

А. Н. Берлизов, И. А. Малюк, А. Д. Саженок, В. В. Тришин

*Институт ядерных исследований НАН Украины, Киев***ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ РАДИОНУКЛИДОВ
В МАТЕРИАЛЕ ТОПЛИВНЫХ КАНАЛЬНЫХ ТРУБ РЕАКТОРОВ РБМК**

Описаны химико-технологические особенности приготовления измерительных образцов для количественного определения активности радионуклидов в Zr-Nb сплаве, который используется для изготовления топливных канальных труб АЭС.

Ключевые слова: топливные канальные трубы, ЧАЭС, измерительные источники, радионуклиды гамма-излучающие и К-захватчики, трансурановые элементы.

Чернобыльская АЭС (ЧАЭС) выведена из эксплуатации в 2000 г. с предполагаемым в дальнейшем демонтажем и захоронением реакторных установок. Технологические особенности проведения этих операций определяются составом и активностью радионуклидов в конструкционных материалах ядерной энергетической установки. Для АЭС с реакторами РБМК в конце эксплуатации 85 - 90 % общей активности (без учета ядерного топлива) будет сосредоточено в материале топливных канальных труб (ТКТ) [1]. Необходимо отметить, что в отношении экспериментального определения содержания радионуклидов в конструкционных материалах ядерных установок в литературе имеются довольно скудные сведения.

В [2] приведен перечень основных радионуклидов, которые будут определять активность ТКТ через 10 - 20 лет после остановки реактора. Все они являются продуктами активации матрицы ТКТ и содержащихся в ней примесей. По типу излучения их можно поделить на три группы: гамма-излучающие радионуклиды; «чистые» бета-излучатели; «чистые» К-захватчики.

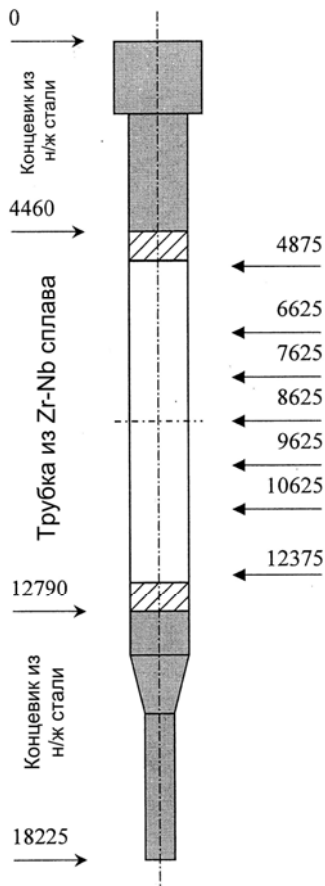
Кроме того, возможно также наличие продуктов деления ядерного топлива как за счет повреждения оболочек твэлов, так и за счет наличия примесей урана и тория в исходном материале ТКТ. Тип излучения радионуклида предопределяет как выбор соответствующего измерительного оборудования, так и особенности проведения химико-технологических операций, позволяющих установить как качественное, так и количественное содержание радионуклидов.

Эта работа посвящена техническим и химико-технологическим особенностям получения измерительных образцов для определения удельной активности гамма-излучающих радионуклидов, «чистых» К-захватчиков, а также продуктов деления ядерного топлива.

Отбор образцов для анализа

Для исследований взят материал ТКТ реактора РБМК-1000 энергоблока № 2 ЧАЭС. Исследуемые технологические каналы № В299, № В358, № В427, № Г209 и № Г75 располагались в зоне «плато» реактора и на момент завершения эксплуатации имели приблизительно одинаковую энерговыработку – около 7 ГВт/сут. По завершении эксплуатации энергоблока они были вырезаны из реакторной установки и помещены в бассейн выдержки. Примерно через 11 лет технологические каналы извлекли из бассейна выдержки и при помощи гильотины на высотных отметках 0 мм, ± 1000 мм, ± 2000 мм и ± 3750 мм относительно центра активной зоны отсекали кольцевидные фрагменты с наружным диаметром 88 мм, высотой приблизительно 25 мм и толщиной стенки 4 мм. Схема отбора образцов показана на рисунке. По типу образцы разделялись на две группы: 1) образцы Zr-Nb сплава марки Э125, вырезанные на высотных отметках 4875, 6625, 7625, 8625, 10625 и 12375 мм, и 2) образцы нержавеющей стали марки 08 X 18N 10T, которые были вырезаны на высотных отметках 3925, 4425, 12825 и 13325 мм.

Фрагменты технологических каналов транспортировали в ИЯИ НАН Украины (Киев), где в «горячей» камере при помощи алмазной фрезы вырезали прямоугольные образцы размерами 4 × 4 × 1 мм и массой приблизительно 100 мг. Полученные образцы подвергали дезактивации путем 30-минутной выдержки в щелочном (5 % NaOH + 0,1 % KMnO₄) и затем кислотном (5 % HNO₃ + 0,2 % H₂C₂O₄) растворах. В процессе дезактивации поверхность образцов несколько раз очищали при помощи щетки. После дезактивации образцы промывали дистиллированной водой, высушивали под лампой и взвешивали.



Измерение спектров гамма-излучения полученных образцов позволило определить содержание продуктов активации ^{94}Nb и ^{60}Co . Кроме радионуклидов активационного происхождения в спектрах излучения образцов Zr-Nb сплава достоверно обнаружен ^{137}Cs . Об этом подробно изложено в нашей работе [3].

Растворение образцов

В качестве материала для изготовления ТКТ используют цирконий-ниобиевый сплав с содержанием 2,5 % ниобия. Известно [4], что металлический цирконий и его сплавы хорошо растворяются в разбавленной фтористоводородной кислоте HF либо в смеси фтористоводородной и азотной кислот с образованием H_2ZrF_6 . Довольно трудно цирконий растворяется в смеси соляной и азотной кислот. Концентрированная серная кислота при нагревании реагирует с цирконием с образованием сульфата циркония. При избытке этой кислоты образуется комплексная кислота $\text{H}_2[\text{Zr}(\text{SO}_4)_3]$, однако в H_2SO_4 компактный металл растворяется с трудом и только при кипячении с большим избытком кислоты. В соляной кислоте цирконий не растворяется, с разбавленной серной и азотной кислотами заметно не реагирует. При определении примесей в металлическом цирконии или в сплавах на его основе для перевода в

раствор анализируемых материалов чаще всего применяют фтористоводородную кислоту.

Учитывая значительную активность образцов, процесс растворения обрабатывался в опыте с использованием исходного материала ТКТ, который не облучался. В качестве растворителя использовали фтористоводородную кислоту марки о.с.ч. с разбавлением 1 : 4. Объем кислоты, который брался для растворения образцов ТКТ, рассчитывался таким образом, чтобы кислотность раствора после окончания реакции была приблизительно 1,2 М HF. Это упрощает операцию приготовления «тонких» образцов, о чем будет идти речь дальше. Процесс растворения осуществляли в пластиковых виалах с закручивающимися крышечками при комнатной температуре. Сначала вносили в виалу рассчитанный объем раствора HF, а затем добавляли сюда навеску (приблизительно 100 мг) образца ТКТ и немедленно закрывали виалу крышечкой, чтобы избежать выноса радиоактивности с мелкими каплями аэрозоля. Реакция растворения сопровождается выделением тепла. Полученный раствор в дальнейшем хранился в этой же виале и использовался в последующих опытах.

Для спектрометрии рентгеновского излучения готовились так называемые «толстые» и «тонкие» измерительные источники.

Получение «толстых» источников

«Толстые» источники использовались для определения активности $^{93\text{m}}\text{Nb}$ методом рентгеновской спектрометрии. С этой целью были изготовлены тефлоновые подложки диаметром 20 мм, которые имели углубление по центру с диаметром 10 мм и глубиной 0,5 мм.

Так как при простом испарении раствора тяжело достичь равномерного распределения радионуклидов по площади подложки, поэтому мы использовали кусочки ядерного фильтра (ОИЯИ, Дубна), который по размерам соответствовал диаметру углубления. Пустую подложку вместе с вырезанным кусочком ядерного фильтра взвешивали на аналитических весах, а затем в углубление с помощью микропипетки ($V = 5$ мкл) наносилась из виалы капля полученного раствора ТКТ. Капля сразу же аккуратно накрывалась ядерным фильтром. Благодаря этой процедуре достигалось равномерное распределение раствора по площади подложки. После этого подложка опять взвешивалась и на основании этого вычисляли процентное содержание образца ТКТ на подложке. Затем подложка выдерживалась в термощкафу при температуре 60 °С и после высухания поступала на измерение.

Получение «тонких» источников

Для определения удельной активности таких радионуклидов, как ^{41}Ca , ^{55}Fe , ^{59}Ni , необходимо количественно отделить цирконий и ниобий, т.е. получить источник, который не содержит элементов матрицы (самопоглощение в слое) и основной активности – ^{94}Nb и $^{93\text{m}}\text{Nb}$. Этого можно достичь используя различные методы: осаждение, экстракция, хроматография или комбинация методов. Мы использовали метод ионообменной хроматографии [5], который не требует специального оборудования, дефицитных реагентов и вместе с тем удобен при работе с радиоактивными образцами (процесс можно автоматизировать или же использовать дистанционные инструменты). Принцип методики состоит в том, что сильноосновные аниониты из фторидной среды поглощают количественно такие элементы, как цирконий, ниобий, молибден, тантал, титан, а остальные, в том числе марганец, никель, кобальт, хром, железо, кальций, остаются в элюате. Для работы использовали сильноосновный анионит АВ-17 в СГ-форме с диаметром зерна приблизительно 0,1 мм. Использовались полиэтиленовые колонки с внутренним диаметром 6 мм. Высота слоя смолы 70 мм. Перед нанесением исходного раствора смола промывалась 1,2 М раствором HF. Затем из виалы с раствором образца ТКТ отбирали известное количество (по массе) раствора и наносили на подготовленную колонку. Кислотность наносимого раствора соответствовала кислотности промывного, что было предусмотрено еще при растворении исходных образцов. После прохождения раствора колонка промывалась 4 мл 1,2 М раствора HF. Элюат с промывкой собирался в специальные тefлоновые стаканчики с конусообразной выборкой объемом приблизительно 7 мл. С помощью инфракрасной лампы раствор упаривался до объема приблизительно 0,5 мл. Полностью раствор упаривали на тefлоновой подложке диаметром 20 мм, которая имела углубление по центру диаметром 10 мм и глубиной 1 мм. Таким образом получали измерительный образец. При этом фактор очистки по Nb-Zr был не хуже $5,5 \cdot 10^3$.

Выделение ^{90}Sr

Авария на ЧАЭС способствовала появлению целого ряда радиохимических методик определения ^{90}Sr в разнообразных объектах окружающей среды, пищевых продуктах [6]. В них используются различные методы (осаждение, экстракция, хроматография) очистки и концентрирование ^{90}Sr . Существенным моментом для всех методик является количественное отделение ^{90}Sr

от других щелочноземельных металлов, ибо в противном случае это может повлиять на величину химического выхода ^{90}Sr (при его гравиметрическом определении) или на толщину измерительного образца.

Методика определения ^{90}Sr в образцах ТКТ значительно упрощается ввиду практического отсутствия других щелочноземельных металлов и простой матрицы, которая состоит практически из одного циркония. Мы воспользовались экстракционной методикой выделения и очистки ^{90}Sr . В качестве экстрагента использовали 5 %-ный раствор дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6) в хлороформе. Он зарекомендовал себя эффективным и достаточно селективным (при определенных условиях) экстракционным реагентом для изотопов стронция [7].

Методика получения измерительного образца ^{90}Sr состояла в следующем. В делительную воронку вносили 20 мл 2 М раствора азотной кислоты, содержащей 50 мг стабильного стронция, 10 мл 5 % раствора ДЦГ18К6 и 20 мкл раствора ТКТ. Фазы перемешивали 20 с. После расслоения отделяли органическую фазу и повторяли экстракцию свежей порцией хлороформного раствора ДЦГ18К6 ($V = 10$ мл). Объединенные органические фазы промывали двумя порциями 2 М раствора HNO_3 ($V = 20$ мл). Стронций реагировали горячим дистиллятом (две порции по 20 мл). Объединенные водные фазы нагревали до кипения и осаждали карбонат стронция SrCO_3 насыщенным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Осадок центрифугировали, промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом. Спиртовая взвесь SrCO_3 переносилась на предварительно взвешенные подложки и высушивалась до постоянной массы. Таким образом определяли химический выход стронция, который находился в пределах 90 - 96 %. Радиометрически определяли содержание ^{90}Sr .

Выделение трансурановых элементов

Как правило, эти элементы определяют альфа-спектрометрически. Возможно определение по спектрам рентгеновского излучения, но по чувствительности этот метод значительно уступает альфа-спектрометрии. Для альфа-спектрометрического определения необходимо отделить плутониевую фракцию от америциево-кюриевой. Этого можно достичь различными путями, используя разные методы. Мы воспользовались методом ионообменной хроматографии. Известно [5], что сильноосновные аниониты типа Дауэкс-1 из солянокислых сред поглощают Pu (IV), а изотопы америция и кюрия остаются в элюате. Процесс получения измерительных образцов

плутония, америция и кюрия заключался в следующем. Из виалы с раствором образца ТКТ отбирали аликвоту 20 мкл, которую вносили в 9 М раствор HCl объемом 2 мл. Сюда же добавляли кристаллик NaNO₂ (для стабилизации плутония в степени окисления +4) и индикаторы химического выхода ²⁴²Pu и ²⁴³Am. Раствор наносили на колонку со смолой Дауэкс-1 в Cl-форме, фракция 100 - 200 меш. Диаметр колонки 5 мм, высота слоя смолы 60 мм. Затем колонку промывали 9 М раствором HCl. В элюате содержались изотопы америция и кюрия, а плутоний оставался на колонке. С колонки плутоний элюировали раствором 9 М HCl, содержащим иодид аммония для восстановления плутония до трехвалентного состояния. При анализе материала ТКТ можно упростить методику получения америций-кюриевых измерительных образцов. Дело в том, что, как правило, элюат, содержащий америций-кюриевую фракцию, подвергают дополнительной очистке, дабы получить, с одной стороны, тонкий измерительный образец, а с другой, не содержащий других альфа-излучающих радионуклидов. Поскольку для анализа бралась незначительная часть раствора (20 мкл), то при электролитическом выделении америция и кюрия это не оказывало существенного влияния на толщи-

ну измерительных источников. В то же время отсутствие других, за исключением плутония, альфа-излучающих радионуклидов не требовало дополнительной очистки америций-кюриевой фракции. Поэтому и плутониевая, и америций-кюриевая фракции поступали на упаривание и упаривались досуха. Сухой остаток растворяли в 12 мл раствора электролита (0,1 М (NH₄)₂SO₄) при нагревании. После охлаждения раствор переносили в электролитическую ячейку. Изотопы осаждались на диски из полированной нержавеющей стали. Сила тока 110 мА. Время электролиза: для плутония – 1,0 - 1,5 ч; для америция и кюрия – 2,0 - 2,5 ч. За 10 мин до окончания электролиза в ячейку добавляли 5 - 10 капель NH₄OH. Диски промывали дистиллированной водой, спиртом и затем высушивали.

Приготовленные в соответствии с описанными выше методиками измерительные образцы позволили получить экспериментальные данные о составе и активностях радионуклидов – продуктов активации (Nb-94, Nb-93m, Co-60, Fe-55, Ni-59, Ca-41), продуктов деления (Cs-137, Cs-134, Sb-125, Eu-154, Eu-155, Sr-90) и трансурановых элементов в материале технологических каналов энергоблока № 2 ЧАЭС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Былкин Б., Давыдова Г., Зверков Ю. и др. Анализ расчета активности конструкций реактора первого блока Чернобыльской АЭС на этапе вывода из эксплуатации // Ядерная и радиационная безопасность. - 2000. - № 1. - С. 44 - 50.
2. Антропов А.С., Горин Е.В., Петров В.В. и др. Сравнительный анализ расчетных и экспериментальных оценок активности конструктивных элементов реакторов Чернобыльской АЭС // Ядерная и радиационная безопасность. - 2000. - № 4. - С. 42 - 50.
3. Berlizov A.N., Malyuk I.A., Sajeniouk A.D. et al. Transuranium elements and fission products in technological channels of unit № 2 of Chernobyl Nuclear Power Plant // J. of Radioanal. and Nuclear Ch. - 2008. - Vol. 277. - P. 49 - 57.
4. Елинсон С.В., Петров К.И. Аналитическая химия циркония и гафния. - М., 1965. - 235 с.
5. Самуэльсон О. Ионнообменное разделение в аналитической химии. - М., 1965. - 416 с.
6. Павлоцкая Ф.И. Основные принципы радиохимического анализа объектов природной среды и методы определения радионуклидов стронция и трансурановых элементов // Журнал аналитической химии. - 1997. - Т. 52, № 2. - С. 126 - 143.
7. Нестеров С.В. Краун-эфир в радиохимии. Достижения и перспективы // Успехи химии. - 2000. - Т. 69, № 9. - С. 840 - 855.

А. М. Берлізов, І. А. Малюк, А. Д. Саженьюк, В. В. Тришин

ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ЗРАЗКІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АКТИВНОСТІ РАДІОНУКЛІДІВ У МАТЕРІАЛІ ПАЛИВНИХ КАНАЛЬНИХ ТРУБ РЕАКТОРІВ РБМК

Описано методику отримання вимірювальних зразків для кількісного визначення активності радіонуклідів у Zr-Nb сплаві, що використовується при виготовленні паливних каналних труб АЕС.

Ключові слова: паливні каналні труби, вимірювальні зразки, радіонукліди гамма-випромінювачі та К-захоплювачі, трансуранові елементи.

A. M. Berlizov, I. A. Maliuk, A. D. Sazheniuk, V. V. Tryshyn

**PECULIARITIES OF THE PREPARATION TECHNOLOGY OF SAMPLES
FOR RADIONUCLIDE ACTIVITY DETERMINATION
IN THE MATERIAL OF FUEL CHANNEL TUBES OF RBMK REACTORS**

Method of obtaining test samples for quantitative determination of radionuclide activity in Zr-Nb alloy, which is used in NPP fuel channel tubes manufacturing was described.

Keywords: fuel channel tubes, measuring samples, γ -emitting and K-capturing radionuclides, transuranium elements.

Надійшла 28.02.2013

Received 28.02.2013