

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Санкт-Петербургский государственный университет»

**РУМЯНЦЕВА Дарья Антоновна**

Выпускная квалификационная работа

**Исследование изотопного состава урансодержащих образцов в  
экстракционно-адсорбционных процессах методами рентгеновской и  
гамма-спектрометрии**

Магистратура  
Направление 03.04.02 «Физика»  
Основная образовательная программа «Физика»  
Профиль «Нейтронная и синхротронная физика»

Научный руководитель:  
Профессор, д.ф.-м.н.,  
Митропольский И.А.

Рецензент:  
к.х.н., ст.н.с.,  
Губанова Н.Н.

Санкт-Петербург  
2022

Оглавление	
Введение .....	3
Глава 1. Обзор литературы .....	6
1.1. Применение рентгено-флуоресцентного анализа для определения концентрации .....	6
1.2 Определение изотопного состава и активности гамма-спектрометрическим методом .....	8
1.3 Химическое обогащение урана .....	9
Глава 2. Методика спектроскопических измерений .....	12
2.1 Подготовка образцов .....	12
2.2 РФА спектрометр. Подготовка образцов для РФА анализа .....	14
2.3 Гамма-спектрометр. Подготовка образцов для гамма-спектрометрических измерений .....	15
Глава 3. Результаты спектрометрических измерений .....	17
3.1 Определение элементного состава методом РФА .....	17
3.1.1 Улучшение предела обнаружения предварительным концентрированием растворов .....	17
3.1.2 Контроль примесей в технологических жидкостях .....	23
3.1.3 Определение металлов в образцах эндодральных фуллеренов .....	25
3.2 Определение изотопного состава растворов методом гамма-спектрометрии .....	31
3.2.1 Гамма-спектрометрическая методика определения изотопного состава ураносодержащих образцов .....	33
3.2.2 Спектрометрическая методика определения урана и продуктов его деления и распада в технологических жидкостях .....	41
3.3 Химическое обогащение урана по легким изотопам .....	44
Заключение .....	47
Список литературы .....	50

## Введение

В соответствии с международными правилами ядерные материалы в любом агрегатном состоянии или химическом соединении подлежат строгому учету и контролю. Ядерные материалы и продукты ядерных технологий по содержанию радионуклидов разделяются на категории. С этой точки зрения необходимо иметь надежные методы получения полной информации о качественном и количественном составе образцов, начиная с некоторого минимального уровня. Этот уровень устанавливается законодательно и не может быть нулевым из-за природного содержания радионуклидов.

Целью исследования в данной работе является разработка метода определения малых концентраций урана и его изотопов в водных растворах и технологических жидкостях для решения задач учета и контроля ядерных материалов.

Вопросы, касающиеся качественного и количественного состава образца, эффективно решаются спектрометрическими методами. Одним из таких методов является рентгено-флуоресцентный анализ (РФА), который является неразрушающим и экологически чистым методом с высокой точностью и воспроизводимостью результатов. Метод РФА основан на явлении фотоэффекта на внутренних электронах атомов, поэтому его результаты не зависят от формы химического соединения. Первичное излучение выбивает внутренний электрон, а образовавшаяся вакансия заполняется вышележащими электронами. Переходы электронов сопровождаются характеристическим излучением, которое регистрируется.

Другим методом исследования элементного состава образцов является нейтронно-активационный (НАА) или нейтронно-радиационный анализ (НРА). При захвате нейтронов атомными ядрами образца они активируются или переходят в возбужденное состояние. Гамма-излучение, сопровождающее распад дочернего ядра может регистрироваться, что

составляет суть НРА. Кроме того, дочернее ядро может быть радиоактивным и являться источником задержанного гамма-излучения, которое также может регистрироваться в НАА. Методы нейтронного анализа отличаются рекордно низкими порогами обнаружения, но зависят от сечения нейтронного захвата. Другой особенностью нейтронного анализа является чувствительность к изотопному составу образца, так как изотопы одного элемента имеют разные характеристические гамма-линии. Это выделяет нейтронный анализ из других видов анализа.

Контроль содержания ядерных материалов предполагает определение не только элементного состава образца, но и его изотопного состава. Поэтому разработка аналитических методик, обеспечивающих достаточный уровень чувствительности и точности, представляется актуальной.

Основной задачей работы является применение и усовершенствование методик РФА и гамма-спектроскопии для определения малых концентраций урана в водных растворах и технологических жидкостях. Акцент в работе сделан на пробоподготовку, использующую экстракционно-адсорбционные процессы с целью предварительного концентрирования изотопов урана в растворах с малой исходной концентрацией.

Новизна полученных результатов определяется использованием экстракционно-адсорбционных процессов протекающих на границе полярной и неполярной среды. Эти процессы ведут не только к концентрации урана в пробе и повышению чувствительности метода, но и к возможности изотопного разделения. Концентрирование урана для уменьшения предела обнаружения аналитической методики проводилось с использованием трибутилфосфата (ТБФ). Использование полипропилена, как неполярной среды предложено впервые.

Апробация результатов работы:

1. Региональная молодёжная научная конференция, г.Санкт-Петербург
2. IX Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2022, г.Екатеринбург

Публикации

1. В.Г. Зиновьев, Д.А. Румянцева, И.А. Митропольский и др. Патент RU 2 756 277 C1, «Способ химического обогащения урана легкими изотопами», 2021.
2. Д.А. Румянцева «Новый способ химического обогащения урана легкими изотопами», «Сборник трудов научной конференции: Будущее науки в Санкт-Петербурге», 2021.

## Глава 1. Обзор литературы

### 1.1. Применение рентгено-флуоресцентного анализа для определения концентрации

Уран - это элемент, который в химических соединениях имеет различные степени окисления (а именно +2, +3, +4, +5 и +6), но уран чаще всего появляется в шестивалентной форме. Обычно в природе уран связывается с кислородом, образуя ион уранила  $UO_2^{2+}$  [1]. Растущая эксплуатация и использование урана в последние десятилетия вызвали обеспокоенность аналитического сообщества, поскольку это неорганический загрязнитель, который легко распространяется в окружающей среде и оказывает как химическое, так и радиологическое воздействие. Таким образом, существует растущая потребность в разработке простых и быстрых методов мониторинга этого элемента в окружающей среде.

Для определения концентраций урана использовались различные методы: альфа-спектрометрия [2], оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES) [3,4] масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) [5,6] и рентгено-флуоресцентная спектрометрия [7] и спектрофотометрия.[8]

Несмотря на селективность и чувствительность аналитических методов, таких как атомно-абсорбционная спектрометрия, на практике существует острая необходимость в предварительной концентрации микроэлементов перед их анализом из-за низких концентраций во многих образцах.[9-11]

Для низких концентраций урана существует сравнительно мало методов обнаружения низких концентраций урана, и обычно эти методы сложны и требуют обширных и трудоемких стадий разделения или предварительного концентрирования.[12]

В работе по определению урана в природных водах [11] описан метод определения очень низких концентраций урана. Метод основан на флуоресценции урана в тампоне, полученном путем сплавления сухих твердых веществ из образца воды с потоком 10% NaF, 45.5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 45.5% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Этот поток позволяет использовать низкую температуру плавления и дает прокладки, которые легко снимаются с платиновых термоядерных чашек для измерения флуоресценции. Концентрации урана менее 1 микрограмма на литр могут быть определены на образце объемом 10 миллилитров или менее. Чувствительность и точность метода зависят в первую очередь от чистоты используемых реагентов, стабильности и линейности флуориметра, а также от концентрации гасящих элементов в остатке воды.

В работе [13] был разработан чувствительный метод, основанный на предварительном концентрировании урана на модифицированной фильтровальной бумаге, для определения этого элемента в образцах воды и почвы с помощью рентгеновской флуоресценции с дисперсией длин волн.

В процессе эксперимента проводили экстракцию урана (VI) из азотнокислой среды триоктилфосфином (ТОФО) из 100 мл образца. В этом исследовании было исследовано влияние концентрации азотной кислоты и концентрации ТОФО на извлечение урана. Предлагаемый способ обеспечивал хорошую линейность от 7 до 1000 мкг, а предел обнаружения (LOD), основанный на отношении сигнал/шум (S/N), равном 3, составлял 2.5 мкг.

Также существует метод энергодисперсионной рентгеновской флуоресценции (EDXRFS), разработанный и стандартизированный для определения урана на регулярной основе в различных технологических потоковых растворах, охватывающих широкий диапазон концентраций от 0,1 г/л, на установке по извлечению урана на ядерном топливном комплексе. Этот метод был применен к образцам водного потока.

Различают два типа детекторов рентгеновского излучения – с дисперсией по длине волны (WDXRF) и с дисперсией по энергии (EDXRF). Детекторы первого типа обладают очень высокой избирательностью, но малой светосилой. По этой причине для анализа слабых спектров они не используются.

Также в работе [13] обозначено важное достоинство энергодисперсионного рентгено-флуоресцентного спектрометра. А именно, анализатор EDXRF потребляет мощность 3.2Вт против почти 10кВт анализатора WDXRF, в котором используется рентгеновская трубка высокой мощности с водяным охлаждением. Кроме того, анализатор WDXRF требует воздушного компрессора для пневматических устройств спектрометра. Это делает анализатор EDXRF экономически эффективным методом, помимо того, что он неразрушающий по своей природе.

## 1.2 Определение изотопного состава и активности гамма-спектрометрическим методом

Гамма-спектрометрия широко используется как метод оценки радиоактивности окружающей среды. Она позволяет проводить точный количественный анализ концентрации радионуклидов (природных или антропогенных) в различных типах проб окружающей среды без применения трудоемкой пробоподготовки [14].

Гамма-спектрометрия является одним из распространенных методов контроля отработавшего топлива исследовательских реакторов. Этот метод был применен для измерений в бассейне отработавших топливных элементов исследовательского реактора TRIGAMarkII [15]. Из-за смешанной природы активной зоны реактора и сложной истории облучения топливных элементов (ТВЭ) гамма-спектрометрия ТВЭ обеспечивает улучшения в расчете и измерении отработавших топливных элементов. Для проверки выбранные отработанные виды топлива сканируются и измеряются. Гамма-

спектрометрия проводится детектором HPGe для контроля отработавшего топлива и определения активности  $^{137}\text{Cs}$  и соотношения  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ . В работе [15] были описаны этапы калибровки детектора и использования кода переноса излучения по методу Монте-Карло.

В работе [16] описана методика неразрушающего анализа отработавшего реакторного топлива с использованием спектрометров Ge(Li) у-лучей. Топливные элементы сканируются, и по интенсивности испускаемых у-лучей определяются концентрации трех продуктов деления,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  и  $^{95}\text{Zr}$ .

Соотношения интенсивностей этих продуктов деления используются для определения выгорания, потока и времени облучения топлива. Сравнение результатов этого метода с независимо определенными результатами показало совпадение в пределах +10% во всех случаях для исследуемого топлива реактора.

### 1.3 Химическое обогащение урана

В растворах кислот изотопы урана с наибольшим атомным весом преимущественно находятся в более низком валентном состоянии, а остальные изотопы в более высоком. Наиболее эффективные методы химического обогащения основаны на реакции изотопного обмена между двумя валентными формами урана, находящимися в разных фазах [17].

В патенте [18] описан способ, в котором разделение изотопов урана происходит в анионообменной хроматографической системе «сорбент-раствор» с использованием соляной кислоты. Четырехвалентный уран U(IV) находится в фазе раствора, а шестивалентный U(VI) в фазе сорбента. Поскольку изотоп  $^{238}\text{U}$  преимущественно находится в форме U(IV), а  $^{235}\text{U}$  в форме U(VI) на переднем фронте пограничного слоя накапливается  $^{238}\text{U}$ , а на заднем -  $^{235}\text{U}$ . При содержании  $^{235}\text{U}$  в исходном растворе 0.7252% его

концентрация на границе окисления составила 0.6145-0.7241%, а у границы восстановления 0.7266-0.8633% [18].

Другой способ химического разделения изотопов урана в экстракционно-хроматографической системе ТБФ- $\text{HNO}_3$ , описанный в патенте [16], включает изотопный обмен между формами  $\text{U(IV)}$  и  $\text{U(VI)}$ , которые движутся в полосе, сформированной в процессе противоточной экстракции. Этот способ обеспечивает разделение валентных форм урана за счет противотока валентных форм урана методом исчерпывающей экстракции и реэкстракции по концам полосы. Изотопный обмен проводился в растворах  $\text{HNO}_3$ , а рефлекс урана осуществлялся без изменения его валентного состояния. Концентрация  $^{232}\text{U}$  в исходном растворе составляла  $(0.1377 \pm 0.0066) \cdot 10^{-6}\%$ . Содержание  $^{232}\text{U}$  в пробах изменялось от  $0.1230 \cdot 10^{-6}$  до  $0.1866 \cdot 10^{-6}$  % по массе [19].

В патенте [20] предложен способ химического обогащения урана по изотопу  $^{235}\text{U}$ , основанный на реакции изотопного обмена между формами  $\text{U(III)}$  и  $\text{U(IV)}$  в экстракционной системе ТБФ-2 М  $\text{HCl}$ . Водная фаза содержит 0.1-2.5 моль/л трехвалентного урана в форме  $\text{UCl}_3$ . Органическая фаза – 50% раствор ТБФ в додекане или керосине, содержит 0.1-1 моль/л четырехвалентного урана в форме  $\text{UCl}_4$ . Обогащение урана проводилось в обменной батарее из 7, 70 и 100 ступеней, на каждой из которых происходил контакт водной фазы с  $\text{U(III)}$  и органической фазы с  $\text{U(IV)}$ . В момент контакта фаз в ступени с номером  $n$ ,  $\text{U(III)}$  в водной фазе частично окислялся до  $\text{U(IV)}$  избытком  $\text{Cl}_2(\text{HCl})$ .

Окисление урана до  $\text{U(IV)}$  преимущественно проходит за счет изотопа  $^{235}\text{U}$ . Уран в форме  $\text{U(IV)}$  из водной фазы экстрагировался органической фазой. Фазы в ячейке с номером  $n$  разделяются, и органическая фаза перетекает в верхнюю ступень батареи с номером  $n+1$ , а водная фаза стекает вниз, в ступень с номером  $n-1$ . После прохождения последней ступени органическая фаза попадает в диафрагменный электролизер, в котором  $\text{U(IV)}$  частично восстанавливается до  $\text{U(III)}$ .

Восстановление до U(III) преимущественно происходит за счет изотопа  $^{238}\text{U}$ . Затем органическую фазу из электролизера вносили в обедненную по урану (отработанную) водную фазу на первой ступени батареи. В первой ступени U(III) (преимущественно  $^{238}\text{U}$ ) переходит из органической фазы в водную фазу. При циклическом повторении процесса в органической фазе накапливается избыток изотопа  $^{235}\text{U}$  в форме U(IV), а в водной фазе изотопа  $^{238}\text{U}$  в форме U(III).

В исходном растворе содержание изотопа  $^{235}\text{U}$  составляло 0.725% по массе. При 7 ступенях разделения обогащение урана по изотопу  $^{235}\text{U}$  в органической фазе составило те же 0.725%, при 70 ступенях разделения - 0.80%, и при 100 ступенях разделения - 0.82%. К недостаткам этого способа можно отнести низкую эффективность обогащения урана по изотопу  $^{235}\text{U}$  и сложный технологически окислительно-восстановительный процесс.

## Глава 2. Методика спектроскопических измерений

Методика спектроскопических измерений включает три стадии: подготовка образцов, выбор спектрометра, обработка результатов измерения. Эти стадии не являются независимыми. Например, от выбора метода измерения зависит подготовка образцов. И наоборот, данные образцы определяют выбор спектроскопического метода. Обработка результатов также зависит от спектроскопического метода.

### 2.1 Подготовка образцов

Предложенные для анализа образцы представляли собой водный раствор нитрата уранила  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ . Это урановое соединение было выбрано по нескольким причинам. Во-первых, он легко растворим в воде и, следовательно, с ним безопаснее обращаться (в отличие от кислых растворов). Во-вторых, нитрат уранила широко используется на различных стадиях ядерного топливного цикла, в том числе в экстракционном разделении урана и плутония в отработавшем ядерном топливе.

Реактивы. В работе применялся трибутилфосфат (ТБФ) квалификации «ч.д.а.» и азотная кислота квалификации «х.ч.». Применяемый в работе трибутилфосфат (ТБФ) подвергался дополнительной очистке трехкратной промывкой 5% раствором соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , затем пятикратно промывался дистиллированной водой. Раствор кислоты готовили разведением концентрированной азотной кислоты дистиллированной водой.

Подготовка исходного стандартного раствора. Для приготовления исходного стандартного раствора (ИР) брали навеску гидратированной соли  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  массой 113.1 мг и растворяли в растворе азотной кислоты 60% объемом 1 мл. Приготовленный раствор довели до объема 50 мл дистиллированной водой. Содержание урана в исходном растворе  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  составило 107.31 мг/мл. Изотопный состав урана в  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ :  $^{234}\text{U}$  –

0.0016±0.0003 атомные %;  $^{235}\text{U}$  – 0.471±0.007 атомные %;  $^{238}\text{U}$  – 99.5±3 атомные %

Подготовка рабочих растворов. Из исходного раствора готовили рабочие растворы (PP). Для этого в полипропиленовые флаконы на 30 мл вносили аликвоты исходного раствора, раствор азотной кислоты и трибутилфосфат. ТБФ использовался как в чистом виде, так и в виде растворов в бензине Галоша. Состав рабочих растворов дан в таблице 1. В таблице 1 приняты следующие обозначения:  $V_{\text{ИР}}$  – объем исходного раствора  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  в 5.58 М  $\text{HNO}_3$  использованного для приготовления рабочих растворов, мл;  $V_{\text{HNO}_3}$  – объем (концентрированной) азотной кислоты плотностью 1.401 г/мл, мл;  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  – объем дистиллированной воды, мл;  $C_{\text{U}}$  – концентрация урана в рабочих растворах в единицах мг/мл и моль/л;  $V_{\text{ТБФ}}$  и  $V_{\text{БГалоша}}$  объем ТБФ и бензина Галоша использованные для приготовления рабочих растворов, мл. Приведенные в таблице значения имеют погрешность, связанную с погрешностью определения объемов жидкостей.

Таблица 1 – Состав рабочих растворов урана

№	Водная фаза					Органическая фаза	
	$V_{\text{ИР}}$ , мл	$V_{\text{HNO}_3}$ , мл	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ , мл	$C_{\text{U}}$ , мг/мл	$C_{\text{U}}$ , моль/л	$V_{\text{ТБФ}}$ , мл	$V_{\text{БГалоша}}$ , мл
PP1	4.0±0.05	9.0±0.05	11.0±0.05	17.9	0.075	1.0±0.05	0
PP1a	4.0±0.05	9.0±0.05	11.0±0.05	17.9	0.075	0.7±0.05	0.3±0.05
PP1б	4.0±0.05	9.0±0.05	11.0±0.05	17.9	0.075	0.9±0.05	0.1±0.05
PP2	8.0±0.05	9.0±0.05	7.0±0.05	35.8	0.150	1.0±0.05	0
PP3	12.0±0.05	9.0±0.05	3.0±0.05	53.7	0.225	1.0±0.05	0
PP4	2.0±0.05	9.0±0.05	13.0±0.05	8.94	0.038	0.7±0.05	0.3±0.05
PP5	1.0±0.05	9.0±0.05	14.0±0.05	4.47	0.019	0.7±0.05	0.3±0.05
PP6	3.0±0.05	9.0±0.05	12.0±0.05	13.4	0.056	0.7±0.05	0.3±0.05
PP7	5.0±0.05	9.0±0.05	10.0±0.05	22.4	0.094	0.7±0.05	0.3±0.05
PP8	1.2±0.05	9.0±0.05	13.8±0.05	5.37	0.023	0.7±0.05	0.3±0.05

## 2.2 РФА спектрометр. Подготовка образцов для РФА анализа

В лаборатории ядерной спектроскопии НИЦ Курчатовский институт – ПИЯФ используется РФА спектрометр с радиоизотопным источником рентгеновского излучения на основе радионуклида  $^{109}\text{Cd}$ . Энергия рентгеновского излучения составляет 21кэВ, активность  $^{109}\text{Cd}$  в источнике составляла 0.36ГБк. Для исследования более жесткой части спектра (более 20кэВ) вторичного излучения использовался более интенсивный радиоизотопный источник на основе  $^{241}\text{Am}$  с активностью  $8.3 \cdot 10^{10}$ Бк и энергией гамма-излучения 60кэВ.

Данный спектрометр относится к энергодисперсионному типу. Вторичное рентгеновское излучение образцов регистрировалось высокочистым германиевым детектором (HPGe). Рабочая площадь детектора  $30\text{мм}^2$ , энергетическое разрешение (ПШПВ) 200эВ по излучению  $\text{FeK}\alpha$  6.4кэВ. Спектрометрический тракт включает предварительный усилитель (PrincetonGamma-TechInstruments, Inc.(PGT)), высоковольтный источник питания детектора, спектрометрический усилитель и многоканальный анализатор АЦП-RS-8К-В на 8000 каналов фирмы Аспект.

Подготовка образцов для рентгено-флуоресцентного анализа. Для определения содержания урана раствор наносили на пленку из полиэтилентерефталата (СТО 79148549-005-2015) держателя образца с помощью пипеточного микродозатора. Объем однократно отобранного раствора составлял 5 мкл. Раствор на пленке высушивался под ИК лампой.

Для оценки чувствительности рентгено-флуоресцентной методики определения концентрации урана используются рабочие растворы с различной исходной концентрацией урана. В качестве образцов сравнения использовали водные растворы  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Обработка полученных спектров носила стандартный характер. Предварительно была выполнена калибровка спектрометра. Градуировка

энергетической шкалы и обработка спектров проводились с использованием программы Excel.

### 2.3 Гамма-спектрометр. Подготовка образцов для гамма-спектрометрических измерений

Спектры гамма-излучения регистрировали спектрометром гамма-излучения, состоящим из коаксиального HPGe-детектором р-типа GC2018 и многоканального анализатора LYNX (Canberra, USA). Относительная эффективность детектора 20 %, энергетическое разрешение 1.7кэВ по гамма-излучению  $^{60}\text{Co}$  с  $E_\gamma = 1332.5\text{кэВ}$ . Спектры гамма-излучения обрабатывались с помощью программного пакета Genie-2000.

Для регистрации низкофоновых спектров гамма-излучения урана использована многослойная пассивная защита детектора (рисунок 1), состоящая из листового железа толщиной 5 мм, меди толщиной 2 мм, листового кадмия толщиной 1 мм и свинца толщиной 10 см. Она обеспечивала скорость счета  $2.8(4) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  в пике полного поглощения  $^{210}\text{Pb}$  с энергией 46.5 кэВ.

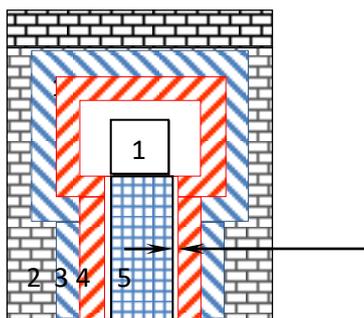


Рисунок 1. Схематическое изображение детектора с защитой. 1 – образец, 2 – свинец, 3 - кадмий, 4 – медь, 5 – HPGe детектор.

Подготовка образцов для регистрации гамма-спектров. Для регистрации спектра гамма-излучения раствор объемом 20–50 мкл наносился

на полоски фильтровальной бумаги и запаковывался в полиэтиленовые пакеты. Эти образцы помещались на крышку детектора.

Существующая экспериментальная база в виде спектрометров рентгеновского и гамма-излучения по своим физическим характеристикам (чувствительность, энергетическое разрешение, эффективность) соответствует поставленной задаче. Основным элементом новизны исследования переносится на подготовку образцов к измерению и обработку результатов измерений.

## Глава 3. Результаты спектрометрических измерений

### 3.1 Определение элементного состава методом РФА

Аналитические линии элементов определяются их энергиями. Для надежной идентификации искомого элемента желательно измерить несколько линий в данном энергетическом диапазоне. Этот диапазон определяется энергией первичного возбуждающего излучения и разрешением спектрометра. Большое значение имеют интенсивности рентгеновских переходов, которые наряду с характеристическими энергиями табулированы. В частности, интенсивности характеристических переходов используются при калибровке спектрометра по эффективности.

Для тонких образцов, когда перерассеянием и поглощением излучения можно пренебречь, интенсивность характеристического перехода прямо пропорциональна концентрации искомого элемента.

Аналитические линии в спектре имеют вид пиков, характеризуемых положением максимума (энергия) и площадью (интенсивность). Для определения максимума пика требуется задать его форму. Обычно для этого используется функция Гаусса. Интенсивность перехода пропорциональна площади пика. Пик расположен над гладким фоном. События, относящиеся к области фона, определяют статистическую ошибку измерения. Граница надежного определения линии составляет предел обнаружения в данном измерении.

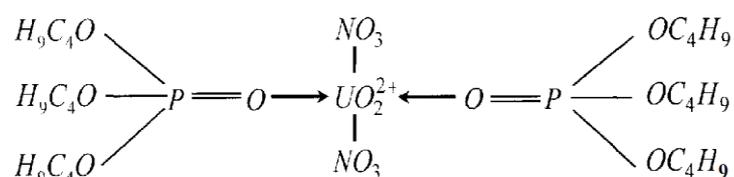
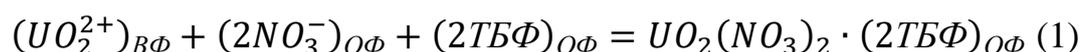
#### 3.1.1 Улучшение предела обнаружения предварительным концентрированием растворов

Часто абсолютное содержание искомого элемента в образце очень мало. В этом случае нужно брать или образцы большого объема (толстые), или предварительно увеличивать концентрацию, то есть проводить пробоподготовку.

В случае технологических урансодержащих растворов концентрация урана невелика. Для относительного повышения его концентрации используется адсорбционно-экстракционная технология [21, 22]. В нашем случае имеет место адсорбция комплекса  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2ТБФ$  на вертикальной поверхности полипропилена  $(C_3H_6)_n$  в экстракционной системе на основе раствора 5.58 М азотной кислоты и экстрагента ТБФ. В качестве экстрагента использован чистый ТБФ и растворы ТБФ содержащие 10 и 30 % бензина Галоша. Для увеличения скорости экстрагирования раствор встряхивали в течение 10–15 минут. После окончания встряхивания растворы оставляли для расслоения водной и органической фазы.

Растворимость ТБФ в воде при 25 °С составляет 0.39 г/л. При разбавлении ТБФ керосином до 10 % растворимость ТБФ в воде уменьшается до 0.22 г/л. Молекула ТБФ является полярной и поверхностно активной молекулой. Такие дифильные молекулы, взаимодействующие одновременно с полярными и неполярными средами, самопроизвольно накапливаются на границе раздела полярной и неполярной фаз. В нашем случае это граница между  $HNO_3$  и  $(C_3H_6)_n$ , которая образует поверхность раздела между жидкой и твердой фазами, на которой формируется адсорбционный слой упорядоченной структуры [23]. В адсорбционных слоях молекулы ТБФ ориентируются полярными группами в сторону полярной среды –  $HNO_3$ , а гидрофобной частью в сторону неполярной фазы –  $(C_3H_6)_n$ . К полярной части молекулы ТБФ из раствора 5.58 М  $HNO_3$  прикрепляется ион  $UO_2^{2+}$ .

Процесс экстракции урана на ТБФ описывается уравнением:



Момент заливки ТБФ в стакан соответствует началу процесса адсорбции. Адсорбцию проводили в статических условиях без встряхивания.

Подготовка образцов для РФА осуществлялась, как было описано выше (раздел 2.1).

Концентрация урана определяется по интенсивности рентгеновских переходов L-серии. С использованием стандартных растворов, содержащих уран в известной концентрации, проведена калибровка спектрометра. Время регистрации спектра составляло 1000–3000 сек. Полученный калибровочный график представлен на рисунке 2. Линейная зависимость калибровки позволяет ввести линейную градуировку в нашем методе, то есть по заданной интенсивности излучения определять концентрацию.

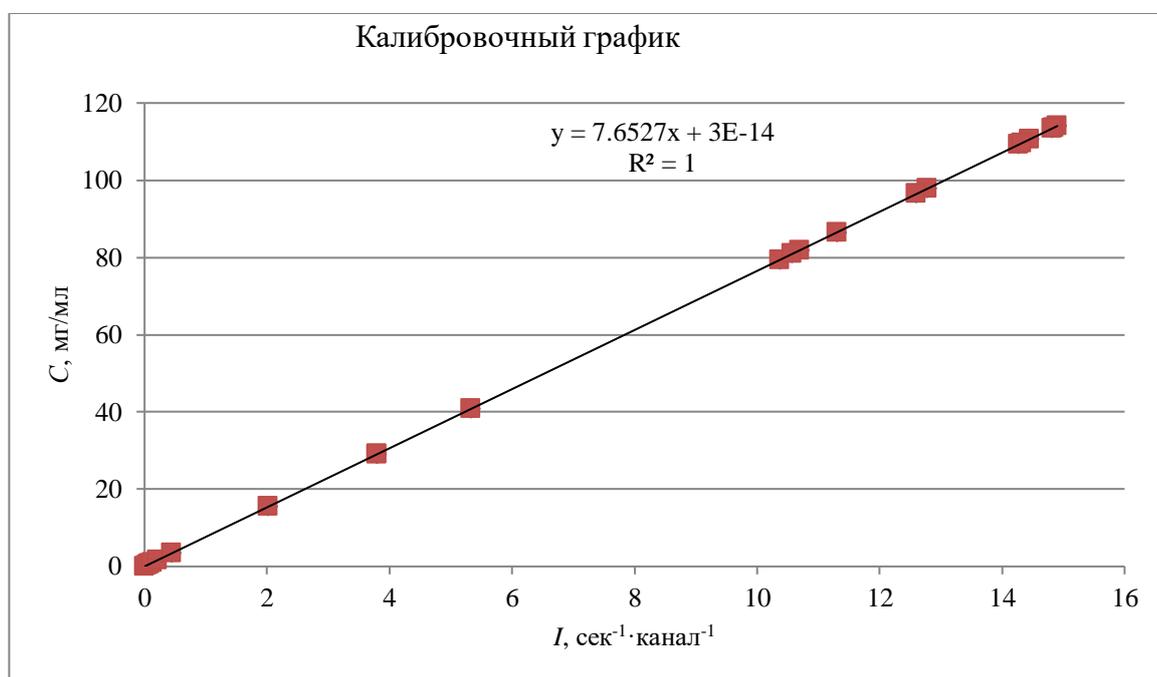


Рисунок 2. Калибровочный график для определения концентрации урана в водных растворах методом РФА

Измеренное распределение концентрации урана в системе  $(C_3H_6)_n$ –ТБФ–5.58М  $HNO_3$  вдоль границы раздела оказалось неравномерным по глубине. Профили распределения концентрации в направлении от поверхности раствора  $h = 0$  мм до дна стакана  $h = 45$  мм на границе твердой и жидкой фаз (вдоль стенки стакана) и в водной фазе (вдоль оси симметрии стакана) представлены на рисунках 3-5. Распределение концентрации урана

по глубине в центре стакана можно считать равномерным, что указывает на влияние границы фаз.

Представленные на рисунках 3-5 профили концентрации урана относятся к разным концентрациям органической фазы (ТБФ) и рабочего раствора (уран).

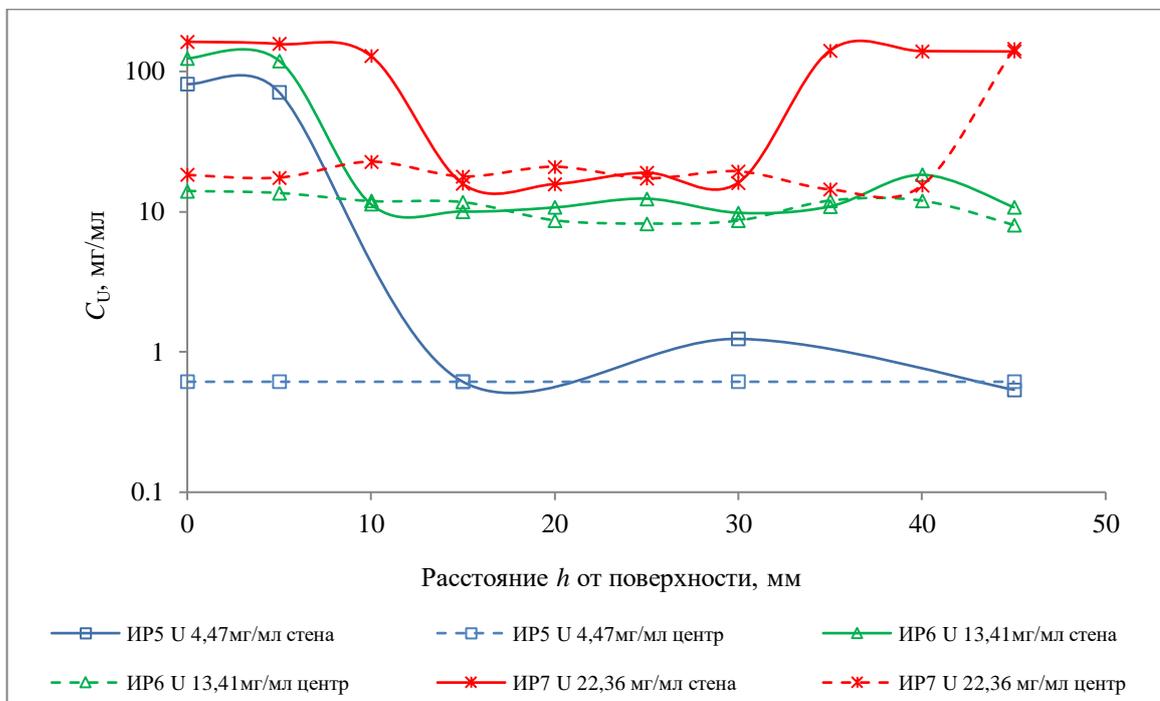


Рисунок 3. Профили распределения концентрации урана в системе  $(C_3H_6)_n$ -ТБФ- $HNO_3$ . Сплошные линии соединяют точки измеренной концентрации вдоль стенки стакана, пунктирные – вдоль оси стакана.

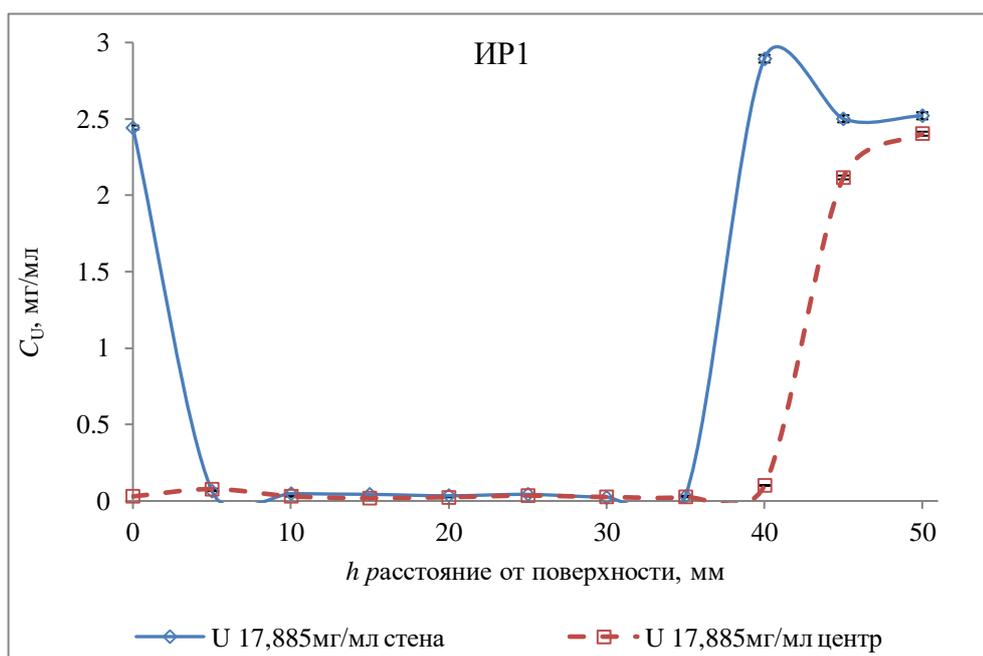


Рисунок 4. Профили распределения концентрации урана для смеси ТБФ и бензина Галоши в соотношении 70:30 при концентрации РР 17,885 мг/мл

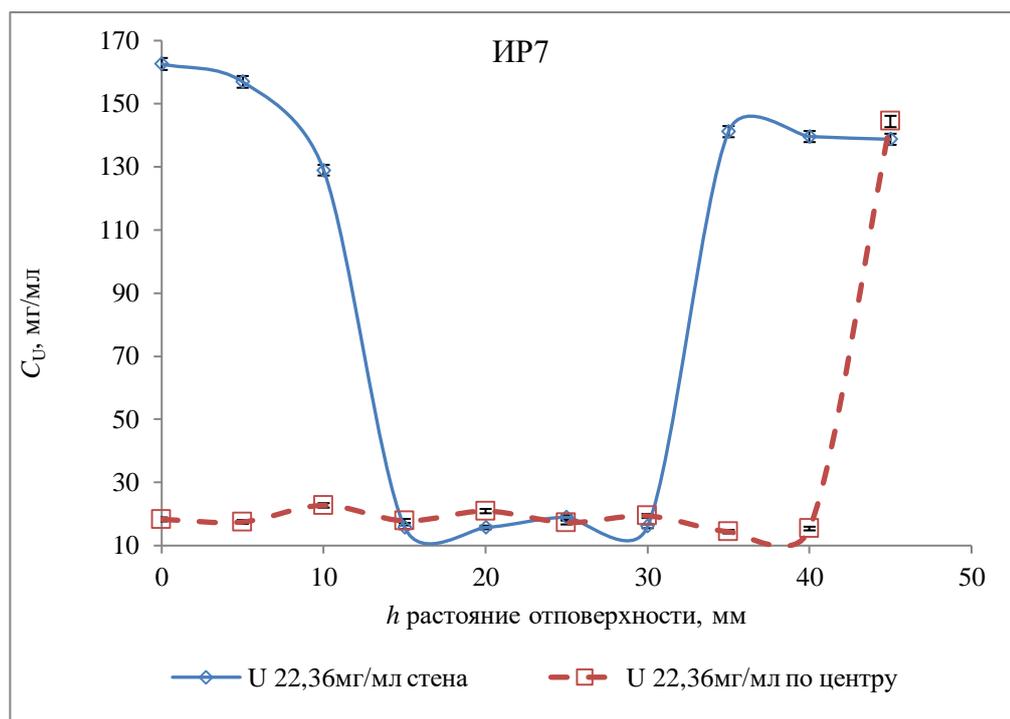


Рисунок 5. Профили распределения концентрации урана для смеси ТБФ и бензина Галоши в соотношении 70:30:30 при концентрации РР 22,36 мг/мл

На рисунках 3-5 видны ярко выраженные градиенты концентрации урана по высоте вертикальной границы раздела в адсорбционной системе  $(C_3H_6)_n$ -ТБФ-5.58М HNO<sub>3</sub>. Можно предположить, что при избытке урана и малом количестве молекул ТБФ в жидкой фазе практически все молекулы ТБФ со временем могут быть связаны в комплексы  $UO_2(NO_3)_2 \cdot (2 \cdot ТБФ)_{OF}$ , что при увеличении времени контакта фаз должно привести к росту плотности органической фазы (ТБФ).

Проведен расчет максимальной плотности комплекса  $UO_2(NO_3)_2 \cdot (2 \cdot ТБФ)_{OF}$  в адсорбционной системе  $(C_3H_6)_n$ -ТБФ-5.58М HNO<sub>3</sub>. Если предположить что в 1 моле органической фазы до адсорбции содержится  $N_{ТБФ} = \frac{\rho_{ТБФ}}{M_{ТБФ}} \cdot N_A$ ,  $N_A$ —число Авогадро, молекул ТБФ, то после адсорбции урана в 1 моле органической фазы содержится  $N_{ТБФU} = \frac{\rho_{ТБФU}}{M_{ТБФU}} \cdot N_A$

молекул комплекса  $UO_2(NO_3)_2 \cdot (2 \cdot \text{ТБФ})_{\text{ОФ}}$ . Из уравнения (1)  $2 \cdot N_{\text{ТБФ}} = N_{\text{ТБФУ}}$ , тогда максимальная плотность комплекса  $UO_2(NO_3)_2 \cdot (2 \cdot \text{ТБФ})_{\text{ОФ}}$  может быть представлена уравнением  $\rho_{\text{ТБФУ}} = \frac{\rho_{\text{ТБФ}}}{M_{\text{ТБФ}}} \cdot \frac{M_{\text{ТБФУ}}}{2} = \frac{0,9766}{266,32} \cdot \frac{936,68}{2} = 1,7 \text{ г/мл}$ .

Плотность 5.58 М $HNO_3$ .	1.1788 г/мл
Плотность ТБФ ( $\rho_{\text{ТБФ}}$ )	0.9766 г/см <sup>3</sup>
Плотность уайт спирита	0.790 г/см <sup>3</sup>
Плотность бензина Галоша	0.70–0.73 г/см <sup>3</sup> ;
Растворимость ТБФ в воде при 25 °С	0.39 г/л
Молярная масса ТБФ ( $M_{\text{ТБФ}}$ )	266.32 г/моль
Молярная масса комплекса $UO_2(NO_3)_2 \cdot (2 \cdot \text{ТБФ})_{\text{ОФ}}$ ( $M_{\text{ТБФУ}}$ )	926.68 г/моль
Молярная масса $UO_2(NO_3)_2$ безводный	394.04 г/моль

Комплекс  $UO_2(NO_3)_2 \cdot (2 \cdot \text{ТБФ})_{\text{ОФ}}$  является полярной молекулой, а материал стакана, полипропилен – неполярной. На границе твердой и жидкой фазы  $(C_3H_6)_n$ –ТБФ–5.58М  $HNO_3$  образуется слой ТБФ. В силу гравитационной сепарации комплекса  $UO_2(NO_3)_2 \cdot (2 \cdot \text{ТБФ})_{\text{ОФ}}$  этот слой имеет вертикальный градиент по концентрации. На рисунке 3 было показано, что при концентрациях урана в водной фазе 4.47 и 13.41 мг/мл максимум распределения концентрации приходится на глубину 5–10 мм от поверхности раствора. Когда концентрация урана в водной фазе 22.36 мг/мл плотность органической фазы на границе формирования большого количества комплексов  $UO_2(NO_3)_2 \cdot (2 \cdot \text{ТБФ})_{\text{ОФ}}$  становится больше плотности раствора 5.58 М  $HNO_3$  и часть органической фазы смещается на дно стакана в виде «капли», то есть области с повышенным содержанием ТБФ, граничащим с пределом растворимости.

Эти результаты легли в основу нового метода количественного определения содержания урана в водном растворе с преконцентрированием

трибутилфосфатом для понижения предела обнаружения. Погрешность измерения не превышает 10%. Предел обнаружения содержания урана в растворе улучшен с 0.26 мг/мл до 0.17 мг/мл.

### 3.1.2 Контроль примесей в технологических жидкостях

К технологическим жидкостям в ядерной промышленности относятся в первую очередь вода из охлаждающих контуров реактора, хранилищ отработанного ядерного топлива, различные растворы. Особое внимание к загрязнению технологических жидкостей связано с обеспечением радиационной безопасности и предотвращением аварий на ядерных объектах. Уран, продукты деления и распада появляются в технологических жидкостях в результате образования микротрещин в конструкционных материалах, ядерные и электрохимические реакции также приводят к образованию радиоизотопов, вымываемых водой.

Качественный контроль примесей в технологических жидкостях проводился с помощью метода РФА. Предложена простая методика исследования. Для проведения эксперимента объем отобранной воды высушивался. Образовавшийся осадок растворялся в 0.5 мл соляной кислоты, после чего образцы высушивались до постоянного веса.

На РФА спектрометре с радиоизотопным источником рентгеновского излучения  $^{109}\text{Cd}$  получены спектры вторичного рентгеновского излучения. Проведен качественный анализ элементного состава образцов. Результаты этого анализа представлены на рисунках 6-8. Характеристическое излучение анализируемых элементов проявляется в спектрах в виде пиков. Для количественного анализа нужно измерять интенсивности характеристического излучения, то есть площади пиков, и сравнивать их с эталонными образцами.

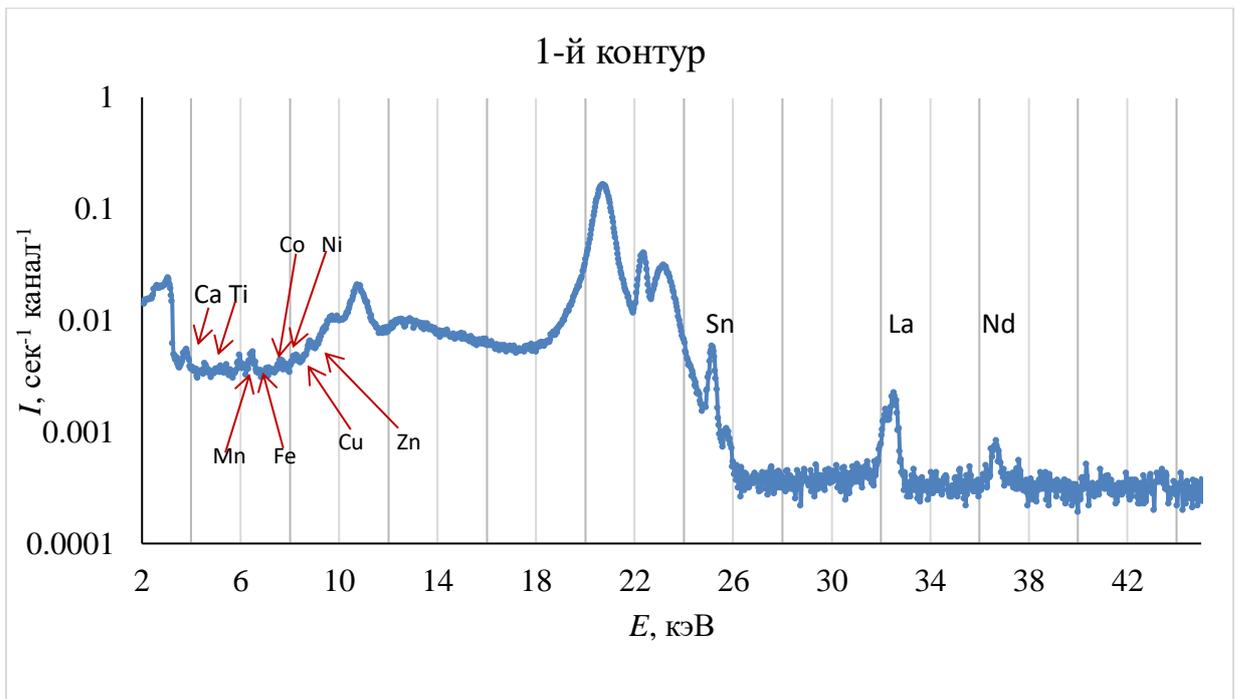


Рисунок 6. Спектр вторичного рентгеновского излучения образца воды (1-й контур).

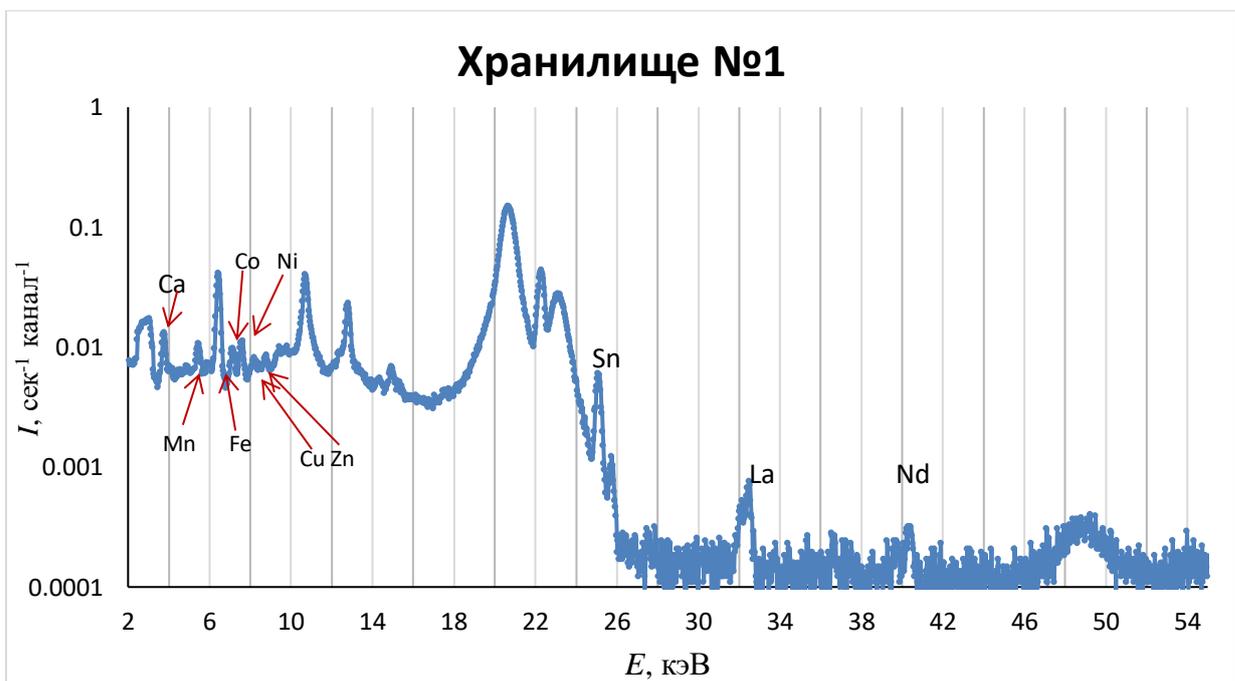


Рисунок 7. Спектр вторичного рентгеновского излучения образца воды (хранилище №1).

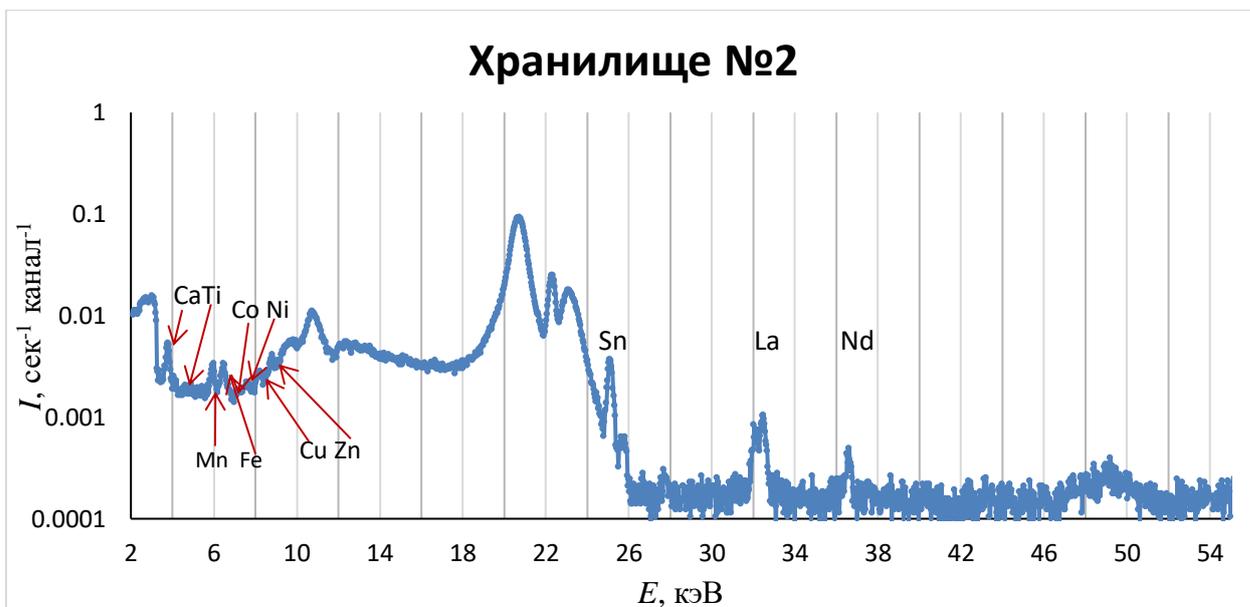


Рисунок 8. Спектр вторичного рентгеновского излучения образца воды (хранилище №2).

На рисунках 6-8 кроме линий характеристического излучения искомым элементов видны сильные линии первичного излучения  $^{109}\text{Cd}$  (К-серия,  $E \approx 23\text{кэВ}$ ) и его перерассеяния в источнике, которые определяют фон в области меньших энергий. Линии с  $E < 12\text{ кэВ}$ , Ca, Ti, Mn, Fe и других элементов, относятся к конструкционным материалам, омываемым водой.

### 3.1.3 Определение металлов в образцах эндоэдральных фуллеренов

Следующим объектом исследования с помощью РФА были выбраны эндофуллерены, содержащие металлы (ЭМФ). Данные структуры имеют особое значение для физики и химии конденсированного состояния, технических и биомедицинских применений, например, в качестве контрастирующих агентов в магнитно-резонансной и компьютерной томографии. В настоящее время синтез ЭМФ ограничивается, главным образом, получением структур для редкоземельных элементов (Gd, Eu и др.) и 3d-металлов (Fe, Co, Ni и др.).

Метод РФА позволяет исследовать не только элементный состав ЭМФ, но также определять стехиометрию комплексов. Целью исследования было изучение элементного состава эндофуллеренов в виде порошков,

растворов в органических растворителях и фуллеренсодержащей сажи(ФСС). Данные этих измерений необходимы для количественного расчета образовавшихся в процессе синтеза структур ЭМФ из общего числа фуллереновых структур.

Исследование состава эндофуллерена с внедренным европием Eu@C<sub>д</sub>. Порошок высушен под лампой до постоянного веса. Масса порошка, отобранного для анализа, 2.7мг. В спектрометре РФА в качестве источника использовался радиоизотоп <sup>241</sup>Am с энергией излучения 60 кэВ. Для определения концентрации Eu и Gd использованы стандартные солянокислые растворы. Концентрация Eu и Gd в стандартах приведена в таблице 2.

Таблица 2– Содержание Gd и Eu в стандартных растворах

Элемент	Gd	Eu
Объем стандарта, мл	0.1	0.45
Концентрация, мг/мл	21.1	0.062

Время набора спектра исследуемого образца составило 8700 секунд. Время набора стандартных спектров европия и гадолиния составило 1800 секунд для каждого стандарта. Спектры исследуемого образца и стандартных растворов представлены на рисунке 9. Они приведены к времени регистрации 1 секунда.

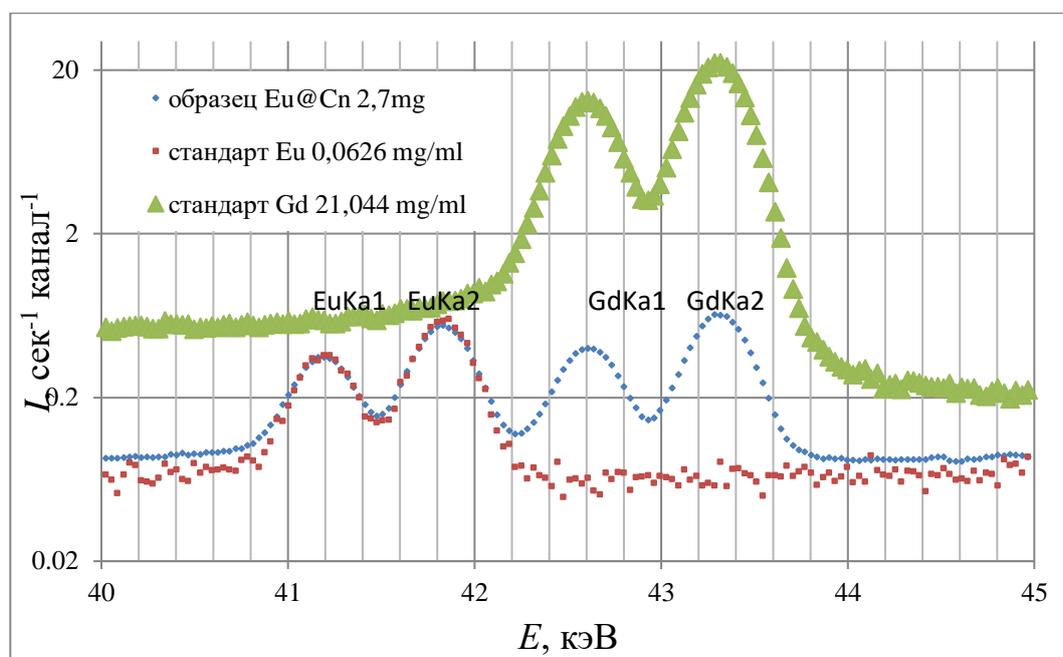


Рисунок 9. Спектры вторичного рентгеновского излучения образца эндофуллера Eu@Cn и стандартов Eu и Gd.

Результаты определения методом сравнения содержания Eu и Gd в образце эндофуллера представлены в таблице 3.

Таблица 3– Содержание Eu и Gd в порошке эндофуллера

Элемент	Eu	Gd
Концентрация, % масс	0.84	1.82

Контроль чистоты образца ФСС с Eu. ФСС кроме полезного элемента может содержать различные примеси, например более легкие элементы из электродов. При измерениях использовался источник внешнего излучения  $^{109}\text{Cd}$ . Масса образца, отобранного для анализа, 4.01 мг. Для определения элементного состава образца был использован ГСО раствора ионов металлов КС-1 (см. таблицу 4). Объем стандартного раствора КС-1 отобранного для анализа 0.1 мл. Для определения концентрации Zr использован отдельный стандартный раствор. Данные о содержании элементов в стандартах приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Концентрация элементов в растворе КС-1 и в стандарте циркония

	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Mo	Zr
Объем, мл	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Концентрация, мг/мл	0.5	1.0	1.0	2.0	1.0	0.5	1.0	1.0	0.97

Время набора спектра исследуемого образца составило 15000 секунд. Время набора спектров стандартных растворов КС-1 и циркония составило 3000 и 1800 секунд соответственно. Спектры излучения исследуемого и стандартных образцов представлены на рисунке 10. Спектры приведены к времени регистрации 1 секунда.

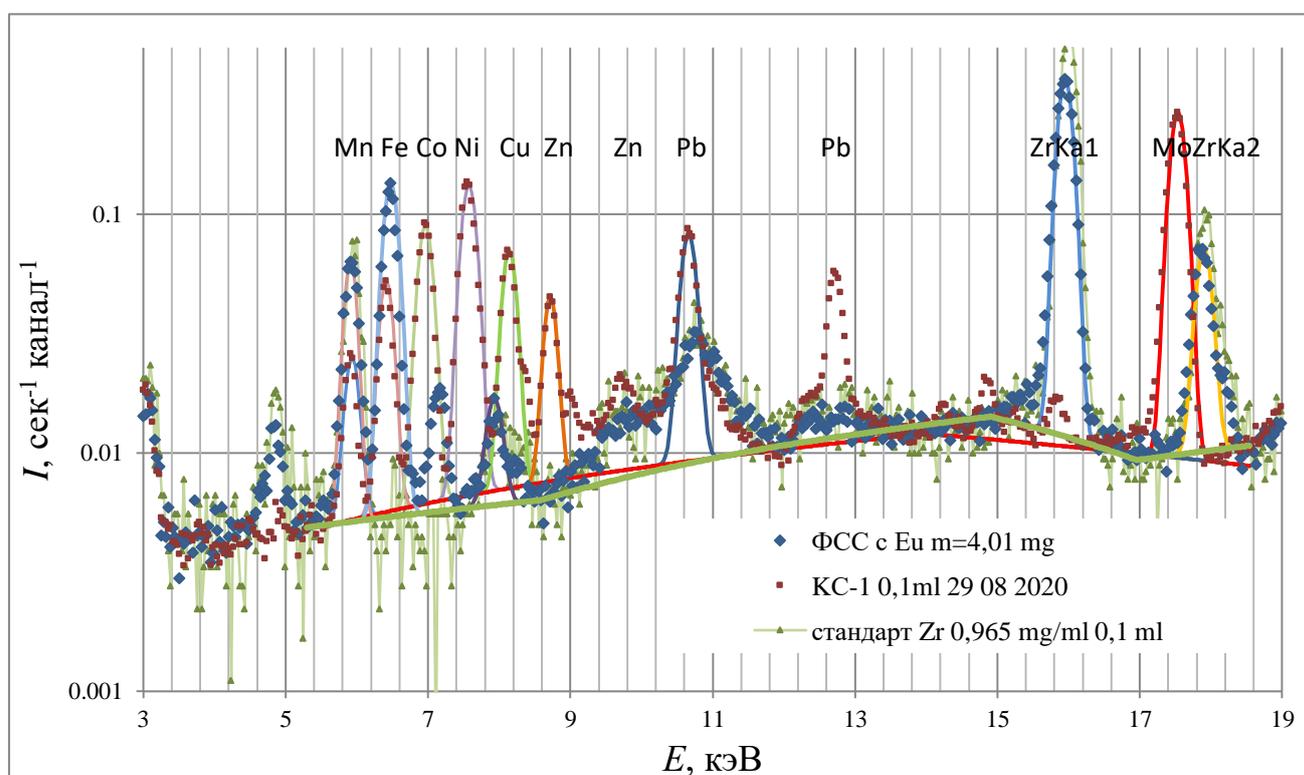


Рисунок 10. Спектры рентгеновского излучения образца ФСС с Еи стандартов КС-1 и циркония

При определении концентрации европия в образце использован источник внешнего возбуждения на основе радионуклида <sup>241</sup>Am. Масса образца, отобранного для анализа, 4.24 мг. Для определения концентрации Eu использован стандартный солянокислый раствор. Содержание европия в

стандартном растворе было приведено в таблице 2. Время набора спектров исследуемого образца и стандарта составило 17000 и 1800 секунд соответственно. Спектры излучения исследуемого и стандартного образцов представлены на рисунке 11. Спектры приведены к времени регистрации 1 секунда.

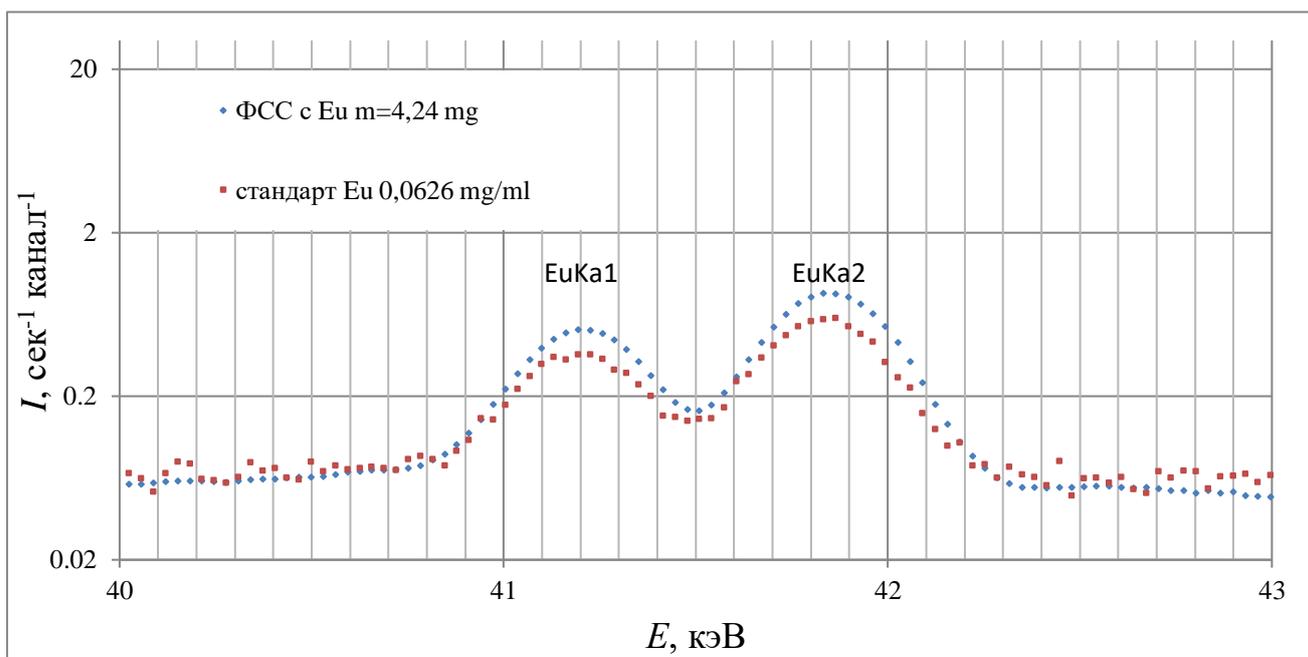


Рисунок 11. Спектры рентгеновского излучения образца ФСС с Eu и стандарта Eu

Полученное содержание примесей в сырой саже с европием из анализа интенсивностей рентгеновских линий представлено в таблице 5.

Таблица 5– Содержание примесей в ФСС с Eu

Элемент	Mn	Fe	Cu	ZrKa1	ZrKa2	Eu
Концентрация, % масс	3.36	7.44	0.47	1.50	1.36	0.22

Определение эндофуллера железа в растворе диметилформамид амина (ДМФА). Объем образца 5.05 мл выпарен на пленке. Масса сухого остатка составила 0.0048 г.

Рентгеновский спектр образца возбуждался излучением  $^{109}\text{Cd}$ . В качестве стандартного образца использован ГСО КС-1 в количестве 50 мкл.

Стандарт измерялся в тех же условиях что и образец. Рентгеновские спектры образца и стандарта представлены на рисунке 12.

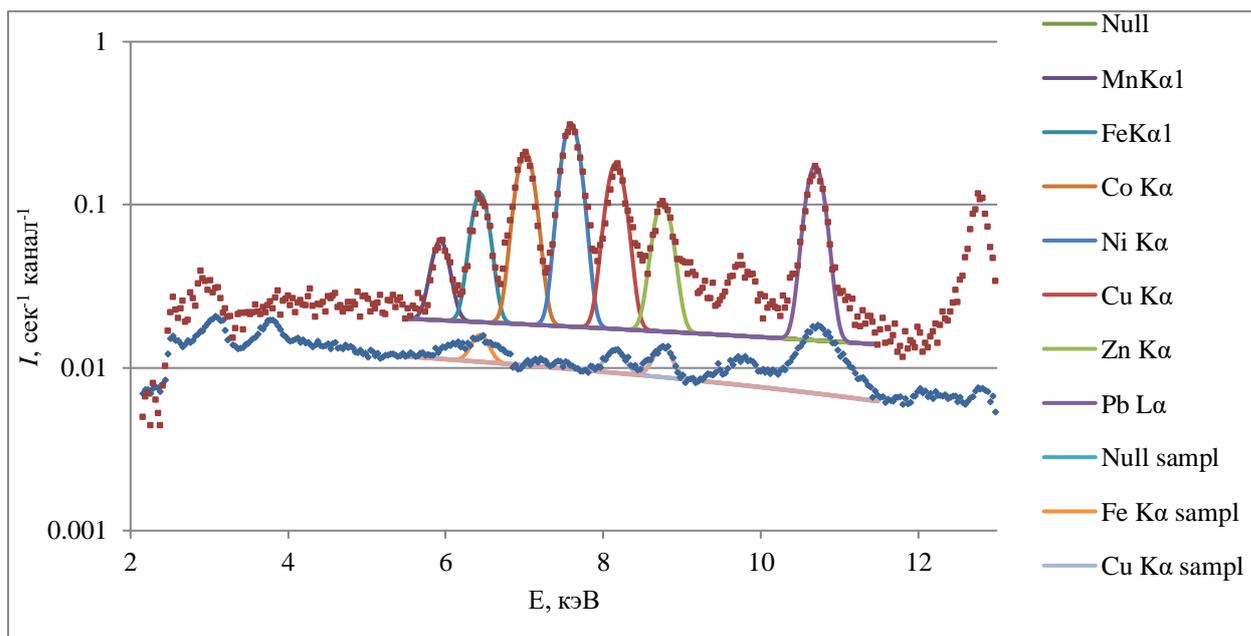


Рисунок 12. Рентгеновские спектры образца железа в  $C_{60}$  в растворе ДМФА и стандарта КС-1.

Результаты расчета концентрации Fe, Cu и Zn в экстракте ДМФА по интенсивности  $K\alpha$  серии даны в таблице 6.

Таблица 6 – Содержание Fe, Cu и Zn в экстракте ДМФА

Элемент	Fe	Cu	Zn
Концентрация, мг/мл	0.0005	0.0002	0.0003

Полученные результаты свидетельствуют о возможности достоверного определения концентрации металлов в наноуглеродных структурах для контроля технологических процессов их получения. Предложенная методика обладает точностью в пределах 10%, но отличается низкими пределами обнаружения элементов.

### 3.2 Определение изотопного состава растворов методом гамма-спектрометрии

Гамма-спектрометрия может быть использована для анализа соотношений изотопного содержания урана. В природе уран представлен тремя изотопами  $^{238}\text{U}$  (99.2742(10)%),  $^{235}\text{U}$ (0.7204(6)%) и  $^{234}\text{U}$ (0.0054(5)%). Они являются альфа-распадчиками и образуют цепочки распадов, заканчивающиеся стабильными ядрами в районе свинца (рисунок 13). Дочерние ядра оказываются в возбужденных состояниях и испускают гамма-кванты. Информация об энергиях и интенсивностях гамма-переходов в дочерних ядрах вдоль цепочек распада позволяет количественно восстанавливать содержание изотопов урана. На рисунке 13 показаны цепочки распадов  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$ .

$^{238}\text{U}$  распадается в  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{234}\text{Pa}$  и  $^{234}\text{U}$ , а  $^{234}\text{U}$  в  $^{230}\text{Th}$ .  $^{235}\text{U}$  распадается в  $^{231}\text{Th}$  и  $^{231}\text{Pa}$ . Периоды полураспада дочерних ядер много меньше периодов полураспада изотопов урана. В цепочках распада устанавливается так называемое вековое равновесие, когда число распадов дочерних ядер равняется числу распадов исходного изотопа урана.

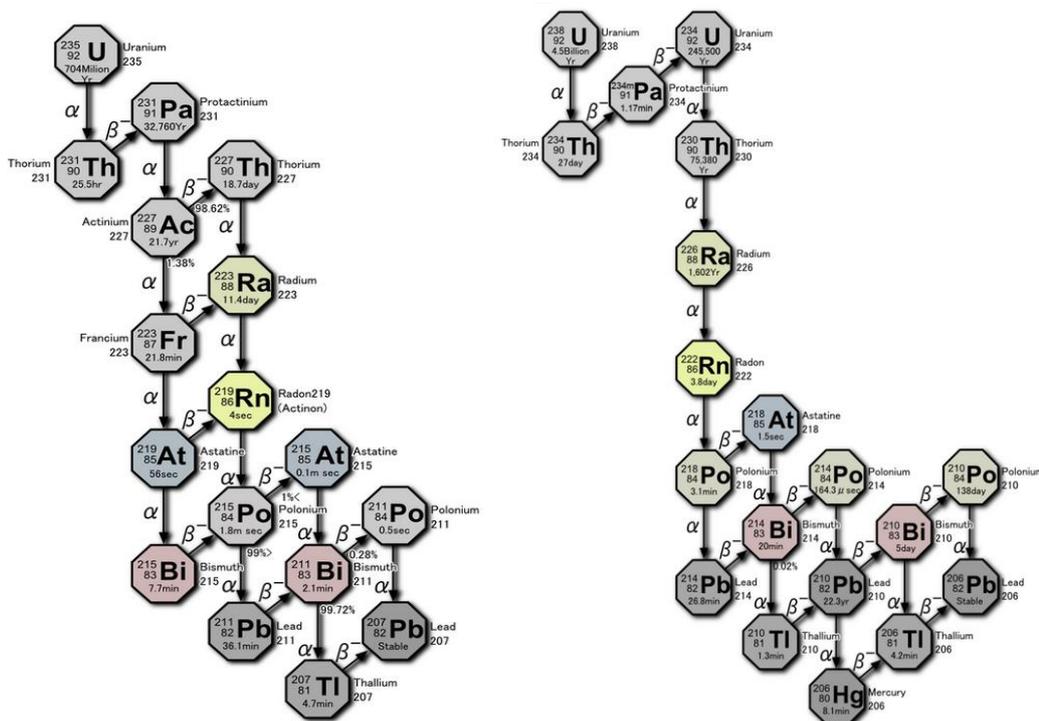


Рисунок 13. Естественные цепочки распадов  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$

Образцы урана с произвольным содержанием изотопов могут быть проанализированы на содержание в них  $^{235}\text{U}$  по характеристическому гамма-излучению продуктов распада с использованием гамма-спектроскопии. Наиболее используемые энергии и интенсивности гамма-излучения для идентификации изотопов урана хорошо известны. К ним относится гамма-излучение с энергией 185,6 кэВ  $^{235}\text{U}$  и гамма-излучение с энергией 1001,0 кэВ  $^{234\text{m}}\text{Pa}$ , предполагая, что оно находится в вековом равновесии со своим исходным  $^{238}\text{U}$ .

Альтернативно, используя гамма-спектрометр, можно измерить спектры и определить соотношение  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  путем нахождения пиковых интенсивностей соседних гамма- (или рентгеновских) пиков от каждого изотопа.

Аналитические линии гамма-излучения радионуклидов из равновесных цепочек распада  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$ , которые были использованы для определения изотопного состава урана, даны в таблице 7. В этой таблице приняты следующие обозначения:  $E_\gamma$  – энергия аналитического гамма-излучения, кэВ;  $V_{\text{abu}}$  – выход аналитического гамма-излучения на 100 распадов радиоактивного ядра;  $eff$  – абсолютная эффективность детектора.

Таблица 7 – Аналитические линии  $\gamma$ -излучения радионуклидов из равновесных цепочек распада  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$

Радионуклид	$E_\gamma$ , кэВ	$V_{\text{abu}}$ , %	$eff$
$^{234}\text{U}$	53.231	0.119	0.0536
$^{235}\text{U}$	143.786	10.53	0.1484
	109.178	1.5	0.1573
	163.379	4.855	0.1421
	185.739	53.15	0.1341
	205.333	4.7	0.12716
$^{238}\text{U}$	63.288	3.812	0.08461
	83.307	0.0702	0.13071

	92.353	2.725	0.14417
	92.778	2.688	
	766.412	0.2067	0.03471
	1000.997	0.889	0.0268

Примечание: Аналитические линии  $^{234}\text{U}$  происходят от распада  $^{230}\text{Th}$

### 3.2.1 Гамма-спектрометрическая методика определения изотопного состава ураносодержащих образцов

Гамма-спектрометрическая методика использовалась при исследовании изотопного состава рабочих растворов содержащих уран. В системе полипропилен  $(\text{C}_3\text{H}_6)_n$ –ТБФ–5.58 М  $\text{HNO}_3$  проведена адсорбция урана на границе раздела жидкой и твердой фазы. Водная фаза – раствор уранила азотнокислого в 5.58 М  $\text{HNO}_3$ , органическая фаза – смесь ТБФ и бензина Галоша в соотношении 70 : 30 (рабочий раствор РР1). Время контакта фаз  $t_c = 5$ –9 дней. В процессе контакта фаз зарегистрированы спектры гамма-излучения аликвот отобранных на границе раздела твердой и жидкой фаз в системе  $(\text{C}_3\text{H}_6)_n$ –ТБФ–5.58 М  $\text{HNO}_3$  на разной глубине от поверхности раствора РР1 (Рисунок 14). Объем аликвоты, взятой для регистрации спектра, составил 25 мкл. Все спектры на рисунке 14 приведены к времени регистрации  $t_m = 1$  секунда.

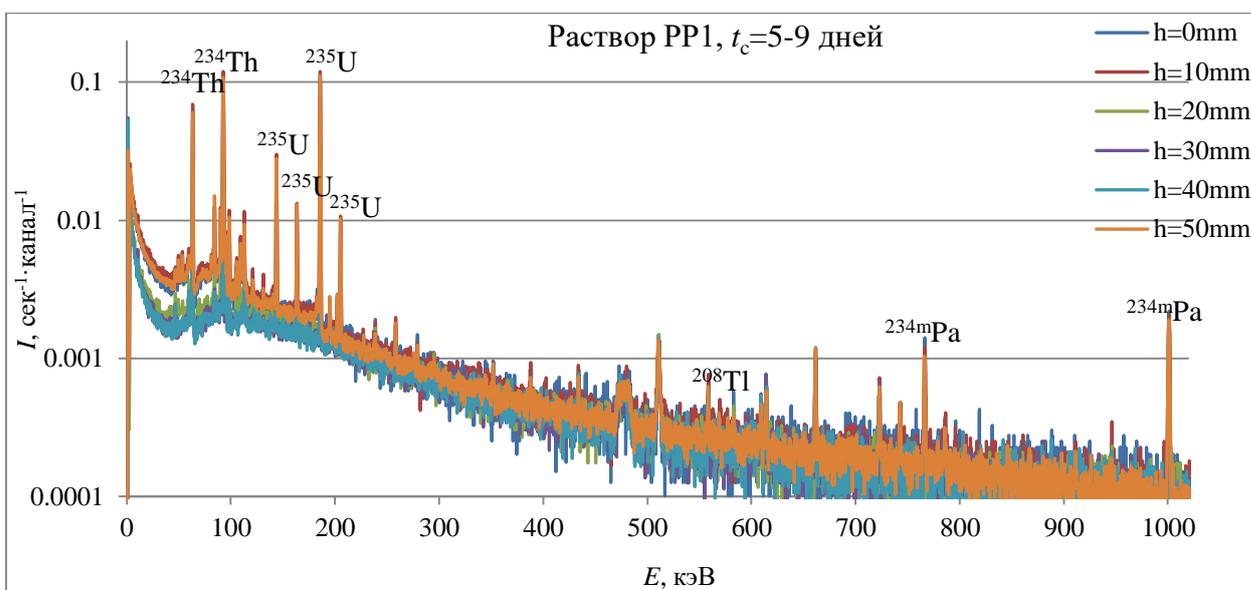


Рисунок 14. Спектры  $\gamma$ -излучения образцов отобранных на границе раздела жидкой и твердой фаз в системе  $(C_3H_6)_n$ -ТБФ-5.58 М  $HNO_3$  на разной глубине от поверхности раствора.

На рисунке 15 показаны аналитические линии гамма-излучения из спектра гамма-излучения аликвот раствора РР1 отобранных с границы раздела фаз в системе  $(C_3H_6)_n$ -ТБФ-5.58 М  $HNO_3$  в зоне адсорбции комплекса  $UO_2(NO_3)_2 \cdot (2 \cdot ТБФ)_{ОФ}$ . На рисунке 15 представлены сдвоенная аналитическая линия  $^{234}Th$  ( $E_\gamma = 92.353$  и  $92.778$  кэВ, переходы в  $^{234}Pa$ ) и аналитическая линия  $^{235}U$  ( $E_\gamma = 185.739$  кэВ, переход в  $^{231}Th$ ).

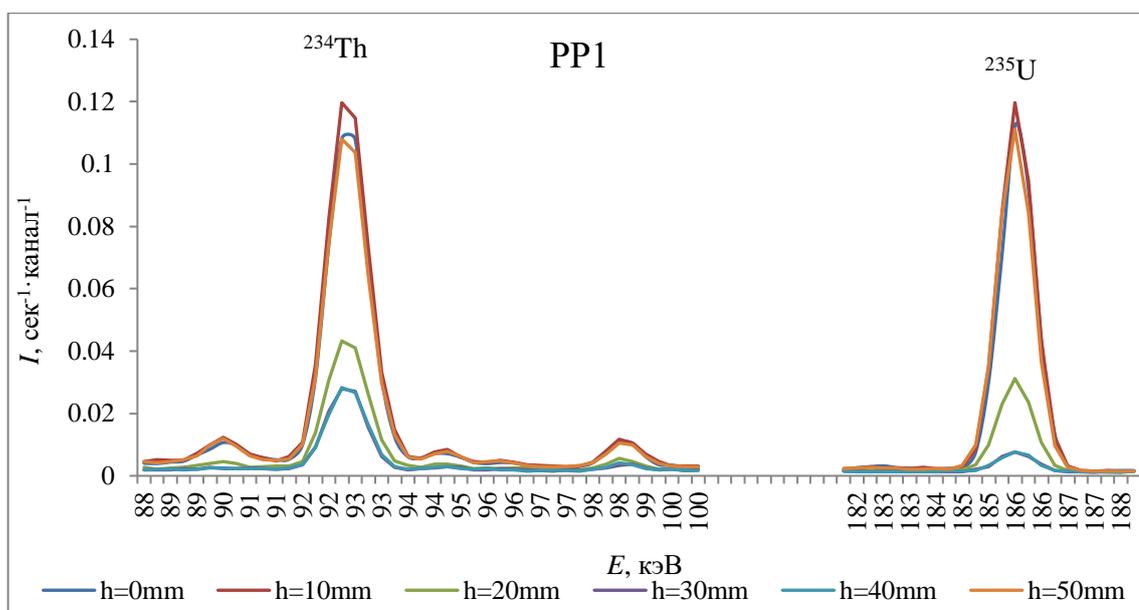


Рисунок 15. Аналитические линиями  $^{234}\text{Th}$  и  $^{235}\text{U}$  в спектрах аликвот с границы раздела твердой и жидкой фаз в системе  $(\text{C}_3\text{H}_6)_n\text{-ТБФ-}5.58 \text{ M HNO}_3$ . Органическая фаза смесь ТБФ и бензина Галоша в соотношении 70:30.  $t_m = 1 \text{ сек}$ ,  $t_c = 5\text{--}9 \text{ д}$ .

В равновесной цепи распада  $^{238}_{92}\text{U} \xrightarrow{\alpha, T_{1/2}=4.4 \cdot 10^9 \text{ y}} ^{234}_{90}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-, T_{1/2}=24.1 \text{ d}} ^{234m}_{91}\text{Pa}$ , из-за огромной разницы в периодах полураспада, активность  $^{234}\text{Th}$  равна активности  $^{238}\text{U}$ . Изменение отношения площадей пиков полного поглощения  $^{234}\text{Th}$  ( $E_\gamma = 92.353$  и  $92.778$  кэВ),  $^{234m}\text{Pa}$  ( $E_\gamma = 1000.997$  кэВ) и  $^{235}\text{U}$  ( $E_\gamma = 185.739$  кэВ) пропорционально отношению концентраций 238 и 235 урана в отобранных аликвотах. Отношение  $I_{185}/I_{92}$  интенсивностей аналитического гамма-излучения с энергиями 185.739 и 92.7 кэВ, отношение  $I_{185}/I_{1001}$  интенсивностей гамма-излучения с энергиями 185.739 и 1000.997 кэВ в спектрах аликвот, отобранных на поверхности раздела твердой и жидкой фаз в системе  $(\text{C}_3\text{H}_6)_n\text{-ТБФ-}5.58 \text{ M HNO}_3$  на разных расстояниях  $h$  от поверхности раствора РР1, представлено на рисунке 16.

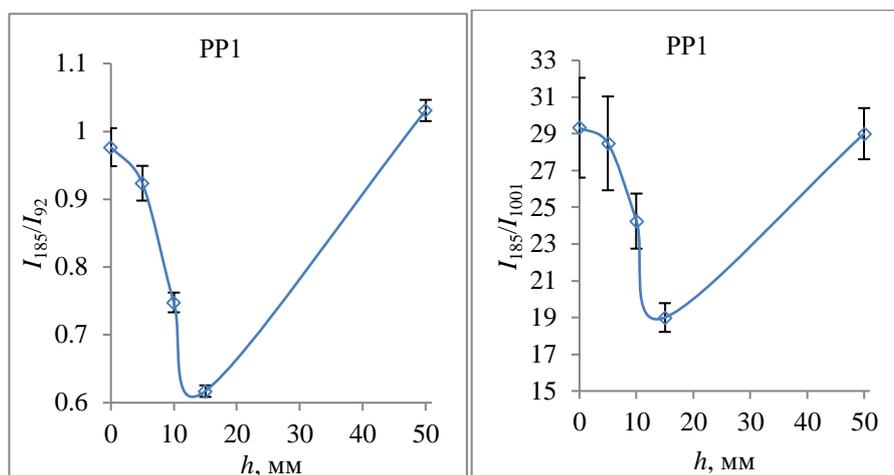


Рисунок 16. Зависимости отношений  $I_{185}/I_{92}$  и  $I_{185}/I_{1001}$  по глубине  $h$  на поверхности раздела фаз  $(C_3H_6)_n$ -ТБФ-5.58 М  $HNO_3$ . Рабочий раствор PP1, содержание бензина Галоши в ТБФ 30%.

Изотопный состав урана рассчитан по формуле

$$C_i = \frac{N_i \cdot 100}{N_{234} + N_{235} + N_{238}}, \quad (2)$$

где  $N_i$  – количество атомов изотопа  ${}^iU$  в образце ( $i = 234, 235, 238$ ). Величину  $N_i$  рассчитывали из условия  $A_i = \lambda_i N_i$ , где  $A_i$  – активность изотопа  ${}^iU$ , Бк;  $\lambda_i$  – постоянная распада  ${}^iU$ . Активность изотопов урана (Бк) рассчитывали по радионуклидам из равновесных цепочек распада  ${}^{234}U$ ,  ${}^{235}U$  и  ${}^{238}U$  по формуле

$$A = \frac{S}{t \cdot V_{abu} \cdot eff} \cdot 100, \quad (3)$$

где  $S$  – площадь аналитического пика радионуклида в спектре гамма-излучения образца;  $t$  – время регистрации спектра, сек. Активности всех радионуклидов приведены для равновесного состояния. Вероятности распадов равны:

- 100 % для  ${}^{235}U$  в цепочке  ${}^{235}U \rightarrow {}^{231}Th$ ;
- 100 % для  ${}^{238}U$  в цепочке  ${}^{238}U \rightarrow {}^{234}Th$ ;
- 99.89 % для  ${}^{234}Th$  в цепочке  ${}^{238}U \rightarrow {}^{234}Th \rightarrow {}^{234m}Pa$ .

На рисунке 17 показано рассчитанное изменение концентрации изотопов урана на границе раздела твердой и жидкой фаз в системе  $(C_3H_6)_n$ -ТБФ-5.58 М  $HNO_3$  на разной глубине  $h$  (мм) от поверхности раствора PP1.

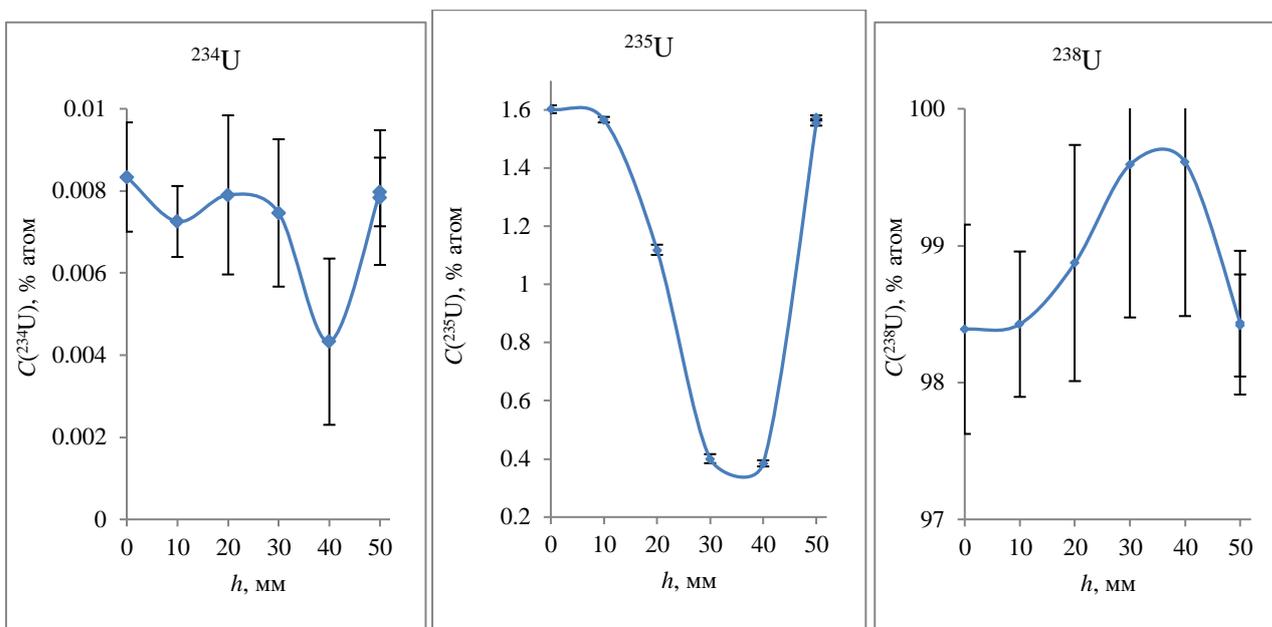


Рисунок 17. Распределение изотопов урана на поверхности раздела твердой и жидкой фаз в системе  $(\text{C}_3\text{H}_6)_n$ –ТБФ–5.58 М  $\text{HNO}_3$  в направлении от поверхности раствора ( $h = 0$  мм) до дна стакана ( $h = 50$  мм). Органическая фаза – смесь ТБФ–бензин Галоши в соотношении 70:30 (PP1),  $t_c = 5$ –9 дней.

В системе  $(\text{C}_3\text{H}_6)_n$ –ТБФ–5.58 М  $\text{HNO}_3$  с органической фазой из смеси ТБФ и бензина Галоша взятых в соотношении 70:30 (раствор PP1) концентрация  $^{235}\text{U}$  на дне стакана ( $h = 50$  мм) составила  $1.5752 \pm 0.0016$  ат %, а отношение концентраций  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$  составило  $(1.5752 \pm 0.0016) / (98.4 \pm 0.4) = 0.0160 \pm 0.0008$ .

Полученный результат можно трактовать как обогащение урана по изотопному составу, что потребовало дополнительного исследования. Для этого использовалась адсорбция комплекса  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot (2 \cdot \text{ТБФ})$  на твердой поверхности полипропилена  $(\text{C}_3\text{H}_6)_n$  из жидкой фазы на основе раствора PP7 с органической фазой из смеси бензина Галоши и ТБФ взятых в соотношении 30:70.

В процессе контакта фаз через 10-16 дней зарегистрированы спектры  $\gamma$ -излучения образцов отобранных на границе раздела фаз в системе  $(\text{C}_3\text{H}_6)_n$ –ТБФ–5.58 М  $\text{HNO}_3$  на разной глубине от поверхности рабочего раствора ИР7 (рисунок 18). Объем каждой аликвоты, отобранной для регистрации

спектров, составил 25 мкл. Полученные спектры, представленные на рисунке 18, приведены к времени регистрации  $t_m = 1$  секунда.

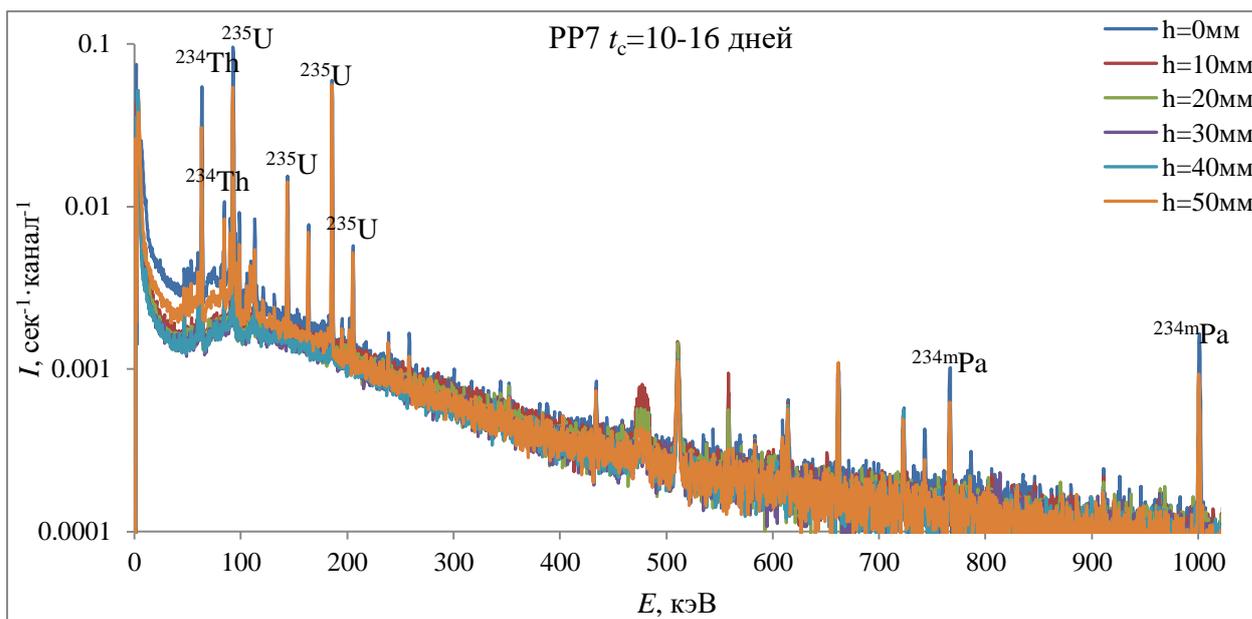


Рисунок 18. Спектры гамма-излучения образцов, отобранных на границе раздела твердой и жидкой фаз в системе  $(C_3H_6)_n$ -ТБФ-5.58 М  $HNO_3$ , на разной глубине от поверхности раствора.

На рисунках 19а и 19б показаны фрагменты спектров гамма-излучения аликвот, отобранных с границы раздела фаз в системе  $(C_3H_6)_n$ -ТБФ-5.58 М  $HNO_3$ , на основе раствора РР7 с органической фазой из раствора ТБФ и бензин Галоши взятых в соотношении 70:30 в зоне адсорбции комплекса  $UO_2(NO_3)_2 \cdot (2 \cdot ТБФ)_{OF}$ . На рисунке 19а представлена сдвоенная аналитическая линия  $^{234}Th$  ( $E_\gamma = 92.353$  и  $92.778$  кэВ) и аналитическая линия  $^{235}U$  ( $E_\gamma = 185.739$  кэВ). На рисунке 19б представлена аналитическая линия  $^{234m}Pa$  с энергией  $1000.997$  кэВ.

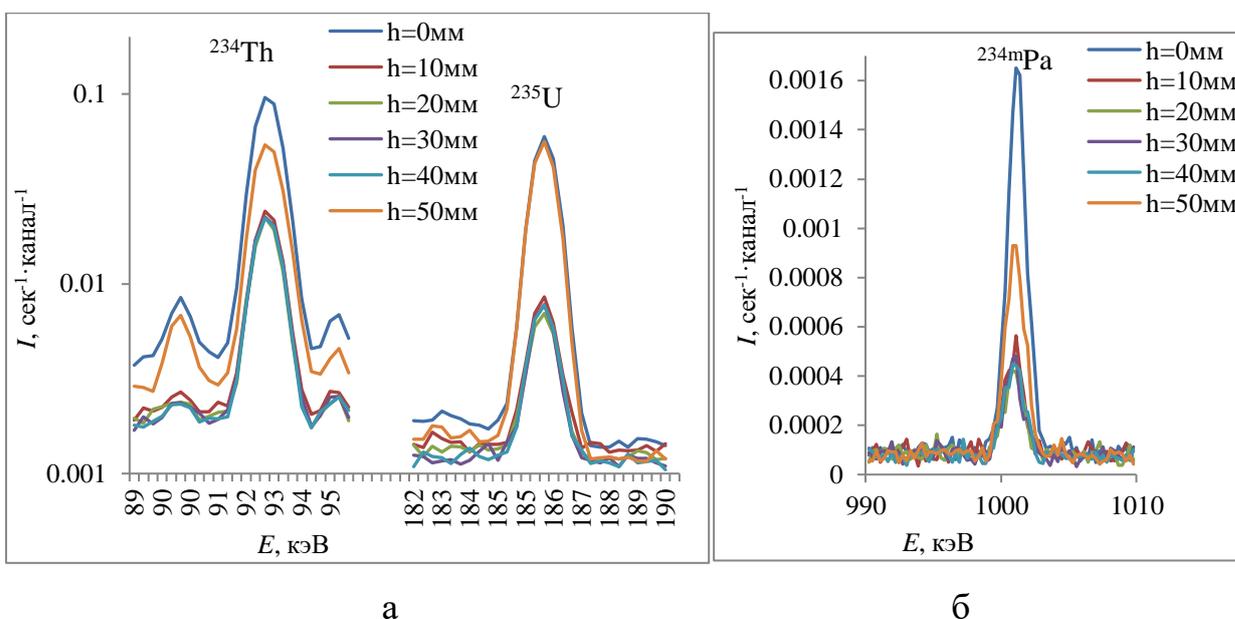


Рисунок 19. Аналитические линии  $^{235}\text{U}$  и  $^{234}\text{Th}$  ( $^{238}\text{U}$ ) в спектрах гамма-излучения аликвот, отобранных на разной глубине вдоль границы раздела фаз в системе  $(\text{C}_3\text{H}_6)_n$ –ТБФ–5.58 М  $\text{HNO}_3$ . Органическая фаза – раствор бензина Галоши в ТБФ взятый в соотношении 30:70.

Для определения изотопного распределения урана рассчитано отношение интенсивностей аналитического гамма-излучения с энергиями 185.739 и 92.7 кэВ ( $I_{185}/I_{92}$ ), а так же отношение интенсивностей гамма-излучения с энергиями 185.739 и 1000.997 кэВ ( $I_{185}/I_{1001}$ ). Нарисунках 20а и 20б показаны значения отношений  $I_{185}/I_{92}$  и  $I_{185}/I_{1001}$  на разных глубинах  $h$  от поверхности раствора РР7.

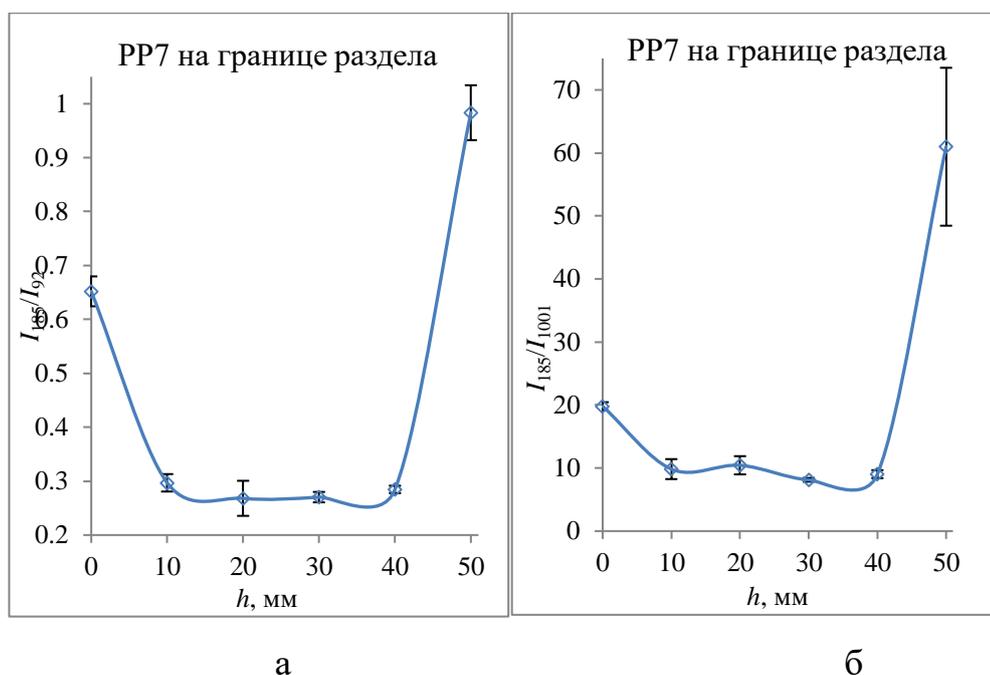


Рисунок 20. Зависимости отношений  $I_{185}/I_{92}$  и  $I_{185}/I_{1001}$  от глубины  $h$  на поверхности раздела фаз  $(C_3H_6)_n$ -ТБФ-5.58 М  $HNO_3$ . Рабочий раствор PP7, содержание бензина Галоши в ТБФ 30%.

На рисунке 21 дано изменение концентрации изотопов урана в аликвотах объемом 25 мкл, отобранных на границе раздела фаз в системе  $(C_3H_6)_n$ -ТБФ-5.58 М  $HNO_3$ , в направлении от поверхности раствора ( $h = 0$  мм) до дна стакана ( $h = 50$  мм).

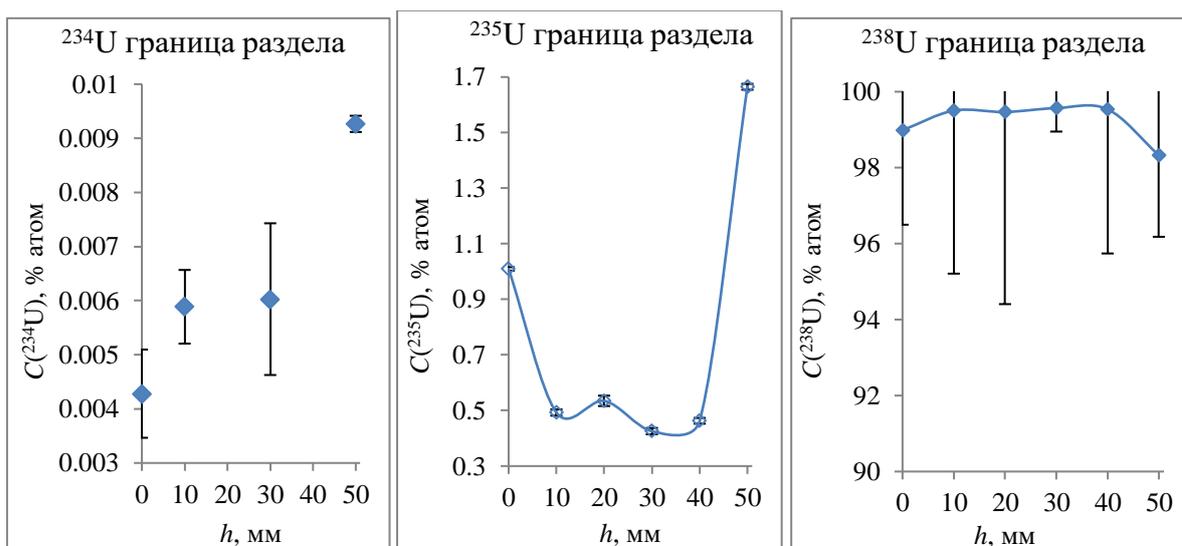


Рисунок 21. Распределение изотопного состава урана на границе раздела фаз в системе  $(C_3H_6)_n$ -ТБФ-5.58 М  $HNO_3$  в направлении от

поверхности раствора ( $h = 0$  мм) до дна стакана ( $h = 50$  мм). Рабочий раствор РР7.

Приведенная концентрация изотопов урана рассчитана по формуле (2). В системе  $(C_3H_6)_n$ -ТБФ-5.58 М  $HNO_3$  с органической фазой из смеси ТБФ и бензина Галоши взятых в соотношении 70:30 (раствор РР7) концентрация урана  $^{235}U$  на дне стакана ( $h = 50$  мм) составила  $1.665 \pm 0.011$  ат %, а отношение концентраций  $^{235}U$  и  $^{238}U$  на дне стакана составило  $(1.665 \pm 0.011)/(98.3 \pm 2.1) = 0.0169 \pm 0.0005$ .

### 3.2.2 Спектрометрическая методика определения урана и продуктов его деления и распада в технологических жидкостях

Объектом исследования была вода из первого контура реактора и хранилищ отработанного ядерного топлива, которая может содержать как уран, так и продукты его деления и распада и элементы, содержащиеся в конструкционных материалах.

Для образцов воды, отобранных из первого контура реактора и хранилищ отработанного топлива, измерены спектры  $\gamma$ -излучения (рисунки 22-24). Обнаружены линии некоторых изотопов из равновесных цепочек распада урана и рассчитана их удельная активность (таблицы 8-10).

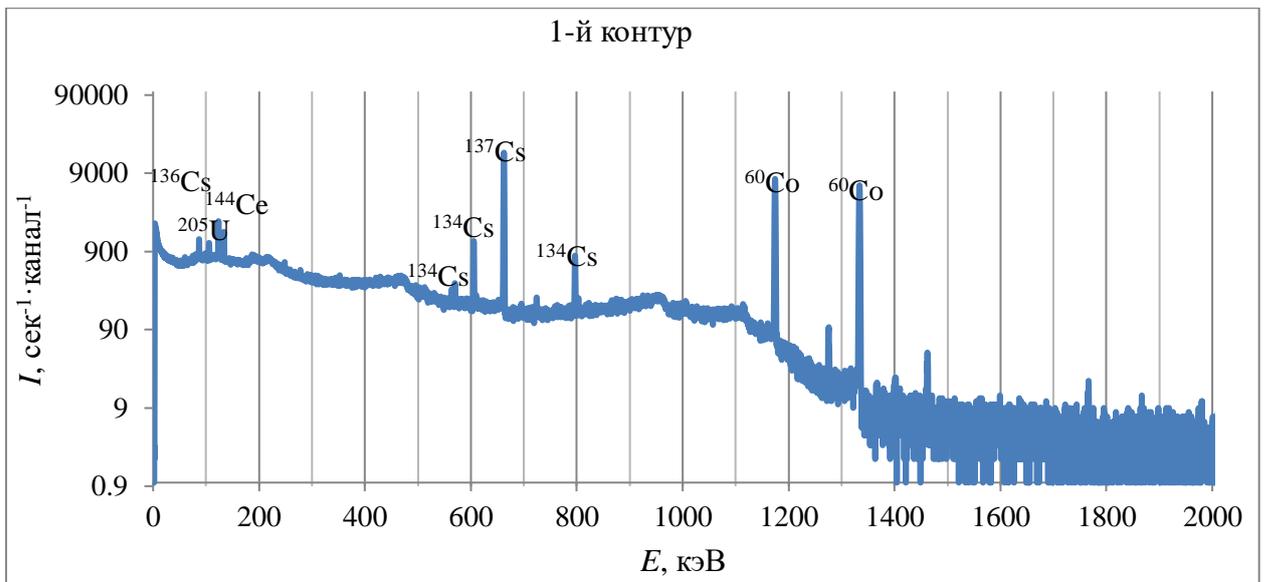


Рисунок 22. Спектры  $\gamma$ -излучения образца воды, отобранного из первого контура реактора

Таблица 8 – Изотопный состав примесей в образце воды, отобранном из первого контура реактора.

Нуклид	Энергия, кэВ	Акт. уд, мкКю/мл	$\Delta$ Акт.	Выход	$T_{1/2}$ , сек
CS-136	86,29	6,81E-06	8,82E-07	0,0633	1,13E+06
U-235	105,3	7,66E-06	4,01E-07	0,01	2,22E+16
CE-144	133,53	1,47E-05	4,55E-07	0,108	2,46E+07
CS-134	563,26	1,17E-05	2,68E-06	0,0838	6,51E+07
CS-134	569,29	1,17E-05	1,45E-06	0,1543	6,51E+07
CS-134	604,66	1,17E-05	3,02E-07	0,976	6,51E+07
CS-137	661,62	2,29E-05	8,73E-07	0,8462	9,52E+08
CS-134	795,76	1,17E-05	4,56E-07	0,854	6,51E+07
CO-60	1173,23	2,04E-05	9,75E-07	0,9986	1,64E+08
CO-60	1332,51	2,04E-05	9,80E-07	0,9998	1,64E+08

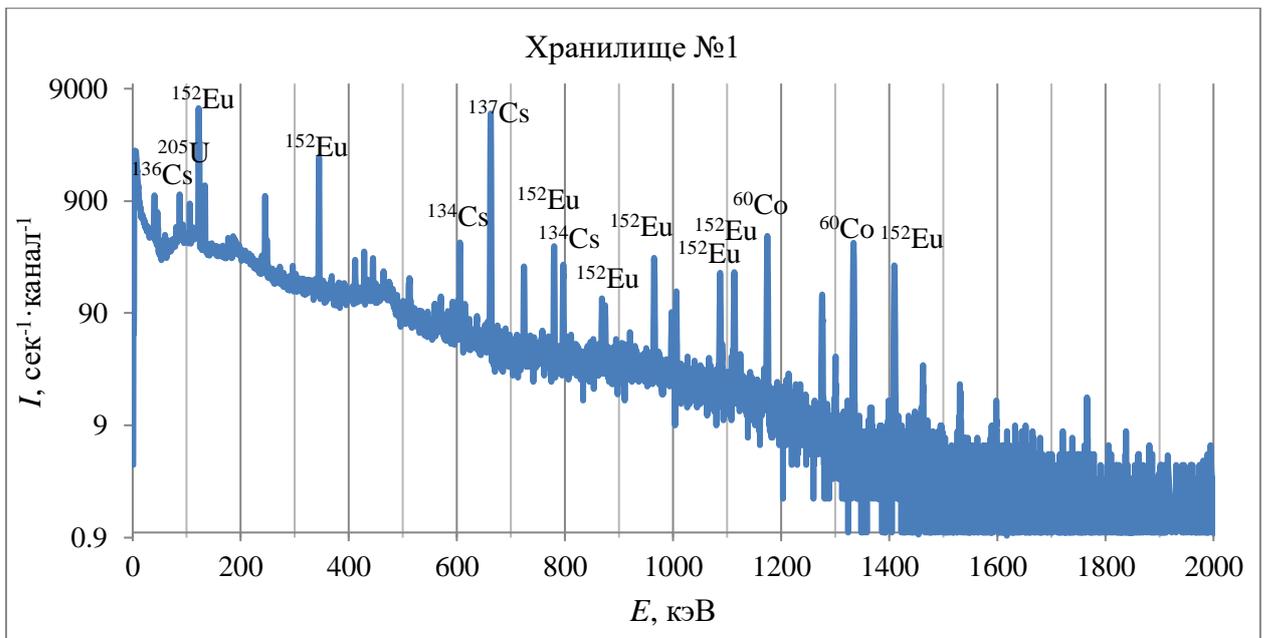


Рисунок 23. Спектры  $\gamma$ -излучения образца воды, отобранного из хранилища №1

Таблица 9 – Изотопный состав примесей в образце воды, отобранном из хранилища №1

Нуклид	Энергия, кэВ	Акт. уд, мкКю/мл	$\Delta$ Акт.	Выход	$T_{1/2}$ , сек
CS-136	86,29	1,37E-06	1,39E-07	0,0633	1,13E+06
U-235	105,3	7,66E-06	7,47E-07	0,01	2,22E+16
EU-152	121,78	6,19E-06	5,19E-08	0,294	4,26E+08
CE-144	133,53	1,94E-06	9,28E-08	0,108	2,46E+07
EU-152	344,3	6,19E-06	8,89E-08	0,27	4,26E+08
CS-134	604,66	5,46E-07	2,75E-08	0,976	6,51E+07
CS-137	661,62	1,21E-05	7,85E-08	0,8462	9,52E+08
EU-152	778,9	6,19E-06	2,20E-07	0,1299	4,26E+08
CS-134	795,76	5,46E-07	2,47E-08	0,854	6,51E+07
CO-60	1173,23	1,79E-06	4,16E-08	0,9986	1,64E+08
CO-60	1332,51	1,79E-06	3,85E-08	0,9998	1,64E+08

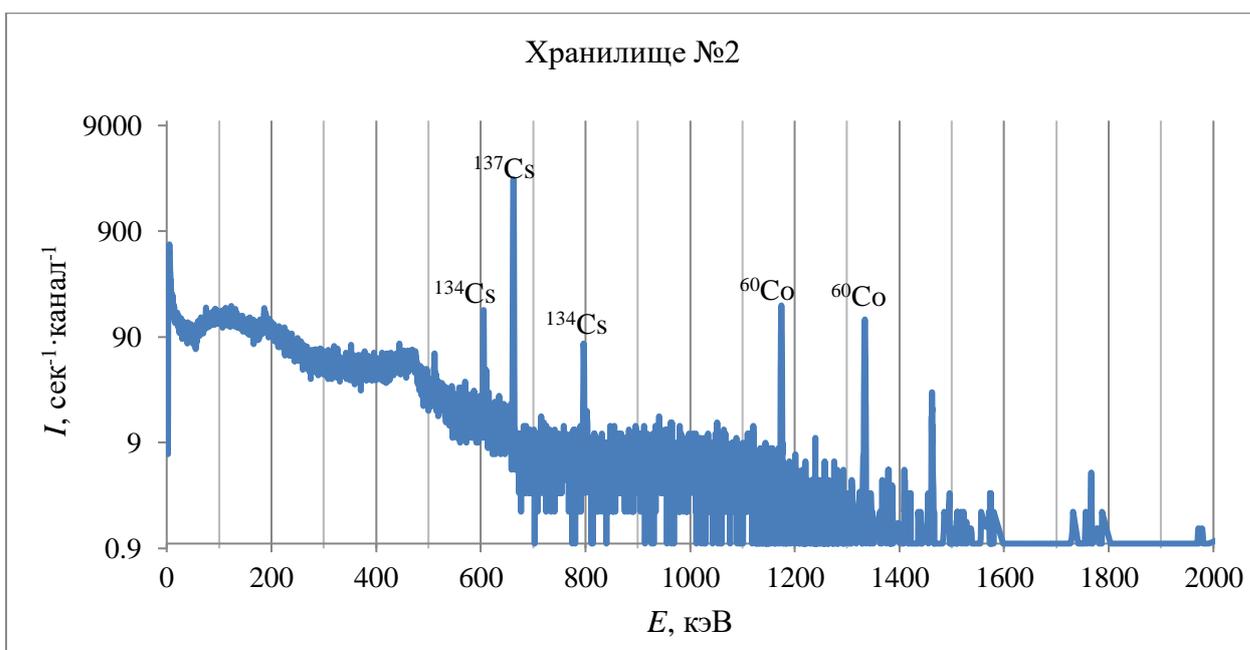


Рисунок 24. Спектры  $\gamma$ -излучения образца воды, отобранного из хранилища №2

Таблица 10 –Изотопный состав примесей в образце воды, отобранном из хранилища №2

Нуклид	Энергия, кэВ	Акт. уд, мкКю/мл	$\Delta$ Акт.	Выход	$T_{1/2}$ , сек
CS-134	604,66	1,21E-06	7,95E-08	0,976	6,51E+07
CS-137	661,62	3,48E-05	2,98E-07	0,8462	9,52E+08
CS-134	795,76	1,21E-06	8,43E-08	0,854	6,51E+07
CO-60	1173,23	3,89E-06	6,94E-08	0,9986	1,64E+08

Предложенная методика обладает высокой чувствительностью (отношение «сигнал/фон») и разрешением для надежного определения малых количеств примесей в технологических жидкостях. Отметим, что регистрируемые активности, по крайней мере, на два порядка меньше естественного фона. Это стало возможным благодаря эффективной защите детектора от естественного фона (см. рисунок 1).

### 3.3 Химическое обогащение урана по легким изотопам

Обогащение урана представляет собой важнейшую технологическую задачу, от решения которой зависит развитие ядерной промышленности. Существует большое число физико-химических методов разделения

изотопов урана. Выше были описаны методы химического обогащения, наиболее близко относящиеся к задачам лаборатории.

Как было показано выше в параграфе 3.2, при контакте фаз обнаружено изменение концентрации и изотопного распределения урана в пленке на границе твердой и жидкой фаз (вдоль стенки стакана) и в водной фазе (вдоль оси симметрии стакана) на разной глубине  $h$  (мм) от поверхности рабочего раствора. По измеренным спектрам  $\gamma$ -излучения в отобранных аликвотах рассчитана зависимость изотопного состава урана от глубины  $h$  точки отбора в пленке на границе твердая фаза–жидкость до поверхности раствора. Результаты изменения концентрации с глубиной даны в таблице 11.

Таблица 11 –Изменение изотопного состава урана на вертикальной границе раздела полипропилен – раствор РР1. Экстрагент – раствор ТБФ в бензине Калоша, в соотношении 9:1. Глубина  $h$  отсчитывается от поверхности жидкой фазы.

$h$ , мм	$^{234}\text{U}$ , ат. %	$^{235}\text{U}$ , ат. %	$^{238}\text{U}$ , ат. %
0	$0.017 \pm 0.002$	$1.49 \pm 0.02$	$99 \pm 8$
5	$0.010 \pm 0.001$	$1.23 \pm 0.02$	$99 \pm 7$
10	$0.010 \pm 0.001$	$1.23 \pm 0.01$	$99 \pm 5$
15	$0.007 \pm 0.001$	$0.97 \pm 0.01$	$99 \pm 3$

Примечание: большие погрешности определения концентрации изотопа  $^{238}\text{U}$  связаны с малой интенсивностью его аналитических линий.

На рисунке 25 приведены зависимости отношений интенсивностей аналитических линий  $I_{185}/I_{92}$  и  $I_{185}/I_{1001}$ , которые пропорциональны содержанию изотопов урана  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$ . В пленке на границе раздела у поверхности раствора ( $h = 0$ ) концентрация  $^{235}\text{U}$  равна  $1.49 \pm 0.02$  ат. %, а отношение концентраций  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$  составило  $(1.49 \pm 0.02)/(99 \pm 8) = 0.0151 \pm 0.0014$ [24].

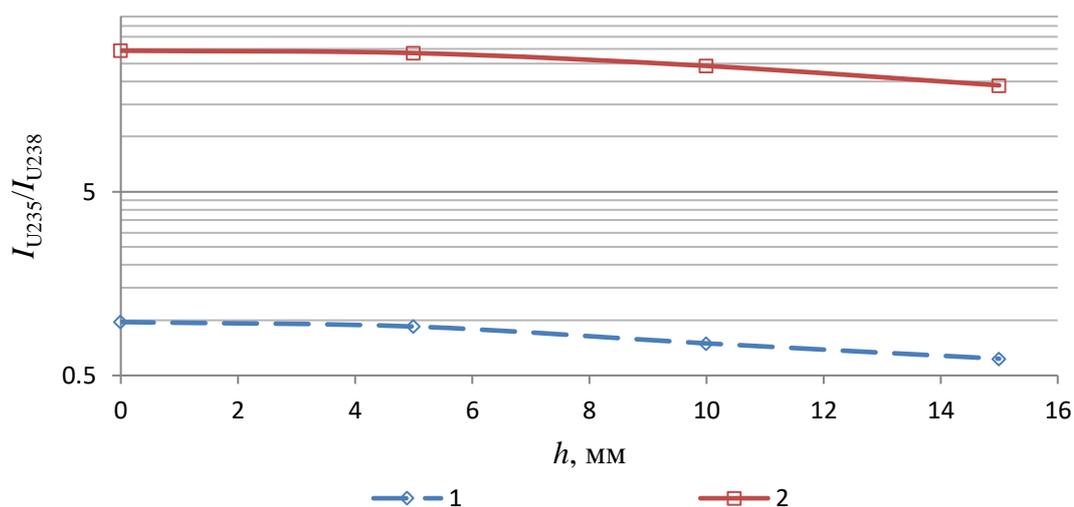


Рисунок 25. Зависимость отношения интенсивностей аналитических линий  $I_{185}/I_{92}$  (линия 1) и  $I_{185}/I_{1001}$  (линия 2) от расстояния  $h$  между точкой отбора образца и поверхностью жидкой фазы.

Таким образом, экспериментально показано, что полипропилен (неполярный компонент) прочно удерживает комплекс  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2ТБФ$  в верхней части на границе раздела полярной и неполярной фаз. При этом более легкие изотопы урана собираются в верхних слоях пленки состоящей из молекул комплекса  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2ТБФ$ . Концентрация  $^{235}U$  увеличилась с  $0.471 \pm 0.007$  ат.% в исходном растворе до  $1.49 \pm 0.02$  ат.%, то есть примерно в 3 раза.

Предложенный способ обеспечивает гораздо более высокую эффективность обогащения урана по сравнению с аналогами, что легло в основу нового способа химического обогащения урана по легким изотопам, защищенного патентом РФ [24]. В ядерной промышленности использование полипропилена для обогащения урана легкими изотопами до сих пор не упоминалось.

## Заключение

Использование в работе экстракционно-адсорбционных процессов в пробоподготовке стало основой разработанных методов определения малых концентраций урана в водных растворах и технологических жидкостях для решения задач учета и контроля ядерных материалов. Предварительное концентрирование изотопов урана этими методами исследовалось на стандартных методиках рентгено-флуоресцентного анализа и гамма-спектропии на растворах с малой исходной концентрацией.

Оригинальные решениями в подготовке образцов, использование спектрометров высокого разрешения и современных методов обработки данных позволило получить следующие результаты.

В процессе измерений методом РФА было обнаружено неравномерное распределение концентрации урана по высоте вертикальной границы раздела полярной и неполярной фаз в адсорбционной системе  $(C_3H_6)_n$ -ТБФ-5.58М  $HNO_3$ . При этом максимум распределения концентрации пришелся на глубину 5–10 мм от поверхности раствора. Измерения с использованием предварительного концентрирования позволили улучшить предел обнаружения содержания урана в растворе с 0.26 мг/мл до 0.17 мг/мл.

Проведен качественный анализ содержания примесей в технологических жидкостях из первого контура реактора и хранилищ отработанного ядерного топлива. Предложенная методика РФА позволила достоверно обнаружить La, Nd и другие элементы, которые можно отнести к продуктам деления. Обнаружены элементы конструкционных материалов в воде. Урана в жидкостях не обнаружено, что свидетельствует о целостности ТВЭЛов.

Методом РФА проведено изучение элементного состава эндофуллеренов в виде порошков, растворов в органических растворителях и фуллеренсодержащей сажи (ФСС). Полученные результаты свидетельствуют о возможности достоверного определения концентрации металлов в

наноуглеродных структурах для контроля технологических процессов их получения. Предложенная методика обладает точностью в пределах 10%, но отличается низкими пределами обнаружения элементов.

Гамма-спектрометрическая методика использовалась при исследовании изотопного состава растворов, содержащих уран. В системе полипропилен  $(C_3H_6)_n$ –ТБФ–5.58 М  $HNO_3$  проведена адсорбция урана на границе раздела жидкой и твердой фазы. Подтверждено неравномерное распределение изотопов урана вдоль границы полярной и неполярной сред. Концентрация  $^{235}U$  на дне стакана ( $h = 50$  мм) составила  $1.5752 \pm 0.0016$  ат.%. Для определения изотопного распределения урана рассчитано отношение интенсивностей аналитического гамма-излучения с энергиями 185.739 и 92.7 кэВ ( $I_{185}/I_{92}$ ), а так же отношение интенсивностей гамма-излучения с энергиями 185.739 и 1000.997 кэВ ( $I_{185}/I_{1001}$ ). Рассчитанное отношение концентраций  $^{235}U$  и  $^{238}U$  составило  $0.0160 \pm 0.0008$ .

Методом гамма-спектрометрии обнаружено изменение концентрации и изотопного распределения урана на границе твердой и жидкой фаз (вдоль стенки стакана) и в водной фазе (вдоль оси симметрии стакана). Получена зависимость изотопного состава урана от глубины  $h$  точки отбора по границе фаз. Экспериментально показано, что полипропилен (неполярный компонент) прочно удерживает комплекс  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2ТБФ$  (полярный компонент) в верхней части на границе раздела. При этом более легкие изотопы урана собираются в верхних слоях пленки состоящей из молекул комплекса  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2ТБФ$ . Концентрация  $^{235}U$  увеличилась с  $0.471 \pm 0.007$  ат.% в исходном растворе до  $1.49 \pm 0.02$  ат.%, то есть примерно в 3 раза.

Положения выносимые на защиту:

- Усовершенствована РФА методика определения содержания редкоземельных элементов и 3d-металлов в эндофуллеренах и других углеродных наноструктурах.

- Доказано, что использование экстракционно-адсорбционных процессов предварительного концентрирования растворов улучшает предел обнаружения урана и продуктов его распада и деления в технологических жидкостях с малым содержанием урана.
- Обнаружено влияние границы полярной и неполярной фаз на распределение концентрации урана и на распределение изотопов урана по глубине вдоль этой границы.
- Предложен новый способ обогащения урана по легким изотопам, основанный на неравномерном изотопическом распределении урана вдоль границы полярной и неполярной сред.

## Список литературы

- [1] Rathore, D. P. S. Advances in technologies for the measurement of uranium in diverse matrices // *Talanta*. 2008. vol. 9, no.77. pp. 9-20
- [2] Tsuey-Lin T., Chun-Chih L., Tieh-Chi C. Micro-column solid phase extraction to determine uranium and thorium in environmental samples // *Applied Radiation and Isotopes*. 2008. no. 66. pp. 1097-1103.
- [3] Yongsheng Z., Chunxia L., Miao F.; Zhen C., Shuqiong L., Gan T. L. W. Solid phase extraction of uranium(VI) onto benzoylthiourea-anchored activated carbon // *Journal of Hazardous Materials*. 2010. no.176. pp. 119-124
- [4] Nasab M. E. Solvent extraction separation of uranium(VI) and thorium(IV) with neutral organophosphorus and amine ligands // *Fuel*. 2014. no.116. pp. 595-600
- [5] Gautier C., Coppo M., Caussignac C., Laszak I., Fichet P., Goutelard F. Zr and U determination at trace level in simulated deep groundwater by Q ICP-MS using extraction chromatography // *Talanta*. 2013. no.106. pp.1-7.
- [6] Aydin F. A., Soylak M.; Solid phase extraction and preconcentration of uranium(VI) and thorium(IV) on Duolite XAD761 prior to their inductively coupled plasmamass spectrometric determination // *Talanta*. 2007. vol.72 no. 1 pp.187-192
- [7] Santos J. S. Teixeira L. S. G. Santos W. N. L. Lemos V. A. Godoy J. M. Ferreira S. L. C. Uranium determination using atomic spectrometric techniques // *Analytica Chimica Acta*. 2010. no.674. pp.143-156.
- [8] Camel V. Solid phase extraction of trace elements // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2003. no.58. pp. 1177-1233.
- [9] Dadfarnia S., Haji-Shabani A. L. A novel separation/preconcentration system based on solidification of floating organic drop microextraction for determination of lead by graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. 2008. no. 623. pp.163-167.

- [10] Anthemidis A. N., Ioannou K. I. G. On-line sequential injection dispersive liquid–liquid microextraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of copper and lead in water samples. // *Talanta*. 2009. no. 80. pp. 413-418, 2009.
- [11] Sadeghi S., Sheikhzadeh E. Solid phase extraction using silica gel functionalized with Sulfasalazine for preconcentration of uranium(VI) ions from water samples // *Microchimica Acta*. 2008. no.163. pp.313-320
- [12] Bayou N., Arous O., Amara M., Kerdjoudj H. Elaboration and characterisation of a plasticized cellulose triacetate membrane containing trioctylphosphine oxide (TOPO): Application to the transport of uranium and molybdenum ions // *Comptes Rendus Chimie*. 2010. no.13. pp.1370-1376
- [13] Hassan J., Hosseini S.M., Mozaffari M. Thin film-XRF determination of uranium following thin-film solid phase extraction // *Brazilian Chemical Society*. 2014. vol.25. no.6 pp.1086-1090.
- [14] Olivares D.M. , Koch E.S., Guevara M.V., Velasco F.G. Determination of uranium and thorium using gamma spectrometry // *Journal of Physics: Conf. Series*. 2018. no.975
- [15] Karimzadeh S., Khan R., Bock H. Gamma spectrometry inspection of TRIGA MARK II fuel using caesium isotopes // *Nuclear Engineering and Design* . 2011. no. 241(1). pp.118-123
- [16] Willman C., Osifo O., Hakansson A. Nondestructive assay of spent nuclear fuel with gamma-ray spectroscopy // *Annals of nuclear Energy*. 2006. no. 33(5). pp. 427-438
- [17] Ласкарин Б.Н., Бабенко А.М., Филиппов Е.А. Химические методы разделения изотопов урана. // *Успехи химии*. Т. 156, № 5, с. 761, 1975.
- [18] Maomi S., Tetsuya M., Kunihiro T. Redox uranium isotope separation using anion exchangers. // пат. B01D 59/30 US 4118457, 1973.
- [19] Жиганов А.Н., Кондаков В.М., Короткевич В.М. Метод химического разделения изотопов урана. // пат. B01D 59/22, C01G 43/00. RU 2120329 C1, 1998.

- [20] Дельваль П. Способ химического изотопного обогащения урана. // пат. В01D 59/28 SU 867283 А3, 1981.
- [21] Садуакасова А.Т. Самойлов В.И., Зеленин В.И. Сорбенты, применяемые в химико-металлургических технологиях извлечения урана// материалы XII Международной научной конференции. Усть-Каменогорск. 2015. т.3. с 224-230
- [22] В.С. Пахолков, В.И. Зеленин, А.П. Цевин Способ извлечения урана из разбавленных растворов // пат. РФ 1349288, 1987
- [23] Крамаренко Е.Ю., Гордиевская Ю.Д. Принципы самоорганизации в растворах амфифильных молекул. // Москва: Российская академия наук, с. 27, 2017.
- [24] Зиновьев В.Г., Румянцева Д.А., Митропольский И.А. и др. Способ химического обогащения урана легкими изотопами. // пат. G21C 19/42. RU 2756277 С1, 2021.