

ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ^{90}Sr , $^{154,155}\text{Eu}$, $^{234-238}\text{U}$, ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am И ^{244}Cm В ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДАХ ОБЪЕКТА «УКРЫТИЕ»

А. А. Одинцов, В. Е. Хан

Институт проблем безопасности АЭС НАН Украины, Чернобыль

Представлена экспрессная методика одновременного определения содержания радионуклидов ^{90}Sr , $^{154,155}\text{Eu}$, $^{234-238}\text{U}$, ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am и ^{244}Cm в жидких радиоактивных отходах («блочная» вода) объекта «Укрытие» ЧАЭС. Методика основана на одновременном электроосаждении иттрия, европия, урана, плутония, америция и кюрия на подложки из нержавеющей стали. Активность радионуклидов определяют бета-радиометрическими, гамма- и альфа-спектрометрическими измерениями.

Определение радионуклидного и изотопного состава неорганизованных водных скоплений объекта «Укрытие» необходимо для прогнозных оценок его радиационной и ядерной безопасности. Контроль объемной активности радионуклидов $^{134,137}\text{Cs}$, ^{90}Sr , суммы изотопов $^{238+239+240}\text{Pu}$ и концентрации урана в основных водных скоплениях блока Б и ВСРО проводится в порядке выполнения регламентных работ на объекте «Укрытие» [1]. Для определения содержания радионуклидов в пробах «блочной» воды применяется ряд методик. Плутоний определяют альфа-спектрометрическими измерениями после экстракционного выделения 10 %-ным раствором три-н-октиламина в о-ксилоле. Выделение ^{90}Sr проводят экстракционно-хроматографическим методом с последующими радиометрическими измерениями на радиометре РУБ-01П. Массовую концентрацию урана определяют с помощью люминисцентного спектрометра с возбуждением от импульсного азотного лазера ИЛГИ-503. Для определения содержания стронция, плутония и урана отбирается три различных аликвоты раствора, которые предварительно подготавливаются упариванием и мокрым сжиганием концентрированной азотной кислотой с перекисью водорода. В настоящее время определение изотопного состава урана и содержания $^{154,155}\text{Eu}$, ^{241}Am и ^{244}Cm в неорганизованных водных скоплениях объекта «Укрытие» не производится.

В работах [2 - 4] описано применение альфа-спектрометрии высокого разрешения для определения изотопного состава топливных «горячих» частиц, облученного ядерного топлива (ОЯТ) и технологических растворов переработки ОЯТ.

Массовые доли изотопов урана в «блочной» воде объекта «Укрытие» определяли масс-спектрометрическими измерениями источников урана на масс-спектрометре МИ-1201, после выделения и очистки урана на хроматографической колонке с силикагелем с использованием в качестве подвижной фазы диэтилового эфира [5, 6].

Целью настоящей работы являлась разработка экспрессной методики одновременного определения содержания ^{90}Sr , $^{154,155}\text{Eu}$, $^{234-238}\text{U}$, ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am и ^{244}Cm в жидких радиоактивных отходах (неорганизованных водных скоплениях) объекта «Укрытие».

Материалы и методы

Принципиальная схема определения удельной активности ^{90}Sr , $^{154,155}\text{Eu}$, $^{234-238}\text{U}$, ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am и ^{244}Cm в жидких радиоактивных отходах (ЖРО) объекта «Укрытие» представлена на рис. 1. В зависимости от ожидаемой активности отбирается аликвота пробы воды объемом 0,1 - 5,0 мл. Для определения химического выхода вносятся метки ^{242}Pu и ^{243}Am с хорошо известной активностью. Отобранная проба воды упаривается досуха и для разложения органических примесей дважды упаривается с концентрированной HNO_3 и 30 % H_2O_2 . Сухой остаток после упаривания с азотной кислотой растворяют в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с pH 2,3 и количественно переносят в ячейку для электролиза.

© А. А. Одинцов, В. Е. Хан, 2004

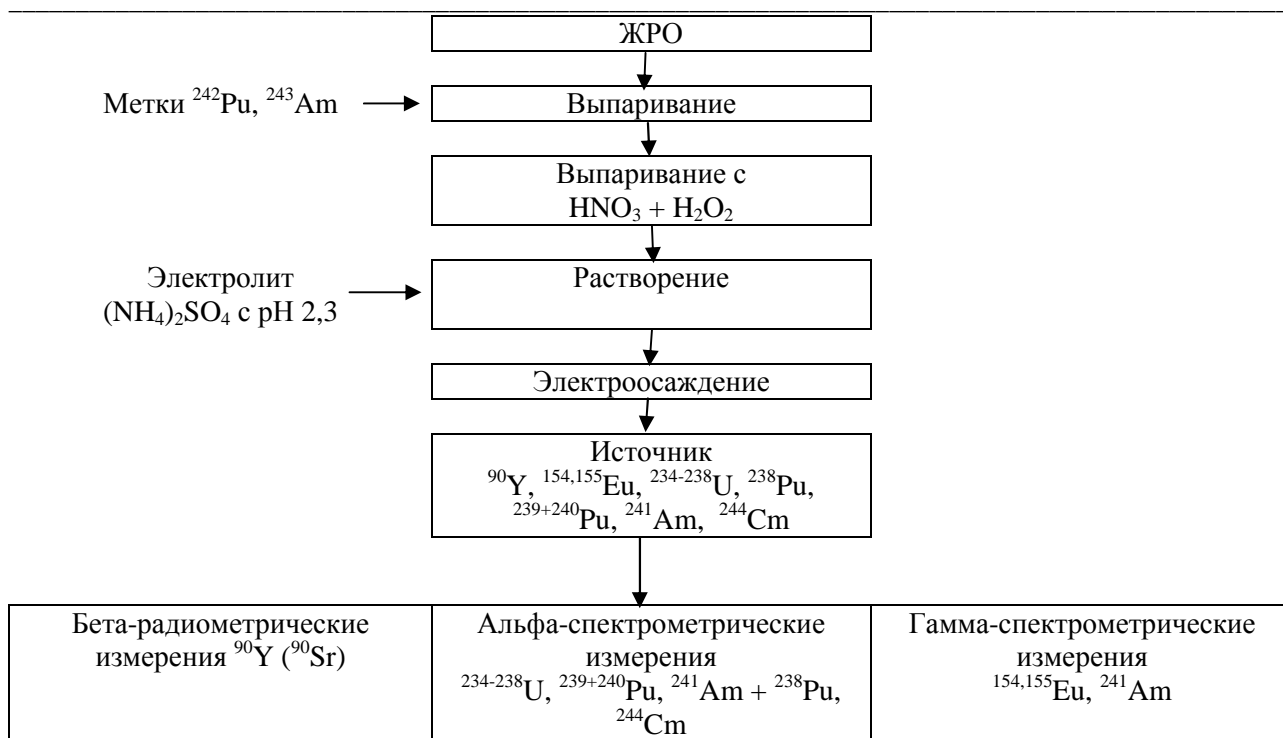


Рис. 1. Принципиальная схема определения содержания радионуклидов в ЖРО.

Совместное электроосаждение ^{90}Y , $^{154,155}\text{Eu}$, $^{234-238}\text{U}$, ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am и ^{244}Cm на диски полированной нержавеющей стали производится в течение 1 ч при комнатной температуре и силе тока 150 мА. Диаметр активного пятна источника равен 11 мм, что соответствует геометрии образцовых стандартных источников альфа-излучения по которым производится калибровка альфа-спектрометра. При выбранных условиях проведения электроосаждения выход плутония на подложки, определяемый по ^{242}Pu , составляет 70 – 90 %, выход иттрия, урана, европия, кюрия и америция, определяемый по ^{243}Am , составляет 60 – 85 %. Определение химического выхода урана в данном случае по меткам ^{232}U или ^{233}U , которые обычно используются при радиохимическом анализе проб на содержание урана, невозможно, так как энергии альфа-частиц ^{232}U (5264 кэВ 31 %, 5320 кэВ 69 %) и ^{233}U (4824 кэВ 84 %) совпадают с энергией альфа-частиц ^{243}Am и ^{242}Pu соответственно. Поэтому в качестве группового индикатора химического выхода иттрия, урана, европия, америция и кюрия в настоящей работе использовался ^{243}Am . Корреляция химического выхода урана и америция при совместном электролизе ^{238}U и ^{243}Am , с известной исходной активностью дана на рис. 2.

Активность альфа-излучающих изотопов ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , ^{238}U , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am + ^{238}Pu , ^{242}Cm и ^{244}Cm измеряли на восьмиканальном альфа-спектрометре фирмы EG&G ORTEC OSTETE PC с полупроводниковыми кремниевыми детекторами серии BU-017-450-100 ULTRA с эффективностью регистрации 25 % при расстоянии от источника 12 мм. Собственный фон для энергий выше 3 МэВ не более 1 имп./ч, энергетическое разрешение 19 кэВ на линии 5486 кэВ (^{241}Am). Калибровка по энергии была выполнена при помощи стандартных образцовых источников урана и плутония.

Бета-радиометрические измерения ^{90}Y производили сразу после окончания электролиза на радиометре РУБ-01П, в состав которого входит измерительное устройство УИ-38П1 в комплекте с блоком детектирования БДЖБ-06П1 с алюминиевым фильтром толщиной 0,75 мм.

Измерения активности гамма-излучающих радионуклидов $^{154,155}\text{Eu}$ и ^{241}Am выполняли с помощью полупроводникового спектрометра, состоящего из детектора из сверхчистого германия GMX-30190-P-S фирмы ORTEC, анализатора WALKLAB фирмы SILENA и персонального компьютера.

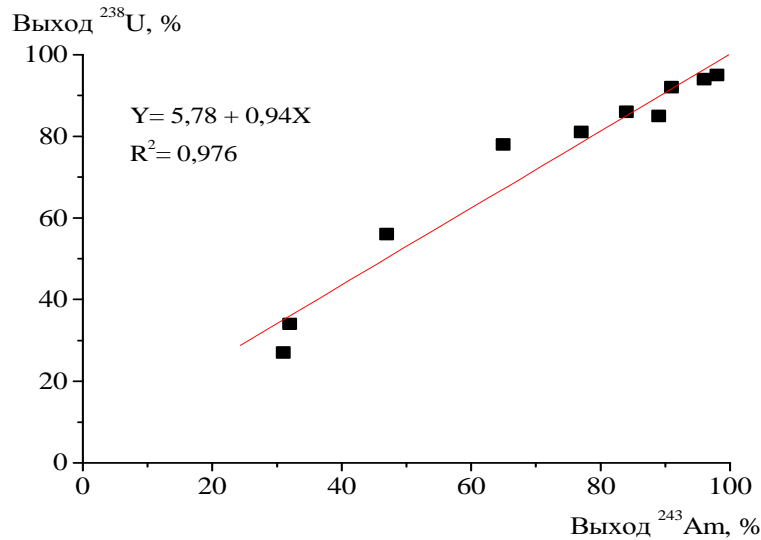


Рис. 2. Двойная корреляция химического выхода урана и америция при совместном электроосаждении.

Результаты и обсуждения

Типичные альфа-спектры источников, содержащих уран, плутоний, америций и кюрий, приготовленных из проб «блочной» воды объекта «Укрытие», представлены на рис. 3 (без внесения меток) и рис. 4 (с метками ^{242}Pu и ^{243}Am). Как видно из рис. 3 и 4, основные группы альфа-частиц, принадлежащие ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , ^{238}U , ^{242}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{243}Am , ^{241}Am + ^{238}Pu , ^{242}Cm и ^{244}Cm , хорошо разрешаются и позволяют производить обработку полученного спектра с удовлетворительной статистической погрешностью, за исключением ^{235}U , альфа-активность которого относительно невелика. Содержание ^{242}Pu и ^{243}Am в исходных пробах незначительно по сравнению с вносимыми метками, и их вкладом в суммарную активность можно пренебречь или оценить его из «топливных» соотношений.

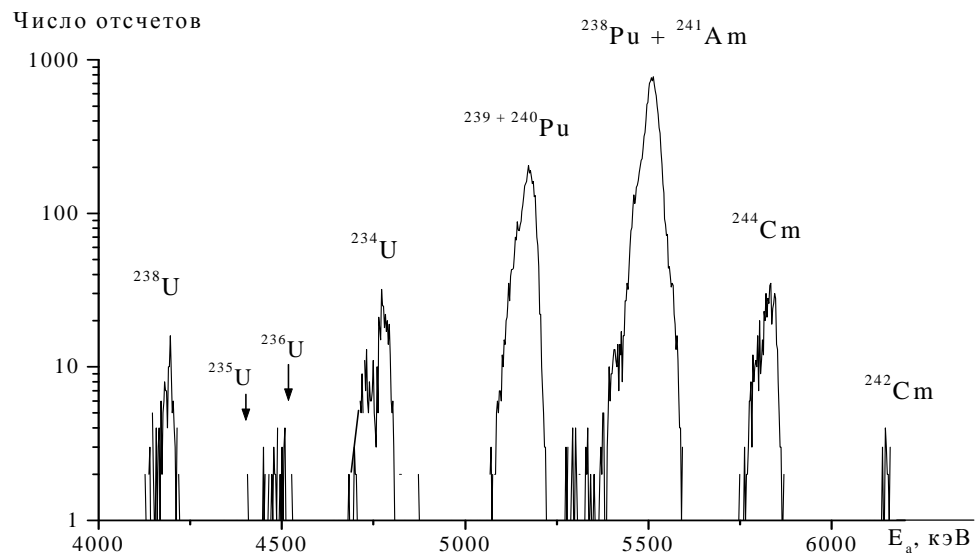


Рис. 3. Альфа-спектр источника урана, плутония, америция и кюрия, выделенных из ЖРО объекта «Укрытие» (без добавления меток).

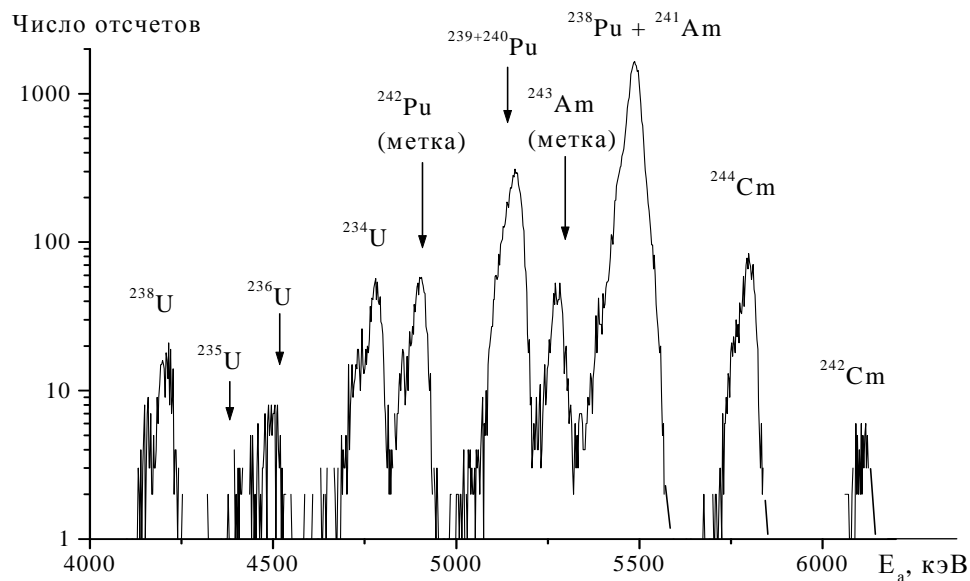


Рис. 4. Типичный альфа-спектр источника урана, плутония, америция и курия, выделенных из ЖРО объекта «Укрытие» (с метками ²⁴²Pu и ²⁴³Am).

В табл. 1 приведены значения химического выхода плутония и америция при совместном электроосаждении из проб ЖРО объекта «Укрытие», определенные по меткам ²⁴²Pu и ²⁴³Am. Выход плутония при электроосаждении в данных условиях несколько выше, чем выход америция. В целом же химический выход достаточно стабилен и составляет 70 - 80 %, что позволяет сократить время гамма- и альфа-спектрометрических измерений активности радионуклидов.

Таблица 1. Химический выход ²⁴²Pu и ²⁴³Am, %

Номер пробы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Среднее
²⁴² Pu	83	81	86	80	76	85	77	70	85	82	82 ± 2
²⁴³ Am	74	56	72	68	77	73	72	67	76	78	71 ± 3

Активность ²⁴¹Am определялась по результатам гамма- и альфа-спектрометрических измерений полученных источников. На рис. 5 показана корреляция между гамма- и альфа-

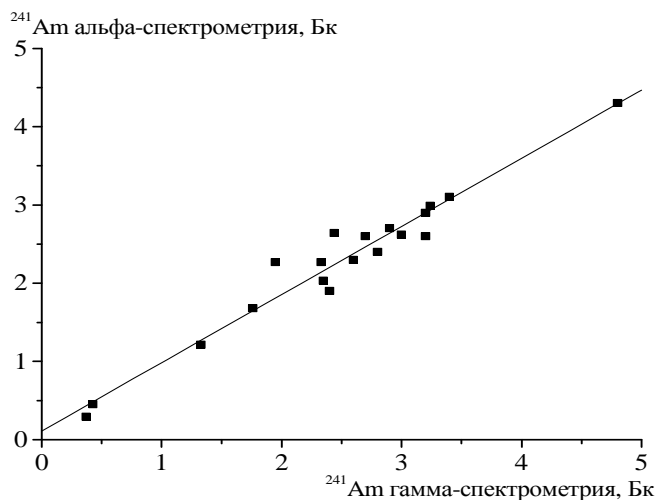


Рис. 5. Корреляция значений активности ²⁴¹Am, полученных при гамма- и альфа-спектрометрических измерениях.

спектрометрическими измерениями активности ^{241}Am (Бк/пробу). Определение активности ^{241}Am двумя независимыми методами дает удовлетворительное совпадение.

В табл. 2 показано сравнение результатов определения концентрации радионуклидов и урана в пробах ЖРО объекта «Укрытие», полученных по данной методике, с результатами определения ^{90}Sr - экстракционно-хроматографическим методом с дициклогексил-18-краун-6 в хлороформе, $^{239+240}\text{Pu}$ - экстракцией 10 % -ным раствором три-н-октиламина в о-ксилоле и урана - лазерно-люминисцентным методом. В колонках 1/2, 1/3 и 1/4 таблицы приведено отношение активности ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$ и концентрации урана, определенное по данной методике к активности, определенной по методикам сравнения.

Таблица 2. Содержание ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$ и урана в пробах воды объекта «Укрытие»

Номер пробы	^{90}Sr , Бк/дм ³			$^{239+240}\text{Pu}$, Бк/дм ³			Уран, мг/дм ³		
	1*	2*	1/2	1*	3*	1/3	1*	4*	1/4
1	$8,7 \cdot 10^6$	$8,8 \cdot 10^6$	0,98	690	870	0,79	2,5	1,9	1,3
2	$5,8 \cdot 10^6$	$5,5 \cdot 10^6$	1,1	480	650	0,74	8,8	15	0,59
3	$1,6 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^7$	1,0	1400	1500	0,93	27	34	0,79
4	$4,2 \cdot 10^6$	$2,4 \cdot 10^6$	1,8	1100	970	1,2	59	52	1,1
5	$8,6 \cdot 10^6$	$6,3 \cdot 10^6$	1,4	470	460	1,1	34	35	0,97
6	$3,3 \cdot 10^6$	$2,7 \cdot 10^6$	1,2	410	440	0,93	38	43	0,88
7	$6,7 \cdot 10^6$	$6,9 \cdot 10^6$	0,97	560	420	1,3	15	12	1,3
8	$4,6 \cdot 10^7$	$3,6 \cdot 10^7$	1,3	1600	1900	0,84	29	30	0,96
9	$9,6 \cdot 10^6$	$9,4 \cdot 10^6$	1,0	3400	3200	1,1	14	19	0,74
10	$9,4 \cdot 10^6$	$8,6 \cdot 10^6$	1,1	1200	2000	0,6	56	60	0,93
Среднее			1,2			0,94			0,95

1* - настоящая методика; 2* - экстракция краун-эфиром; 3* - экстракция ТОА; 4* - лазерно-люминисцентный метод.

Как следует из табл. 2, объемная активность ^{90}Sr , определяемая по данной методике в среднем, на 20 % выше, чем по экстракционно-хроматографической методике с краун-эфиром. Это может быть объяснено тем, что алюминиевый фильтр не полностью поглощает гамма-кванты $^{154,155}\text{Eu}$ и ^{241}Am и они регистрируются радиометром. Определение содержания плутония и урана различными методами с учетом погрешностей измерений дает удовлетворительное совпадение.

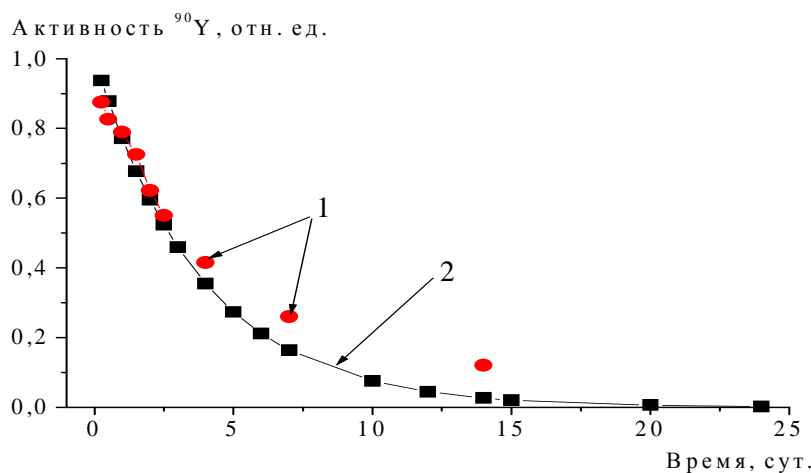


Рис. 6. Изменение бета-активности источников, приготовленных из проб ЖРО объекта «Укрытие» (точки 1) и динамика распада ^{90}Y (кривая 2).

На рис. 6 показано сравнение распада бета-активности источников, приготовленных из проб ЖРО объекта «Укрытие» (1), и расчетные значения активности ^{90}Y ($T_{1/2}$ 64,1 ч) через

заданные промежутки времени (2). Совпадение экспериментальных данных с расчетными позволяет сделать вывод, что основная бета-активность источников обусловлена ^{90}Y .

В качестве примера применения данной методики в табл. 3 представлены результаты определения концентраций радионуклидов в пробах ЖРО, отобранных в контрольных точках объекта «Укрытие» в 2004 г. Расположение точек отбора и их координатная привязка приведены в работах [6, 7]. Суммарная активность альфа-излучающих радионуклидов изменяется от $8,0 \cdot 10^3$ (точка 30) до $3,7 \cdot 10^4$ (точка 20), при этом основной вклад в суммарную альфа-активность вносит ^{241}Am . Следует отметить, что активности ^{234}U , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ и ^{244}Cm по порядку величины равны, т.е. вклад этих радионуклидов примерно одинаков.

Таблица 3. Удельная активность радионуклидов в «блочной» воде объекта «Укрытие», Бк/дм³

Радионуклид	Точка 6	Точка 20	Точка 30	Точка 32
^{90}Sr	$(8,7 \pm 1,3) \cdot 10^6$	$(5,8 \pm 1,1) \cdot 10^6$	$(5,2 \pm 1,1) \cdot 10^6$	$(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^7$
^{154}Eu	$(5,2 \pm 1,3) \cdot 10^3$	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^4$	$(2,2 \pm 0,6) \cdot 10^3$	$(5,7 \pm 1,1) \cdot 10^3$
^{238}U	$(3,4 \pm 0,4) \cdot 10^2$	$(7,4 \pm 0,7) \cdot 10^2$	$(9,8 \pm 1,1) \cdot 10^1$	$(3,0 \pm 0,4) \cdot 10^2$
^{235}U	$(2,3 \pm 0,5) \cdot 10^1$	$(4,7 \pm 0,8) \cdot 10^1$	$6,8 \pm 1,7$	$(1,6 \pm 0,5) \cdot 10^1$
^{236}U	$(8,6 \pm 0,9) \cdot 10^1$	$(2,4 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(4,0 \pm 0,5) \cdot 10^1$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^2$
^{234}U	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(2,8 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(9,2 \pm 0,9) \cdot 10^2$
^{238}Pu	$(3,4 \pm 0,4) \cdot 10^2$	$(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(2,4 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(5,1 \pm 0,6) \cdot 10^2$
$^{239+240}\text{Pu}$	$(6,9 \pm 0,7) \cdot 10^2$	$(3,9 \pm 0,4) \cdot 10^3$	$(4,8 \pm 0,5) \cdot 10^2$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^3$
^{241}Am	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^4$	$(2,7 \pm 0,3) \cdot 10^4$	$(6,5 \pm 0,6) \cdot 10^3$	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^4$
^{242}Cm	$(3,3 \pm 0,6) \cdot 10^1$	$(3,6 \pm 0,5) \cdot 10^1$	$(1,4 \pm 0,5) \cdot 10^1$	$(4,1 \pm 0,8) \cdot 10^1$
^{244}Cm	$(6,8 \pm 0,7) \cdot 10^2$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(3,2 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(8,9 \pm 0,9) \cdot 10^2$
Σ_α	$1,7 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^4$	$8,0 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^4$

В настоящее время определять содержание гамма-излучающих радионуклидов $^{154,155}\text{Eu}$ и ^{241}Am прямыми гамма-спектрометрическими измерениями проб воды объекта «Укрытие» практически невозможно из-за высокого содержания ^{137}Cs , активность ^{137}Cs на три - четыре порядка превышает активность $^{154,155}\text{Eu}$ и ^{241}Am .

Представленная методика позволяет одновременно из одной аликвоты пробы воды определять активность ^{90}Sr , $^{154,155}\text{Eu}$, $^{234-238}\text{U}$, ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am и ^{244}Cm , что значительно снижает трудозатраты на предварительную подготовку проб к анализу и позволяет определять радионуклидные соотношения в пробах воды, отобранной в неорганизованных скоплениях объекта «Укрытие».

Время, необходимое для приготовления источника для проведения спектрометрических измерений с подготовительными процедурами составляет 2 ч. Радиометрические измерения бета-активности ^{90}Y не превышают 10 – 15 мин, время проведения гамма-спектрометрических и альфа-спектрометрических измерений активности радионуклидов при статистической погрешности 3 - 5 % составляет 3 и 6 ч. Практически за одну рабочую смену возможно получить экспрессные данные о концентрации радионуклидов стронция, урана, плутония, америция и кюрия в ЖРО объекта «Укрытие».

Чувствительность метода составляет по ^{90}Sr 10 Бк/дм³, $^{154,155}\text{Eu}$ 30 Бк/дм³, плутонию, америцию и кюрию 0,2 Бк/дм³. Погрешность определения радионуклидов плутония и америция не превышает 10 - 20 %. Данная методика может быть использована при оперативном контроле содержания радионуклидов в неорганизованных скоплениях воды в помещениях объекта «Укрытие» для оценки ядерной и радиационной безопасности, а также как дополнительный метод при выполнении регламентных работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Боровой А. А., Краснов В. А., Павлюченко Н. И. и др.* Контроль неорганизованных выбросов из объекта “Укрытие” // Проблемы Чернобиля. - 2004. - Вып. 14. - С. 73 - 80.
2. *Одинцов А. А., Пазухин Э. М.* Метод определения изотопного состава U, Pu, Am и Cm в “горячих” частицах и облученном ядерном топливе // Радиохимия. - 2004. - Т. 46, № 3. - С. 283 - 288.
3. *De Regge P.* The application of alpha-particle spectrometry in post-irradiation research and reprocessing // Int. J. Appl. Radiat. Isot. - 1984. - Vol. 35. - P. 251 - 255.
4. *Shinohara N., Kohno N.* A comparative study of alpha-spectrometric methods for determination of americium and curium in spent fuel // Apl. Radiat. Isot. - 1989. - Vol. 40, No. 4. - P. 346 - 348.
5. *Стрихарь О. Л., Иванов Е. Н.* Разработка методик экспрессного изотопного и элементного анализа проб объекта “Укрытие” // Проблемы Чернобиля. - 1999. - Вып. 4. - С. 41. - 44.
6. *Щербин В. Н., Криницын А. П., Стрихарь О. Л.* Определение ^{235}U в водотоках объекта «Укрытие» // Радиохимия. - 2000. - Т. 42, № 3. - С. 281 - 283.
7. *Корнеев А. А., Криницын А. П., Стрихарь О. Л., Щербин В. Н.* Жидкие радиоактивные отходы внутри объекта «Укрытие» // Радиохимия. - 2002. - Т. 44, № 6. - С. 545 - 552

Поступила в редакцию 07.10.04,
после доработки - 10.11.04.