартного образца.

Изучены природа восстановителей и состав растворов на стадиях окисления и восстановления смеси урана и плутония.

В результате достаточно низкого окислительного потенциала пары UO_2^{2+}/U^{4+} необходимо использовать сильные восстановители. Среди восстановителей были рассмотрены металлические Zn, Bi, Pb, их амальгамы, а также растворы ионов Ti^{3+} , Sn^{2+} , гидросернистой кислоты $H_2S_2O_4$, формальдегидсульфоксилата натрия $NaHSO_2CH_2O \cdot 2H_2O$ (ронгалита), потенциалы которых имеют отрицательное значение. В итоге выбор был сделан в пользу амальгам, поскольку погрешность, вносимая процедурами на стадии восстановления незначима в общей

погрешности определения массовых долей урана и плутония, в отличие от растворов восстановителей, где требуется учитывать погрешности объемов вносимого восстановителя и «маскирующего» агента.

Изучение процесса восстановления UO_2^{2+} и Pu^{4+} амальгамами свинца и висмута показало, что при использовании серной кислоты в качестве фонового раствора образуется осадок сернокислого свинца и висмута. По указанным причинам дальнейшие исследования по восстановлению урана и плутония амальгамами свинца и висмута были прекращены и основное внимание было уделено их восстановлению амальгамой цинка. В качестве сред, в которых проводилось восстановление, исследовались растворы серной, хлорной и ортофосфорной кислот, а так же их смеси.

Восстановление урана и плутония проводили при площади амальгамы $9,62 \text{ см}^2$, объеме растворов 5 см^3 , начальная концентрация урана $2,25 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, плутония $1,66 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ при механическом перемешивании.

Результаты восстановления UO_2^{2+} до U^{4+} и Pu^{4+} до Pu^{3+} амальгамой цинка в зависимости от экспериментальных условий представлены в табл. 4.1.

Таблица 4.1 Время восстановления UO_2^{2+} до U^{4+} и Pu^{4+} до Pu^{3+} с использованием амальгамы цинка в растворах хлорной и серной кислот

Состав раствора	Доля U^{3+} , %	Время восстановления UO_2^{2+} до U^{4+} , мин.	Время восстановления Pu^{4+} до Pu^{3+} , мин.
$1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$	3,5	40	25
$2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HClO}_4$	6,5	35	35
$1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HClO}_4 + 0,75 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$	2,5	35	35
$1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HClO}_4 + 0,50 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$	4,5	35	35
$1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HClO}_4 + 0,40 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$	4,7	30	25
$1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HClO}_4 + 0,30 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$	3,8	30	40
$1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HClO}_4 + 0,25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$	6,1	30	40

Из данных таблицы видно, что наиболее оптимальной по времени восстановления урана в четырехвалентное и плутония в трехвалентное состояния, является смесь 1 моль·л⁻¹ HClO₄ и 0,40 моль·л⁻¹ H₂SO₄. Было установлено, что в данных условиях UO₂²⁺ восстанавливается до U⁴⁺ в течении 30 мин., а время восстановления Pu⁴⁺ до Pu³⁺ составляет 25 мин. В то же время часть урана в исследуемых средах от 2,5 до 6,5% масс. восстанавливается до трехвалентного состояния.

Однако это обстоятельство не было оценено как угрожающее, поскольку U³⁺ быстро окисляется кислородом воздуха до U⁴⁺ [139 с. 295; 140 с. 23] за время подготовки раствора урана к титрованию.

Как показали дальнейшие исследования, в отсутствие восстановителя U⁴⁺ является устойчивым достаточно длительное время. Вместе с тем в течение первых пяти минут около одного процента Pu³⁺ окисляется до Pu⁴⁺.

По этой причине восстановленную смесь урана и плутония необходимо использовать для титрования непосредственно после восстановления. С другой стороны, как показано выше, часть урана восстанавливается до U³⁺, что приводит к необходимости выдержки восстановленного раствора на воздухе в течение нескольких минут.

Эти два взаимоисключающих фактора приводят к необходимости поиска других сред, в которых либо Pu³⁺ является устойчивым в отсутствие восстановителя, либо не происходит восстановление урана до U³⁺.

Для дальнейших исследований были выбраны растворы 2 моль·л⁻¹ серной кислоты и 5 моль·л⁻¹ ортофосфорной в смеси с 0,1 моль·л⁻¹ серной кислотой, как более сильные комплексообразователи для U⁴⁺. Восстановление урана проводили амальгамой цинка при перемешивании на магнитной мешалке. Данные по степени восстановления урана амальгамой цинка в указанных условиях представлены в табл. 4.2.

Видно, что в выбранных условиях количественное восстановление урана достигается за 30 мин. для 2 моль·л⁻¹ H₂SO₄ и за 45 мин. 0,1 моль·л⁻¹ H₂SO₄ + 5

моль·л⁻¹ H₃PO₄. При этом в обеих исследованных средах в течение первых 5 мин восстанавливается более половины урана.

Таблица 4.2. Время восстановления UO₂²⁺ до U⁴⁺ с использованием амальгамы цинка в растворах серной и ортофосфорной кислот при площади амальгамы 9,62см², начальной концентрации урана 2,25·10⁻² моль·л⁻¹ и объеме раствора урана 5 см³

Время, мин	2 моль·л ⁻¹ H ₂ SO ₄		5 моль·л ⁻¹ H ₃ PO ₄ +0,1 моль·л ⁻¹ H ₂ SO ₄		
	С·10 ² , моль·л ⁻¹ (ε = 47,0 л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	% U ⁴⁺	Время, мин	С·10 ² , моль·л ⁻¹ (ε = 40,3 л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	% U ⁴⁺
0	0,00	0	0	0,00	0
1	0,81	35,98	1	0,74	32,76
5	1,67	74,30	5	1,22	54,27
10	2,00	88,93	10	1,63	72,27
15	2,12	94,04	15	1,92	85,32
20	2,17	96,41	20	2,03	90,39
25	2,23	99,27	25	2,12	94,35
30	2,25	100,00	30	2,16	95,82
			35	2,20	97,60
			40	2,23	99,16
			45	2,25	100,00

Методом «введено-найдено» со спектрофотометрической индикацией конечной точки, титрованием бихроматом калия и перманганатом калия определена степень восстановления урана (см. табл. 4.3.).

Результаты, представленные в табл. 4.3, свидетельствуют о том, что в изученных условиях происходит полное восстановление урана UO₂²⁺ до U⁴⁺.

Для проверки наличия U³⁺ при восстановлении в исследуемых условиях раствор урана выдерживался на воздухе в течение часа без амальгамы. Установлено, что оптическая плотность U⁴⁺ в исследованном временном интервале не изменилась. Это является доказательством того, что U³⁺ в данных условиях не образуется, а U⁴⁺ устойчив в отсутствии восстановителя.

Таблица 4.3. Расчет концентрации U^{4+} титрованием $K_2Cr_2O_7$ и $KMnO_4$

Среда	Время восстановления	Окислитель	Ведено урана, мг	Найдено урана, мг	Найдено в % от введенного
2 моль·л ⁻¹ H ₂ SO ₄	30 мин	K ₂ Cr ₂ O ₇	19,1	19,0	99,48
			19,1	19,0	99,48
			19,1	19,3	101,05
		KMnO ₄	19,7	20,0	101,52
			19,7	19,6	99,49
			19,7	19,5	98,98
5 моль·л ⁻¹ H ₃ PO ₄ + 0,1 моль·л ⁻¹ H ₂ SO ₄	45 мин	K ₂ Cr ₂ O ₇	19,1	19,2	100,52
			19,1	19,3	101,05
			19,1	19,0	99,48
		KMnO ₄	19,7	19,6	99,49
			19,7	19,8	100,51
			19,7	19,9	101,02

В следующей серии экспериментов проведены аналогичные исследования по восстановлению Pu^{4+} до Pu^{3+} (табл. 4.4) и проверке устойчивости на воздухе Pu^{3+} (табл. 4.5).

Таблица 4.4. Восстановление Pu^{4+} с использованием амальгамы цинка в растворах серной и ортофосфорной кислот при площади амальгамы 9,62см², начальной концентрации плутония 1,66·10⁻³ моль·л⁻¹ и объеме раствора плутония 5 см³

2 моль·л ⁻¹ H ₂ SO ₄			5 моль·л ⁻¹ H ₃ PO ₄ + 0,1 моль·л ⁻¹ H ₂ SO ₄		
Время, мин	C·10 ³ , моль·л ⁻¹ (ε = 39,0 л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	% Pu ³⁺	Время, мин	C·10 ³ , моль·л ⁻¹ (ε = 50,0 л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	% Pu ³⁺
0	0	0	0	0	0
2	0,723	43,59	2	0,476	28,71
5	1,277	76,97	10	1,254	75,63
10	1,660	100,00	30	1,504	90,71
			60	1,624	97,95
			70	1,660	100,00

Из табл. 4.4 следует, что количественное восстановление плутония в 2 моль·л⁻¹ H₂SO₄ протекает за 10 минут, в то же время в смеси серной и ортофосфорной кислот плутоний восстанавливается более часа.

Таблица 4.5. Устойчивость Pu³⁺ на воздухе

Время, мин	2 моль·л ⁻¹ H ₂ SO ₄		0,1 моль·л ⁻¹ H ₂ SO ₄ +5моль·л ⁻¹ H ₃ PO ₄	
	Оптическая плотность Pu ³⁺ , λ=560 нм	% окисленного Pu ³⁺	Оптическая плотность Pu ³⁺ , λ=557 нм	% окисленного Pu ³⁺
0	0,0647	0	0,0829	0
5	0,0624	3,55	0,0793	4,34
10	0,0603	6,80	0,0763	7,96
15	0,0593	8,35	0,0730	11,94
20	0,0581	10,20	0,0711	14,23
25	0,0577	10,82	0,0690	16,77
30	0,0569	12,06	0,0680	17,94
60	0,0550	14,99	0,0665	19,78

Данные по устойчивости Pu³⁺ на воздухе, приведенные в табл. 4.5 показывают, что в обоих изученных растворах Pu³⁺ в отсутствие восстановителя неустойчив в течение первых пяти минут около 5 % плутония окисляется.

Из сравнения результатов по восстановлению UO₂²⁺ до U⁴⁺ и Pu⁴⁺ до Pu³⁺ в исследованных средах следует, что исходя из времени восстановления урана и плутония, предпочтение следует отдать раствору 2 моль·л⁻¹ H₂SO₄.

В виду неустойчивости в исследуемых средах Pu³⁺ в отсутствие восстановителя в подготовленный раствор, содержащий U⁴⁺ и Pu³⁺, следует сразу же вносить в избыток окислителя.

В следующей серии экспериментов было проведено восстановление смеси урана и плутония до U⁴⁺ и Pu³⁺, последующего их окисления избытком бихромата калия и титрование избытка окислителя электрогенерированными ионами Fe²⁺. Каждое определение включало в себя серию из 10 титрований избытка бихромата калия. Средние значения избытка бихромата калия в процентах от теоретически рассчитанного для каждого из определений представлены в табл. 4.6.

Таблица 4.6. Титрование избытка бихромата после окисления смеси Pu^{3+} , U^{4+}

№ измерения	2 моль·л ⁻¹ H ₂ SO ₄		5 моль·л ⁻¹ H ₃ PO ₄ + 0,1 моль·л ⁻¹ H ₂ SO ₄	
	содержание избытка K ₂ Cr ₂ O ₇ в % от теоретического	СКО	содержание избытка K ₂ Cr ₂ O ₇ в % от теоретического	СКО
1	101,4	0,80	100,3	0,75
2	101,9	0,63	100,1	0,94
3	100,7	0,83	100,6	0,79
4	100,4	0,72	100,6	0,68
5	100,6	0,94	100,2	0,91

Данные табл. 4.6 в целом говорят о завышении результатов определения избытка бихромата калия и достаточно высоком значении среднего квадратичного отклонения. Это свидетельствует о том, что результат определения суммы массовых долей урана и плутония несколько занижен. Причиной этого, может быть, недовосстановление части урана и плутония. Другая причина занижения результата, возможно, связана с протеканием побочных процессов, приводящих к окислению части урана, плутония или восстановлению окислителя. Из литературы [41 с.81,139 с.295, 141 с.79-80] следует, что основным недостатком восстановления урана с помощью жидких цинковых амальгам является возможность образование пероксида водорода при наличии контакта амальгамы с кислородом воздуха.

Для проверки правильности предположения о возможном влиянии пероксида водорода на завышения результатов определения избытка окислителя была проведена серия экспериментов по восстановлению смеси урана и плутония в деаэрированном растворе, полученном продувкой раствора и реакционного сосуда гелием в течении всего времени восстановления. Каждое определение включало в себя серию из 10 титрований избытка бихромата калия.

Средние значения избытка бихромата калия в процентах от теоретически рассчитанного для каждого из определений представлены в табл. 4.7.

Таблица 4.7. Титрование избытка бихромата после окисления смеси Pu^{3+} , U^{4+} в деаэрированном растворе

№ измерения	2 моль·л ⁻¹ H ₂ SO ₄		5 моль·л ⁻¹ H ₃ PO ₄ + 0,1 моль·л ⁻¹ H ₂ SO ₄	
	содержание избытка K ₂ Cr ₂ O ₇ в % от теоретического	СКО	содержание избытка K ₂ Cr ₂ O ₇ в % от теоретического	СКО
1	99,8	0,25	99,8	0,27
2	100,0	0,21	100,3	0,21
3	99,7	0,29	100,1	0,19
4	100,2	0,30	99,9	0,18
5	100,1	0,26	99,8	0,31

Из данных таблицы видно, что восстановление смеси урана и плутония в деаэрированном растворе приводит к более правильным результатам определения их суммы, нежели при восстановлении в воздушной среде и может быть рекомендовано в качестве одного из обязательных условий методики определения суммы урана и плутония в смешанном топливе.

4.2. Кинетика восстановления шестивалентного урана амальгамой цинка в растворах серной кислоты

Ключевой стадией разрабатываемой методики титрования является количественное восстановление ионов UO_2^{2+} и Pu^{4+} до U^{4+} и Pu^{3+} соответственно. Результаты проведенных исследований позволили выбрать состав раствора и условия восстановления: 2 моль·л⁻¹ H₂SO₄, восстановитель - амальгама цинка, время восстановления 30-35 мин., деаэрированный раствор.

Однако для целенаправленной и обстоятельной разработки методики кулонометрического определения массового содержания урана и плутония необходимо знание механизма, закономерности кинетики восстановления урана и оценки вклада различных реакций в изучаемый восстановительный процесс.

К сожалению сведения, по кинетике восстановления ионов UO_2^{2+} амальгамой цинка весьма ограничены, и не дают представления о механизме, законе скорости и величине констант скорости восстановления [41 с. 78-79]. Чаще всего данная

процедура восстановления уранил – иона используется как стадия стабилизации U^{4+} в методиках его получения [142, 143] или в исследованиях с его участием [144, 145].

Предварительно для установления области протекания гетерогенной реакции восстановления уранил - иона амальгамой цинка изучена зависимость времени восстановления UO_2^{2+} от скорости перемешивания раствора. На рис. 4.1. приведена указанная зависимость в растворе в $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ с исходной концентрацией урана $2,25 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

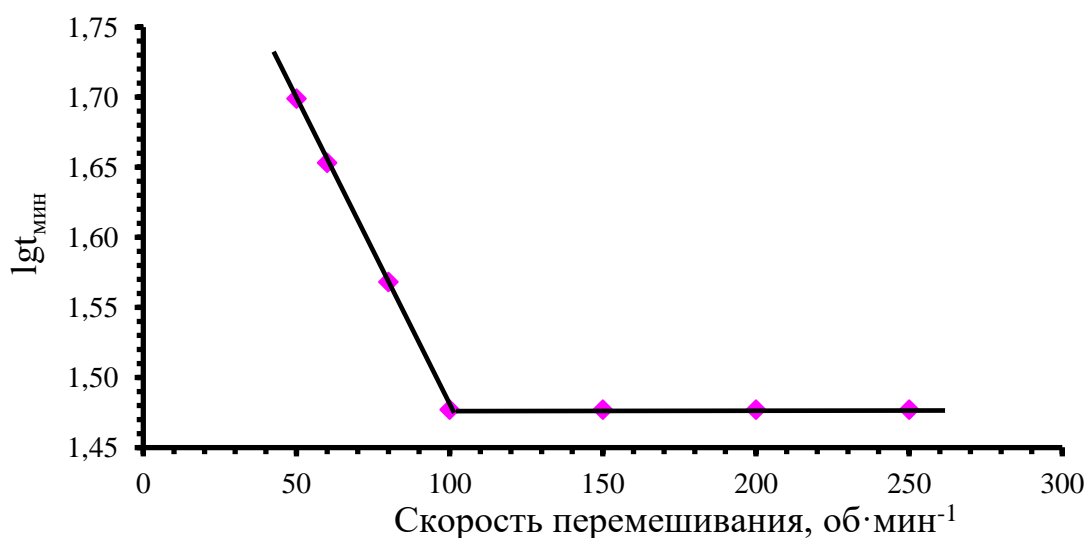


Рис.4.1 Зависимость времени восстановления уранил–иона амальгамой цинка в растворе $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ от скорости перемешивания $C_{(UO_2^{2+}),0} = 2,25 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, воздушная атмосфера

На представленной зависимости видны две четко выраженные области: первая от 0 до 100 оборотов·мин⁻¹, в которой с увеличением числа оборотов мешалки время количественного восстановления UO_2^{2+} линейно уменьшается, вторая - свыше 100 оборотов·мин⁻¹, в которой время количественного восстановления уранил – иона остается постоянным. Эти результаты указывают на то, что при перемешивании свыше 100 оборотов в мин⁻¹ исследуемая реакция протекает в кинетической области.

Исследована кинетика восстановления шестивалентного урана амальгамой цинка в зависимости от начальной концентрации урана UO_2^{2+} $(0,21 \div 4,05) \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹, концентрации серной кислоты в интервале $0,5 \div 4,0$ моль·л⁻¹, и температуре $(295,0 \div 325,0)$ К.

На рис. 4.2 в качестве примера приведены кинетические кривые убыли концентрации UO_2^{2+} и накопления U^{4+} для начальной концентрации урана $2,25 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ при концентрации H_2SO_4 2 моль·л⁻¹, площади контакта раствора с амальгамой цинка, равной $9,62 \text{ см}^2$, и перемешивании на магнитной мешалке в аэрированном растворе.

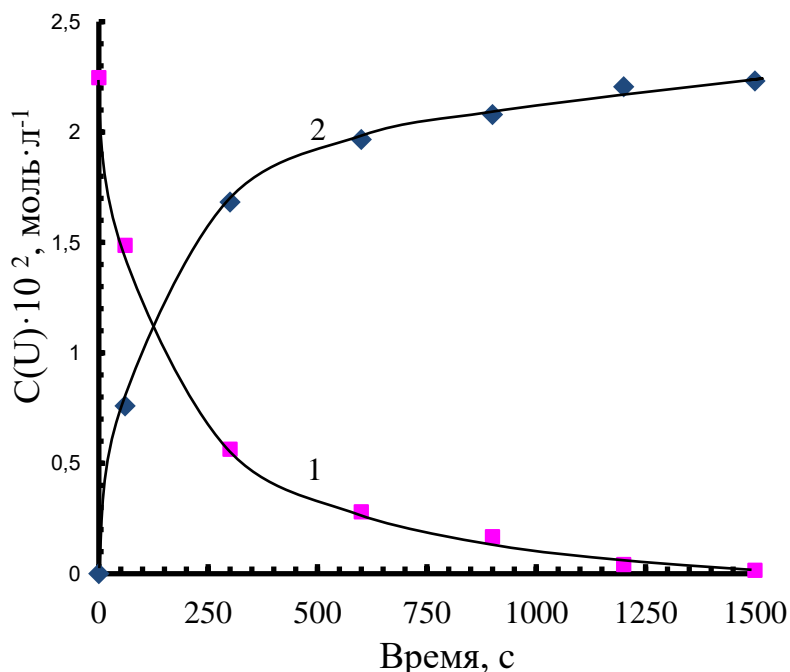


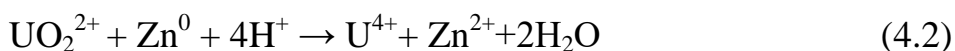
Рис.4.2 Кинетические кривые изменения концентрации ионов UO_2^{2+} (1) и U^{4+} (2): $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2$ моль·л⁻¹, $C_{(\text{UO}_2^{2+})_0} = 2,25 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹, аэрированный раствор

Кинетические кривые, полученные при других экспериментальных условиях аналогичны кривым, приведенным на рис. 4.2.

Спектрофотометрические измерения показали, что во всех случаях восстановления UO_2^{2+} соблюдается соотношение:

$$-\Delta C_{(\text{UO}_2^{2+})} = \Delta C_{(\text{U}^{4+})} \quad (4.1)$$

Полученные данные дают основание полагать, что процесс восстановления уранил – иона амальгамой цинка протекает в соответствии со стехиометрическим уравнением:



Обработка экспериментальных данных показывает, что кинетические кривые хорошо линейризуются в координатах « $\frac{\Delta C_{(\text{UO}_2^{2+})}}{\Delta t} - C_{(\text{UO}_2^{2+})}$ » (рис.4.3).

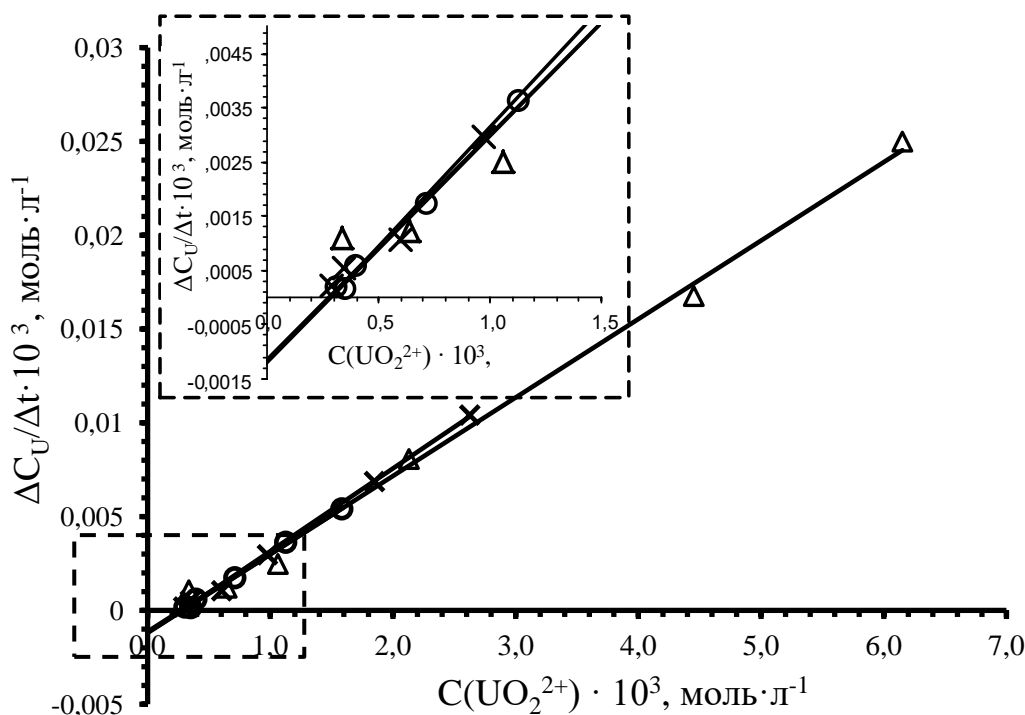


Рис.4.3 Трансформация кинетических кривых убыли UO_2^{2+} : $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $\Delta - C_{(\text{UO}_2^{2+}),0} 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $\times - C_{(\text{UO}_2^{2+}),0} = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $\circ - C_{(\text{UO}_2^{2+}),0} 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, аэрированный раствор

Из этого следует, что уменьшение концентрации UO_2^{2+} происходит в соответствии с уравнением закона скорости:

$$-\frac{dC_{(\text{UO}_2^{2+})}}{dt} = k_1 \cdot C_{(\text{UO}_2^{2+})} - k_0, \quad (4.3)$$

где k_1 – эффективная константа скорости первого порядка относительно концентрации UO_2^{2+} , с^{-1} ;

k_0 - эффективная константа скорости нулевого порядка относительно концентрации UO_2^{2+} , $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$;

$C_{(UO_2^{2+})}$ - текущая концентрация UO_2^{2+} , моль·л⁻¹;

t – время, с.

В табл. 4.8 приведены значения эффективных констант скоростей восстановления UO_2^{2+} , k_1 и k_0 в зависимости от его начальной концентрации в 2 моль·л⁻¹ H_2SO_4 .

Таблица 4.8. Значения констант скорости первого и нулевого порядков относительно концентрации UO_2^{2+}

$C(U) \cdot 10^2$ моль·л ⁻¹	Аэрированный раствор		Дэаэрированный раствор	
	$k_1, c^{-1} \cdot 10^3$	$k_0,$ моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹ ·10 ⁶	$k'_1, c^{-1} \cdot 10^3$	$k'_0,$ моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹ ·10 ⁷
4,05	4,1±0,4	1,3±0,1	4,0±0,4	1,3±0,1
2,25	3,9±0,4	1,3±0,1	3,8±0,4	2,7±0,3
1,38	4,0±0,4	2,0±0,2	4,0±0,4	3,5±0,3
0,89	4,3±0,4	1,2±0,1	3,9±0,4	3,9±0,4
0,37	4,5±0,4	1,0±0,1	4,0±0,4	4,3±0,4
0,21	4,1±0,4	1,2±0,1	3,5±0,4	4,4±0,4

Видно, что обе константы скорости восстановления UO_2^{2+} в аэрированном растворе практически не зависят от его начальной концентрации и кинетическое уравнение убыли концентрации UO_2^{2+} может быть представлено в следующем виде:

$$-\frac{dC_{(UO_2^{2+})}}{dt} = 4,2 \cdot 10^{-3} \cdot C_{(UO_2^{2+})} - 1,3 \cdot 10^{-6} \quad (4.4)$$

Знак минус перед вторым членом выражения (4.4) указывает на то, что восстановление UO_2^{2+} осложнено протеканием побочных процессов, генерирующих уранил – ионы.

К числу таких процессов можно отнести окисление U^{4+} пероксидом водорода, образующимся при контакте амальгамы цинка с раствором урана в присутствии кислорода воздуха. [41 с. 81]



В работе [146, 62 с. 67] указывается, что при соотношении исходных концентрации пероксида водорода и U^{4+} в пределах 0,54÷18 на 1 моль U^{4+}

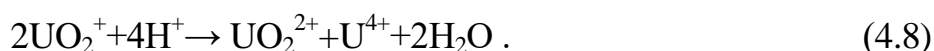
расходуется 1,025 моль H_2O_2 , что соответствует стехиометрическому уравнению реакции:



Другим путем генерации уранил-ионов возможно является окисления U^{4+} кислородом воздуха [62 с. 62-67] в соответствии с реакцией:



Нельзя исключать, что восстановление уранил – иона протекает с образованием ураноил – иона, который в кислых растворах весьма неустойчив и диспропорционирует [62 с. 70-75] по реакции:



Можно допустить, что ураноил – ион может окисляться кислородом воздуха. Однако, вкладом данного процесса в суммарное значение k_0 можно пренебречь, поскольку указанная гетерогенная реакция вряд ли может конкурировать с достаточно быстрой гомогенной реакцией диспропорционирования UO_2^+ - иона ($k_{\text{диспр}} \text{UO}_2^+$ в 2,0 моль·л⁻¹ HClO_4 равна $4,2 \cdot 10^2$ моль⁻¹·л·с⁻¹) [41 с. 71].

Для оценки вклада реакций (4.6÷4.8) в общий процесс конверсии UO_2^{2+} было исследовано его восстановление амальгамой цинка в деаэрированном растворе при тех же экспериментальных условиях, что и в аэрированном растворе. Результаты этих исследований представлены в табл.4.8.

Видно, что величина k'_1 практически не изменилась, а величина k'_0 уменьшилась на порядок и наблюдается ее снижение с ростом начальной концентрации UO_2^{2+} . (рис. 4.4).

Уменьшение величины k'_0 в деаэрированном растворе объясняется тем, что вклад реакций (4.6,4.7) в данных условиях пренебрежимо мал, а доминирующей реакцией является диспропорционирование UO_2^+ .

Доказательством доминирующей роли реакции диспропорционирования UO_2^+ в данных условиях является установленный ранее Ньютоном и Бейкером [147] экспериментальный факт уменьшения константы скорости диспропорционирования UO_2^+ с увеличением концентрации шестивалентного

урана. Указанный эффект автор связывает с образованием катион-катионного комплекса



который диспропорционирует с меньшей скоростью. Это подтверждается так же результатами наших исследований (рис.4.4).

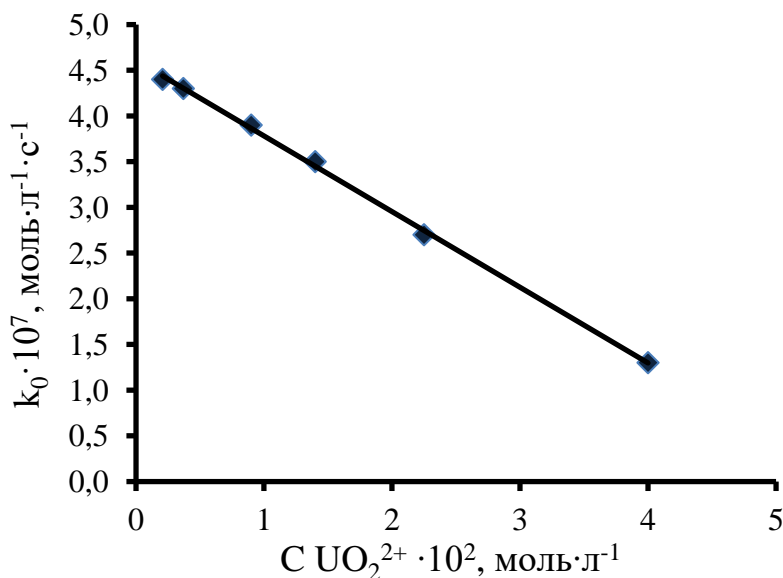


Рис. 4.4 Зависимость константы k_0 восстановления UO_2^{2+} от его начальной концентрации: $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, деаэрированный раствор

В следующей серии экспериментов исследована зависимость скорости восстановления UO_2^{2+} - ионов в растворах серной кислоты от концентрации водородных ионов. Исходная концентрация урана составляла $2,25 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Значения концентраций ионов H^+ рассчитаны исходя из значения $K_{\text{д2}} (\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,02 \cdot 10^{-2}$ [148 с. 525]. Результаты представлены на рис. 4.5.

Видно, что в случае k_1 зависимость имеет экстремальный характер как в аэрированном, так и в деаэрированном растворе. В интервале концентраций H^+ - ионов $0,5 \div 2,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ значение k_1 увеличивается, что, по-видимому, связано с увеличением ионной силы раствора. В области же концентраций водородных ионов $2,0 \div 4,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ наблюдается уменьшение скорости восстановления UO_2^{2+} , что возможно связано с образованием комплексов UO_2^{2+} с сульфат- и

гидросульфат – ионами, обладающими пониженной химической активностью по сравнению с гидратированными ионами уранила.

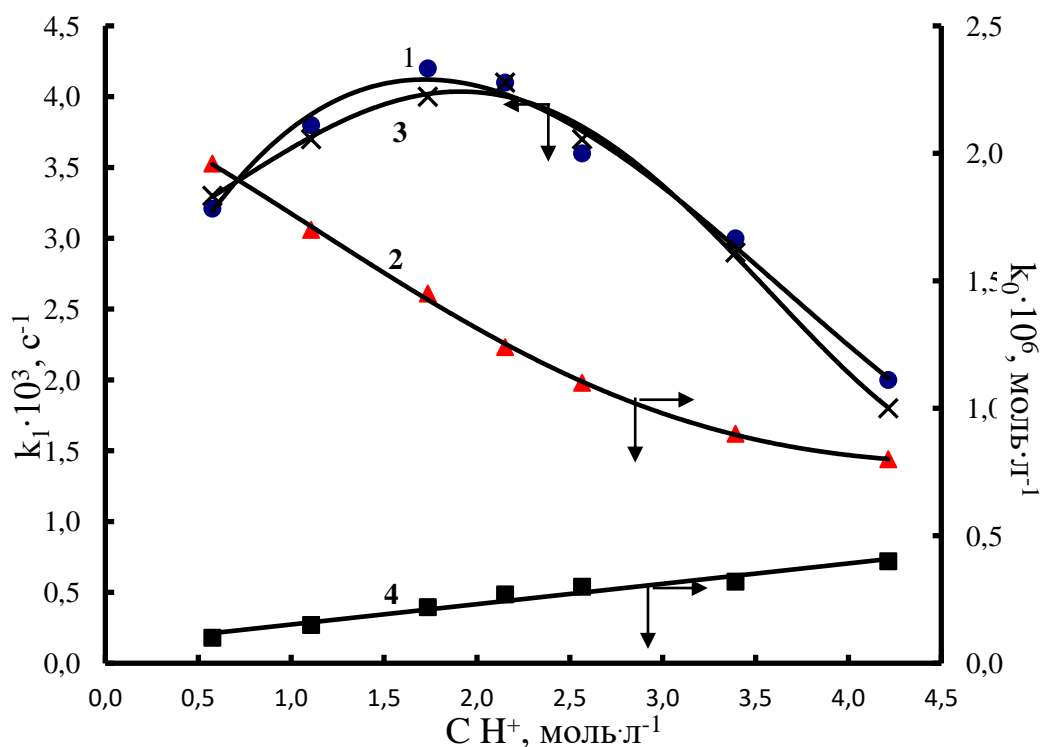


Рис. 4.5 Зависимости k_1 и k_0 реакций восстановления UO_2^{2+} от концентрации ионов H^+ : $\text{C}_{(\text{UO}_2^{2+})_0} = 2,25 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, k_1 (1) и k_0 (2) аэрированный раствор, k_1 (3) и k_0 (4) деаэрированный раствор

Значения k_0 в аэрированном растворе уменьшаются при увеличении концентрации ионов водорода. Полученный характер зависимости является результатом одновременного протекания реакций (4.6-4.8). С одной стороны скорости реакций (4.6, 4.7) уменьшаются в результате ингибирующего действия водородных и сульфат – ионов на окисление U^{4+} пероксидом водорода [62 с.68-69] и кислородом [62 с.65]. С другой стороны, скорость реакции диспропорционирования UO_2^+ возрастает с увеличением концентрации ионов водорода [62 с.74].

В то же время в деаэрированном растворе значения k_0 монотонно увеличиваются с ростом концентрации ионов водорода в следствие уменьшения вклада реакций 4.6, 4.7 в общий процесс генерации шестивалентного урана.

Сложный сценарий кинетической схемы восстановления UO_2^{2+} амальгамой цинка и полученные в данной работе экспериментальные результаты ещё недостаточны для полного объяснения характера зависимости k_0 от концентрации водородных ионов. Необходимо знание вклада каждой реакции (4.6, 4.7) и влияние концентраций водородных ионов на скорость указанных процессов.

Для определения зависимости констант скорости от температуры, а так же термодинамических параметров реакции была проведена серия экспериментов по восстановлению UO_2^{2+} амальгамой цинка при различных температурах.

На рис.4.6 и 4.7 приведены зависимости констант k_1 (1) и k_0 (2) от температуры в воздушной и инертной атмосферах.

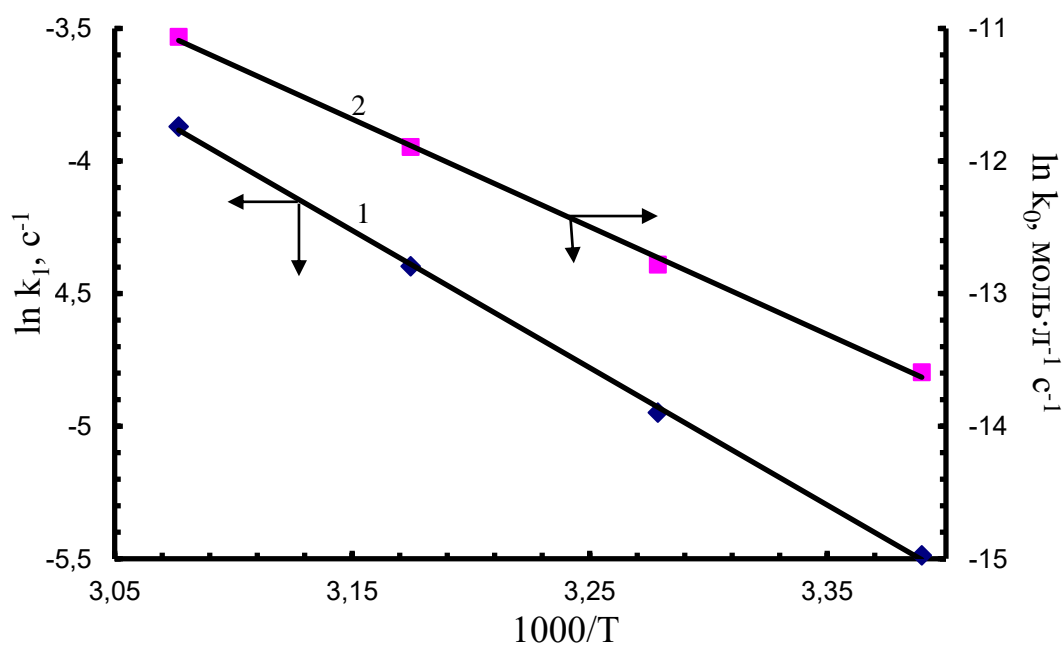


Рис.4.6 Зависимость k_1 (1) и k_0 (2) реакции восстановления UO_2^{2+} от температуры: $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $C_{(\text{UO}_2^{2+})_0} = 2,25\cdot 10^{-2} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, аэрированный раствор

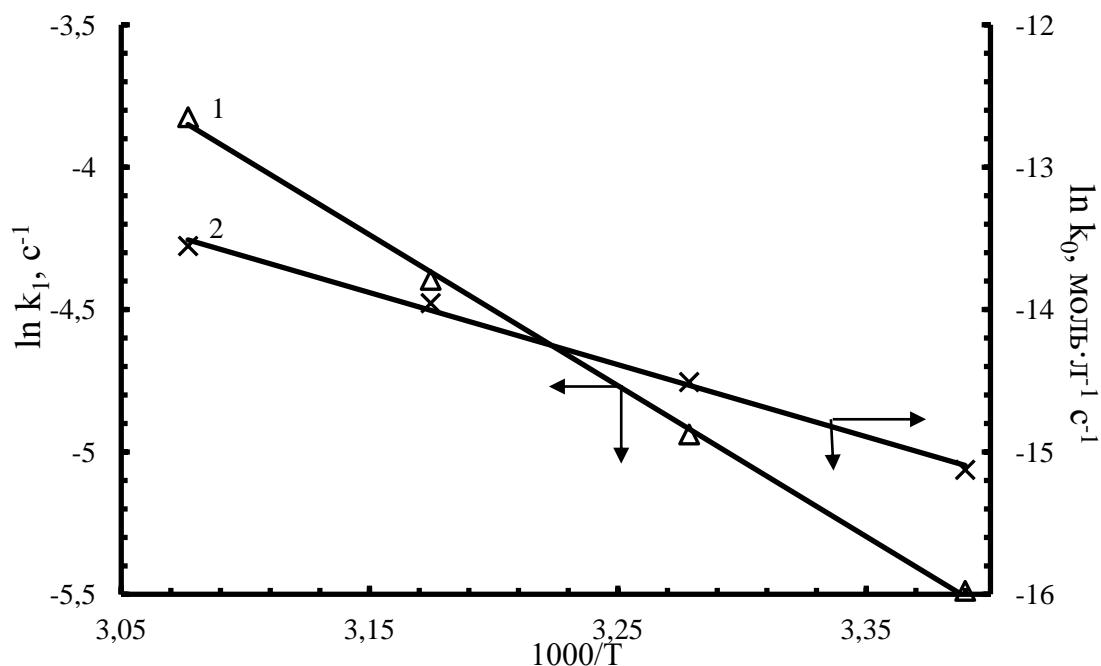


Рис.4.7 Зависимость k_1 (1) и k_0 (2) реакции восстановления UO_2^{2+} от температуры: $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $C_{(\text{UO}_2^{2+})_0} = 2,25 \cdot 10^{-2} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, деаэрированный раствор

Используя выражения теории Эйринга, [149 с.80-92, 150 с.138-177] были рассчитаны термодинамические параметры переходного состояния (активированного комплекса): – энергии активации Гиббса (ΔG^\ddagger), энтальпии (ΔH^\ddagger) и энтропии (ΔS^\ddagger). Полученные данные представлены в таблице 4.9.

Отрицательное значение энтропии обусловлено тем, что восстановление урана UO_2^{2+} до U^{4+} происходит с разрывом связи металл-кислород, что согласуется с установленным в работе [151 с.124] эмпирическим правилом знака энтропии.

Рост значений энергии активации Гиббса (ΔG^\ddagger) от температуры является общей зависимостью для реакций имеющих отрицательное значение энтропии активации.

Большее по модулю значение $T_0\Delta S$ для прямой реакции (4.2) по сравнению с этой величиной для суммы реакций (4.6 - 4.8) свидетельствует о большем вкладе структурной составляющей в свободную энергию активации для реакции (4.2).

Таблица 4.9. Термодинамические параметры образования активированного комплекса реакций (4.2) и (4.6 - 4.8): ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger в H_2SO_4 2 моль·л⁻¹

Температура, К	Аэрированный раствор							
	Для реакции (4.2)				Для реакций (4.6 - 4.8)			
	$E_{\text{акт.}}$, кДж· моль ⁻¹	ΔG^\ddagger , кДж· моль ⁻¹	ΔH^\ddagger , кДж· моль ⁻¹	ΔS^\ddagger , Дж· моль ⁻¹ · град ⁻¹	$E_{\text{акт.}}$, кДж· моль ⁻¹	ΔG^\ddagger , кДж· моль ⁻¹	ΔH^\ddagger , кДж· моль ⁻¹	ΔS^\ddagger , Дж· моль ⁻¹ · град ⁻¹
295	43	86	38	-162	68	105	58	-160
305		87	42	-150		107	68	-127
315		89	42	-148		108	63	-144
325		90	40	-154		110	68	-128
Среднее значение			42	-149			64	-140
Деаэрированный раствор								
295	44	86	39	-159	33	109	49	-202
305		87	41	-152		111	27	-275
315		89	46	-136		114	38	-239
325		90	41	-150		116	29	-268
Среднее значение			43	-144			36	-246

Значение энергии активации, полученное для процессов (4.6 - 4.8) в деаэрированном растворе сопоставимо со значением, полученным для реакции (4.8) в работе [62 с. 75; 152-153] и служит еще одним доказательством того, что вклад реакций (4.6, 4.7) в данных условиях в общее значение k_0 пренебрежимо мал.

4.3. Кинетика восстановления четырёхвалентного плутония амальгамой цинка в растворах серной кислоты

Для более полного представления о процессе восстановления Pu^{4+} в сернокислых растворах амальгамой цинка, используемых при подготовке МОКС – топлива для кулонометрического определения массового содержания урана и плутония, необходимо проведение исследований по кинетике и механизму восстановления Pu^{4+} до Pu^{3+} в указанной среде.

В литературе приводятся примеры использования амальгамы цинка для восстановления плутония в индивидуальных растворах и в смеси с ураном до трехвалентного состояния как одна из стадий подготовки растворов в методиках его количественного определения [154-159]. Однако данных по кинетике и механизму восстановления Pu^{4+} до Pu^{3+} в сернокислых растворах амальгамой цинка нами не обнаружено.

Для определения лимитирующей стадии гетерогенной реакции была определена зависимость времени восстановления ионов Pu^{4+} амальгамой цинка от скорости перемешивания в растворе $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, при начальной концентрации плутония $1,66 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, полученные результаты представлены на рис. 4.8.

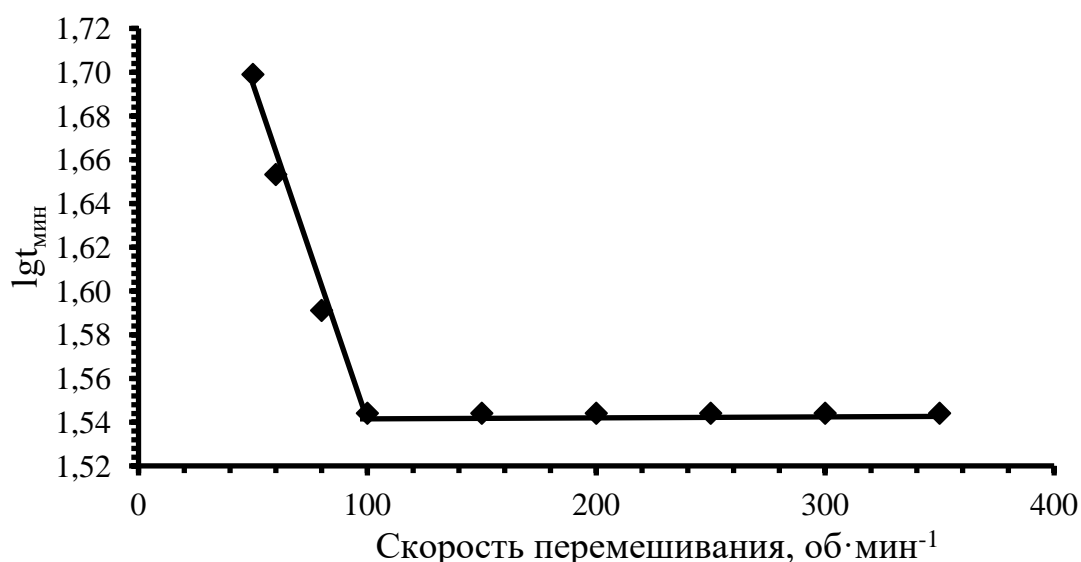


Рис.4.8 Зависимость времени восстановления Pu^{4+} амальгамой цинка в растворе $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ от скорости перемешивания: $C_{(\text{Pu}^{4+}),0} = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, аэрированный раствор

Видно, что при увеличении скорости перемешивания вплоть до $100 \text{ оборотов} \cdot \text{мин}^{-1}$ наблюдается снижение времени восстановления Pu^{4+} до Pu^{3+} , дальнейшее увеличение скорости перемешивания не приводит к уменьшению времени восстановления. Полученные результаты дают основание предполагать, что при скорости перемешивания больше $100 \text{ оборотов} \cdot \text{мин}^{-1}$

скорость исследуемой реакции лимитируется скоростью химического превращения плутония. Основываясь на полученных данных, все последующие эксперименты проводили при скорости перемешивания 250 оборотов в мин⁻¹.

Изучена кинетика восстановления ионов Pu⁴⁺ в растворах серной кислоты амальгамой цинка в зависимости от его начальной концентрации в интервале (1,11÷4,80)·10⁻³ моль·л⁻¹, водородных ионов 0,58÷4,2 моль·л⁻¹, сульфат – ионов 0,14÷1,04 моль·л⁻¹ и температуры в аэрированных и деаэрированных растворах.

В указанных экспериментальных условиях наблюдается уменьшение концентраций ионов Pu⁴⁺ и накопление ионов Pu³⁺ (рис. 4.9) и во всех случаях превращения Pu⁴⁺ соблюдается соотношение:

$$-\Delta C_{(Pu^{4+})} = \Delta C_{(Pu^{3+})}. \quad (4.10)$$

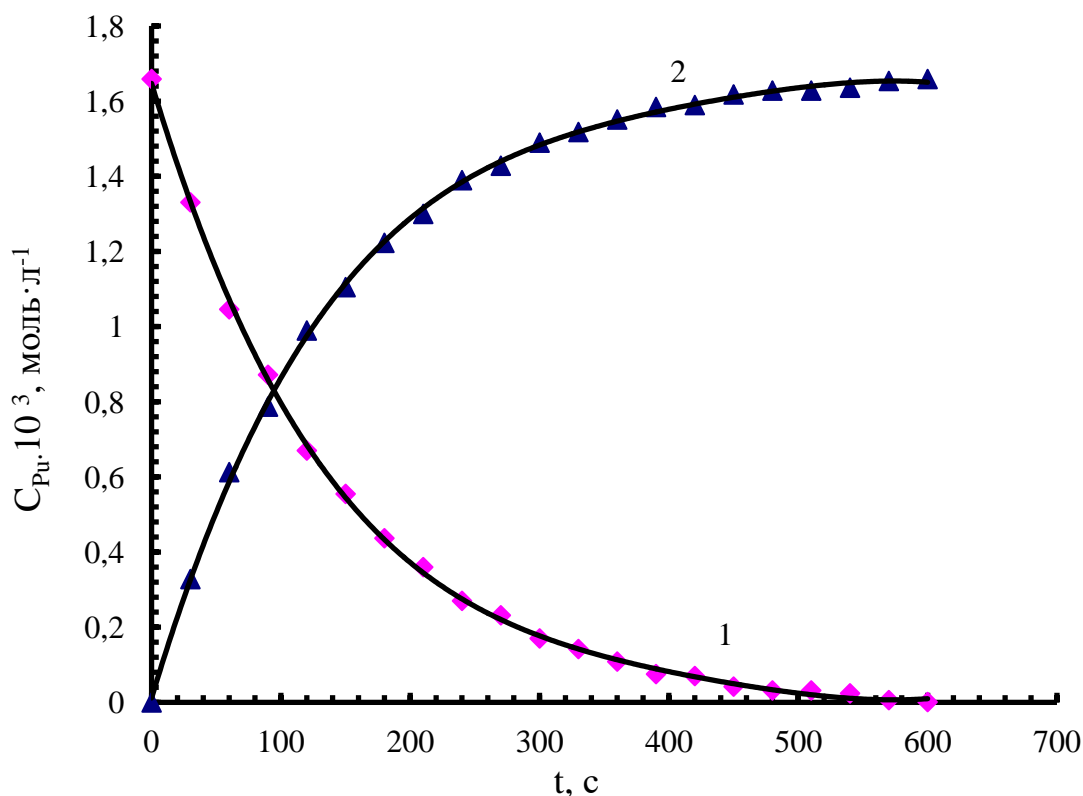
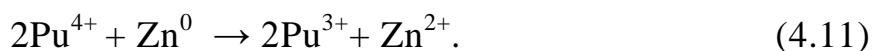


Рис.4.9 Кинетические кривые изменения концентрации ионов Pu⁴⁺(1) и Pu³⁺ (2):
 $C_{H_2SO_4} = 2$ моль·л⁻¹, $C_{(Pu^{4+}),исх} = 1,66 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, аэрированный раствор

Полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс восстановления плутония в исследуемых условиях протекает в соответствии со стехиометрическим уравнением:



Обработка экспериментальных данных показывает, что кинетические кривые хорошо трансформируются в прямые в координатах « $\Delta C_{(\text{Pu}^{4+})} / \Delta t$ » - « $C_{(\text{Pu}^{4+})}$ » (рис.4.10).

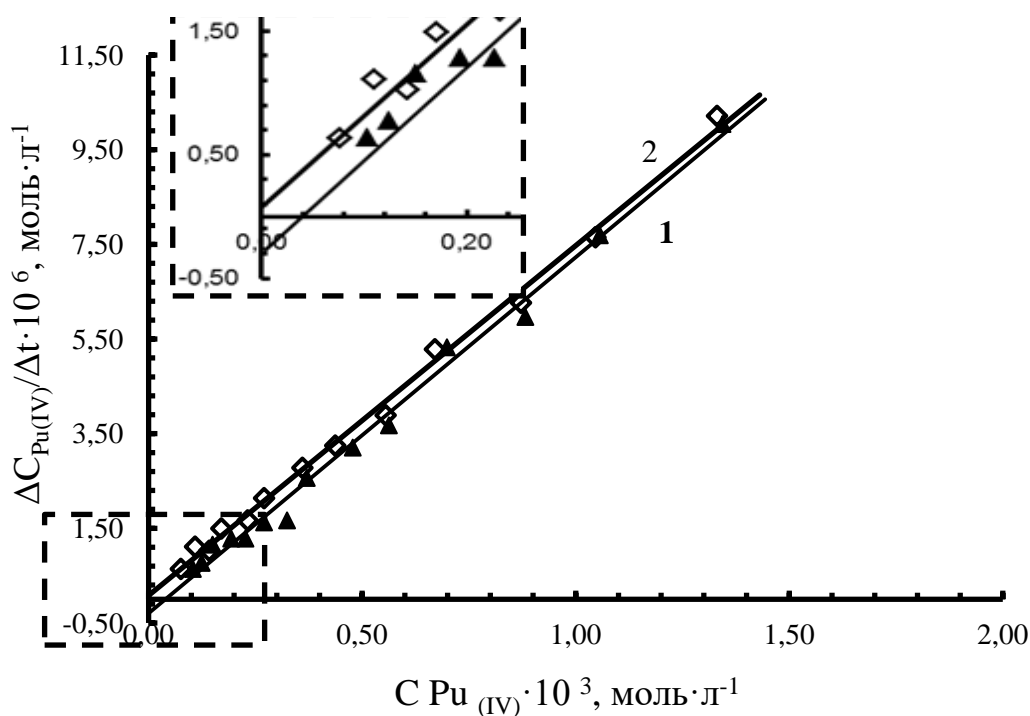


Рис.4.10 Трансформация кинетических кривых убыли Pu^{4+} : $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $C_{(\text{Pu}^{4+}),\text{исх}} = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, аэрированный раствор (1), деаэрированный раствор (2)

Согласно графическому методу определения порядка реакции [160 с. 112] аналитическим выражением для закона скорости восстановления плутония является уравнение:

$$-\frac{dC_{(\text{Pu}^{4+})}}{dt} = k_1 \cdot C_{(\text{Pu}^{4+})} \pm k_0, \quad (4.12)$$

где k_1 – эффективная константа скорости первого порядка относительно концентрации Pu^{4+} , с^{-1} ;

k_0 - эффективная константа скорости нулевого порядка относительно концентрации Pu^{4+} , моль·л⁻¹·с⁻¹;

$C_{(\text{Pu}^{4+})}$ - текущая концентрация Pu^{4+} , моль·л⁻¹;

t – время, с.

В табл. 4.10 приведены значения эффективных констант восстановления Pu^{4+} k_1 и k_0 в зависимости от его начальной концентрации в 2 моль·л⁻¹ H_2SO_4 .

Таблица 4.10 Значения констант скорости первого и нулевого порядков относительно концентрации Pu^{4+}

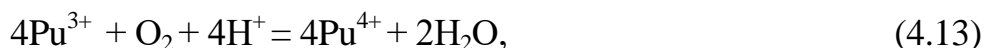
$C(\text{Pu}^{4+})_{\text{исх}} \cdot 10^3$ моль·л ⁻¹	Аэрированный раствор		Деаэрированный раствор	
	$k_1, \text{с}^{-1} \cdot 10^3$	$k_0,$ моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹ ·10 ⁷	$k'_1, \text{с}^{-1} \cdot 10^3$	$k'_0,$ моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹ ·10 ⁸
1,11	7,5±0,6	3,4±0,2	7,6±0,7	8,8±1,1
1,66	7,6±0,6	3,3±0,2	7,8±0,7	8,1±1,1
2,81	6,5±0,6	3,2±0,2	6,8±0,7	6,9±1,1
3,60	7,7±0,6	3,5±0,2	6,4±0,7	6,9±1,1
4,80	7,2±0,6	3,0±0,2	6,9±0,7	8,7±1,1

Видно, что значения k_1 и k_0 практически не зависят от начальной концентрации Pu^{4+} как в случае аэрируемого, так и деаэрируемого растворов. Знак перед вторым членом кинетического уравнения (4.12) зависит от экспериментальных условий. В случае восстановления Pu^{4+} в аэрируемом растворе значение k_0 записывается со знаком минус, как это было установлено при восстановлении UO_2^{2+} [161]. При восстановлении Pu^{4+} в деаэрируемом растворе знак перед вторым членом уравнения (4.12) меняется на плюс. В этом отношении восстановление ионов Pu^{4+} отличается от восстановления уранил - ионов.

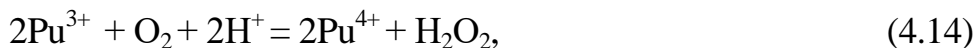
Иными словами, в аэрируемом растворе помимо восстановления плутония Pu^{4+} протекают процессы окисления Pu^{3+} , в деаэрируемом – процессы, генерирующие ионы Pu^{3+} .

На наш взгляд восстановление плутония амальгамой цинка в аэрируемом растворе сопряжено с протеканием ряда процессов.

Во - первых, окисление образующегося Pu^{3+} кислородом воздуха [62, с. 202] по реакции:



которая является результирующей двух последовательных превращений:

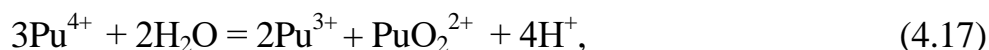


Возможно так же восстановление ионов Pu^{4+} пероксидом водорода [162, 71 с.63]:



образующемся при контакте амальгамы цинка с водным раствором в присутствии кислорода воздуха [41 с.81] согласно уравнению 4.5.

Наконец, нельзя не учитывать диспропорционирование ионов Pu^{4+} [62, с. 212] согласно уравнению:



а так же восстановление Pu^{4+} продуктами радиолиза раствора под действием собственного альфа – излучения плутония – 239 [163 с.161; 164].

Протекание реакции (4.17) трудно ожидать, поскольку в наших экспериментальных условиях равновесие реакции диспропорционирования будет смещена влево. Это подтверждается так же спектрами поглощения растворов, указывающими на отсутствие характеристических полос поглощения плутонил - иона в областях длин волн 800-850 нм.

Таким образом, если приведенные рассуждения справедливы, то отрицательный знак перед k_0 в уравнении (4.12) при использовании аэрируемого раствора обусловлен главным образом конкурирующими реакциями (4.13,4.16), а положительный знак в деаэрируемом растворе – радиационно-химическим восстановлением Pu^{4+} под действием собственного альфа излучения.

В литературе известны примеры участия SO_4^{2-} - ионов в качестве катализатора в реакциях восстановления Pu^{4+} , например железом (II) [62, с. 218] или ураном (IV) [62, с. 221], с одной стороны, а так же в реакциях окисления Pu^{3+} кислородом воздуха [62, с. 204], с другой.

Для выяснения роли SO_4^{2-} – ионов в наших экспериментальных условиях проведены исследования восстановления Pu^{4+} от концентрации сульфат – ионов. Концентрация сульфат – ионов устанавливалась внесением расчетного количества сульфата натрия с учетом концентрации SO_4^{2-} - ионов, образующихся при диссоциации серной кислоты. Результаты этой серии экспериментов представлены в табл. 4.11.

Таблица 4.11 Зависимость констант скорости первого и нулевого порядков от концентрации сульфат - ионов при концентрации H^+ 2,15 моль·л⁻¹, начальной концентрации плутония $1,66 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹

C (SO_4^{2-}) моль·л ⁻¹	Аэрированный раствор		Деаэрированный раствор	
	$k_1, \text{c}^{-1} \cdot 10^3$	$k_0, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{c}^{-1} \cdot 10^7$	$k'_1, \text{c}^{-1} \cdot 10^3$	$k'_0, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{c}^{-1} \cdot 10^8$
0,14	7,6 ± 0,8	3,4 ± 0,1	7,8 ± 0,8	8,8 ± 0,9
0,24	7,5 ± 0,8	15,6 ± 0,6	7,7 ± 0,9	7,1 ± 0,9
0,44	7,5 ± 0,8	24,7 ± 0,9	7,1 ± 0,8	8,1 ± 0,9
0,64	7,2 ± 0,8	27,2 ± 1,1	7,0 ± 1,0	6,4 ± 0,9
0,84	7,0 ± 0,8	30,3 ± 1,2	6,5 ± 0,7	7,6 ± 0,9
1,04	6,5 ± 0,7	39,1 ± 1,7	6,3 ± 0,7	8,3 ± 0,9

Из приведенных результатов следует, что уменьшение величин k_1 и k'_1 в аэрированном и деаэрированном растворах с ростом концентрации SO_4^{2-} - ионов, по видимому, обусловлено увеличением закомплексованности сульфатных и гидросульфатных комплексов Pu^{4+} , которые химически менее активны по сравнению с гидратированными ионами плутония.

Увеличение констант скорости k_0 в аэрированном растворе с ростом концентрации SO_4^{2-} - ионов возможно связано с каталитическим действием сульфат – ионов в реакции окисления Pu^{3+} кислородом воздуха (реакция 4.13). Величина k'_0 в деаэрированном растворе в изученном интервале концентраций SO_4^{2-} - ионов остается практически постоянной. Этот экспериментальный факт является дополнительным подтверждением в пользу радиационно – химического механизма восстановления Pu^{4+} .

На рис. 4.11 и 4.12 представлены зависимости констант k_1 , k_0 (аэрированный раствор) и k'_1 , k'_0 (деаэрированный раствор) от концентрации H^+ - ионов.

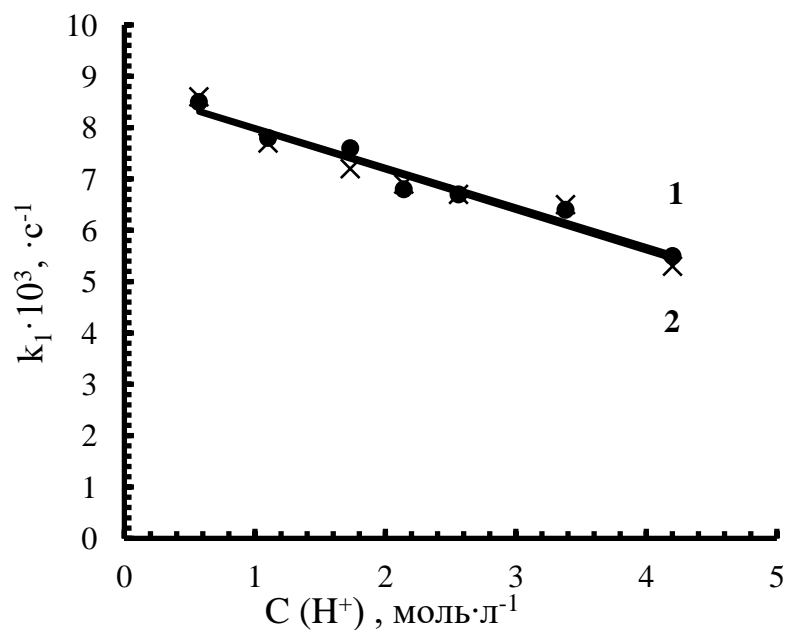


Рис.4.11 Зависимости k_1 реакций восстановления Pu^{4+} от концентрации ионов H^+ :
 $C_{(Pu^{4+}),\text{исх}} = 1,66 \cdot 10^{-3}$ моль · л⁻¹, аэрированный раствор (1), деаэрированный раствор (2)

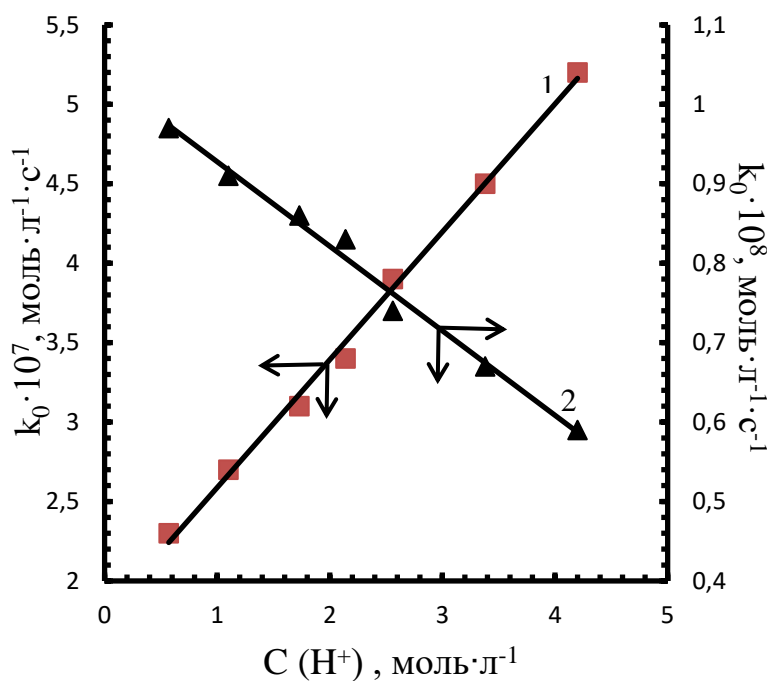


Рис.4.12 Зависимости k_0 реакций восстановления Pu^{4+} от концентрации ионов H^+ :
 $C_{(Pu^{4+}),\text{исх}} = 1,66 \cdot 10^{-3}$ моль · л⁻¹, аэрированный раствор (1), деаэрированный раствор (2)

Видно, что величины констант первого порядка k_1 , k'_1 (рис. 4.11) довольно близки и линейно уменьшаются с ростом концентрации ионов водорода. Возможно, это связано с уменьшением количества активных центров металлического цинка на поверхности амальгамы, участвующих в восстановлении Pu^{4+} по реакции (4.11), в результате взаимодействия металлического цинка с серной кислотой. Это предположение косвенно подтверждается результатами анализа растворов серной кислоты на содержание Zn^{2+} при контакте с амальгамой цинка в течение 3 часов (рис.4.13).

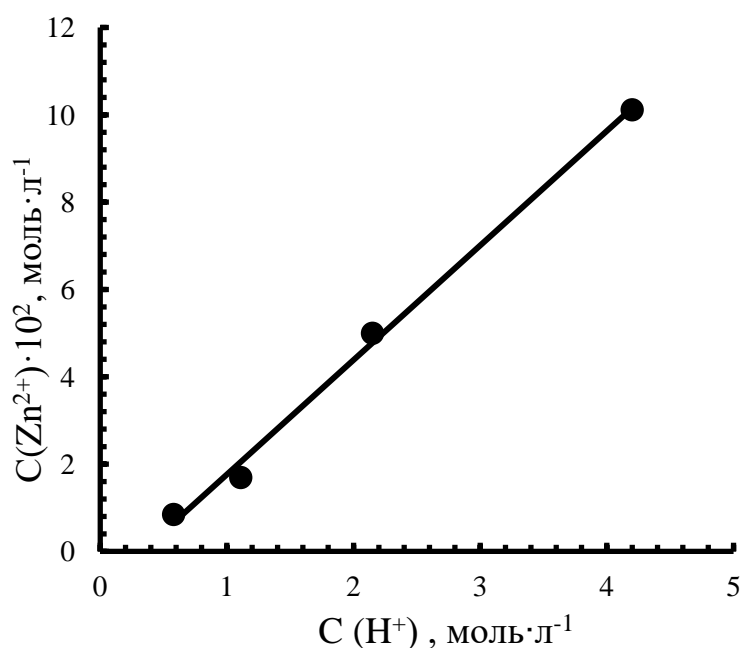


Рис.4.13 Зависимость концентрации ионов Zn^{2+} от концентрации H^+ -ионов, $S=9,62 \text{ см}^2$, аэрированный раствор

Видно, что с ростом концентрации серной кислоты концентрация ионов Zn^{2+} в растворе линейно увеличивается.

Значения k_0 (рис. 4.12) в аэрированном растворе увеличивается с ростом концентрации H^+ - ионов, что вероятно обусловлено увеличением скорости реакции (4.13). В то же время значения k'_0 в деаэрированном растворе уменьшаются с ростом концентрации H^+ , по-видимому, вследствие уменьшения выхода радикальных продуктов радиолиза, проявляющих восстановительные свойства.

Результаты серии экспериментов по установлению зависимости констант k_1 , k'_1 и k_0 , k'_0 от температуры представлены на рис. 4.14, 4.15

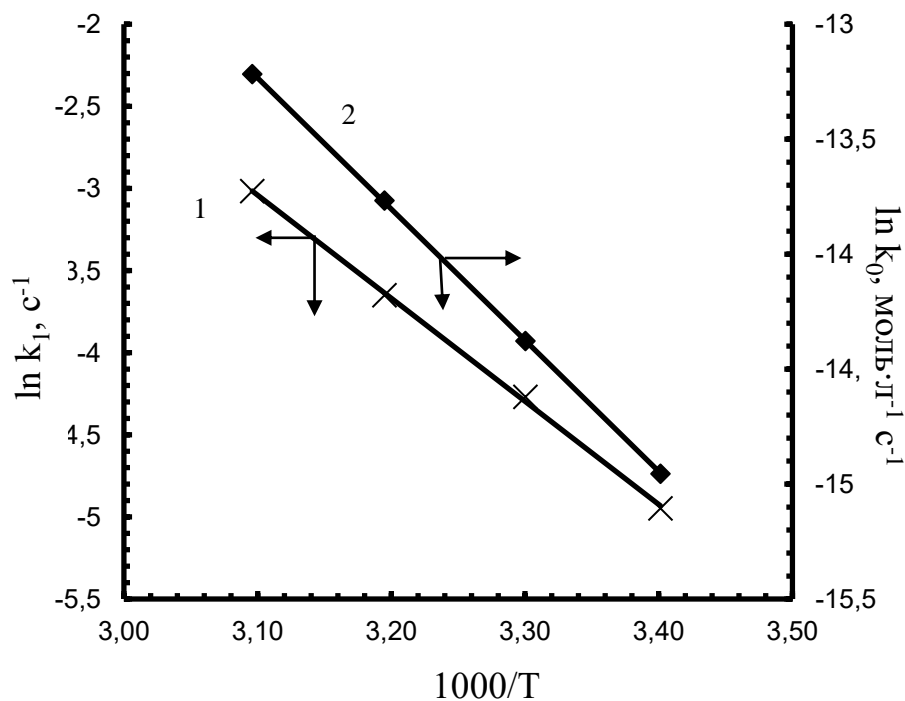


Рис.4.14 Зависимость k_1 (1) и k_0 (2) реакции восстановления Pu^{4+} от температуры: $C_{H_2SO_4} = 2$ моль·л⁻¹, $C_{(Pu^{4+}),исх} = 1,66 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, аэрированный раствор

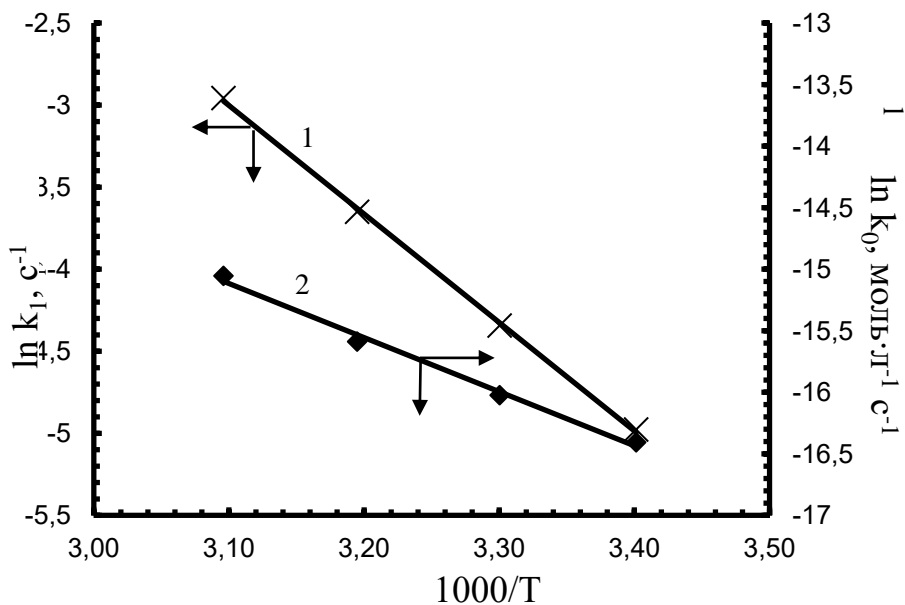


Рис.4.15 Зависимость k_1 (1) и k_0 (2) реакции восстановления Pu^{4+} от температуры: $C_{H_2SO_4} = 2$ моль·л⁻¹, $C_{(Pu^{4+}),исх} = 1,66 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, деаэрированный раствор

Термодинамические параметры переходного состояния (активированного комплекса), рассчитанные с использованием уравнений теории Эйринга [149,150], представлены в табл. 4.12.

Таблица 4.12. Термодинамические параметры образования активированного комплекса реакций (4.12) и (4.15-4.17, 4.19): ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger в H_2SO_4 2 моль·л⁻¹

Температура, К	Аэрированный раствор							
	Для k_1				Для k_0			
	$E_{акт.},$ кДж· моль ⁻¹	$\Delta G^\ddagger,$ кДж· моль ⁻¹	$\Delta H^\ddagger,$ кДж· моль ⁻¹	$\Delta S^\ddagger,$ Дж· моль ⁻¹ · град ⁻¹	$E_{акт.},$ кДж· моль ⁻¹	$\Delta G^\ddagger,$ кДж· моль ⁻¹	$\Delta H^\ddagger,$ кДж· моль ⁻¹	$\Delta S^\ddagger,$ Дж· моль ⁻¹ · град ⁻¹
294	52±4	84±7	53	-104	47±3	108±7	45	-216
303		85±7	46	-128		110±7	46	-214
313		86±7	51	-114		113±7	45	-215
323		87±7	50	-116		115±7	45	-217
Среднее значение			50±4	-115±14			45±1	-215±2
	Деаэрированный раствор							
	Для k'_1				Для k'_0			
	$E_{акт.},$ кДж· моль ⁻¹	$\Delta G^\ddagger,$ кДж· моль ⁻¹	$\Delta H^\ddagger,$ кДж· моль ⁻¹	$\Delta S^\ddagger,$ Дж· моль ⁻¹ · град ⁻¹	$E_{акт.},$ кДж· моль ⁻¹	$\Delta G^\ddagger,$ кДж· моль ⁻¹	$\Delta H^\ddagger,$ кДж· моль ⁻¹	$\Delta S^\ddagger,$ Дж· моль ⁻¹ · град ⁻¹
294	55±4	84±7	50	-117	37±3	112±7	29	-282
303		85±7	52	-109		115±7	32	-273
313		86±7	56	-98		117±7	30	-278
323		87±7	52	-108		120±7	37	-257
Среднее значение			54±3	-108±11			32±5	-272±15

Из приведенных результатов следует, что вклад структурной составляющей ($T \Delta S^\ddagger$) для прямого процесса восстановления Pu^{4+} (реакция 4.11), как в аэрированном, так и в деаэрированном растворах меньше вклада энергетической (ΔH^\ddagger). На основании этого можно предположить, что в обоих случаях при восстановлении Pu^{4+} структура сульфатных комплексов Pu^{3+} и Pu^{4+} не претерпевает существенного изменения.

Анализ термодинамических параметров для реакций (4.13,4.16) и радиационно – химического восстановления Pu^{4+} в аэрированном и деаэрированном растворах показывает, что вклад структурной составляющей в свободную энергию Гиббса выше энергетической. Это указывает на близость механизма протекающих реакций, связанных с перестройкой комплексных форм Pu^{3+} и Pu^{4+} с образованием пероксида плутония (IV) [162, 165-168].

В то же время отличие величин констант k_0 и k'_0 на порядок ($k_0 > k'_0$) связано с различием путей образования пероксида водорода в различных средах. В аэрированном растворе, как уже говорилось ранее, H_2O_2 образуется, главным образом, в результате контакта водного раствора с амальгамой цинка в присутствии кислорода воздуха, а в деаэрированном растворе - за счет радиолиза под действиям собственного α -излучения плутония – 239 [169]. При этом вклад радиационно – химического окисления Pu^{3+} в аэрированном растворе в общий процесс окисления меньше суммарного вклада конкурирующих реакций (4.13,4.16).

4.4. Методика определения массового содержания урана и плутония в МОКС – топливе методом автоматического кулонометрического титрования.

С учетом определенных в ходе работы оптимальных условий кулонометрического титрования, с применением описанного в гл 2.7 алгоритма был проведен анализ 10 исходных растворов, из которых были приготовлены 20 рабочих растворов. В каждом рабочем растворе массовое содержание плутония или суммы урана и плутония определяли по результатам десяти параллельных титрований. Средние результаты по каждой из серий титрования представлены в табл.4.13-4.14.

Видно, что полученные средние значения в пределах доверительного интервала хорошо совпадают с теоретическими значениями массового содержания урана и плутония. Величина СКО определения массового содержания урана выше чем при определении плутония, что вероятно связано с

погрешностями, вносимыми большим числом операций на стадии подготовки раствора к титрованию.

Таблица 4.13. Результаты определения массового содержания плутония методом АКТ

Серия измерений	Концентрация плутония приготовленная, мг/г	Концентрация плутония найденная, мг/г	Концентрация плутония найденная, % от теоретического	СКО
1	1,1219	1,1207	99,90±0,16	0,23
2	1,1743	1,1755	100,10±0,13	0,18
3	1,1576	1,1558	99,84±0,19	0,26
4	1,2632	1,2617	99,89±0,14	0,20
5	1,1525	1,1537	100,10±0,12	0,16
6	1,1047	1,1034	99,88±0,16	0,22
7	1,1594	1,1607	100,11±0,14	0,19
8	1,0872	1,0858	99,87±0,15	0,21
9	1,3174	1,3191	100,13±0,15	0,21
10	1,0789	1,0772	99,84±0,17	0,24

Таблица 4.14. Результаты определения массового содержания урана методом АКТ

Серия измерений	Концентрация урана приготовленная, мг/г	Концентрация урана найденная, мг/г	Концентрация урана найденная, % от теоретического	СКО
1	3,8746	3,8796	100,13±0,23	0,33
2	3,6978	3,6938	99,90±0,21	0,30
3	3,6960	3,7010	100,13±0,24	0,33
4	3,5539	3,5459	99,78±0,28	0,40
5	3,6437	3,6366	99,88±0,24	0,33
6	3,7378	3,7460	100,24±0,27	0,37
7	3,6497	3,6412	99,77±0,25	0,35
8	3,6820	3,6910	100,24±0,25	0,35
9	3,7538	3,7448	99,77±0,24	0,34
10	3,4492	3,4508	100,05±0,26	0,37

Средняя величина доверительного интервала в единичной серии из 10 титрований составила для определения массовой доли плутония ±0,15%, для

определения массовой доли урана $\pm 0,25\%$, а соответствующие значения СКО составили 0,21%, и 0,34%.

С учетом оптимальных масс аликвоты раствора и титруемого вещества, времени титрования, исходя из того, что диапазон аттестованных значений силы тока используемого кулометра составляет 1-16 мА, были рассчитаны максимальная и минимальная концентрация плутония в рабочем растворе при которых выполняются найденные значения СКО. Минимальная концентрация плутония в рабочем растворе при титровании его аликвоты массой 2,5 г с силой тока 1 мА в течение 300 с. составит 0,15 мг/г, при титровании рабочего раствора с силой тока 16 мА, массе аликвоты 1,5 г и времени титрования 300 с. содержание плутония составит 4,0 мг/г.

Для оценки вклада неисключённой систематической погрешности (НСП) в суммарную погрешность определения массовых долей плутония и суммы урана и плутония были оценены величины отдельных факторов ее составляющих. (табл.4.15)

При расчете НСП взвешивания исходили из того, что согласно инструкции по эксплуатации аналитических весов «Mettler Toledo» AX 205 погрешность измерения массы до 50 г составляет $\pm 0,15$ мг, выше 50 г. $\pm 0,3$ мг (см. табл. 2.2).

При определении массовой доли плутония составляющими НСП являются факторы 1,2,5-8,12,17, тогда как при определении суммы массовых долей урана и плутония вклад в величину НСП будут, вносить все перечисленные факторы.

Расчет границ НСП проводили согласно [170] с использованием выражения:

$$\Theta_{\Sigma} = \pm k \sqrt{\sum_{i=1}^m \Theta_i^2} \quad (4.18)$$

где, Θ_{Σ} - доверительные границы НСП

k - поправочный коэффициент, определяемый принятой доверительной вероятностью и числом m составляющих Θ_j , при доверительной вероятности $P = 0,95$ поправочный коэффициент k принимают равным 1,1.

Θ_i^2 - границы единичной НСП.

Таблица 4.15 Составляющие НСП определения массовых долей плутония и суммы урана и плутония

№	Фактор	Величина не исключаемой систематической погрешности, %
1.	Погрешность измерения генераторного тока	$3,6 \cdot 10^{-2}$
2.	Погрешность измерения времени при средней продолжительности титрования 340 с.	$3,0 \cdot 10^{-2}$
3.	Погрешность аттестованного значения стандартного образца $K_2Cr_2O_7$ СО 95.856-2003	$1,0 \cdot 10^{-2}$
4.	Погрешность аттестованного значения стандартного образца закиси – окиси урана ГСО 2396-83П	$1,6 \cdot 10^{-2}$
5.	Погрешность аттестованного значения стандартного образца диоксида плутония СО Пл-общ.	$4,5 \cdot 10^{-2}$
6.	Погрешность измерения массы навески диоксида плутония, при средней массе 0,5 г.	$3,0 \cdot 10^{-2}$
7.	Погрешность измерения массы исходного раствора плутония, при средней массе 100 г.	$3,0 \cdot 10^{-4}$
8.	Погрешность измерения массы аликоты исходного раствора плутония, при средней массе 10 г.	$1,5 \cdot 10^{-3}$
9.	Погрешность измерения массы навески U_3O_8 , при средней массе 1,5 г.	$1,0 \cdot 10^{-2}$
10.	Погрешность измерения массы исходного раствора урана, при средней массе 100 г.	$3,0 \cdot 10^{-4}$
11.	Погрешность измерения массы аликвоты исходного раствора урана, при средней массе 15 г.	$1,0 \cdot 10^{-3}$
12.	Погрешность измерения массы рабочего раствора урана и плутония, при средней массе 50 г.	$3,0 \cdot 10^{-4}$
13.	Погрешность измерения массы навески $K_2Cr_2O_7$, при средней массе 0,5 г.	$3,0 \cdot 10^{-2}$
14.	Погрешность измерения массы исходного раствора бихромата калия, при средней массе 100 г.	$3,0 \cdot 10^{-4}$
15.	Погрешность измерения массы аликвоты исходного раствора бихромата калия, при средней массе 25 г.	$6,0 \cdot 10^{-4}$
16.	Погрешность измерения массы аликвоты восстановленного раствора урана и плутония вносимой в избыток бихромата калия при средней массе 30 г.	$5,0 \cdot 10^{-4}$
17.	Погрешность измерения массы аликвоты рабочих растворов плутония и смеси урана и плутония вносимых на единичное титрование, при средней массе 2,0 г.	$7,5 \cdot 10^{-3}$

Величина НСП рассчитанная с использованием выражения (4.33) для определения массовой доли плутония составила $5,5 \cdot 10^{-2}\%$, для определения массовой доли урана $8,9 \cdot 10^{-2}\%$.

На точность результатов измерения массовой доли плутония могут оказывать влияние примеси Cr^{6+} , которые достаточно часто присутствуют в образцах смешанного уран-плутониевого топлива. Часть электрогенерируемых ионов Fe^{2+} будет окисляться ионами Cr^{6+} в соответствии с уравнением (2.6) тем самым завышая результат измерения массовых долей плутония и суммы урана и плутония. Для учета примесей хрома в выражение для расчета массовой доли плутония необходимо введение поправочного коэффициента, аналогичного введенному при определении массовой доли плутония при сертификации ГСО. (см. гл. 3.5)

С учетом величины поправочного коэффициента выражение (2.8) примет вид:

$$C(\text{Pu})_{исх_i} = \frac{I \cdot t \cdot \bar{M} \cdot m_{\text{раб. Pu}} \cdot k_{\text{Cr}}}{2 \cdot F \cdot m_{\text{алисх Pu}} \cdot m_{\text{титр Pu}}}, \quad (4.19)$$

где $C(\text{Pu})_{исх_i}$ - концентрация плутония в исходном растворе топлива при i -том титровании ($i=1, 2..n$), мг/г.;

I – сила генераторного тока, мА;

t – время титрования, с;

F – число Фарадея, равное 96484,56 Кл/моль;

2 – число электронов, участвующее в окислительно - восстановительной реакции;

\bar{M} – средняя молярная масса нуклидов плутония в пробе, г/моль;

$m_{\text{раб Pu}}$ – масса рабочего раствора для определения массовой содержания плутония, г;

$m_{\text{алисх Pu}}$ – масса аликоты исходного раствора, пошедшая для приготовления рабочего раствора при определении массового содержания плутония, г;

$m_{\text{титр}}\text{Pu}$ - масса аликвоты рабочего раствора, пошедшая на единичное титрование, г;

k_{Cr} – коэффициент учитывающий примеси хрома.

4.5. Основные выводы к Главе 4

1. Оптимальными условиями подготовки уран-плутониевого раствора для кулонометрического титрования является восстановление свежеприготовленной 3% амальгама цинка в деаэрированном растворе $2,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ серной кислоты в течение 35 мин.

2. Восстановление UO_2^{2+} до U^{4+} амальгамой цинка в растворах серной кислоты протекает в кинетической области в соответствии с уравнением закона скорости для реакций первого и нулевого порядков относительно концентрации UO_2^{2+} . Наличие в выражении закона скорости отрицательного члена k_0 свидетельствует о том, что в исследованной системе протекают процессы генерирующие уранил-ионы. В аэрированном растворе к таким процессам можно отнести окисление U^{4+} пероксидом водорода, кислородом воздуха и диспропорционирование ураноил – иона. В деаэрированном растворе основной вклад в процесс генерации UO_2^{2+} вносит реакция диспропорционирования ураноил – иона.

3. Константа скорости первого порядка (k_1) реакции восстановления UO_2^{2+} до U^{4+} имеет экстремальную зависимость от концентрации ионов H^+ , достигая максимума при концентрации H^+ -ионов $2,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

4. Исследование термодинамических параметров процесса восстановления UO_2^{2+} до U^{4+} показало, что процесс протекает с разрывом связи металл – кислород. Суммарная величина энергии активации, процессов обусловивших наличие k_0 в выражении закона скорости реакции восстановления урана, в деаэрированном растворе сопоставима с величиной, реакции диспропорционирования ураноил – иона. Данный экспериментальный факт свидетельствует о том, что в деаэрированном растворе основной вклад в величину k_0 вносит реакция диспропорционирования.

5. Восстановление плутония амальгамой цинка в растворах серной кислоты протекает в кинетической области и подчиняется закону скорости для реакций первого и нулевого порядков относительно концентрации Pu^{4+} . При использовании аэрированной среды восстановление плутония сопряжено протеканием процессов окисления Pu^{3+} кислородом воздуха и восстановлением Pu^{4+} пероксидом водорода. Восстановление Pu^{4+} в деаэрированном растворе сопряжено главным образом процессами его радиохимического восстановления под действием собственного α – излучения.

6. При увеличении концентрации сульфат – ионов и ионов H^+ в растворах, константа скорости восстановления Pu^{4+} уменьшается как в аэрированных, так и в деаэрированных растворах.

7. Полученные термодинамические характеристики процесса свидетельствуют о том, что восстановление Pu^{4+} до Pu^{3+} протекает без существенной перестройки его сульфатных комплексов. Вместе с тем протекание побочных реакций обусловивших наличие k_0 , напротив сопряжено с перестройкой структуры комплексных ионов плутония.

8. На основании предложенной принципиальной схемы методики, с учетом обоснованных оптимальных условий, проведения анализа, установлены основные метрологические характеристики методики определения массового содержания урана и плутония в уран-плутониевом оксидном топливе методом АКТ без их предварительного разделения. Достигнуты величины СКО при 10 параллельных титрованиях равные для определения массового содержания плутония 0,21%, урана 0,34%, не уступающие лучшим мировым разработкам [171-173].

ВЫВОДЫ

1. С использованием предложенного автором алгоритма определены оптимальные условия и экспериментально доказана полнота перевода высокопрокаленного диоксида плутония в раствор, путем сплавления с гидросульфатом натрия.

2. Проведена модификация кулонометрической методики путем оптимизации состава и способа перемешивания фонового раствора, обоснования оптимальных масс диоксида плутония, аликвоты рабочего раствора, способа сплавления диоксида плутония, замены объемного пробоотбора массовым и впервые в Российской Федерации сертифицирован диоксид плутония на массовую долю плутония в качестве Государственного стандартного образца с аттестованным значением $88,063 \pm 0,045\%$.

3. Обоснованы оптимальные условия кулонометрического определения массового содержания урана и плутония при их совместном присутствии: фоновый раствор состава: $0,8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$, $4,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ и 5 г/л Fe при одновременном использовании двух способов перемешивания механического и продувкой гелием в течение времени титрования; восстановитель - свежеприготовленная 3% амальгама цинка в деаэрированном растворе $2,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ серной кислоты; масса аликвоты рабочего раствора вносимая на единичное титрование $1,5 - 3 \text{ г}$, масса титруемого вещества в аликвоте составляет $1,5 - 3,0 \text{ мг}$.

4. Впервые подробно исследованы механизм и закономерности кинетики восстановления UO_2^{2+} до U^{4+} и Pu^{4+} до Pu^{3+} амальгамой цинка в растворах серной кислоты. Показано, что восстановление, как урана, так и плутония протекает в кинетической области в соответствии с уравнением закона скорости для реакций первого и нулевого порядков относительно концентрации UO_2^{2+} и Pu^{4+} соответственно и в обоих случаях сопряжено протеканием побочных процессов.

5. Предложен алгоритм и установлены основные метрологические характеристики методики определения массового содержания урана и плутония в МОКС- топливе методом АКТ. Показано, что СКО определения массовой доли плутония при 10 параллельных титрованиях не превышает $0,21\%$, урана $0,34\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lauer K.F., LeDuigou Y. Proper use of reference materials for the accurate determination of uranium, plutonium, and thorium in the nuclear fuel cycle// Vienna; Symposium on analytical methods in the nuclear fuel cycle; Vienna, Austria; 29 Nov 1971; IAEA-SM-149/70 P. 145-152.
2. Ruas, A. High accuracy plutonium mass determination by controlled-potential coulometry / A. Ruas, N. [and etc.] // Radiochim. Acta. – 2014. - V.102, - №8. - P. 691–699. - ISSN 0033-8230 DOI 10.1515/ract-2013-2213.
3. Закономерности изменения нуклидного состава отработавшего в реакторе ВВЭР-1000 ядерного топлива/ В. Н Борисенков [и др.] // сб. тр. участников II Рос. конф. по радиохимии: тез. докл., (Дмитровград, 27-31 октября 1997 г.). Дмитровград, - 1997. - С. 55.
4. Макарова, Т. П. Исследование нуклидного состава отработавшего топлива реакторов ВВЭР – 440, ВВЭР-1000 и РБМК 1000 методами деструктивного анализа/ Т. П. Макарова, Б.А. Бибичев, В.Д. Домкин // Радиохимия. - 2008. - Т.50, - №4. - С. 361-370. -ISSN 1066-3622.
5. Прецизионное определение плутония методом спектрофотометрии с внутренней стандартизацией и абсолютного альфа-счета с жидким сцинтиллятором А.В Степанов [и др.] // Труды Радиевого института им. В.Г. Хлопина. 2003. - Т. X. - С. 50-58.
6. Прецизионный спектрофотометрический метод определений U, Pu, Nd и Rh с использованием принципа внутренней стандартизации А.В Степанов [и др.] // Радиохимия.- 2002. -Т. 44, -№ 2. - С. 165-169.
7. Применение метода прецизионной спектрофотометрии с внутренней стандартизацией при аттестации стандартных образцов плутония и плутонийсодержащих материалов С. А.Никитина [и др.] //Труды Радиевого института им. В. Г. Хлопина. - 2007. - Т. XII. - С.103-110.
8. Lingane, J.J. Coulometric titration of uranium with electrogenerated titanous ion/ J.J. Lingane, R.T. Iwamoto //Anal. Chim. Acta. - 1955. - Vol.13(5). - P. 465-472. - ISSN: 0003-2670.

9. Booman, G. L. Coulometric determination of uranium (VI) at controlled potential/ G. L. Booman, W. B. Holbrook, J. E. Rein // *Anal. Chem.* - 1957. - Vol. 29, - № 2. - P. 219 – 221. - ISSN 0003-2700.
10. Carson, W. N. Coulometric determination of plutonium / W. N. Carson, G. W. Vanderwater, H. S. Gile // *Anal. Chem.* - 1957. - Vol. 29, - №10. - P. 1417–1422. - ISSN 0003-2700.
11. Баринов В.М., Чистяков В.М., Тимофеев Г.А. Определение плутония и примесных элементов в кристаллическом оксиде плутония (IV)/ В.М. Баринов, В.М. Чистяков, Г.А. Тимофеев // *Радиохимия.* - 1983. - Т.25, - № 6. - С. 784-789. ISSN: 1066-3622.
12. Сентюрин, И.Г. Кулонометрическое определение урана и плутония из азотнокислых растворов смешанного топлива И.Г. Сентюрин, Ю.М. Куляко, Б.Ф. Мясоедов // *Радиохимия.* - 1992. - Т. 34, - № 1. - С. 177-182. - ISSN 1066-3622.
13. Bergey, C. Precise coulometric determination of uranium, plutonium and americium-application to small samples / C. Bergey // *Microchim. Acta.* - 1981. - Vol. 76, - № 3-4. - P. 207-217. - ISSN 0026-3672.
14. CRM 122 Plutonium Oxide - PuO₂.
15. Carson, W. N. Automatic titrator using electrolytically generated titrants / W. N. Carson // *Anal. Chem.* - 1953. - Vol. 25, - №. 2. - P. 226-230. - ISSN 0003-2700.
16. Carson, W.N. Coulometric determination of uranium / W. N. Carson // *Anal. Chem.* - 1953. - Vol 25, - №. 3. - P. 466-470. ISSN 0003-2700.
17. Furman, N. H. Titration of uranium(IV) by electrolytically generated ceric ion / N. H. Furman, C. E. Brickek, V. D. Robert // *Anal. Chem.* - 1953. - Vol.25, - №. 3. - P. 482-486. - ISSN 0003-2700.
18. Rodden, C. J. Analytical chemistry of uranium / C. J. Rodden // *Anal.Chem.* - 1953. - Vol. 25, -№. 11. - P. 1598-1601. - ISSN 0003-2700.
19. Lingane, J.J. Coulometric titration of iron, cerium and vanadium with titanous ion / J.J. Lingane, J.H. Kennedy // *Anal. Chim. Acta.* – 1956. - Vol.15(5). - P. 465-472. - ISSN: 0003-2670.

20. Kennedy, J.H. Coulometric titration of uranium and uranium-vanadium mixtures with+ 3 titanium / Kennedy J.H., Lingane J.J. // *Anal. Chim. Acta.* - 1958. Vol. 18. - P. 240-244. - ISSN: 0003-2670.
21. Takeuchi T. Determination of uranium(VI) in UO₂ by the constant current coulometry / T. Takeuchi, T. Yoshimori, T. Kato // *Bunseki Kagaku (Japan)*. - 1963. - Vol. 12. - №.9. - P. 840-844. - ISSN: 05251931.
22. Goode, G. C. High-precision analysis of nuclear materials by constant-current coulometry. Part I Determination of uranium / G. C. Goode, J. Herington, W. Jones // *Anal. Chim. Acta.* - 1967. - Vol. 37. - P. 445-454. - ISSN 0003-2670.
23. Malinowski, J. Precise determination of uranium in pure uranium and uranium compounds by constant-current coulometric titration / J. Malinowski // *Talanta.* - 1967. Vol. 14. - P. 263-265. ISSN 00399140.
24. Pszonicki, L. Precise titrimetric determination of uranium in high-purity uranium compounds / L. Pszonicki // *Talanta.* - 1966. - Vol. 13, - № 3. - P. 403–408. - ISSN 00399140.
25. Davies, W. A rapid and specific titrimetric method for the precise determination of uranium using iron (II) sulphate as reductant / W. Davies, W. Gray // *Talanta.* – 1964. - Vol. 11. - P. 1203 – 1211. - ISSN 00399140.
26. Goldbeck, C. G. Titrimetric determination of uranium with electrogenerated vanadium(V) / C. G. Goldbeck, M. W. Lerner // *Anal. Chem.* - 1972. - Vol. 44, - №. 3. - P. 594-596. - ISSN 0003-2700.
27. Кулонометрические методы определения урана и плутония в смешанном ядерном топливе /Куперман А.Я. [и др.] // *Радиохимия.* - 1979. Т.21, - № 2. - С. 215-227. -ISSN 1066-3622.
28. Определение плутония нептуния и урана автоматическим кулонометрическим титрованием / Г.А. Симакин [и др.] // *ЖАХ.* - 1974. - Т. 29, - № 8. - С. 1585-1588. - ISSN 0044-4502.
29. Chitnis, R. T. Constant current coulometric method for the determination of uranium in active process solutions/ R. T. Chitnis, S. G. Talnikar, A. H. Paranjape // *J. Radioanal. Chem.* - 1980.- Vol. 59, - № 1. - P. 15-21. - ISSN 0134-0719.

30. Constant-current coulometric determination of uranium in the pure metal / E. Merciny [and etc.] // *Anal. Chim. Acta.* - 1981. - Vol. -129. - P. 113-124. - ISSN 0003-2670.
31. Marinenko, G. High precision coulometric titration of uranium / G. Marinenko, W. F. Koch, S. Etz. Edgar // *J. of research of the national bureau of standards.* 1983. - Vol. 88, - №. 2. - P. 117-124. - ISSN 0091-0635.
32. Determination of uranium by constant current coulometry/ P.V.Croatto [and etc.] National Brunswick Laboratory. - NBL Publication. - 1996. - 27 p.
33. A constant current coulometer for the high precision analysis of uranium / G. Finoly [and etc.] // *Fresenius Zeitschrift für Anal. Chemie.* - 1997. - № 358. - P. 728-735. - ISSN 0016-1152.
34. Constant current coulometric determination of uranium in U_3O_8 / M. Ling [and etc.]. // *J. of Nuclear and Radiochemistry.* - 2006. - Vol. 28(1). - P. 49-54. - ISSN 0253-9950.
35. Measurement of total uranium in pure uranium sample by constant current coulometry/ L Tang. [and etc.]// *Nuclear Techniques.* - 2015. - Vol. 38, - Issue (10). - P.100302-1 – 100302 – 8. ISSN: 02533219.
36. Ramaniah, M .V. Analytical chemistry of fast reactor fuels - a review / M .V. Ramaniah // *Pure and Applied Chem.* - 1982. - Vol. 54, - №.4. - P. 889 — 908. ISSN 0033-4545.
37. Farrar, L. G. Controlled potential coulometric determination of uranium and copper in homogeneous reactor fuels / L. G. Farrar, P. F. Thomason, M. T. Kelley // *Anal. Chem.* - 1958. - Vol. 30, - №. 9. - P. 1511-1514. - ISSN 0003-2700.
38. Booman, G. L. Instrument for controlled potential electrolysis precision and coulometric integration / G. L. Booman // *Anal. Chem.* – 1957. Vol. 29, - № 2. - P. 213-218. - ISSN 0003-2700. - DOI: 10.1021/ac60122a010.
39. Shults, W. D. Controlled potential coulometric determination of copper and uranium / W. D. Shults, P. F. Thomason// *Anal. Chem.* - 1959. - Vol. 31, - №. 4. - P. 492-494. - ISSN 0003-2700.

40. Booman, G.L. Extraction, controlled-potential coulometric method specific for uranium(VI) / G.L. Booman, W.B. Holbrook // *Anal. Chem.* - 1959. - Vol. 31, - №. 1. - P. 10-16. - ISSN 0003-2700.
41. Аналитическая химия урана. Под ред. А.П. Виноградова. М.: АН СССР. - 1962. - 431с.
42. Sakanoue M. Studies on the coulometric determination of uranium (VI) and thallium (I) by controlled potential electrolysis // Hot Springs Research Institute of Okayama University, 1961. 9 p.
43. Stromatt, R.W. Determination of the stoichiometry of uranium dioxide/ R.W. Stromatt, R. E. Connally // *Anal. Chem.* - 1961. - Vol. 33, - №. 3. - P. 345-346. - ISSN 0003-2700.
44. Determination of oxygen/uranium ratio in irradiated uranium dioxide based on dissolution with strong phosphoric acid / H. Takeishi [and etc.] // *Anal. Chem.* - 1986. - Vol.58, - № 2. - P. 458-462. - ISSN 0003-2700.
45. Sarkar, S. R. Determination of oxygen to uranium ratio in irradiated uranium dioxide by controlled potential coulometry/ S. R. Sarkar, K. Une, Y. Tominaga // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* - 1997. - Vol. 220, - №. 2. - P. 155-159. - ISSN: 0236-5731.
46. Zittel, H. E. Determination of uranium in the presence of molybdenum by controlled-potential coulometric Titration / H. E. Zittel, L. B. Dunlap, P.F. Thomason // *Anal. Chem.* - 1961. - Vol. 33, - №. 11, - P. 1491-1493. - ISSN 0003-2700.
47. Boyd, C.M. Coulometric Determination of Uranium (IV) by Oxidation at Controlled Potentials / C.M. Boyd, O. Menis // *Anal. Chem.* - 1961. - Vol. 33, - №. 8. - P. 1016-1018. - ISSN 0003-2700.
48. Goode, G.C. Differential controlled-potential coulometry application to the determination of uranium / G.C. Goode, J. Herrington // *Anal. Chim. Acta.* - 1967.- Vol. 38. - P. 369-375. - ISSN 0003-2670.
49. Booman, G. L. Electroanalytical controlled – potential instrumentation/ G. L. Booman, W. B. Holbrook // *Anal. Chem.* - 1963. - Vol. 35, - №. 12. - P. 1793-1809. - ISSN 0003-2700.

50. Jones, H. C. High-sensitivity controlled-potential coulometric titrator controlled-potential coulometric determination of milli- and microgram quantities of uranium and iron / H. C. Jones, W. D. Shults, J. M Dale // *Anal.Chem.* - 1965. - Vol.37, - № 6. - P. 680-687. - ISSN 0003-2700.
51. Harrar, J. E. Modular, transistorized controlled-potential coulometer / J. E. Harrar, E. Behrin // *Anal. Chem.* - 1967. - Vol. 39, - №. 11. - P. 1230-1237. - ISSN 0003-2700.
52. Stephens, F.B. Real-time computer prediction of end points in controlled-potential coulometry / F.B. Stephens, F. Jakob, L.P. Rigdon // *Anal. Chem.* - 1970. - Vol. 42, - №. 7. - P. 764-774. - ISSN 0003-2700
53. Sharma, M. K. Performance evaluation of an indigenous controlled potential coulometer (CPC) for determination of uranium / M. K. Sharma, H. S. Sharma, S. K. Aggarwal // *Proc. Nuclear and Radiochemistry Symposium, Paper No. RA-32. March 15-18. – 2005. - Guru Nanak Dev University, Amritsar, India.*
54. Aggarwal, S. K. Performance evaluation of indigenous controlled potential coulometer for the determination of uranium and plutonium / H. S. Sharma [and etc.] Bhabha Atomic Research Centre. – 2007. - 12 p.
55. Duigou, Y. Lc. A controlled potential coulometer for high precision uranium and plutonium analysis/ Y. Le. Duigou, W. Leider, M. A. Bickel // *Fresenius J. Anal. Chem.* - 1995. - Vol. 351. - P. 499-506. - ISSN 0937-0633.
56. Shults, W. D. Controlled-potential coulometric determination of uranium(VI) in uranium-niobium Alloys / W. D. Shults, L.B. Dunlop // *Anal. Chem.* - 1963. - Vol.35, - № 7. - P. 921-923. - ISSN 0003-2700.
57. Plock, C. E. Controlled potential coulometric determination of uranium and neptunium in uranium-neptunium alloys / C. E. Plock, W.S. Polkinghorne // *Talanta.* - 1967. - Vol. 14, - P. 1356 – 1360. - ISSN: 00399140.
58. Kelley, M. T. Research article controlled-potential and derivative polarograph / M. T. Kelley, H. C .Jones, D. J. Fisher // *Anal. Chem.* - 1959. - Vol. 31, - № 9. - P. 1475–1485. - ISSN 0003-2700.

59. Davies, W. Coulometric determination of uranium with a platinum working electrode / W. Davies, W. Gray, K. C. McLeod // *Talanta*. - 1970. Vol. 17. - P. 937-944. - ISSN 00399140.
60. Duigou, Y. Lc. Remarks concerning the controlled potential coulometric measurements of uranium in samples in the 10 mg range / Y. Lc. Duigou, K. F. Lauer // *Fresenius Zeitschrift für Anal. Chem.*- 1972. - № 261. - P. 398-399. - ISSN 0016-1152.
61. Duigou, Y. Lc. Mechanism of a secondary reaction during the coulometric determination of uranium in a mixture with Iron / Y. Lc. Duigou, W. Leidert // *Fresenius Zeitschrift für Anal. Chem.* - 1978. - № 289. - P. 279-281. - ISSN 0016-1152.
62. Колтунов, В.С. Кинетика реакций актиноидов [Текст] / В.С. Колтунов. - М.: Атомиздат, 1974. - 312с.
63. Duigou, Y. Lc. Background correction in the controlled potential coulometric determination of uranium / Y. Lc. Duigou, W. Leidert // *Fresenius Zeitschrift für Anal. Chem.* - 1980. - № 303. - P. 29-30. - ISSN 0016-1152.
64. Coulometric determination of uranium in perchloric acid medium and its applications / G. R. Relan [and etc.]. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* - 1984. - Vol. 83, - №. 2. - P. 239-246. -ISSN 0236-5731.
65. Joshi, A. R. Coulometric determination of uranium in presence of iron/plutonium using a platinum working electrode / A. R. Joshi, U.M. Kasar // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles.* - 1991. - Vol. 150, - №. 2. - P. 483-491. - ISSN 0134-0719.
66. Joshi, A.R. Coulometric, determination of uranium and iron or plutonium in a single aliquot using platinum working electrode / A.R. Joshi, U. M. Kasar // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* - 1990. - Vol. 146, - №. 6. - P. 401-405. - ISSN 0236-5731.
67. Rapid reduction of U (VI) on activated platinum wire gauze electrode for the primary coulometric determination of uranium / N. Gopinath [and etc.] // *J. of Applied Electrochem.*- 2004. - № 34. - P. 617–622. - ISSN: 0021-891X.
68. Gupta, B. R. Electrochemical studies of U(VI)/U(IV) redox reaction in 1M H₂SO₄ at single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) modified gold (Au) electrode/ B. R.

- Gupta, S. K. Aggarwal // *Radiochim. Acta.* - 2013. - Vol. 101, - P. 399–403. - ISSN 0033-8230.
69. Gupta, B. R. Single-walled carbon nanotube (SWCNT) modified gold (Au) electrode for simultaneous determination of plutonium and uranium/ B. R. Gupta, Jayachandran, K., S. K. Aggarwal // *RSC Advances.* - 2013. Vol. 3, Issue 32. - P. 13491-13496. - ISSN: 2046-2069.
70. Gupta, B. R. Preparation, characterization and electrochemical applications of modified electrodes/ B. R. Gupta, S. K. Aggarwal // *Barc newsletter.* – 2015. - Jan-Feb. - P. 1-5. - ISSN 0976-2108.
71. Аналитическая химия плутония [Текст] / Под редакцией А.П. Виноградова. - М.: АН СССР, 1962. - 455 с.
72. Stokely, J.R. Jr, Determination of plutonium by controlled-current coulometry/ J. R. Jr Stokely, W.D. Shults // *Anal. Chim. Acta.* - 1969. - Vol. 45, - P. 528-532. – ISSN 0003-2670.
73. Drummond, J. L. Potentiometric determination of plutonium by argentic oxidation, ferrous reduction and dichromate titration / J. L. Drummond, R.A. Grant // *Talanta.* - 1966. - Vol. 13, - P. 477- 488. - ISSN 00399140.
74. Chitnis, R.T., Talnikar S.G., Thakur V. A., Paranjape A. H. Determination of plutonium by secondary coulometric titration with internally generated iron (II) / R.T. Chitnis, S.G. Talnikar, V. A. Thakur // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* - 1979. - Vol. 49, - №. 1. - P. 71-77. - ISSN 0236-5731.
75. Определение плутония и нептуния в различных материалах методом кулонометрического титрования с амперометрической индикацией / И.В. Моисеев [и др.]// *Радиохимия.* - 1976. - Т.18, - № 1. - С. 128-136. - ISSN 1066-3622.
76. Определение плутония в некоторых твердых продуктах и растворах методом кулонометрического титрования / В.К. Марков [и др.] – М.: Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского. - 1971. - 21 с.

77. Scott, F. A. Analysis for plutonium by controlled-potential coulometry /F. A. Scott, R. M. Peekema // Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy. - Geneva.- 1958. - Vol. 28. - P. 573-576.
78. Scott, F.A. The determination of plutonium in irradiated uranium fuel solutions by controlled-potential coulometry /F.A. Scott, R.M. Peekema /Hanford atomic productsoperation Richland, Washington HW-58491. - 29 p.
79. Shults, W.D. Coulometric generation and back-titration of intermediate reagents at controlled potential. application to the determination of plutonium /W.D. Shults //Anal. Chem. - 1961. - Vol. 33, - №. 1. - P. 15-18. - ISSN 0003-2700.
80. Shults, W.D. Applications of controlled-potential coulometry to the determination of plutonium/ W.D. Shults // Talanta. -1963. - Vol. 10. - P. 843-849. – ISSN 0039-9140.
81. Good, G. C. High – speed controlled – potential coulometry application to precise determination of plutonium / G. C. Good, J. Harrington //Anal. Chim. Acta. - 1965. - Vol. 33, - № 4. - P. 413-417. - ISSN: 0003-2670.
82. The determination of plutonium in refractory materials by electrometric methods after dissolution by fusion with ammonium hydrogen sulphate /G.W.C. Milner [and etc.] // Analyst. - 1967. - Vol. 92, - № 1093. - P. 239-246. – ISSN 0003-2654.
83. Stokely, J. R. Controlled-potential coulometric determination of plutonium in the presence of iron /J. R. Stokely, W. D. Shults //Anal. Chem. - 1971. - Vol. 43, - №. 4. - P. 603-605. - ISSN 0003-2700.
84. Hiyama T. Controlled-potential coulometric determination of plutonium in the presence of iron /T. Hiyama, T. Kageyama //Bunseki Kagaku (Japan Analyst). – 2000. - V. 49(7) - P. 537-541. - ISSN 0525-1931.
85. MacDougall, C. S. Controlled-potential coulometric determination of plutonium-238 in plutonium-238 dioxide fuels /C. S. MacDougall, G. R. Waterbury // Anal. Chem. - 1973. - Vol 45, - №6. - P. -976–978. - ISSN 0003-2700.
86. Duigou Y. Le, Leidert W. Influence of a photochemical reaction on тоcтaтoчнoгo controlled potential coulometric determination of plutonium in a mixture with

- uranium /Y. Le Duigou, W. Leidert //Fresenius Z. Anal. Chem. - 1976. - № 278. - P. 29-31. - ISSN 0016-1152.
87. Скляренко, И.С. Применение кулонометрии с разверткой потенциала в аналитической химии. Сообщение 2. Определение плутония И.С. Скляренко, И.Г. Сентюрин, Т.М. Чубукова //ЖАХ. - 1973. - Т. 28, - № 7. - С. 1318-1322. – ISSN 0044-4502.
88. Holland, M. K. Controlled-potential coulometric determination of plutonium /M. K. Holland, J. R. Weiss, C. E. Pietri //Anal. Chem. - 1978. - Vol. 50, - №. 2. - P. 236-240. - ISSN 0003-2700.
89. Iterative computational method for the rapid analysis of iron and plutonium by controlled potential coulometry and some interesting observations on the coulogram of the Pu(III)/Pu(IV) couple R. C. Sharma [and etc.] // J. Radioanal. Nucl. Chem. - 1988. - Vol. 126, - № 1. - P. 1-16. - ISSN 0236-5731.
90. Controlled-potential coulometric determination of plutonium with a hydrochloric acid – sulfamic acid electrolyte and phosphate complexing D.D. Jackson [and etc.] //Anal. Chim. Acta. - 1980. - № 117. - P. 205-215. - ISSN 0003-2670.
91. Holland, M. K. Mass measurement uncertainty for plutonium aliquots assayed by controlled-potential coulometry / M. K. Holland, J. V. Cordaro // J. Radioanal. Nucl. Chem. - 2009. - Vol. 282, - № 2. - P. 555-563. - ISSN 0236-5731.
92. Оценка показателей точности метода потенциостатической кулонометрии на примере определения золота на установке ПИК-200/ В.И. Широкова [и др.] // сб. тр. участников III Всерос. конф. «Аналитика России»: тез. докл. (Краснодар, 27 сентября - 2 октября 2009 г.). Краснодар, - 2009. - С. 320.
93. Широкова, В.И. Метод потенциостатической кулонометрии: анализ составляющих погрешности / В.И. Широкова, И.В. Маркова, А.Г. Вишнякова // сб. тр. участников съезда аналитиков России и школы молодых ученых «Аналитическая химия – новые методы и возможности»: тез. докл. (Москва, 26-30 апреля 2010 г.). Москва, - 2010. - С. 340-341.

94. Могилевский, А.Н. Прецизионная кулонометрия при контролируемом потенциале. Инструментальные погрешности / А.Н. Могилевский // ЖАХ. - 2003. - Т.58, - №9. - С. 928-931. - ISSN 0044-4502.
95. Eckfeldt, E. L. Dissolved oxygen measurement by constant-potential derivative coulometry E. L. Eckfeldt, E. W. Shaffer // Anal. Chem. - 1964. - Vol. 36 (10). - P. 2008–2013. - ISSN 0003-2700.
96. Eads, E. A. Electrochemical fractionation: potentiostatic chromatography and elution voltammetry E. A. Eads, D. A. Payne // Anal. Chem. - 1964. - Vol. 36 (12). - P. 2371–2372. -ISSN 0003-2700.
97. Sioda, R.E. Electrolysis with flowing solution on porous and wire electrodes /R.E. Sioda // Electrochim. Acta. - 1970. - Vol. 15. - P. 783–793. - ISSN: 0013-4686.
98. Sioda R.E. Distribution of potential in a porous electrode under conditions of flow electrolysis / R.E. Sioda R.E. // Electrochim. Acta. - 1971. - Vol. 16, - № 9. - P. 1569–1576. - ISSN 0013-4686.
99. Determination of plutonium by two-step flow - coulometry at the column electrode / S. Kihara [and etc.] // Talanta. - 1972. - Vol. 19, - № 3. - P. 657 – 668. - ISSN 00399140.
100. Study of oxidation state of plutonium in solution by flow-coulometric method / S. Kihara [and etc.] // Talanta. 1972. - Vol. 19, - № 3. - P. 329–340. - ISSN 00399140.
101. Aoyagi, H. Plutonium and uranium ion determination and differentiation based on twin electrode flow coulometry / H. Aoyagi, Z. Yoshida, S. Kihara // Anal. Chem. - 1987. - Vol. 59 (3). - P. 400–405. - ISSN 0003-2700.
102. Kitatsuji, Y. Flow electrolysis of U, Np and Pu ions utilizing electrocatalysis at a column electrode with platinized glassy carbon fiber working electrode / Y. Kitatsuji, T. Kimura, S. Kihara // Electrochim. Acta. - 2012. - Vol. 74. - P. 215–221. - ISSN 0013-4686.
103. Яковлев, Н.Г. Кулонометрическое определение плутония в азотнокислых растворах на объемном электроде из углеродного волокна Н.Г. Яковлев, В.Н. Косяков, Н.Н. Власов // Радиохимия. - 1990. - Т. 32, - № 1. - С. 10-15. ISSN: 1066-3622.

104. Бек, Р. Ю. Электрохимическое концентрирование металлов с использованием пористых поточных электродов / Р.Ю. Бек, А.П. Замятин, В.К. Варенцов // Электрохимия. - 1979. Т.15, - № 12. - С. 1801–1804. - ISSN. 0424-8570.
105. Uchiyama, S. Coulometric cell using porous carbon felt / S. Uchiyama, M. Ono, S. Suzuki // Anal. Chem. - 1988. - Vol. 60, - №17. - P.1835-1836. - ISSN 0003-2700
106. Астафуров, В.И. Определение микрограммовых масс плутония в растворах отработавшего ядерного топлива методом кулонометрии с разверткой потенциала / В.И. Астафуров, Н.В. Захаров //Радиохимия. - 1990. - Т. 32, - № 1. - С. 68-73. – ISSN 1066-3622.
107. Ruas, A. Plutonium analysis from controlled-potential coulometry for the certification of the MP3 standard material. Montpellier / A. Ruas, V. Dalier, J. Pivato //Atalante. - 2008. - May 19-22, - P. 1-4. - ISSN 1885-3730 2340-6992.
108. Development and improvement of analytical techniques for U/Pu/Np/Am/Cm at the safeguards analytical laboratory./ Y. Kuno [and etc.] // International Atomic Energy Agency. IAEA-SM-367/5/06 2006. 8 p.
109. Скляренко, И.С. Применение метода кулонометрии при анализе диоксида плутония / И.С. Скляренко, В.В. Андриец, Т.М. Чубукова // Радиохимия. - 1995. - Т. 37, - № 4. - С. 374-376. - ISSN 1066-3622.
110. Controlled-potential coulometer./ M. K. Holland [and etc.] // Westinghouse Savannah River Company Aiken, SC 29808. WSRC-MS-99-00514 http://sti.srs.gov/full_text/ms9900514/ms9900514.html.
111. Sharma, M. K. Investigations on redox behavior of Pu(IV)/Pu(III) in H₂SO₄ on Pt nanoparticles-modified glassy carbon and platinum electrodes/ M. K. Sharma, A. S. Ambolika, S. K. Aggarwal // Radiochim. Acta. -2011. - Vol. 99. - P. - 17-21. - ISSN 0033-8230.
112. Electrochemical investigations of Pu(IV)/Pu(III) redox reaction using graphene modified glassy carbon electrodes and a comparison to the performance of SWCNTs modified glassy carbon electrodes / R. Gupta [and etc.]// Electrochim. Acta. - 2016. - Vol. 191. - P. 530-535. - ISSN 0013-4686.

113. The analysis of plutonium uranium carbide-iron cermets by electrochemical method
G. W. C. Milner [and etc.] // *Fresenius Z. Anal. Chem.* - 1966. - № 224. - P. 346-356. -ISSN 0003-2700.
114. Angeletti, L. M. Controlled potential coulometric determination of plutonium and uranium using a mercury pool electrode/ L. M. Angeletti, W. J. Bartscher, M. J. Maurice // *Anal. Chem.* - 1969. - Vol. 246, - № 5. - P. 297-302. - ISSN 0003-2700.
115. Fardon, J.B. Controlled potential coulometry: the application of a secondary reaction to the determination of plutonium and uranium at a solid electrode / J.B. Fardon, I.R. McGowan // *Talanta.* - 1972. - Vol. 19, - № 11. - P. 1321–1334. - ISSN 00399140.
116. Скляренко, И.С. Применение кулонометрии с разверткой потенциала в аналитической химии. Сообщение 3. Определение урана / И.С. Скляренко, Т.М. Чубукова, И.Г. Сентюрин // *ЖАХ.* - 1975. - Т.30, - № 8. - С. 1527-1531. - ISSN 0044-4502.
117. Bergey, C. Precise coulometric determination of uranium, plutonium and americium-application to small samples / C. Bergey // *Microchim. Acta.* - 1981. - Vol. 76, - № 3-4. - P. 207-217. - ISSN 0026-3672.
118. Скляренко, И.С. Определение урана и плутония из одной пробы методом кулонометрии при контролируемом потенциале / И.С. Скляренко, Т.М. Чубукова // *ЖАХ.* - 1990. - Т. 45, - № 3. - С. 562-567. - ISSN 0044-4502.
119. Скляренко, И.С. Применение кулонометрии с разверткой потенциала в аналитической химии. Сообщение 1. Теория, аппаратура и методика определения железа / И.С. Скляренко, И.С. Сентюрин, Т.М. Чубукова // *ЖАХ.* - 1971. - Т. 26, - № 3. - С. 467-472. -ISSN 0044-4502.
120. Studies on the coulometric determination of uranium and plutonium employing a graphite electrode H. S. Sharma [and etc.] // *Fresenius J. Anal. Chem.* - 1993. - Vol. 347. - P. 486-490. -ISSN 0937-0633.
121. Plock, C. E. Kohlenstoff als arbeitselektrode zur coulometrie bei kontrolliertem potential / C. E. Plock, V. J. Glasartiger // *Talanta.* - 1969. - Vol. 16.- P. 1490-1492. – ISSN 00399140.

122. Система для автоматического кулонометрического титрования/ Р.Е. Бочкарев [и др.]. Сборник трудов НИИАР. – 2002. – Вып.2. - С .29-41.
123. Устройство для автоматического титрования [Текст]: пат. 2238550 Российская Федерация МПК: G01N27/28/ Бочкарев Р.Е., Дунаев В.С., Кузнецов Г.Ф., Муралев А.Б., Чернов А.В., Чистяков В.М.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научный Центр - Научно-исследовательский институт атомных реакторов»; заявл. 2003-08-07 опубл. 20.10.2004
124. Вольский, А.Н. Металлургия плутония/ А.Н.Вольский, Я.М.Стерлин М.: Наука, 1967, С. 45-46, 124-132.
125. Переработка ядерного горючего/ Под ред. С. Столера, Р. Ричардса, М.: Атомиздат, 1964, с. 618-621.
126. Плутоний, Справочник / Под ред. О. Вика. [Текст] / Вик О. т. 1, М.: Атомиздат, 1971, с. 20, 30-31.
127. Весы-компараторы АХ. Описание типа средства измерения. Основные технические характеристики., 2000 г.
128. Скиба, О.В. Пироэлектрохимические процессы в топливном цикле реакторов на быстрых нейтронах [Текст] / О.В.Скиба [и др.]– Димитровград: ОАО «ГНЦ НИИАР», 2012. - 348 с. - ISBN13 9785948311234.
129. Цитович, И.К. Курс аналитической химии [Текст] / И.К. Цитович - М.: Высшая школа, 1977. — 464 с.
130. Существующие методы растворения диоксида плутония. I. Растворение в минеральных кислотах и их смесях /Г.П. Никитина [и др.] // Радиохимия.- 1997. - Т. 39, вып. 1. - С. 14-27. - ISSN 1066-3622.
131. Существующие методы растворения диоксида плутония. II. Окислительно-восстановительное растворение диоксида плутония с использованием гомогенных катализаторов / Г.П. Никитина [и др.] // Радиохимия. - 1997. - Т. 39, вып. 2. - С. 112-126. - ISSN 1066-3622.

132. Fife, K.W. A Kinetic study of plutonium dioxide dissolution in hydrochloric acid using Iron(II) as an electron transfer catalyst/ K.W. Fife / LA-13188-T UC-701, 1996. 250 p.
133. Machuron-Mandard, X. study of the kinetics and the mechanism of the dissolution reaction of plutonium dioxide by the Cr(II) ion in acid solution / X. Machuron-Mandard // Doctoral Thesis, University of Paris VI, CEA-R-5579, 1991.
134. ГОСТ Р 54500.3-2011 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения М.: Стандартинформ, 2012 – 100с.
135. Дворкин, В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа [Текст] / В.И. Дворкин – М.: Химия, 2001. – 263с. ISBN 5-7245-1185-1.
136. Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 61—2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки М.: Стандартинформ, 2013 – 58с.
137. ГОСТ 8.531 – 2002. Межгосударственный стандарт. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. М.: Стандартинформ, 2003 - 15с.
138. Момотов, В.Н. Сертификация стандартного образца диоксида плутония /В.Н. Момотов, Е.А. Ерин, В.М. Чистяков //Радиохимия. - 2011. - Т. 53, - № 3. - С. 274-277. - ISSN: 1066-3622.
139. Несмеянов Ан. Н. Радиохимия [Текст] / Ан. Н. Несмеянов. - М.: Химия, 1978.— 560 с.
140. Колтунов, В. С.. Кинетика окислительно - восстановительных реакций урана, нептуния, плутония в водном растворе [Текст] / В. С. Колтунов. - М.: Атомиздат, 1965. - 319 с.
141. Аналитическая химия урана и тория / Под ред. П. Н. Палея. [Текст] /П. Н. Палей. - М.: Иностран. литература, 1956.- 365 с.

142. Fujino, T. Cerium (IV)-iron(II) back-titrimetric determination of the composition of ternary uranium oxides /T. Fujino, T. Yamashita // Fresenius Journal of Anal. Chem. - 1983. - Vol. 314, № 2. - P.156. - ISSN 1618-2642.
143. Sill, C. W. Volumetric determination of milligram quantities of uranium/ C. W. Sill, H. E. Peterson // Anal. Chem. - 1952. - Vol. 24, № 7. - P. 1175–1182. - ISSN 0003-2700.
144. Baker, F.B. The kinetics of the reaction between uranium (IV) and cerium (IV)/ F.B. Baker, T.W. Newton, M. Kahn //J. Phys. Chem. - 1960. - Vol. 64, № 1. - P.109-112. - ISSN 1932-7447
145. Hart, F.A. Complexes of uranium(III) with cyclic polyethers and with aromatic diamines/ F.A. Hart, M. Tajik // Inorg. Chim. Acta. - 1983.- Vol.71 P. 169-173. - ISSN 0020-1693.
146. Baker, F.B. The reaction between uranium (IV) and hydrogen peroxide. / F.B. Baker, T.W. Newton // J. Phys. Chem. 1961. Vol. 65, №10. - P. 1897-1899. –ISSN: 1520-5215.
147. Newton, T. W. A Uranium(V)-uranium(VI) complex and its effect on the uranium (V) disproportionation rate / T.W. Newton, F.B. Baker // Inorg. Chem. - 1965. Vol. 4, № 8. - P. 1166–1168. - ISSN 0036-0236.
148. Волков, А.И. Большой химический справочник. [Текст] /А.И. Волков, И.М. Жарский. Мн.: Современная школа. 2005. 608 с. ISBN 985-6751-04-7
149. Киперман, С.Л. Основы химической кинетике в гетерогенном катализе [Текст] / С.Л. Киперман. М.: Химия. 1979. 352 с.
150. Эйринг, Г. Основы химической кинетики. [Текст] / Г. Эйринг, С.Г. Лин, С.М. Лин. М.: Мир.1983. 528 с.
151. Рыков А.Г., Яковлев Г.Н. //Химия трансураниевых и осколочных элементов. Л.: Наука. 1967. 184 с.
152. Стабровский, А.И. Исследование скорости диспропорционирования урана (V) в серноокислом растворе. // Ж. неорг. химии. - 1971. - Т. 16, №6. - С. 1667-1671. - ISSN 0044-457X.

153. Sobkowski, J. Oxidation reduction potential of the U(IV)-U(VI)// J. Inorg. and Nucl. Chem. - 1965. - V. 27. - p. 2351-2359. - ISSN 0022-1902.
154. Metz, C. F. The analytical chemistry of plutonium/ C. F. Metz //Anal. Chem. 1957. V. 29, №. 12. P. 1748-1756. - ISSN 0003-2700.
155. Мец, У., Аналитическая химия трансурановых элементов. [Текст] / У.Мец, Г. Уотербери М.: Атомиздат, 1967. С. 107-112.
156. Актиниды. Под ред. Г.Т. Сиборга, Дж. Дж.Каца, М.: Иностран. литература, 1965. С. 245.
157. Shiloh, M. A spectrophotometric study of trivalent actinide complexes in solution— II: Neptunium and plutonium / M. Shiloh, Y. Marcus // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28, № 3. P. 2727-2732. - ISSN 0022-1902.
158. Manchanda V. K. Determination of Uranium in a Mixture of Uranium and Plutonium Employing Fe(III) as Titrant/ V. K. Manchanda, G. A. Rama Rao, P. R. Natarajan // Z. Anal. Chem.1982, № 312. P. 611-612. ISSN 1618-2642.
159. Individual determination of uranium and plutonium in a single aliquot/ V. K. Manchanda [and ect.] // J. Radioanal. Chem. 1983. - Vol. 47, №76. - P. 63-71. - ISSN 0236-5731.
160. Краснов, К.С. Физическая химия в 2 кн. Кн. 2 [Текст] / К.С Краснов., Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев М.: Высшая школа, 2001. 319с. ISBN 5-06-004026-7.
161. Момотов, В.Н. Кинетика восстановления шестивалентного урана амальгамой цинка в растворах серной кислоты/ В.Н. Момотов, Е.А. Ерин, В.М. Чистяков //Радиохимия. – 2015. - Т. 57, № 1. - С. 27–31 - ISSN: 1066-3622.
162. Кинетика восстановления Pu (IV) перекисью водорода в азотнокислом растворе/ В.С. Колтунов [и др.]// Радиохимия. - 1981. - Т. 23, № 3. - С. 462-565 - ISSN 1066-3622.
163. Пикаев, А.К. Радиолит водных растворов лантанидов и актинидов. [Текст] / А.К. Пикаев, В.П. Шилов, В.Н. Спицын М.: Наука, 1963. 240 с.
164. Радиолит водных растворов серной кислоты под действием α -излучения / М.В. Владимирова [и др.] // Радиохимия. - 1960. - Т.2, № 4. - С. 495-499. - ISSN: 1066-3622.

165. Комплексные соединения трансурановых элементов. [Текст] / А.Д. Гельман [и др.] М.: АН СССР, 1963. С. 170.
166. Ghosh Mazumdar A. S. On the oxidation of plutonium (III) by hydrogen peroxide—probable formation of an unstable plutonium (III) peroxy complex /A. S. Ghosh Mazumdar, S. Vaidyanathan // Radiochim. Acta.1973. - Vol. 19, № 4. - P. 165–169. ISSN: 0033-8230.
167. Ekstrom, A. The kinetics and mechanism of the formation of the «brown» complex of plutonium(IV) and hydrogen peroxide / A. Ekstrom, A. McLaren // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. - Vol. 34, № 3. - P. 1009-1016. -ISSN 0022-1902.
168. Ghosh Mazumdar, A. S. On the decomposition of brown peroxy complex of plutonium(IV) in perchloric acid / A. S. Ghosh Mazumdar, P. R. Natarajan, S. Vaidyanathan //J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. - Vol. 32, № 10. - P. 3363–3367. - ISSN 0022-1902.
169. Владимирова, М. В. Альфа-радиолиз водных растворов [Текст] / М. В. Владимирова // Успехи химии. - 1964. - Т. 33, № 4.С. 462–476. - ISSN0042-1308.
170. ОСТ 95 10353-2007. Отраслевая система обеспечения единства измерений. Алгоритмы оценки метрологических характеристик при аттестации методик выполнения измерений.
171. ISO 12183:2016 Nuclear fuel technology -controlled-potential coulometric assay of plutonium.
172. ASTM C1108 – 12 Standard test method for plutonium by controlled-potential coulometry.
173. ASTM C1165 - 90(2005) Standard test method for determining plutonium by controlled-potential coulometry in H₂SO₄ at a platinum working electrode.

Свидетельство о метрологической аттестации прибора для автоматического
кулонометрического титрования ПАКТ

ПЗ

ФГУП «Государственный научный центр РФ -
Научно-исследовательский институт атомных реакторов»

Отдел метрологии и измерительной техники

Свидетельство № 412-04

о метрологической аттестации прецизионного прибора
для автоматического кулонометрического титрования ПАКТ-1,
зд. 180, лаб.25160.

Дата аттестации: 9 июля 2004 г.

Назначение средства измерений: количественный анализ реакторных материалов.

Основные метрологические характеристики (МХ):

- 1) Задаваемые значения тока между электродами электрохимической ячейки:
- 2) Погрешность определения заданных значений генераторного тока при следующих условиях:
 - изменение сопротивления электрохимической ячейки от 100 до 1500 Ом;
 - время непрерывной работы не менее 8 ч;
 - изменение температуры окружающего воздуха на ± 1 °С в пределах от 20 до 40 °С

Условия проведения аттестации: нормальные, в соответствии с ГОСТ 8.395-80.

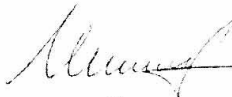
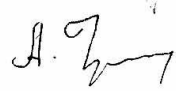
Результаты метрологической аттестации (см. на обороте).

По результатам метрологической аттестации (Протокол МА № 97-04 за 09.07.04 г.) прибор для автоматического кулонометрического титрования ПАКТ-1 допускается к эксплуатации в ФГУП «ГНЦ РФ НИИАР».

Очередную аттестацию провести не позднее 9 июля 2006 г.

Главный метролог института

Ведущий научный сотрудник

 В.И. Шипилов
 А.В. Чернов

Метрологические характеристики прибора для автоматического
кулонометрического титрования (ПАКТ)

Продолжение ПЗ

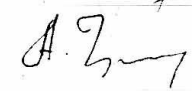
Метрологические характеристики ПАКТ-1

Код тока	Задаваемое значение генераторного тока, мА	Доверительные границы относительной погрешности определения заданного значения тока при доверительной вероятности $P=0,95$ и $n=8$, %
01	0,00022	4,3
02	0,06680	0,0074
03	0,13066	0,0077
04	0,19742	0,0062
05	0,25620	0,0072
06	0,32321	0,0062
07	0,38695	0,0041
08	0,45347	0,0034
09	0,51769	0,0033
0A	0,58477	0,0038
0B	0,64863	0,0036
0C	0,71522	0,0037
0D	0,77395	0,0024
0E	0,84076	0,0024
0F	0,90439	0,0023
10	0,97078	0,0017
11	1,03608	0,0015
12	1,10316	0,0019
13	1,16708	0,0016
14	1,23374	0,0018
15	1,29257	0,0016
16	1,35940	0,0019
17	1,42312	0,0015
18	1,48956	0,0036
19	1,55378	0,0038
20	2,00639	0,0036
30	3,04101	0,0041
40	4,07649	0,0039
50	5,11816	0,0052
60	6,15374	0,0062
70	7,18858	0,0056
80	8,22465	0,0049
90	9,27200	0,0053
A0	10,3080	0,0065
B0	11,3427	0,0065
C0	12,3786	0,0065
D0	13,4203	0,0083
E0	14,4564	0,0089
F1	15,5568	0,0089

Главный метролог института

Ведущий научный сотрудник

 В.И. Шипилов

 А.В. Чернов

Характеристики балк-материала диоксида плутония



Министерство Российской Федерации по атомной энергии

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ -

ФИЗИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

имени А.И.Лейбуцкого

ОТДЕЛЕНИЕ 10 - ИНСТИТУТ ИЗОТОПОВ И РАДИОФАРМАЦЕВТИКИ

249033, г. Обнинск Калужской обл., пл. Бончаренко, 1, телефон 183566 «Альфа», факс (08439) 68008,

телефон (08439) 98802 E-mail: svz@ipre.obninsk.ru

ПАСПОРТ № 21

Характеристика продукта

Формула химического соединения **PuO₂**
 Масса соединения, мг **984**
 Массовая доля Pu в PuO₂, % масс. **88,09**
 Температура прокалки, °C **1250**
 Содержание Am-241, % масс. **0,0077** на 25.03.2003

Изотопный состав, % ат.

Pu-238	Pu-239	Pu-240	Pu-241	Pu-242
0,042	94,176	5,631	0,104	0,047

Содержание химических примесей, % масс

Элем.	% масс.	Элем.	% масс.	Элем.	% масс.	Элем.	% масс.	Элем.	% масс.
B	0,0022 ✓	Cr	0,0037 ✓	Zn	<0,001	Ag	0,0007 ✓	Gd	<0,00003
Be	<0,00003	Mn	0,000058 ✓	Ga	<0,00003	In	<0,00003	Ta	<0,001
Mg	0,0019 ✓	Fe	0,005 ✓	As	<0,0015 ✓	Cd	<0,00003	W	<0,001
Al	0,012 ✓	Co	<0,00003 ✓	Zr	<0,0001	Sb	<0,0003	Dy	<0,00003
Si	<0,001 ✓	Ni	0,0017 ✓	Nb	<0,001	Sn	0,00064 ✓	Pb	0,0013
Ca	0,009 ✓	Cu	0,0037 ✓	Mo	0,0018 ✓	Ba	0,0022	Bi	<0,0003

Начальник лаборатории -

А.И. Мельниченко А.И. Мельниченко

Свидетельство о метрологической аттестации набора гирь Г-2-210

III

ФГУП «Государственный научный центр РФ -
Научно-исследовательский институт атомных реакторов»

Отдел метрологии и измерительной техники

Свидетельство № 501-05

о метрологической аттестации мер массы -
набора гирь, заводской № 327^к

Дата аттестации: 17 июня 2005 г.

Представлены: ХТО, зд.180

Назначение мер массы: Набор гирь предназначен для калибровки лабораторных аналитических электронных весов «Mettler Toledo», находящихся в боксах лабораторий 25150 и 25160 ХТО.

Основные метрологические характеристики (МХ): Массы гирь и границы погрешности определения масс.

Условия эксплуатации: По ГОСТ 8.395-80.

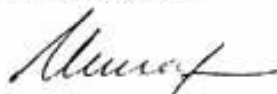
Результаты метрологической аттестации:

Номинальное значение массы аттестуемой гири, г	Аттестованное значение массы гири, г	Границы основной абсолютной погрешности измерения Δ , г (при $P=0,95$ и $n=20$)
1	0,99974	$\pm 0,00009$
2*	1,99989	$\pm 0,00009$
2	1,99986	$\pm 0,00009$
5	4,99983	$\pm 0,00009$
10	9,99992	$\pm 0,00009$
20*	19,99995	$\pm 0,00010$
20	19,99940	$\pm 0,00010$
50	50,00015	$\pm 0,00010$
100	99,99982	$\pm 0,00013$

По результатам метрологической аттестации (Протокол № 42-05 от 17.06.05 г.) набор гирь, заводской № 327^к, допускается к применению в лабораториях 25150 и 25160 ХТО в качестве мер массы.

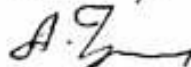
Повторной аттестации набор гирь не подлежит.

Главный метролог ГНЦ РФ НИИАР



В.И.Шипилов

Ведущий научный сотрудник



А.В.Чернов

Свидетельство о метрологической аттестации аналитических весов AX DR 205 «Mettler Toledo» находящихся в защитном боксе

П2

ФГУП
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РФ
Научно-исследовательский институт атомных реакторов
Отдел метрологии и измерительной техники

С В И Д Е Т Е Л Ь С Т В О № 513

**о метрологической аттестации
аналитических весов AX 205 DR «Mettler Toledo»,
зав. № 112208448**

от 7 декабря 2005 г.

ПРЕДСТАВЛЕНЫ: лаб. 25160 ХТО ФГУП «ГНЦ РФ НИИАР»

ПРЕДНАЗНАЧЕНЫ: для точного взвешивания навесок плутония и их растворов.

АТТЕСТОВАННЫЙ ДИАПАЗОН: от 50 до 150 г включительно.

ЭТАЛОННЫЕ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ: набор аттестованных разновесов (гирь) типа Г-2-210 (ГОСТ 7326-73), свидетельство об аттестации № 501-05 от 22 июня 2005 г. Номер набора 327^х.

УСЛОВИЯ АТТЕСТАЦИИ: - нормальные по ГОСТ 8.395-80.
Весы размещены в боксе помещения лаб.25160.

РЕЗУЛЬТАТЫ АТТЕСТАЦИИ при доверительной вероятности $P=0,95$

Таблица 1 – Метрологические характеристики весов при единичном взвешивании ($n=1$)

Исследованные точки диапазона весов, г	Составляющие погрешности, г			Абсолютная погрешность, Δ , г
	систематическая Δ_c	СКО S	неисключённая систематическая θ	
50	-0,00005	0	0,00010	0,00015
100	-0,000001	0,000042	0,00013	0,00017
150	-0,00010	0,000045	0,00017	0,00030

Таблица 2 – Метрологические характеристики весов при числе параллельных взвешиваний $n=4$

Исследованные точки диапазона весов, г	Составляющие погрешности, г			Абсолютная погрешность, Δ , г
	систематическая Δ_c	СКО S	неисключённая систематическая θ	
50	-0,00005	0	0,00010	0,00015
100	-0,000001	0,000020	0,00013	0,00016
150	-0,00010	0,000022	0,00017	0,00029

Таблица 3 – Метрологические характеристики весов при числе параллельных взвешиваний $n=16$

Исследованные точки диапазона весов, г	Составляющие погрешности, г			Абсолютная погрешность, Δ , г
	систематическая Δ_c	СКО S	неисключённая систематическая θ	
50	-0,00005	0	0,00010	0,00015
100	-0,000001	0,000010	0,00013	0,00015
150	-0,00010	0,000011	0,00017	0,00028

Свидетельство выдано на основании Протокола метрологической аттестации рег. № 81-05 НИЛ ОМИТ от 7 декабря 2005 г.

Срок действия Свидетельства – до декабря 2006 г.

Главный метролог
ФГУП «ГНЦ РФ НИИАР»



В.И.Шипилов

Ответственные исполнители:

В.н.с. ОМИТ


А.В.Чернов

Инженер по метрологии


Т.И.Лебедева

Сертификат и паспорт Государственного стандартного образца диоксида плутония (СОПл-общ)

№ 0000953


ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

СЕРТИФИКАТ

№ 3365

об утверждении типа
государственного стандартного образца
(ГСО)

Действителен до "11" мая 2011 г.

Настоящий сертификат удостоверяет,
что на основании положительных результатов метрологической экспертизы
документации по ГОСТ 8.315-97 утвержден тип
ГСО состава диоксида плутония (СОПл-общ)
наименование ГСО

разработанный ФГУП ВНИИНМ, г. Москва
наименование организации-разработчика

внесен в Государственный реестр с регистрационным номером:
ГСО 8780-2006
и допущен к применению в Российской Федерации

Описание типа ГСО приведено в обязательном приложении к настоящему сертификату

Заместитель Руководителя М.П.  Крутиков В. Н.
26 06 2006 г.





ПАСПОРТ

ГСО 8780 - 2006 (СО Пл -общ)

КОПИЯ



1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГСО

НАИМЕНОВАНИЕ ГСО Государственный стандартный образец состава диоксида плутония.

ВЫПУСКАЕТСЯ в соответствии с сертификатом об утверждении типа № 3365

Разработчик ГСО ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара.

НАЗНАЧЕНИЕ ГСО Стандартный образец (СО) предназначен для передачи размеров аттестованной характеристики образцам более низкого класса, оперативного контроля погрешности результатов измерений плутония в плутонии и его соединениях, выполняемых гравиметрическим, кулонометрическим, титриметрическим, спектрофотометрическим, масс-спектрометрическим с изотопным разбавлением методами, а также для градуировки средств измерений.

СО является стандартным образцом 1 класса и в соответствии с ГОСТ Р 8.609-2004 предназначен для использования в системе учета и контроля ядерных материалов.

2 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Таблица 2.1 – Аттестованное значение СО и его погрешность

Индекс СО	Аттестованная характеристика СО	Обозначение единицы физической величины	Аттестованное значение СО	Абсолютная погрешность аттестованного значения СО при P = 0,95, %
ГСО 8780-2006 (СО Пл - общ)	Массовая доля плутония	%	88,063	± 0,045 (при массе навески 0,5 г) ± 0,040 (при массе навески 1 г)

Примечание – аттестованное значение СО и его погрешности приведены по состоянию на 1 октября 2005 г.

Срок годности экземпляра СО: не ограничен.

Таблица 2.2 – Изменение аттестованного значения и средней молярной массы плутония во времени

Дата	Аттестованное значение СО массовая доля плутония, %	Средняя молярная масса плутония, г/моль
01.10.06	88,056	239,111
01.10.07	88,050	239,111
01.10.08	88,043	239,111
01.10.09	88,037	239,111
01.10.10	88,031	239,111
01.10.11	88,025	239,111
01.10.12	88,019	239,111
01.10.13	88,013	239,110
01.10.14	88,007	239,110
01.10.15	88,002	239,110
Относительная погрешность при P = 0,95, относит. ед.	0,00051 (при массе навески 0,5 г) 0,00045 (при массе навески 1 г)	

3 ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ

Таблица 3.1 – Изотопный состав плутония

Изотоп	Pu 238	Pu 239	Pu 240	Pu 241	Pu 242
Атомная доля, %	0,0395	94,2069	5,6228	0,0864	0,0444

Средняя молярная масса плутония 239,111 г/моль.

Массовая доля Am241 – 200 мкг/г Pu.

Массовая доля U – 140 мкг/г Pu.

Суммарная активность экземпляра СО – $6,18 \cdot 10^9$ Бк.

Примечание – указанные значения приведены по состоянию на 1 октября 2005 г.

Массовая доля суммы металлических примесей не превышает 500 мкг/г PuO₂

Масса наименьшей представительной пробы – 0,5 г.

4 ТЕХНИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ Материалом СО является мелкодисперсный порошок диоксида плутония, прокаленный при температуре 1250 °С. Материал СО расфасован в стеклянные флаконы вместимостью 5 см³ с резьбовой пластиковой пробкой, снабженной полимерной радиационно-стойкой прокладкой. Масса материала СО в каждом флаконе ~ 1,0 г.

Материал стандартного образца изготовлен во ФГУП «ГНЦ РФ Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского», г. Обнинск.

Аттестационные измерения СО проведены во ФГУП «ГНЦ РФ НИИ атомных реакторов», г. Димитровград, прецизионным методом автоматического кулонометрического титрования. Подтверждающие измерения проведены во ФГУП «НПО Радиевый институт им. В. Г. Хлопина», г. Санкт-Петербург, прецизионным спектрофотометрическим методом с внутренней стандартизацией.

5 ПОРЯДОК ПРИМЕНЕНИЯ Инструкция по применению стандартного образца прилагается к паспорту.

6 КОМПЛЕКТ ПОСТАВКИ Экземпляр ГСО, паспорт (с приложением).

7 СВИДЕТЕЛЬСТВО О ПРИЕМКЕ

Дата выпуска ГСО Март 2006 г. Контролер *Е.П. Лошкарева* Е.П. Лошкарева

8 УСЛОВИЯ ТРАНСПОРТИРОВАНИЯ И ХРАНЕНИЯ СО должен храниться в нормальных условиях в стеклянных флаконах с резьбовой пластиковой пробкой, снабженной полимерной радиационно-стойкой прокладкой. Транспортировать СО можно в упакованном виде любым видом транспорта на любые расстояния при соблюдении «Правил безопасности при транспортировании радиоактивных веществ (ПБТРВ-83)», Атомиздат, М., 1983. При международных перевозках следует руководствоваться «Правилами безопасной перевозки радиоактивных материалов», серия норм безопасности МАГАТЭ, № TS-R-1, Вена, 2005.

9 ГАРАНТИЙНЫЕ ОБЯЗАТЕЛЬСТВА Изготовитель гарантирует соответствие метрологических характеристик СО указанным в разделе 2 Паспорта при соблюдении условий транспортирования, хранения и применения.

Зам. генерального директора
по качеству ФГУП ВНИИНМ



Г.В. Титов

