

УДК 539.17.02

<https://doi.org/10.15407/jnpae2023.04.293>

В. О. Желтоножський, Д. Є. Мизніков, А. М. Саврасов*, В. І. Слісенко, Д. М. Бондарьков

Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ, Україна

*Відповідальний автор: asavrasov@kinr.kiev.ua

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ^{41}Ca В РАДІОАКТИВНИХ МАТЕРІАЛАХ АЕС

Виміряно спектри γ -квантів радіоактивного матеріалу ЗАЕС, опроміненого гальмівними γ -квантами з граничною енергією 18,5 МеВ. Використовуючи співвідношення виходів активностей ^{47}Ca та ^{58}Co , визначено співвідношення мас кальцію та кобальту. Використовуючи отримані дані та виміряну активність ^{60}Co в досліджуваному зразку, розроблено новий метод визначення активності ^{41}Ca .

Ключові слова: середньозважені виходи, фотоактиваційний метод, γ -спектрометрія, кальцій, кобальт.

1. Вступ

Протягом усього терміну експлуатації атомного реактора величезна кількість конструкційних матеріалів зазнає впливу іонізуючого випромінювання різного характеру, що призводить до виникнення наведеної активності в усіх об'єктах, що оточують активну зону реактора. Основним джерелом наведеної активності є потік теплових нейтронів. При їхньому впливі в конструкційних матеріалах відбуваються реакції нейтронної активації. Найпоширеніша з них – реакція захоплення нейтрона з наступним випромінюванням γ -кванта ((n, γ)-реакція). У результаті подібних реакцій на стабільних ядрах можуть утворюватися довгоживучі радіонукліди.

Радіонукліди, які утворюються в конструкційних матеріалах умовно можна розділити на дві групи. У першій групі знаходяться радіонукліди, що розпадаються з випромінюванням γ -квантів. Реєстрація їх легко здійснюється за допомогою напівпровідникової γ -спектроскопії. До другої групи відносяться радіонукліди, розпад

яких супроводжується β - та електронним захопленням без випромінювання γ -квантів. Реєстрація таких радіонуклідів є складною методичною проблемою, оскільки необхідно готувати тонкі ($\sim 0,1 \text{ г/см}^2$) зразки чи переводити ці зразки в рідкий розчин, для того щоб використати рідинну сцинтилографію.

Одним з таких радіонуклідів є ^{41}Ca . Цей радіоізотоп утворюється в біологічному захисті реактора зі стабільного нукліда ^{40}Ca .

Біологічний захист реактора – це радіаційний бар'єр, що створюється навколо активної зони реактора та системи його охолодження для запобігання шкідливого впливу нейтронного та γ -випромінювання. На АЕС основним матеріалом біологічного захисту є бетон, при цьому товщина захисного екрану сягає декількох метрів. Основою для усіх видів бетону, який використовується в біологічному захисті реактора, є портландцемент.

У табл. 1 наведено хімічний склад портландцементу [1].

Таблиця 1. Хімічний склад портландцементу

Хімічне з'єднання	Масова частка, %	Хімічне з'єднання	Масова частка, %
CaO	63 - 66	SO ₃	0,3 - 1
SiO ₂	21 - 24	Na ₂ O + K ₂ O	0,4 - 1
Al ₂ O ₃	4 - 8	TiO ₂ + Cr ₂ O ₃	0,2 - 0,5
Fe ₂ O ₃	2 - 4	P ₂ O ₅	0,2 - 0,5
MgO	0,5 - 5		

Оксид кальцію є найбільш поширеним з'єднанням у складі будь-якого бетону, що використовується в біологічному захисті реактора, а ^{40}Ca – найпоширеніший серед природних ізотопів кальцію. Тому активність ^{41}Ca , напрацьована в ході експлуатації атомного реактора з ^{40}Ca , є суттєвою на фоні інших довгоживучих радіонуклідів, які реєструються в опромінених конструкційних матеріалах.

Період напіврозпаду ^{41}Ca становить 103 000 років, розпад супроводжується електронним захопленням з наступним випромінюванням Оже-електронів та низькоенергетичного характеристичного випромінювання з енергією 3,31 кеВ. Радіоізотопи кальцію можуть накопичуватися в кістках, що може викликати серйозні наслідки з плином часу і тому контроль за вмістом ^{41}Ca є дуже важливим.

В. О. Желтоножський, Д. Є. Мизніков, А. М. Саврасов,
В. І. Слісенко, Д. М. Бондарьков, 2023

Стандартні для таких ізотопів радіохімічні методи визначення активності не можуть бути застосовані в масштабі сотень тон конструкційних матеріалів, оскільки є занадто складні та дорогі. У той же час фотоактиваційний метод дає змогу досліджувати зразки більшої маси, ніж радіохімічні методи, і потребує менших затрат ресурсів. Цей метод дає можливість визначити активність радіонукліда в зразку за активністю дочірнього ізотопу, який утворюється при опроміненні зразка пучком гальмівного випромінювання від прискорювача електронів внаслідок (γ , x)-реакцій. Активність дочірнього ізотопу визначається методом γ -спектрометрії, після чого активність радіоізотопу, що досліджується, розраховується, виходячи з активності «ізоотопу-маркера», розпад якого супроводжується характерними γ -лініями і присутність якого в зразку надійно фіксується до опромінення гальмівними фотонами.

Виходячи з вищевикладеного, метою даної роботи є визначення активності ^{41}Ca за допомогою фотоактиваційного методу. При цьому ця активність розраховується за допомогою активності «ізоотопу-маркера» ^{60}Co .

2. Методика і результати вимірювань

Для розрахунку активностей в конструкційних матеріалах АЕС переважно використовується така формула:

$$A = N_A \sigma \phi (1 - \exp(-\lambda t_{\text{опр}})) \exp(-\lambda t_{\text{охол}}). \quad (1)$$

Тут N_A – число відповідних атомів у конструкційних матеріалах АЕС; σ – переріз активації тепловими нейтронами; ϕ – усереднена густина потоку теплових нейтронів, який опромінює конструкційні матеріали; $t_{\text{опр}}$ – інтегральна тривалість опромінення; $t_{\text{охол}}$ – тривалість витримки в перервах між опроміненням та вимірюванням.

В якості $t_{\text{опр}}$ використовуються величини тривалості роботи в ефективних добах, розраховані за відомими значеннями енергогенерації E (МВт·доба).

При розрахунку $t_{\text{охол}}$ усереднюються існуючі за рік величини сумарних простоїв реактора з даних про графіки навантажень блоків. Щільності потоків в основних вузлах опромінення вимірюються, проте очевидно, що внаслідок перерозсіяння нейтронів можливі значні варіації величин потоків. Ще більше невизначеностей існує при розрахунку мас опромінених матеріалів. Так для

кобальту, часто обмежуються тим, що його маса не повинна перевищувати 0,5 % загальної маси.

Дані обставини призводять до того, що розраховані за формулою (1) активності розходяться з експериментальними значеннями на 1-2 порядки.

У конструкційних матеріалах основною γ -активністю після зупинки реактора і протягом наступних 50 років є активність ^{60}Co . Вона легко вимірюється γ -спектрометрами, зібраними на базі напівпровідникових детекторів, оскільки при розпаді ^{60}Co випромінюються γ -кванти високої енергії (1173 та 1333 кеВ). Знаючи активність ^{60}Co та співвідношення досліджуваних матеріалів порівняно з домішками кобальту, можна розрахувати кількості радіоактивних нуклідів, які напрацьовуються в (n , γ)-реакції. Для визначення співвідношення різних елементів у конструкційних матеріалах нами пропонується використовувати фотоактиваційну методику [2].

Для валідації отриманих даних нами проводилися дослідження елементного складу зразка сорбента, відібраного на ЗАЕС. За допомогою фотоактиваційної методики проведено вимірювання величини домішки кобальту порівняно з кальцієм. Для цього на прискорювачі М-30 Інституту електронної фізики НАН України (м. Ужгород) [3] пучком гальмівних γ -квантів з граничною енергією 18,5 МеВ опромінювався зразок сорбенту.

Середній струм електронів становив 2 мкА, загальний їхній потік протягом опромінення дорівнював 2 мкА·год ($\sim 4,5 \cdot 10^{16}$ електронів). Розкид електронного пучка по енергії, що дорівнює 18,5 МеВ, не перевищував 0,25 % і він повністю накривав гальмівну мішень, яка складалася із танталової прямокутної пластини розмірами $5,2 \times 4,6$ см та товщиною 1,0 мм. За нею на відстані 80 см кріпилася досліджувана мішень.

Гамма-спектр опроміненого зразка наведено на рис. 1. Для визначення співвідношення мас кальцію і кобальту вимірювалося співвідношення інтенсивностей γ -ліній з величинами енергії $\gamma 1297,1$ кеВ – ^{47}Ca ($T_{1/2} = 4,5$ доби) [4], $\gamma 810,8$ кеВ – ^{58}Co ($T_{1/2} = 71$ доба) [4]. ^{47}Ca напрацьовується в реакції $^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca}$, а ^{58}Co – в реакції $^{59}\text{Co}(\gamma, n)^{58}\text{Co}$ на моноізотопі ^{59}Co .

При опроміненні використовувався зразок масою 13,5 г.

З відомих формул активаційного аналізу відношення числа атомів ізотопів ^{48}Ca та ^{59}Co дорівнює:

$$\frac{m(\text{Ca})}{m(\text{Co})} = \frac{N(\text{Ca})(1 - e^{-\lambda(\text{Co})t_{\text{опр}}})(1 - e^{-\lambda(\text{Co})t_{\text{вим}}})e^{-\lambda(\text{Co})t_{\text{охол}}} Y(\text{Co})\lambda(\text{Ca})}{N(\text{Co})(1 - e^{-\lambda(\text{Ca})t_{\text{опр}}})(1 - e^{-\lambda(\text{Ca})t_{\text{вим}}})e^{-\lambda(\text{Ca})t_{\text{охол}}} Y(\text{Ca})\lambda(\text{Co})}, \quad (2)$$

де $m(\text{Ca})$, $m(\text{Co})$ – числа атомів ^{48}Ca та ^{59}Co відповідно. $\lambda(\text{Ca}) = 0,693/T_{1/2}(^{47}\text{Ca})$ та $\lambda(\text{Co}) = 0,693/T_{1/2}(^{58}\text{Co})$ – сталі радіоактивного розпаду ^{47}Ca та ^{58}Co відповідно, с^{-1} . $T_{1/2}(^{47}\text{Ca})$ та $T_{1/2}(^{58}\text{Co})$ – періоди напіврозпаду ^{47}Ca та ^{58}Co відповідно, с . $Y(\text{Ca})$, $Y(\text{Co})$ – середньозважені виходи напрацювання ^{47}Ca та ^{58}Co відповідно. $N(\text{Ca})$, $N(\text{Co})$ – числа радіоактивних ядер ^{47}Ca та ^{58}Co відповідно. $t_{\text{опр}}$, $t_{\text{охол}}$, $t_{\text{вим}}$ – тривалості опромінення, охолодження та вимірювання відповідно.

$N/10^3$, відл.

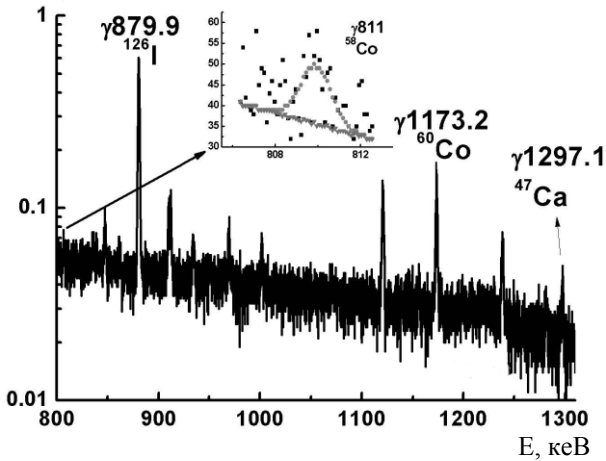


Рис. 1. Фрагмент γ -спектра активованої мішені сорбенту.

Періоди напіврозпаду ^{47}Ca та ^{58}Co дорівнюють 4,5 та 70,8 доби відповідно [4]. Зразок опромінювався протягом 1 год. Таким чином $T_{1/2}$ напрацьованих нуклідів $\gg t_{\text{опр}}$, тому вирази з $t_{\text{опр}}$ можна розкласти в ряд Тейлора і отримати, що $1 - e^{-\lambda(\text{Co})t_{\text{опр}}} \approx \lambda(\text{Co})t_{\text{опр}}$ та $1 - e^{-\lambda(\text{Ca})t_{\text{опр}}} \approx \lambda(\text{Ca})t_{\text{опр}}$. Аналогічні вирази мають місце і для $t_{\text{вим}}$, який становив 2 год.: $1 - e^{-\lambda(\text{Co})t_{\text{вим}}} \approx \lambda(\text{Co})t_{\text{вим}}$ та $1 - e^{-\lambda(\text{Ca})t_{\text{вим}}} \approx \lambda(\text{Ca})t_{\text{вим}}$. Підставивши це у вираз (2) отримаємо:

$$\frac{m(\text{Ca})}{m(\text{Co})} \approx \frac{N(\text{Ca})T_{1/2}(^{47}\text{Ca})e^{-\lambda(\text{Co})t_{\text{охол}}} Y(\text{Co})}{N(\text{Co})T_{1/2}(^{58}\text{Co})e^{-\lambda(\text{Ca})t_{\text{охол}}} Y(\text{Ca})} \quad (3)$$

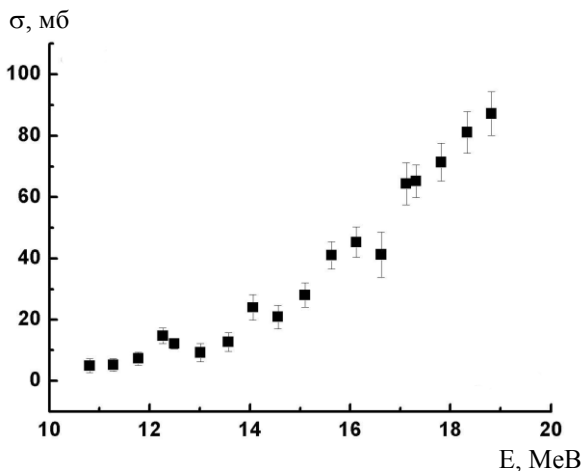


Рис. 2. Функція збудження реакції $^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca}$ з [7].

Таким чином для граничної енергії гальмівних γ -квантів 18,5 МеВ, з урахуванням квантових виходів для γ -лінії 1297,1 кеВ (^{47}Ca) – 74,0 % і для γ -лінії 810,8кеВ (^{58}Co) – 99,45 %:

$$\frac{m(\text{Ca})}{m(\text{Co})} \approx 1,34 \frac{N_{\gamma}(1297,1 \text{ кеВ})T_{1/2}(^{47}\text{Ca})e^{-\lambda(\text{Co})t_{\text{охол}}} Y(\text{Co})}{N_{\gamma}(810,8 \text{ кеВ})T_{1/2}(^{58}\text{Co})e^{-\lambda(\text{Ca})t_{\text{охол}}} Y(\text{Ca})} \quad (4)$$

де 1,34 – відношення квантових виходів γ -ліній 810,8 кеВ та 1297,1 кеВ; $N_{\gamma}(1297,1 \text{ кеВ})$ – число відліків у піку з енергією 1297,1 кеВ з урахуванням ефективності реєстрації спектрометра (в даному випадку 3,5 %); $N_{\gamma}(810,8 \text{ кеВ})$ – число відліків у піку з енергією 810,8 кеВ з урахуванням ефективності реєстрації спектрометра (в даному випадку 5,2 %).

Оскільки мішень об'ємна, то самопоглинання даних γ -квантів було розраховано за допомогою коду MCNP-4c [5] та враховано у формулі (4).

Середньозважений вихід реакції $^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca}$ визначався в результаті згортки з кроком 1 МеВ за формулою:

$$Y = \frac{\sum_{i=1}^N \sigma_i \phi_i}{\sum_{i=1}^N \phi_i} \quad (5)$$

де σ_i – табличні значення перерізів реакції $^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca}$ для монохроматичних γ -квантів; ϕ_i – відносні величини потоку, модельованого в Geant4 [6] спектра гальмівних γ -квантів для різної кількості подій, приведені до порогової величини енергії для даної реакції.

Перерізи реакції $^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca}$ використовувалися з двох джерел:

1. Табульовані експериментальні дані з [7]. Вони зображені на рис. 2.

2. Модельовані нами в програмному коді Talys-1.96 значення перерізів [8]. На рис. 3 зображена теоретично розрахована функція збудження реакції $^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca}$.

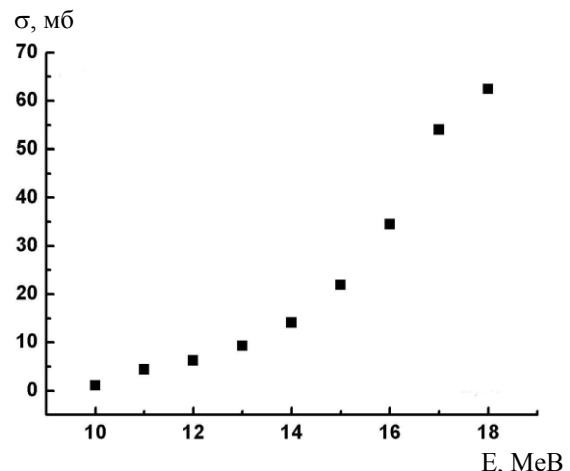


Рис. 3. Функція збудження реакції $^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca}$, розрахована за допомогою програмного пакета TALYS-1.96 [8].

З цих джерел за формулою (5) було розраховано величини середньозважених виходів для

кальцію та кобальту, що містяться в опромінених зразках. Отримані виходи наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Середньозважені виходи досліджуваних реакцій

Елемент	⁴⁸ Ca(Talys-1.96)	⁴⁸ Ca [7]	⁵⁹ Co(Talys-1.96)	⁵⁹ Co [9]
Y(γ, n), мб	12,5(9)	15,3(20)	20,8(15)	20,3(21)

Як видно з таблиці, різниця між експериментальними та теоретичними виходами знаходиться в межах необхідної точності методу для обох реакцій. Ми в даних дослідженнях використовували експериментальні дані інших авторів.

При активації кобальту та кальцію основний внесок дають теплові нейтрони. Внесками епітеплових і швидких нейтронів можна знехтувати і тому в подальших розрахунках ми будемо використовувати табличні значення перерізів саме для теплових нейтронів. Будемо розраховувати відношення активностей ⁴¹Ca та ⁶⁰Co за такою формулою:

$$\frac{A(^{41}\text{Ca})}{A(^{60}\text{Co})} = \frac{(1 - e^{-\lambda(^{41}\text{Ca})t_{\text{опр}}}) e^{-\lambda(^{41}\text{Ca})t_{\text{охол}}} \Phi_n \sigma_{^{40}\text{Ca}}^n N_{^{40}\text{Ca}}}{(1 - e^{-\lambda(^{60}\text{Co})t_{\text{опр}}}) e^{-\lambda(^{60}\text{Co})t_{\text{охол}}} \Phi_n \sigma_{^{59}\text{Co}}^n N_{^{59}\text{Co}}} = \frac{(1 - e^{-\lambda(^{41}\text{Ca})t_{\text{опр}}}) e^{-\lambda(^{41}\text{Ca})t_{\text{охол}}} \sigma_{^{40}\text{Ca}}^n N_{^{40}\text{Ca}}}{(1 - e^{-\lambda(^{60}\text{Co})t_{\text{опр}}}) e^{-\lambda(^{60}\text{Co})t_{\text{охол}}} \sigma_{^{59}\text{Co}}^n N_{^{59}\text{Co}}}, \quad (6)$$

де A(⁴¹Ca) та A(⁶⁰Co) – активності ⁴¹Ca та ⁶⁰Co відповідно, Бк. Φ_n – потік нейтронів у реакторі, н/с. σⁿ_{⁴⁰Ca} та σⁿ_{⁵⁹Co} – табличні значення перерізів реакцій ⁴⁰Ca(n, γ)⁴¹Ca та ⁵⁹Co(n, γ)⁶⁰Co відповідно, взяті із [4], б. λ(⁴¹Ca) = 0,693/T_{1/2}(⁴¹Ca) та λ(⁶⁰Co) = 0,693/T_{1/2}(⁶⁰Co) – сталі радіоактивного розпаду ⁴¹Ca та ⁶⁰Co відповідно, с⁻¹. T_{1/2}(⁴¹Ca) та T_{1/2}(⁶⁰Co) – періоди напіврозпаду ⁴¹Ca та ⁶⁰Co відповідно, с. N_{⁴⁰Ca}/N_{⁵⁹Co} – співвідношення між кількостями атомів ізотопів ⁴⁰Ca та ⁵⁹Co. Воно отримується для даного зразка з формули (4) для співвідношення між кількостями атомів ізотопів ⁴⁸Ca та ⁵⁹Co після врахування вмісту ⁴⁰Ca в природній суміші. t_{опр}, t_{охол}, t_{вим} – тривалості опромінення, охолодження та вимірювання відповідно.

Оскільки для досліджуваного сорбенту t_{опр} = 1 рік а t_{охол} = 1 міс, то формула (6) матиме

такий вигляд:

$$\frac{A(^{41}\text{Ca})}{A(^{60}\text{Co})} \approx \frac{\lambda(^{41}\text{Ca}) t_{\text{опр}} \sigma_{^{40}\text{Ca}}^n N_{^{40}\text{Ca}}}{(1 - e^{-\lambda(^{60}\text{Co})t_{\text{опр}}}) e^{-\lambda(^{60}\text{Co})t_{\text{охол}}} \sigma_{^{59}\text{Co}}^n N_{^{59}\text{Co}}}. \quad (7)$$

У підсумковій формулі (7) для активності ⁴¹Ca фігурують експериментально виміряні значення активності ⁶⁰Co та співвідношення між кількостями атомів ізотопів ⁴⁰Ca та ⁵⁹Co, яке виміряне експериментально через активності ⁴⁷Ca та ⁵⁸Co за допомогою формули (4) з врахуванням вмісту ⁴⁰Ca в природній суміші. З цих даних було отримано, що активність ⁴¹Ca в сорбенті дорівнює 0,45 ± 0,15 мкБк/г.

3. Висновки

З використанням фотоактиваційної методики на гальміновому пучку мікротрона М-30 визначена активність ⁴¹Ca, розпад якого не супроводжується випромінюванням γ-квантів. У досліджуваному зразку зареєстрована активність становить 0,45 мкБк/г. Гранично допустима концентрація для радіонуклідів, як правило, знаходиться в діапазоні 100 - 500 Бк/г. Як видно, розроблений метод з великим запасом забезпечує контроль радіоактивних матеріалів.

Розроблений фотоактиваційний метод визначення активності ⁴¹Ca дає змогу значно спростити його ідентифікацію, контроль та паспортизацію в бетонних конструкційних матеріалах АЕС та різних видах радіоактивних відходів.

У зв'язку з великою масою опромінених конструкційних матеріалів та радіоактивних відходів, що утворюються на АЕС, створено метод більш ефективний порівняно з традиційними радіохімічними методами дослідження концентрації радіонуклідів, які потребують наявності спеціальних радіохімічних лабораторій.

Робота виконана за фінансової підтримки бюджетної програми «Підтримка розвитку пріоритетних напрямів наукових досліджень» (КПКВК 6541230) на 2023 - 2024 рр.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ / REFERENCES

1. Будівельні матеріали. Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови. ДСТУ Б В.2.7-46:2010 (К.: Міністерство регіонального розвитку та будівництва України, 2011) 20 с. / Building Materials. Cements for General Construction Purpose. Specifications. State Standards of

- Ukraine Б В.2.7-46:2010 (Kyiv: Ministry of Regional Development and Construction of Ukraine, 2011) 20 p. (Ukr)
2. V.A. Zheltonozhsky et al. Determination of the long-lived ^{10}Be in construction materials of nuclear power plants using photoactivation method. *J. Environ. Radioactivity* 227 (2021) 106509.
 3. S.P. Kapica, V.N. Melekhin. *The Microtron* (London: Harwood Academic, 1978) 204 p.
 4. R.B. Firestone et al. *Table of Isotopes*. 8th ed. (New York, Wiley Interscience, 1996).
 5. J.F. Briesmeister. MCNP - a general Monte Carlo N-particle transport code. Report No. LA-12625-M. Los Alamos National Laboratory (1997).
 6. S. Agostinelli et al. GEANT4 – a simulation toolkit. *Nucl. Instrum. Meth. A* 506 (2003) 250.
 7. G.J. O'keefe et al. The photonuclear cross section of ^{48}Ca . *Nucl. Phys. A* 469 (1987) 239.
 8. A.J. Koning, D. Rochman. Modern Nuclear Data Evaluation with the TALYS Code System. *Nucl. Data Sheets* 113 (2012) 2841.
 9. S.C. Fultz et al. Photoneutron cross sections for V^{51} and Co^{59} . *Phys. Rev.* 128 (1962) 2345.

V. O. Zheltonozhskiy, D. E. Myznikov, A. M. Savrasov*, V. I. Slisenko, D. M. Bondarkov

Institute for Nuclear Research, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

*Corresponding author: asavrasov@kinr.kiev.ua

DETERMINATION OF ^{41}Ca CONTENT IN NPP RADIOACTIVE MATERIALS

The γ -spectra were measured of the radioactive material of the ZNPP which was irradiated by bremsstrahlung with end-point energy 18.5 MeV. Using the ratio of the ^{47}Ca and ^{58}Co activities, the cobalt and calcium mass ratio was determined. Using the obtained data and the measured ^{60}Co activity in the studied sample, a method for determining the ^{41}Ca activity was developed.

Keywords: flux-weighted average yields, photoactivation method, γ -spectrometry, calcium, cobalt.

Надійшла/Received 21.06.2023