

РАЗВИТИЕ МЕТОДИКИ ИОНООБМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНА И ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГРУНТОВЫХ ВОДАХ И ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДАХ ОБЪЕКТА “УКРЫТИЕ”

А. А. Одинцов, Д. В. Богуцкий

Институт проблем безопасности АЭС НАН Украины, Чернобыль

Представлена ионообменная методика одновременного определения содержания радионуклидов ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , ^{238}U , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am и ^{244}Cm в грунтовой воде и жидких радиоактивных отходах. Концентрирование и разделение урана и плутония производится на анионите АВ-17 в Cl^- -форме из среды 9 моль/л HCl . Очистка америция и кюрия от редкоземельных элементов осуществляется ступенчатым элюированием с катионообменной колонки (КУ-2-8 в NH_4^+ -форме). Активность изотопов урана, плутония, америция и кюрия определяется альфа-спектрометрическими измерениями.

Наиболее жесткие требования к содержанию альфа-излучающих трансуранных элементов (ТУЭ) нормами радиационной безопасности [1] и санитарными правилами [2] предъявляются к воде и жидким радиоактивным отходам (ЖРО).

Одной из важных проблем при обеспечении ядерной и радиационной безопасности объекта “Укрытие” является проблема неорганизованных водных скоплений [3]. В работе [4] определено содержание радионуклидов ^{90}Sr , ^{137}Cs и урана в грунтовой воде. Содержание ^{90}Sr составляет 10 - 1900 Бк/дм³, концентрация урана достигает 0,2 - 6,7 мкг/дм³.

Контроль объемной активности ^{90}Sr , ^{137}Cs , $^{238+239+240}\text{Pu}$ и концентрации урана в среднеактивных ЖРО и грунтовых водах локальной зоны проводится в порядке выполнения регламентных работ на объекте “Укрытие” [5]. Для определения содержания радионуклидов в пробах блочной воды применяется ряд методик.

Для оценки влияния объектов ядерной энергетики на окружающую среду необходимо оценить превышение содержания радионуклидов над уровнем фона глобальных выпадений в результате испытаний ядерных зарядов и содержанием естественных радионуклидов. Изотопные отношения плутония $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ и урана $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ позволяют определить источник поступления радионуклидов, так как они имеют определенные значения для глобальных и чернобыльских выпадений плутония и соответственно для природного и “топливного” урана. В облученном ядерном топливе нарабатывается ^{236}U , которого в природном уране нет.

Массовые доли изотопов урана в блочной воде объекта “Укрытие” определены 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 [6, 7].

Существует ряд ионообменных и экстракционных методик определения плутония и америция в природной [8] и морской воде [9 - 11]. Как правило, они предусматривают выделение либо плутония, либо америция и кюрия. Комплексных методик определения радионуклидов урана, плутония, америция и кюрия, описанных в литературе, сравнительно немного. Например, предлагается сорбционная методика определения урана, плутония и америция в воде с использованием специальных картриджей UTEVA и TRU resin [12], однако в силу высокой стоимости подобных картриджей существенно повышаются затраты на проведение анализа.

Целью настоящей работы являлось развитие ионообменной методики одновременного определения содержания ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , ^{238}U , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am и ^{244}Cm в грунтовой воде и ЖРО объекта “Укрытие”.

Материалы и методы

За основу методики ионообменного выделения и разделения урана, плутония, америция и кюрия из проб ЖРО и грунтовой воды принята методика определения плутония, америция и кюрия в объектах окружающей среды представленная в работе [13].

Принципиальная схема выделения и разделения урана, плутония, америция и кюрия из проб грунтовой воды и ЖРО объекта “Укрытие” представлена на рис. 1. Для определения химического выхода урана, плутония, америция и кюрия в подкисленную до pH 2 пробу воды добавляют метки ^{232}U , ^{242}Pu и ^{243}Am с хорошо известной активностью. Предварительное концентрирование проб воды производится упариванием. Для разложения органических примесей сухой остаток дважды упаривается с концентрированной HNO_3 и 30 %-ной H_2O_2 . Перед нанесением на ионообменную колонку сухой остаток растворяют в 3 - 5 мл 9 моль/л HCl и к раствору добавляют NaNO_2 для стабилизации плутония в четырехвалентном состоянии. Разделение урана, плутония, америция и кюрия производится на ионообменной колонке с анионитом АВ-17 в Cl^- -форме из раствора 9 моль/л HCl . Уран и плутоний (IV) количественно сорбируются в виде хлоридных комплексов на анионите, америций и кюрий в данных условиях не поглощаются. Первым с колонки вымывается плутоний раствором 9 моль/л HCl , содержащим NH_4I , для восстановления плутония до трехвалентного состояния. После удаления остатков NH_4I раствором 9 моль/л HCl элюируют уран раствором 0,1 моль/л HCl . Как видно на рис. 2, с ионообменной колонки диаметром 0,2 см и высотой влажной смолы 10 см уран практически на 98 % элюируется 3 мл раствора 0,1 моль/л HCl . Очистку америция и кюрия от редкоземельных элементов производят на колонке с катионитом КУ-2-8 в H^+ -форме. Америций и кюрий совместно элюируют раствором 0,35 моль/л α -окси-изомасляной кислоты.

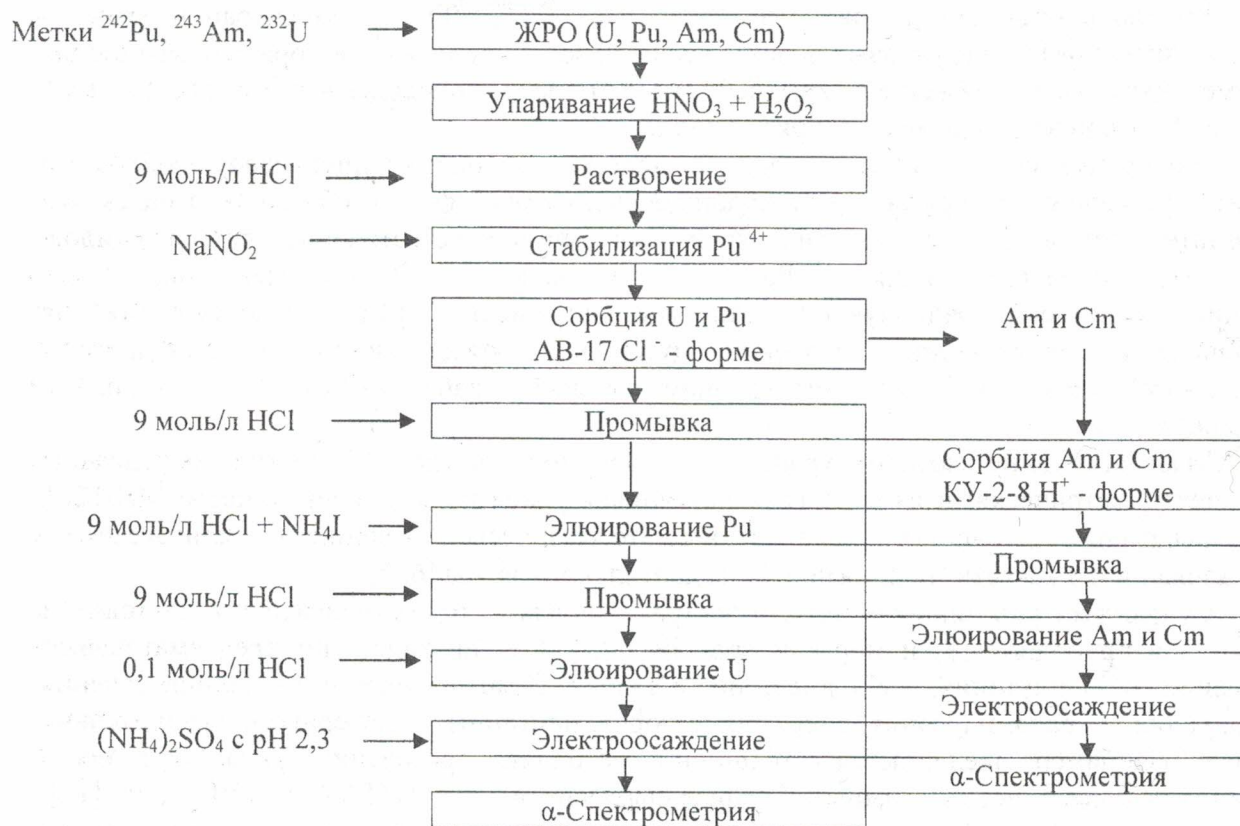


Рис. 1. Принципиальная схема ионообменного выделения урана, плутония, америция и кюрия из грунтовой воды и ЖРО объекта “Укрытие”.

Источники для альфа-спектрометрических измерений готовили электролитическим осаждением фракций урана, плутония и америция совместно с кюрием на диски поли-

рованной нержавеющей стали из раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с рН 2,3. Альфа-спектрометрические измерения источников урана, плутония и америция совместно с кюрием производили 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 одного импульса в час, энергетическое разрешение 19 кэВ на линии 5486 кэВ (^{241}Am).

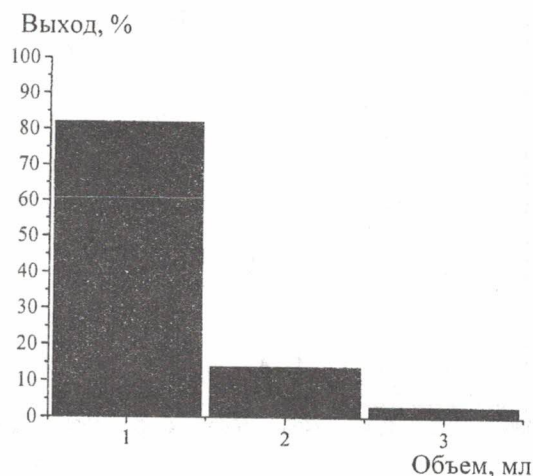


Рис. 2. Диаграмма элюирования урана с анионита АВ-17 раствором 0,1 моль/л HCl.

Результаты и обсуждения

На рис. 3, 4 и 5 показаны типичные альфа-спектры фракций урана (рис. 3), плутония (рис. 4), америция и кюрия (рис. 5), выделенные из проб ЖРО (а) и грунтовой воды, отобранной на промплощадке (б). Представленные на рис. 3 альфа-спектры фракций урана выделены из проб ЖРО и грунтовой воды без добавления меток ^{232}U , что позволяет лучше показать качество очистки урана от плутония и америция. Как видно на рисунках, индивидуальные фракции содержат только изотопы соответствующего элемента без примесей других радионуклидов. Группы альфа-частиц принадлежащие индивидуальным изотопам хорошо разрешаются. В пробах ЖРО с достаточной достоверностью определены радионуклиды ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , ^{238}U , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{242}Cm и ^{244}Cm . В грунтовой воде, отобранной на промплощадке содержатся радионуклиды ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ и ^{241}Am .

В табл. 1 представлен изотопный состав урана в ЖРО, определенный масс-спектрометрическими [6] и альфа-спектрометрическими (табл. 2) измерениями (настоящая работа). Как следует из табл. 1 и 2, определение массовых долей урана двумя независимыми методами дает удовлетворительное совпадение. Следует отметить, что определение ^{234}U альфа-спектрометрическими измерениями дает меньший разброс значений, отношение максимального и минимального значений равно 1,1, в то время как при масс-спектрометрическом определении оно равно 2,6. В связи с тем, что распад ^{235}U сопровождается образованием альфа-частиц различной энергии и различной интенсивности (максимальна интенсивность E_α 4396 кэВ 55 % [14]), статистическая погрешность измерений ^{235}U составляет 10 - 20 %, что обуславливает сравнительно большую погрешность определения ^{235}U альфа-спектрометрическими измерениями.

В табл. 3 представлен изотопный состав урана в пробах грунтовой воды, отобранной на промплощадке. Как следует из табл. 2 и 3, изотопный состав урана в воде из объекта "Укрытие" и грунтовой воды значительно отличается - в грунтовой воде отсутствует ^{236}U . В исследованных пробах грунтовой воды изотопный состав соответствует природному урану, массовые доли которого хорошо известны: ^{234}U - 0,0056, ^{235}U - 0,721 и ^{238}U - 99,274 % [15].

В табл. 4 приведены результаты определения объемной активности ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am и ^{244}Cm Бк/дм³ в пробах воды, отобранной из неорганизованных скоплений в помещениях объекта "Укрытие" по данной методике. Предварительно вода фильтровалась через бумажный фильтр. Как следует из таблицы, отношение активности ^{238}Pu / $^{239+240}\text{Pu}$ в пробах блочной воды соответствуют расчетным значениям для облученного топлива 4-го блока ЧАЭС.

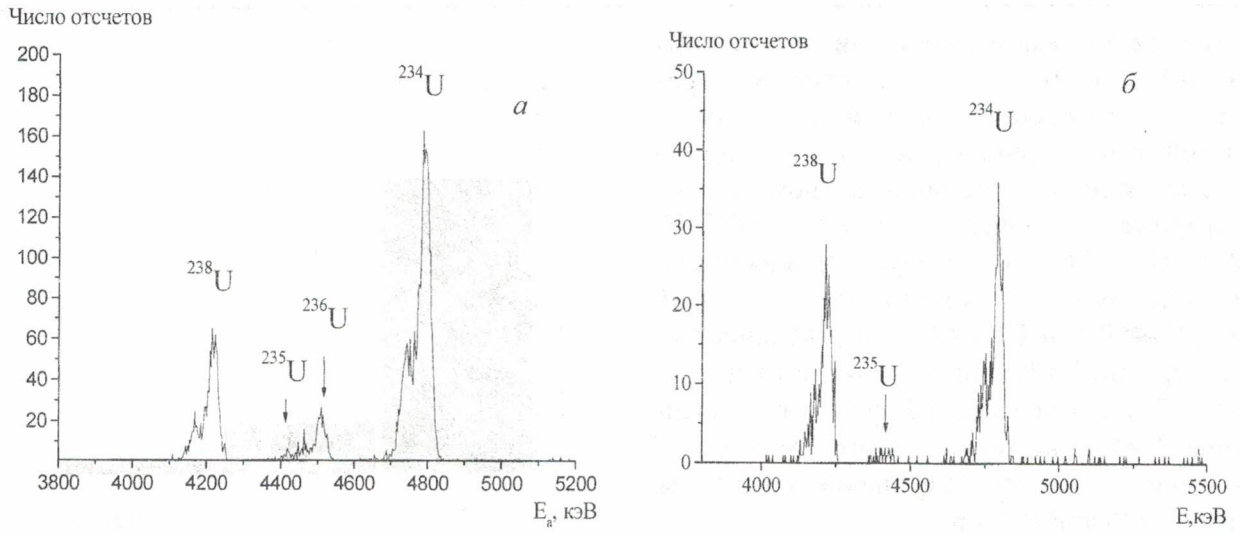


Рис. 3. Альфа-спектры выделенных фракций урана из проб ЖРО (а) и грунтовой воды (б).

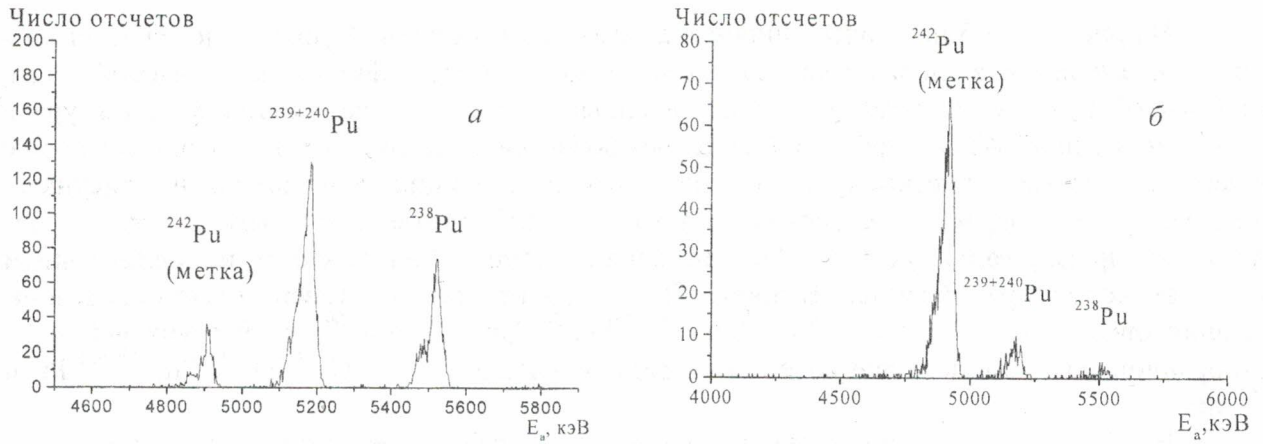


Рис. 4. Альфа-спектры выделенных фракций плутония из проб ЖРО (а) и грунтовой воды (б).

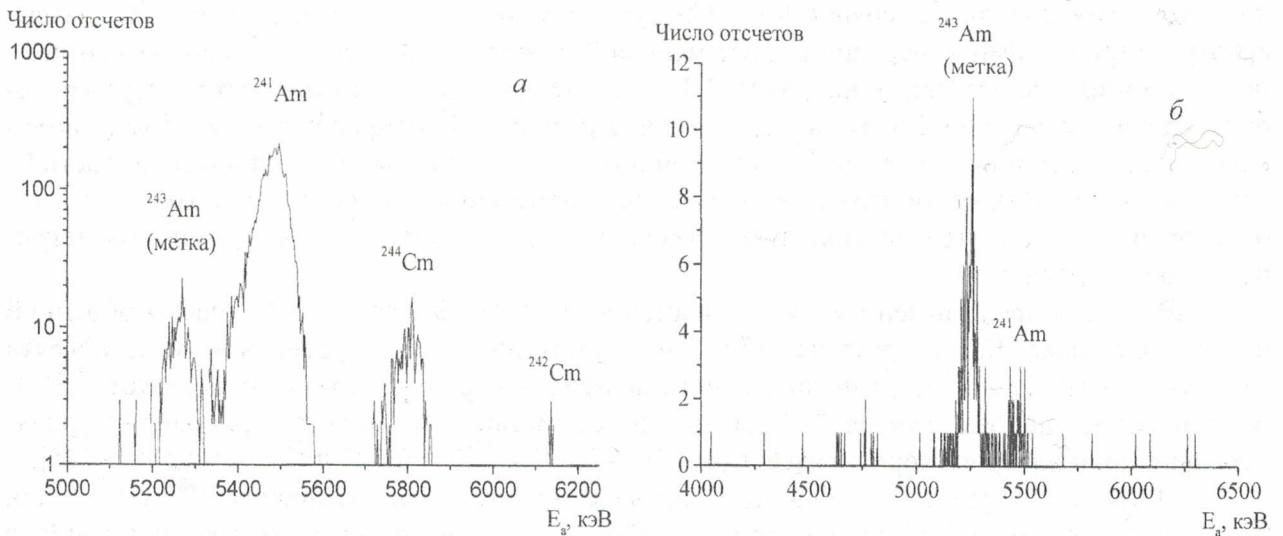


Рис. 5. Альфа-спектры выделенных фракций америция из проб ЖРО (а) и грунтовой воды (б).

Таблица 1. Массовые доли урана в пробах воды объекта "Укрытие", определенные масс-спектрометрическими измерениями [6], %

Изотоп	Среднее значение	min	max	max/min
^{234}U	0,0166	0,0118	0,0301	2,6
^{235}U	1,103	1,065	1,20	1,1
^{236}U	0,179	0,161	0,186	1,2
^{238}U	98,69	98,63	98,73	1,0

Таблица 2. Массовые доли урана в пробах воды объекта "Укрытие", определенные альфа-спектрометрическими измерениями, %

Изотоп	Среднее значение	min	max	max/min
^{234}U	0,0152	0,0143	0,0159	1,1
^{235}U	1,095	0,97	1,18	1,2
^{236}U	0,185	0,184	0,187	1,0
^{238}U	98,71	98,62	98,83	1,0

Таблица 3. Массовые доли урана в пробах грунтовой воды объекта "Укрытие", определенные альфа-спектрометрическими измерениями, %

Изотоп	Среднее значение	min	max	max/min
^{234}U	0,0066	0,0054	0,0078	1,4
^{235}U	0,71	0,51	0,87	1,7
^{236}U	—	—	—	—
^{238}U	99,29	99,14	99,49	1,0

Таблица 4. Объемная активность ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am и ^{244}Cm в пробах ЖРО объекта "Укрытие", Бк/дм³

Номер пробы	^{238}Pu	$^{239+240}\text{Pu}$	^{241}Am	^{244}Cm	$^{238}\text{Pu} / ^{239+240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Am} / ^{239+240}\text{Pu}$
1	$(3,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$(5,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	$(5,3 \pm 0,6) \cdot 10^4$	$(2,4 \pm 0,3) \cdot 10^3$	0,56	9,6
2	$(6,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-2}$	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(6,3 \pm 0,6) \cdot 10^2$	0,53	9,2
3	$(5,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^4$	$(5,1 \pm 0,5) \cdot 10^2$	0,50	10
4	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$(2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(7,6 \pm 0,8) \cdot 10^1$	0,56	6,5
5	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(7,4 \pm 0,8) \cdot 10^2$	0,53	7,4
6	$(4,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$(8,2 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$	$(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^4$	$(9,8 \pm 1,0) \cdot 10^2$	0,51	2,6
7	$(6,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-2}$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(6,2 \pm 0,6) \cdot 10^2$	0,53	12
8	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(6,9 \pm 0,8) \cdot 10^2$	0,48	7,6
9	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(3,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(7,3 \pm 0,7) \cdot 10^2$	0,55	4,5
10	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(2,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(8,4 \pm 0,9) \cdot 10^2$	0,57	6,1
Среднее					$0,53 \pm 0,03$	$7,6 \pm 2,8$

Отношение активности $^{241}\text{Am} / ^{239+240}\text{Pu}$ в пробах блочной воды значительно выше расчетных значений для облученного топлива 4-го блока ЧАЭС.

Объемная активность Бк/дм³ ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ и ^{241}Am в пробах грунтовой воды, отобранной из скважин на промплощадке объекта "Укрытие", определенная по данной методике, представлена в табл. 5. Грунтовая вода была отфильтрована через бумажный фильтр. Как видно из таблицы, отношение активности $^{238}\text{Pu} / ^{239+240}\text{Pu}$ и $^{241}\text{Am} / ^{239+240}\text{Pu}$ в пробах грунтовой воды в целом соответствуют расчетным значениям для облученного топлива 4-го блока ЧАЭС. Однако из-за больших статистических погрешностей альфа-спектрометрических измерений имеют большой разброс для плутония от 0,41 до 0,69 и для америция от 1,6 до 4,3.

Химический выход урана, определяемый по метке ^{232}U составляет для проб ЖРО и для проб грунтовой воды 64 ± 8 и 52 ± 13 % соответственно. Химический выход плутония,

определяемый по метке ^{242}Pu , составляет для проб ЖРО и для проб грунтовой воды 76 ± 9 и 35 ± 12 % соответственно. Химический выход америция и кюрия, определяемый по метке ^{243}Am , составляет для проб ЖРО и для проб грунтовой воды 58 ± 15 и 42 ± 11 % соответственно.

Таблица 5. Объемная активность ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ и ^{241}Am в пробах грунтовой воды с промплощадки объекта "Укрытие", Бк/дм³

Номер пробы	$^{239+240}\text{Pu}$	^{238}Pu	^{241}Am	$^{238}\text{Pu} / ^{239+240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Am} / ^{239+240}\text{Pu}$
1	$(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$(6,0 \pm 2,0) \cdot 10^{-4}$	$(2,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$	0,55	2,6
2	< 0,0002	< 0,0002	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	—	—
3	$(4,3 \pm 3,5) \cdot 10^{-4}$	$(3,0 \pm 3,0) \cdot 10^{-4}$	$(1,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	0,69	4,3
4	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	$(7,5 \pm 2,2) \cdot 10^{-3}$	$(2,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-2}$	0,62	2,4
5	$(1,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	$(4,6 \pm 3,1) \cdot 10^{-4}$	$(3,9 \pm 1,2) \cdot 10^{-3}$	0,42	3,6
6	$(2,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$(4,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	0,55	1,6
7	$(2,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	$(1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$(4,2 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$	0,55	2,1
8	$(3,7 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$	$(1,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$(6,4 \pm 1,4) \cdot 10^{-3}$	0,41	1,7
9	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$(6,0 \pm 2,0) \cdot 10^{-4}$	$(2,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	0,46	1,9
10	$(3,8 \pm 3,1) \cdot 10^{-4}$	$(2,4 \pm 2,2) \cdot 10^{-4}$	$(6,2 \pm 3,1) \cdot 10^{-4}$	0,63	1,6
Среднее				$0,54 \pm 0,09$	$2,4 \pm 0,8$

Выводы

Оптимизирована ионообменная методика одновременного определения содержания урана, плутония, америция и кюрия из одной пробы воды. Предложенная методика позволяет определять объемную активность урана, плутония, америция и кюрия из проб ЖРО и грунтовой воды.

Авторы выражают благодарность Н. И. Панасюку за предоставленные пробы грунтовой воды для апробации методики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нормы радиационной безопасности Украины (НРБУ-97)*. - Киев, 1997. - 121с.
2. *Основные санитарные правила противорадиационной защиты Украины (ОСПУ-2001)*. - Киев, 2001.
3. Корнеев А. А., Криницин А. П., Стрихарь О. Л., Щербин В. Н. Жидкие радиоактивные отходы внутри объекта "Укрытие" // *Радиохимия*. - 2002. - Т. 44, № 6. - С. 545 - 552.
4. Руденко Л. И., Хан В. Е., Панасюк Н. И. Физико-химическое обоснование механизма миграции радионуклидов из объекта "Укрытие" и его промплощадки в грунтовые воды // *Радиохимия*. - 2003. - Т. 45, № 3. - С. 268 - 272.
5. 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.
6. Стрихарь О. Л., Иванов Е. Н. Разработка методик экспрессного изотопного и элементного анализа проб объекта "Укрытие" // Там же. - 1999. - Вып. 4. - С. 41 - 44.
7. Щербин В. Н., Криницин А. П., Стрихарь О. Л. Определение ^{235}U в водотоках объекта "Укрытие" // *Радиохимия*. - 2000. - Т. 42, № 3. - С. 281 - 283.
8. Тишкова Н. А., Иванова Л. М., Гаврилов В. М. Радиохимический метод определения плутония в природной воде // Там же. - 2002. - Т. 44, № 2. - С. 180 - 184.
9. Buesseler K. O., Casso S. A., Hartman M. C., Livingston H. D. Determination of fission products and actinides in the black sea following the Chernobyl accident // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.* - 1990. - Vol. 138, No 1. - P. 33 - 47
10. Bojanowski R., Livingston H. D., Schineider D. I., Mann D. R. A procedure for analysis of americium in marine environmental samples // *Reference methods for marine radioactivity studies II*: Tech. Rep. Ser. No. 169. - Vienna: IAEA, 1975. - P. 77 - 86.

11. Pillai K. C. Determination of plutonium in the marine environment // Ibid. - P. 97 - 105.
12. Americium, plutonium and uranium in water // Eichrom Technologies. Inc. Analytical Procedures. - 2002. - 14 p.
13. Ageyev V. A., Odintsov A. A., Sajenionuk A. D. Routine radiochemical method determination of ^{99}Sr , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am and ^{244}Cm in the different environmental samples // Book of Abstracts. Sixth Int. Conf. On Methods and Application of Radioanalytical Chemistry - MARS VI, 7 - 11 April 2003, Kailuna - Kona. - Hawaii, USA, 2003. - P. 65 - 66.
14. Browne Ed., Firestone R. Table of radioactive isotopes - N.Y.: Wiley Int. Pub. - 1986.
15. Фролов В. В. Ядерно-физические методы контроля делящихся веществ. - М.: Энергоатомиздат: - 1989. - 184 с.

РОЗВИТОК МЕТОДИКИ ІОНООБМІННОГО ВИЗНАЧЕННЯ УРАНУ ТА ТРАНСУРАНОВИХ ЕЛЕМЕНТІВ У ГРУНТОВИХ ВОДАХ І РІДКИХ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДАХ ОБ'ЄКТА "УКРИТТЯ"

О. О. Одинцов, Д. В. Богуцкий

Наведено іонообмінну методику одночасного визначення вмісту радіонуклідів $^{234-238}\text{U}$, ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am и ^{244}Cm в ґрунтовій воді та рідких радіоактивних відходах. Концентрування й розподіл урану та плутонію виконується на аніоніті АВ-17 в СГ-формі. Очистка америцію та кюрію від рідкоземельних елементів здійснюється ступінчастим елююванням з катіонообмінної колонки з КУ-2-8. Активність ізотопів урану, плутонію, америцію та кюрію визначаються альфа-спектрометричними вимірюваннями.

DEVELOPMENT OF ION EXCHANGE DETERMINATION METHODOLOGY OF URANIUM AND TRANSURANIUM ELEMENTS IN GROUND WATERS AND LIQUID RADIOACTIVE WASTER OF "UKRYTTYA" OBJECT

A. A. Odintsov, D. V. Bogutskiy

The procedure of simultaneous determination of the contents of radionuclides $^{234-238}\text{U}$, ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am and ^{244}Cm in ground water and liquid radioactive waster is submitted ion exchange. Concentration and separations of uranium and plutonium is yielded on anion AV-17 in Cl - form. The clearing of americium and curium from rare earth elements is carried out step-by-step stripping from a cation-exchange column with KU - 2-8. Activity of isotopes of uranium, plutonium, americium and curium determine by alpha spectrometric measurements.

Поступила в редакцію 12.11.04,
после доработки – 09.02.05.