

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОЭКОЛОГИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ РАДИОНУКЛИДОВ УГЛЕРОДА-14, ТЕХНЕЦИЯ-99, ЙОДА-129 В ОСТЕКЛОВАННЫХ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДАХ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

© 2023 г. Е. В. Чухланцева^{a, *}, О. В. Степанова^a, О. Ю. Диченко^a, Т. А. Зайцева^a, К. А. Джевелло^a, Е. Л. Мурашова^a, Ю. М. Татарникова^{a, b}, Е. А. Беланова^a, П. А. Блохин^c

^aПроизводственное объединение “Маяк”

ул. Ленина, 31, Озерск, Челябинская обл., 456784 Россия

^bСеверский технологический институт – филиал Национального исследовательского ядерного университета “МИФИ”

просп. Коммунистический, 65, Северск, Томская обл., 636036 Россия

^cИнститут проблем безопасного развития атомной энергетики Российской академии наук
ул. Большая Тульская, 52, Москва, 115191 Россия

*e-mail: cpl@po-mayak.ru

Поступила в редакцию 19.04.2023 г.

После доработки 10.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Предложен способ измерения удельных активностей в остеклованных высокоактивных отходах радиоэкологически значимых радионуклидов: ^{14}C , ^{99}Tc , ^{129}I . Подобраны оптимальные условия выделения и очистки определяемых радионуклидов от мешающих компонентов. Установлены коэффициенты выхода и коэффициенты очистки. Определение ^{14}C заключалось в трехкратной отгонке CO_2 и последующем измерении активности ^{14}C в очищенном растворе методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии; определение ^{129}I – в растворении пробы в HNO_3 , пятикратной экстракции и последующем измерении активности ^{129}I в очищенном растворе методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии; определение ^{99}Tc – в растворении пробы в присутствии ClO^- , двукратном экстракционно-хроматографическом отделении ^{99}Tc импрегнированным нитратом метилтриоктиламмония сорбентом и последующем определении его активности с использованием метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Согласно выбранному подходу проанализирован имитатор остеклованных высокоактивных отходов с радионуклидными метками и получены удовлетворительные результаты. Разработанный подход будет применяться при анализе накопленных остеклованных высокоактивных отходов ПО “Маяк”, а полученные результаты учитываться при моделировании инженерных барьеров безопасности пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов.

Ключевые слова: углерод-14, технеций-99, йод-129, МС-ИСП, жидкостная сцинтилляционная спектрометрия, остеклованные высокоактивные отходы.

DOI: 10.31857/S0044450223120046, **EDN:** YWSPKE

Стратегия Госкорпорации “Росатом” предполагает переход на замкнутый ядерный топливный цикл с переработкой всех видов облученного ядерного топлива атомных электростанций и выделением из отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) U и Pu для последующего использования. Образующиеся радиоактивные отходы (РАО) в соответствии с Федеральным законом [1] должны быть направлены на долговременное хранение и захоронение. В настоящее время в Российской Федерации с целью окончательной изоляции РАО 1 и 2 класса принята концепция создания пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО) [2].

Данная концепция подразумевает выявление основных факторов, влияющих на экологическую безопасность захоронения РАО. Одним из таких факторов является радионуклидный состав РАО, который должен быть учтен при моделировании инженерных барьеров безопасности (ИББ), оценке процессов изменения состава, строения и свойств материалов таких барьеров и миграции радионуклидов (РН) в условиях пункта захоронения радиоактивных отходов.

Среди всего спектра радионуклидов, оказывающих влияние на долговременную безопасность, выделяют группу радиоэкологически значимых

радионуклидов, к которым относят радионуклиды, имеющие периоды полураспада, сравнимые со временем жизни инженерных барьеров безопасности, высокие пределы растворимости, низкую сорбционную способность, химические формы (кроме ^{135}Cs), приводящие к эффекту “анионного исключения” или возможности присутствия в газовой фазе. К таким радионуклидам относятся ^{14}C , ^{99}Tc , ^{129}I .

Существует два основных взаимно дополняющих друг друга метода определения радионуклидного состава РАО — расчетный и инструментальный. Расчетный метод для РАО от ОЯТ основан на физических свойствах деления ядер и генетической связи радионуклидов, образующихся в ОЯТ, с помощью специализированных программ. Расчетный подход на сегодняшний день широко распространен для различных оценок при обращении с ОЯТ различных типов реакторных установок. В процессе переработки ОЯТ генетические связи между радионуклидами утрачиваются, происходит их перераспределение между различными технологическими продуктами, но тем не менее, понимая процессы радиохимических преобразований и коэффициенты распределения радионуклидов, можно количественно оценить их содержание в различных РАО, образующихся от переработки ОЯТ. Инструментальный метод заключается в проведении химического анализа (“прямое” измерение, разрушающие/неразрушающие методы анализа) самого объекта исследования. Результаты экспериментальных исследований широко применяются в качестве данных для верификации различных программ расчета нуклидного состава ОЯТ.

Следует учесть, что установление коэффициента распределения РН на стадиях технологического передела ОЯТ имеет неопределенность, поскольку зависит от множества факторов (концентрационные, температурные, временные факторы и проч.). Поэтому “прямые” методы анализа РАО являются предпочтительными по сравнению с расчетными методами.

В ПО “Маяк” в течение нескольких десятков лет, начиная с 1987 года, проводится отверждение высокоактивных РАО в алюмофосфатное стекло (ОВАО). За прошедшее время накоплено более 7.6 тыс. тонн отвержденных высокоактивных отходов. Данные кондиционированные отходы, равно как и вновь образующиеся при работе установок остекловывания, предполагается размещать глубоко под землей в геологической формации пунктов захоронения. Определение в них содержания долгоживущих РН является важной и необходимой задачей в целях дальнейшего глубинного захоронения отвержденных высокоактивных отходов.

Цель настоящей работы — разработка инструментальных методов определения содержания радионуклидов ^{14}C , ^{99}Tc , ^{129}I в ОВАО ПО “Маяк”.

Следует отметить, что данные радионуклиды никогда не контролировались в остеклованных отходах. Учитывая то, что остеклованные отходы имеют крайне сложный химический и радионуклидный состав и обладают крайне высокой радиоактивностью, определение содержания ^{14}C , ^{99}Tc , ^{129}I в них является нетривиальной аналитической задачей, не имевшей до настоящего времени практического решения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы, растворы и сорбенты. В работе применяли реактивы (кислоты, соли, гидроксиды и проч.) квалификации не ниже ч. д. а. отечественного производства. В качестве сорбента для извлечения технеция использовали пористый сферический сополимер стирола с дивинилбензолом LPS-500 (диаметр частиц 150–250 мкм, диаметр пор 50–500 нм), импрегнированный нитратом метилтриоктиламмония (МТОАН). Массовая доля МТОАН составляла 33%. Сорбент готовили следующим образом: навеску МТОАН массой 1.5 г растворяли в ацетоне объемом 20 мл. К раствору добавляли навеску носителя LPS-500 массой 3.0 г. Смесь перемешивали и оставляли до полного испарения ацетона.

Приготовление хроматографической колонки. В носик стеклянной колонки длиной 10 см, внутренним диаметром 6 мм и диаметром выходного отверстия от 0.5 до 1.5 мм помещали тампон из лавсанового волокна. Колонку равномерно заполняли сорбентом массой 0.5 г, слой сорбента закрывали тампоном из лавсанового волокна. Колонку промывали 0.1 М HNO_3 объемом 50 мл. Скорость протекания раствора составляла в среднем 0.8 мл/мин.

Образцовые и эталонные радионуклидные источники. В работе применяли эталонные (образцовые) растворы радионуклидов (ОРР) ^{14}C , ^{129}I , ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{99}Tc с удельной активностью (УА) от 1 до 1×10^3 кБк/г и относительной погрешностью УА не более $\pm 3.0\%$.

Приготовление имитационного раствора, получаемого при растворении образца остеклованных высокоактивных отходов. Для исследований готовили имитационный раствор (ИР), состав которого близок к составу раствора, образующегося при растворении 1.5 г остеклованных высокоактивных отходов в 20 мл HNO_3 . Состав имитационного раствора приведен в табл. 1. Имитационный раствор готовили путем смешивания в определенных пропорциях концентрированных растворов соответствующих элементов.

Известно, что изотопы Am, Cm, Pu обладают высокой стоимостью, поэтому в некоторых экспериментах в имитационный раствор вводили аналоги Am/Cm и Pu — Eu(III) и Th(IV) соответственно.

Таблица 1. Состав имитационных растворов

Элемент	Соединение для приготовления ИР	Концентрация элемента, мг/л	Элемент	Соединение для приготовления ИР	Концентрация элемента, мг/л
Na	NaOH, NaCl	416	Ni	Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	148
Cl	NaCl, BaCl ₂ · 2H ₂ O, FeCl ₃ · 6H ₂ O, HCl	520	Nd	Nd ₂ O ₃	56
Al	Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	5402	La	La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	16
P	H ₃ PO ₄	14500	Sm	Sm(NO ₃) ₃	4.0
Pb	Pb(NO ₃) ₂	2230	Eu (аналог Am, Cm)	Eu(NO ₃) ₃	6.0
Zn	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	1930	Ce	Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	68
Br	KBr	1868	Cd	CdSO ₄ · 8H ₂ O	5.0
Gd	Gd ₂ O ₃	492	Sn	Sn	6.0
Mn	MnSO ₄ · 5H ₂ O	300	Se	H ₂ SeO ₃	190
Mo	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	162	Ag	AgNO ₃	1.4
Cs	CsNO ₃	120	Sb	Sb	1.2
Ca	CaCO ₃	126	U	UO ₂ (NH ₄)(NO ₃) ₃	590
Ba	BaCl ₂ · 2H ₂ O	160	Th (аналог Pu)	Th(NO ₃) ₄	0.8
Pd	Pd	12.5	In	In ₂ O ₃	0.1
Pr	Pr(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	56	F	HF	180
Sr	SrCO ₃	50	S	SO ₄ ²⁻ (из солей)	180
Fe	FeCl ₃ · 6H ₂ O	360	Zr*	ZrSO ₄ · 4H ₂ O	160
Te	Te	26	Si*	Na ₂ SiO ₃ · 9H ₂ O	60
Y	Y(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	22	Co	Co(NO ₃) ₂	50
Rb	RbNO ₃	16	HNO ₃	—	4 моль/л
Cr	Cr(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	84			

* Вводили перед проведением эксперимента.

Eu и Th являются аналогами Am/Cm и Pu, поскольку обладают близкими физическими и химическими свойствами.

Приготовление имитатора остеклованных высокоактивных отходов с радионуклидными метками. Процедура приготовления имитатора была максимально близка к процедуре изготовления реального стекла с высокоактивными отходами и состояла из следующих этапов: 1) приготовление стеклообразующего раствора; 2) варка стекла; 3) введение в полученное, предварительно измельченное стекло радиоактивных меток; 4) повторная плавка стекла.

Рецептура приготовления стеклообразующего раствора состояла в последовательном растворении навесок солей в одной емкости, добавлении аликвот концентрированных растворов Mo, Zr, U и смеси РЗЭ и флюсовании ортофосфорной кислотой. Рецептúra приведена в табл. 2.

Полученный стеклообразующий раствор заливали в стеклоуглеродную чашу и упаривали на

песчаной бане до сухого остатка. Сухую смесь измельчали, помещали в алундовый тигель и кальцинировали в диапазоне температур от 300 до 700°C. Подъем температуры осуществляли постепенно. Стеклообразующий кальцинат плавил, начиная с 800°C, при подъеме температуры через каждые 50 до 950°C. Далее расплав стекла выливали на металлическую плиту и охлаждали до комнатной температуры.

Навеску стекла измельчали. В корундовый тигель с порошком стекла вносили порции образцового раствора радионуклида, периодически перемешивая и высушивая смесь в диапазоне температур от 50 до 450°C, постепенно поднимая температуру. Дальнейшую плавку стекла с метками проводили в диапазоне температур от 500 до 950°C с интервалом 50°C при подъеме температуры и выдержкой при каждой температуре в течение 10–20 мин. Расчетный состав полученного стекла с метками РН приведен в табл. 3.

Алгоритм исследования заключался в выборе аналитического метода, обеспечивающего изме-

Таблица 2. Рецепт приготовления стеклообразующего раствора для получения 110 г стекла

Компонент раствора	Масса навески, г (объем раствора, мл)
NaNO ₃	75.95
Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	116.58
Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	4.75
Cr(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	1.22
Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	1.38
Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	1.35
CsNO ₃	0.27
Sr(NO ₃) ₂	0.23
NaCl	0.20
NaF	0.10
Na ₂ SO ₄	0.49
MnO ₂	0.25
HNO ₃ (c = 916 г/л)	(64)
Концентрированная смесь РЗЭ	(5.5)
Mo (c = 40.65 г/л)	(4.9)
Zr (c = 37.02 г/л)	(6.6)
U (c = 42.5 г/л)	(25.8)
H ₃ PO ₄ (c = 1498 г/л)	(56)
Конечный объем стеклообразующего раствора, мл	(440)
Объем этиленгликоля (C = 1106 г/л), мл	(25)

Примечание: MnO₂ и раствор этиленгликоля вводили на стадии упаривания (после приготовления стеклообразующего раствора).

рение активности определяемого радионуклида на уровне, соответствующем реальному содержанию в образце остеклованных высокоактивных отходов, установлении мешающих определению компонентов пробы и последующем экспериментальном поиске условий их нивелирования. Критерием устранения мешающих влияний в ходе пробоподготовки являлось достижение требуемых коэффициентов очистки (КОЧ), предварительно вычисленных, исходя из теоретического содержания мешающих и определяемых компонентов в ОВАО. Оптимальную процедуру пробоподготовки применили при анализе имитационного образца, представляющего собой алюмофосфатное стекло с введенными метками радионуклидов.

Ожидаемая удельная активность радионуклидов в остеклованных высокоактивных отходах. Состав ОВАО ПО “Маяк” обусловлен составом перерабатываемого ОЯТ (ВВЭР-440, БН-600 и др.). Преобладающим видом перерабатываемого ОЯТ является топливо водо-водяных энергетических реакторов

(примерно 80% по массе). Использовали ожидаемые содержания определяемых радионуклидов из работ [3, 4]. Значения приведены в табл. 4.

Выбор методов измерения удельной активности радионуклидов. Метод измерения содержания радионуклидов должен обеспечивать получение численного результата, поэтому для определения ¹⁴C и ¹²⁹I выбрали метод жидкостной сцинтилляционной спектрометрии (ЖСС), предел обнаружения которого составляет примерно 0.1 Бк/г остеклованных высокоактивных отходов (при минимально детектируемой активности (МДА) в счетном образце 10 мБк [5]). Для определения ⁹⁹Tc выбрали метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), нижняя граница диапазона определяемых содержаний которого составляет порядка 20 нг/г остеклованных высокоактивных отходов (13 Бк/г ОВАО).

Установление мешающих примесей и вычисление требуемых коэффициентов очистки. Содержащиеся в остеклованных отходах бета-излучающие радионуклиды (⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ¹³⁴Cs, ¹²⁵Sb и др.) мешают определению ¹⁴C, ¹²⁹I методом ЖСС.

Существенное влияние на результаты определения содержания ⁹⁹Tc методом МС-ИСП оказывают изобарные и полиатомные наложения с массой 99 а. е. м., такие как ⁹⁹Ru⁺, ⁶⁴Zn³⁵Cl⁺, ⁶²Ni³⁷Cl⁺, ⁵⁹Co⁴⁰Ar⁺, ⁹⁸Mo¹H⁺, ⁸⁵Rb¹⁴N⁺, ¹⁹⁸Hg²⁺ и ¹⁹⁸Pt²⁺. Наибольший вклад в сигнал оказывают ⁹⁹Ru⁺ и ⁹⁸Mo¹H⁺ (⁹⁹Ru и ⁹⁸Mo – стабильные изотопы с природной распространенностью 14 и 24.3% соответственно).

Исходя из ожидаемых активностей определяемого и мешающих радионуклидов, вычислили требуемые значения КОЧ, достижение которых обеспечит получение численного результата измерений удельной активности радионуклидов. По результатам расчета установили, что при определении ¹⁴C методом ЖСС потребуется дополнительное отделение ¹⁴C от большинства радионуклидов, за исключением ⁹³Zr, ³⁶Cl, ⁹⁸Tc, ⁹⁴Nb. Большинство радионуклидов, кроме ⁹⁸Tc и ²⁴¹Pu, будут вносить значительный вклад с энергетический спектр ¹²⁹I, что потребует проведения дополнительного выделения йода из матрицы пробы. Рассчитали, что ⁹⁹Ru будет содержаться в остеклованных высокоактивных отходах в гораздо меньших количествах и не окажет существенного влияния на результат измерения удельной активности ⁹⁹Tc методом МС-ИСП. Следует учесть, что проба остеклованных высокоактивных отходов обладает высокой радиоактивностью и содержит такие макрокомпоненты, как Р и Al, поэтому для снижения дозовой нагрузки на персонал и устранения влияния матричных эффектов потребуется выделение технеция, обеспечивающее степень очистки порядка $n \times 10^2$.

Таблица 3. Расчетный химический и радионуклидный состав имитатора остеклованных высокоактивных отходов

Компонент	Массовая доля, %	Компонент	Массовая доля, %	УА, Бк/г
U ₃ O ₈	1.15	Cl*	0.46	—
Na ₂ O	26.3	F*	0.04	—
Cs ₂ O	0.18	SO ₃	0.25	—
SrO	0.10	Y ₂ O ₃	0.014	—
Al ₂ O ₃	14.10	La ₂ O ₃	0.032	—
P ₂ O ₅	54.3	CeO ₂	0.14	—
Fe ₂ O ₃	0.84	Nd ₂ O ₃	0.11	—
Cr ₂ O ₃	0.21	SeO ₂	0.45	—
NiO	0.31	¹³⁷ Cs	—	0.91 × 10 ⁴
CaO	0.29	⁹⁰ Sr	—	0.96 × 10 ⁴
MoO ₃	0.27	⁹⁹ Tc*	—	1.14 × 10 ³
ZrO ₂	0.30	¹²⁹ I*	—	6.20 × 10 ²
MnO ₂	0.23	¹⁴ C*	—	4.55 × 10 ⁴

* Расчет проведен условно, исходя из полного включения хлорид- и фторид-ионов в стекло. Аналогичный расчет проведен для ⁹⁹Tc, ¹²⁹I, ¹⁴C. Однако, очевидно, что ¹²⁹I и ¹⁴C будут содержаться в стекле в следовых количествах в силу удаления с газовой фазой в процессе варки. Доля ⁹⁹Tc, включаемого в стекло, на практике составляет от 40 до 80%.

Таблица 4. Ожидаемые содержания радионуклидов в остеклованных высокоактивных отходах ПО “Маяк”

Радионуклид	УА в ОВАО, Бк/г ОВАО	Массовая доля в ОВАО, мкг/г ОВАО	Литература
¹⁴ C	80	4.83 × 10 ⁻⁴	[3]
⁹⁹ Tc	1.4 × 10 ⁴	22.1	[4]
	2.0 × 10 ⁵	316	[3]
¹²⁹ I	20	3.06	[4]
	29	4.44	[4]

Процедура отделения и улавливания CO₂. Для отгонки и улавливания CO₂ применяли специальное устройство, состоящее из конической колбы, отводной трубки для продувки сжатым воздухом и нескольких последовательно соединенных склянок для промывания газов (уловителей), заполненных поглотительным 1 М раствором NaOH. Схема установки изображена на рис. 1. Пробу (навеска ОВАО и Na₂CO₃ в качестве “носителя” или аликвота ИР) помещали в коническую колбу, расположенную на столике для магнитной мешалки с нагревом, быстро приливали 3–4 М HNO₃, колбу закрывали и улавливали выделившейся CO₂ щелочным раствором. После отделения измеряли активность и вычисляли суммарную активность ¹⁴C в поглотительном растворе.

Процедура экстракции и рекстракции I. К пробе добавляли 3–4 М HNO₃, 3–5 мл H₂O₂, раствор нагревали до исчезновения пузырьков газа, после охлаждения раствора до комнатной температуры

добавляли последовательно 5.0 мл CCl₄, 0.1 мл раствора KI с концентрацией 10 г/л, навеску NaNO₂ массой 0.2 г. Водная фаза приобретала красновато-коричневый цвет. Смесь перемешивали, избегая вспенивания, в течение 1 мин. При экстракции йода в органическую фазу водная фаза обесцвечивалась, в то время как органическая фаза приобретала розовую окраску. Перемешивание повторяли через каждые 5 мин в течение 20 мин. Смесь выдерживали до полного разделения фаз. Пипеткой Пастера полностью удаляли водную фазу, избегая перемешивания фаз. К органической фазе прибавляли 5 мл 0.1 М раствора Na₂SO₃. Смесь перемешивали и выдерживали до полного разделения фаз в течение 5 мин. Органическую фазу отбрасывали. Далее в водной фазе измеряли активность ¹²⁹I методом ЖСС.

Процедура сорбции и десорбции технеция. К пробе добавляли 3–4 М HNO₃, 0.2 г Ca(ClO)₂, раствор нагревали, затем охлаждали до комнат-

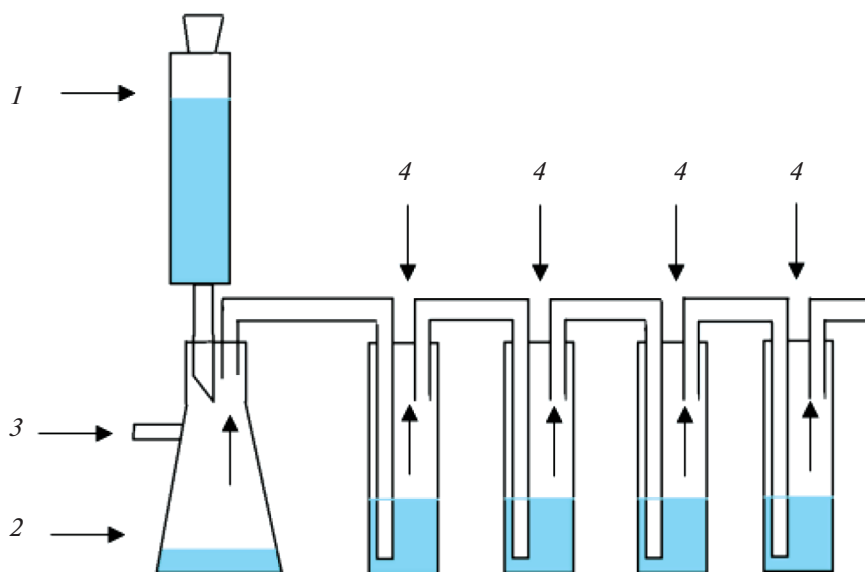


Рис. 1. Схема установки для отгонки и улавливания CO₂. 1 – емкость для подачи раствора HNO₃, 2 – колба для растворения пробы, 3 – отводная трубка для подачи сжатого воздуха, 4 – склянка для промывания газов (уловитель).

ной температуры, нейтрализовали раствором NH₃ до концентрации HNO₃ примерно 1 моль/л. Полученный раствор пропускали через подготовленную хроматографическую колонку, заполненную сорбентом с МТОАН. Колонку промывали 20 мл 1 М HNO₃ порциями по 5 мл. Фильтрат и промывной раствор отбрасывали. Десорбировали технеций несколькими порциями 6 М HNO₃ общим объемом 10 мл. Десорбат собирали и измеряли активность ⁹⁹Tc методом МС-ИСП.

Приборы и оборудование. При определении активности методом ЖСС применяли радиометр альфа-бета-излучения спектрометрический Quantulus-1220, оснащенный стандартным программным обеспечением (ПО) WinQ. Для контроля параметра гашения пробы применяли метод контроля гашения проб по внешнему стандарту (Spectrum Quench Parameter (External) – SQP(E)) с использованием радионуклида ¹⁵²Eu [6]. В качестве сцинтиллятора при определении УА ¹⁴C использовали OptiPhase Hisafe 3. Счетные образцы готовили смешиванием водной пробы со сцинтиллятором в соотношении 3 : 17 в полиэтиленовой виае емк. 20 мл. При определении активности ¹²⁹I в качестве сцинтиллятора использовали Ultima Gold AB при этом соотношение объемов пробы и сцинтиллятора составляло 2 : 10.

Применяли масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой NexION 350S, оснащенный ПО Syngistix, ионный хроматограф Dionex Integrion RFIC с ПО Chromeleon Console, оснащенный разделительной колонкой для супрессорного определения анионов AS11-НС, защит-

ной колонкой AS17-С, электролитическим подавителем и кондуктометрическим детектором.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Отделение ¹⁴C. Наиболее предпочтительным методом выделения углерода из образца остеклованных высокоактивных отходов является его отгонка и улавливание в виде CO₂, образующегося при растворении пробы в HNO₃ [7, 8]. При отгонке большинство мешающих определению ¹⁴C нелетучих РН остаются в растворе пробы ОВАО и не переходят в газовую фазу, тем самым не оказывая мешающего влияния на определение. Наибольшим мешающим влиянием обладают бета-излучающие РН, находящиеся в макроколичествах, также легко переходящие в газовую фазу. К таким РН относятся ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ¹²⁹I и ⁹⁹Tc.

Молекулярный йод не образуется при растворении остеклованных отходов в HNO₃, так как преимущественной формой йода в стекле является йодид-ион. Азотная кислота не окисляет йодид-ионы до I₂, поэтому весь йод остается в растворе после растворения стекла и тем самым не мешает определению ¹⁴C.

При растворении стекла в HNO₃ возможен частичный унос с газовой фазой ⁹⁹Tc в виде Тс₂О₅, Тс₂О₇. В окислительных условиях технеций в растворе существует преимущественно в степени окисления +7 в виде ТсО₄⁻ [9].

Исследовали влияние продолжительности и числа повторяющихся стадий отгонки и улавливания CO₂ на долю ¹⁴C, перешедшего в погло-

Таблица 5. Результаты (активность ^{14}C , Бк) определения полноты отгонки $^{14}\text{CO}_2$

Кратность отгонки	Время отгонки, мин	Введено	Найдено				Суммарный относительный выход ^{14}C в уловителях, %
			уловитель № 1	уловитель № 2	уловитель № 3	уловитель № 4	
Однократная	60	100	5	2	0	0	7
	120	100	11	4	0	0	15
	360	100	96	2	0	0	98
Двукратная	360	100	75	13	0	0	88
Трехкратная	360	100	69	11	0	0	80

тельный раствор. Эксперимент заключался в добавлении к раствору Na_2CO_3 аликвоты образцового раствора радионуклида ^{14}C , нейтрализации избытком HNO_3 и отгонке выделившегося газа при нагревании в поглотительный раствор NaOH . Для повторной отгонки растворы уловителей после предыдущей стадии объединяли, к раствору добавляли избыток HNO_3 и проводили повторную отгонку CO_2 . Результаты эксперимента приведены в табл. 5. Как видно, в уловителях № 3 и 4 присутствие ^{14}C не обнаружено, поэтому для отделения ^{14}C достаточно двух “ловушек”. Введенная добавка ^{14}C полностью обнаружена при длительности отгона не менее 360 мин (6 ч). С увеличением кратности отгонки доля найденного в уловителе ^{14}C закономерно уменьшается.

Определены коэффициенты очистки от мешающих примесей при отгонке CO_2 . В эксперименте применяли имитационный раствор остеклованных высокоактивных отходов (табл. 1), нейтрализованный раствором NH_3 до $\text{pH} \sim 4$, с добавкой Na_2CO_3 (в качестве “носителя”) и меток ^{129}I , ^{99}Tc . В раствор добавляли избыток HNO_3 , нагревали и отгоняли CO_2 в течение 6 ч. Проводили одно-, двух- и трехкратную отгонку. После завершения каждой стадии в растворе уловителей определяли содержание мешающих примесей методом МС-ИСП. ^{129}I и ^{99}Tc определяли в растворе пробы, из которого отгоняли CO_2 . Коэффициенты очистки определяли по соотношению масс (активностей) одноименных элементов, соответствующих мешающему радионуклиду, в исходном растворе и растворах уловителей, не учитывая доли нуклидов в смеси изотопов одноименного элемента, так как это значение для многих радионуклидов достоверно неизвестно. Результаты представлены в табл. 6.

Сравнивая полученные и требуемые КОЧ, можно сделать вывод, что определению ^{14}C методом ЖСС не мешают ^{241}Pu , ^{129}I , ^{63}Ni , ^{79}Se , $^{108\text{m}}\text{Ag}$, так как стадия пробоподготовки обеспечивает достижение требуемых коэффициентов очистки. Однако для остальных нуклидов требуемые КОЧ

при однократной отгонке достичь не удалось, поэтому требуется дополнительная стадия повторной отгонки.

Двукратная отгонка позволяет достичь требуемых коэффициенты очистки от ^{241}Pu , ^{63}Ni , ^{129}I , ^{60}Co , ^{79}Se , ^{126}Sn , $^{108\text{m}}\text{Ag}$, ^{152}Eu , но очистка от ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{99}Tc , ^{125}Sb протекает не в полной мере. Трехкратная отгонка обеспечивает отделение всех мешающих радионуклидов, однако точно определить значения коэффициентов очистки не представилось возможным ввиду ограничения предела обнаружения применяемого метода измерений.

Отделение ^{99}Tc проводили методом экстракционной хроматографии, основанной на применении импрегнированных сорбентов, состоящих из инертного гидрофобного носителя и нанесенного на его поверхность селективного экстрагента. В процессе нанесения экстрагента гидрофобная часть молекулы экстрагента адсорбируется на поверхности носителя за счет сил Ван-дер-Ваальса, тогда как гидрофильная ориентируется к водной фазе. Так происходит покрытие всей свободной внутренней и внешней поверхности пор носителя гидрофильными активными частями молекул селективного экстрагента, благодаря чему достигаются большие скорости диффузии сорбата.

Наиболее распространенными селективными экстрагентами для извлечения технеция являются третичные амины и четвертичные аммониевые основания, в частности триизооктиламин и МТОАН [10–12]. При отделении технеция от рутения данными экстрагентами весьма важно, чтобы рутений в анализируемом растворе находился в неэкстрагируемой форме Ru^{3+} , а технеций — в экстрагируемой форме TcO_4^- . Для этих целей применяют “сильный” окислитель NaClO , который окисляет все формы Ru до RuO_4 и Tc до TcO_4^- . При длительном нагревании основное количество рутения в виде высших оксидов переходит в газовую фазу, а технеций в виде TcO_4^- остается в растворе. В настоящей работе применяли в качестве сильного окислителя $\text{Ca}(\text{ClO})_2$.

Таблица 6. Коэффициенты очистки примесей при отгонке углерода в виде CO₂

Мешающий РН	Элемент (РН), по которому оценивали КОЧ	Введено, мкг (*Бк)	Найдено (суммарно в уловителях №№1 и 2), мкг (*Бк)				Полученный КОЧ			Требуемый КОЧ _{тр}
			однократная отгонка	двукратная отгонка	трехкратная отгонка	однократная отгонка	двукратная отгонка	трехкратная отгонка		
²⁴¹ Pu	Th (стаб.)	10.6	Менее 2.00 × 10 ⁻⁴	Менее 2.00 × 10 ⁻⁴	—	Более 5.32 × 10 ⁴	Более 5.32 × 10 ⁴	—	7.46 × 10 ⁵	
	Ni (стаб.)	1.97 × 10 ³	2.40 × 10 ⁻²	1.76 × 10 ⁻²	—	8.20 × 10 ⁴	1.12 × 10 ⁵	—	2.27 × 10 ⁴	
	Sb (стаб.)	16.0	4.22 × 10 ⁻²	8.20 × 10 ⁻³	<0.10	378	1.95 × 10 ³	>1.60 × 10 ⁵	3.92 × 10 ⁸	
	¹²⁹ I	110*	8.90*	4.60*	—	12.4	23.9	—	3.63	
⁷⁹ Se	Se (стаб.)	2.53 × 10 ³	0.90	0.46	—	2.81 × 10 ³	5.49 × 10 ³	—	1.75 × 10 ³	
⁹⁹ Tc	⁹⁹ Tc	100*	0.87*	0.4*	<9.3 × 10 ⁻³	115	250	>1.10 × 10 ⁴	4.01 × 10 ⁴	
⁶⁰ Co	Co (стаб.)	665	4.86 × 10 ⁻²	1.10 × 10 ⁻³	—	1.37 × 10 ⁴	6.05 × 10 ⁵	—	6.02 × 10 ⁵	
¹²⁶ Sn	Sn (стаб.)	79.8	0.96	8.60 × 10 ⁻²	—	83.1	927	—	883	
^{134,135,137} Cs	Cs (стаб.)	1.60 × 10 ³	3.76 × 10 ⁻²	5.80 × 10 ⁻³	<1.0 × 10 ⁻⁴	4.24 × 10 ⁴	2.75 × 10 ⁵	>1.60 × 10 ⁸	2.23 × 10 ⁸	
	⁹⁰ Sr	665	8.02 × 10 ⁻²	1.93 × 10 ⁻²	<1.0 × 10 ⁻⁴	8.29 × 10 ³	3.45 × 10 ⁴	>1.60 × 10 ⁶	1.55 × 10 ⁸	
¹⁵² Eu	Eu (стаб.)	79.8	0.02	6.00 × 10 ⁻⁴	—	4.65 × 10 ³	1.33 × 10 ⁵	—	5.59 × 10 ³	
^{108m} Ag	Ag (стаб.)	18.6	0.36	4.80 × 10 ⁻²	—	52.0	388	—	8.00	

Таблица 7. Коэффициенты очистки примесей при экстракционно-хроматографическом отделении технеция (рения)

Мешающий элемент	Введено, мкг	Найдено в десорбате, мкг		Полученный КОЧ		Требуемый КОЧ _{тр}
		первая стадия сорбции	вторая стадия сорбции	первая стадия сорбции	вторая стадия сорбции	
Mo	539	2.43	0.11	222	4.90×10^3	450
Ni	492	0.266	7.30×10^{-2}	1.85×10^3	6.74×10^3	—
Zn	6.42×10^3	2.48	1.68	2.59×10^3	3.83×10^3	—
Cl	1.73×10^3	5.10	1.00	339	1.73×10^3	—
Co	166	7.68×10^{-2}	1.00×10^{-2}	2.16×10^3	1.66×10^4	—
Rb	53.2	2.03×10^{-2}	4.70×10^{-3}	2.62×10^3	1.13×10^4	—

Таблица 8. Результаты (активность ^{129}I , Бк) определения относительного выхода ^{129}I при однократной экстракции CCl_4 в зависимости от времени контакта фаз

Время, мин	Введено	Найдено		Доля ^{129}I , перешедшего в экстракт, %
		реэкстракт	водная фаза	
5	160	110	49	69
10	160	138	20	86
20	160	150	5	94
30	160	150	6	94

Известно, что технеций не имеет стабильных изотопов, что существенно усложняет работу по подбору оптимальных условий его отделения. В ряде экспериментов применяли аналог технеция — рений, который имеет аналогичные химические и физические свойства.

Определили КОЧ от мешающих примесей при одно- и двукратном сорбционном отделении технеция (рения). Применяли имитационный раствор ОВАО (табл. 1) с добавлением раствора рения (2.5 мг/л). После первой стадии сорбции десорбат нейтрализовали раствором NH_3 до концентрации HNO_3 1 моль/л и проводили повторное отделение технеция. В десорбатах определяли содержание мешающих примесей и рения. По результатам измерений вычисляли КОЧ от примесей. Результаты представлены в табл. 7. Относительный выход рения на первой стадии сорбции составил 99.9%, на второй — 74%. Из табл. 7 видно, что КОЧ от мешающих примесей при двукратном выделении по сравнению с однократным увеличились и составили порядка $n \times 10^3$ — $n \times 10^4$.

Отделение ^{129}I проводили методом экстракции. Определяли полноту отделения ^{129}I в зависимости от времени контакта органической и водной фаз. Результаты эксперимента приведены в табл. 8. Как видно, выход ^{129}I возрастает по мере увеличения времени контакта фаз и достигает максимальных значений при длительности экстракции 20 мин и более.

Далее оценили выход ^{129}I при проведении периодической экстракции, т.е. экстракции вещества из водной фазы отдельными порциями свежего экстрагента. Для этого экстрагировали йод аналогично предыдущему эксперименту при времени контакта фаз 20 мин, к водной фазе добавляли свежую порцию CCl_4 и вновь экстрагировали оставшийся в водной фазе йод. Операцию повторяли в общей сложности три раза. В полученных реэкстрактах определяли активность ^{129}I методом ЖСС. Результаты эксперимента приведены ниже (дана активность ^{129}I , Бк):

Введено	Найдено при экстракции (суммарно)			Доля ^{129}I , перешедшего в экстракт (суммарно), %		
	1 стадия	1–2 стадии	1–3 стадии	1 стадия	1–2 стадии	1–3 стадии
160	145	157	159	91	98	99

Таблица 9. Коэффициенты очистки йода от примесей при экстракции CCl_4

Мешающий РН	Элемент, по которому оценивали КОЧ	Введено, мкг (Бк*)	Найдено, мкг (Бк*)			Полученный КОЧ			Требуемый КОЧ _{тр}
			1-кратная экстракция	3-кратная экстракция	5-кратная экстракция	1-кратная экстракция	3-кратная экстракция	5-кратная экстракция	
^{241}Pu	Pu (стаб.)	10.4	0.35	6.00×10^{-2}	1.78×10^{-2}	29.7	770	4.16×10^6	2.98×10^6
^{63}Ni	Ni (стаб.)	1.92×10^3	113	0.33	7.65×10^{-2}	17.0	1.48×10^4	9.39×10^4	9.07×10^4
^{151}Sm	Sm (стаб.)	52.0	1.2	1.00×10^{-2}	1.51×10^{-3}	43.3	6.23×10^3	1.04×10^7	4.79×10^6
$^{134,135,137}\text{Cs}$	Cs (стаб.)	1.56×10^3	66.7	9.00×10^{-2}	1.51×10^{-2}	23.4	1.04×10^5	3.12×10^7	8.92×10^8
^{125}Sb	Sb (стаб.)	15.6	0.95	1.50×10^{-2}	5.00×10^{-3}	16.4	1.04×10^4	3.12×10^7	1.94×10^7
^{14}C	^{14}C	50.0*	90*	—	—	55.5	—	—	40.0
^{79}Se	Se (стаб.)	2.47×10^3	36.6	1.2	0.150	67.5	5.49×10^3	3.80×10^4	7.00×10^3
^{36}Cl	Cl (стаб.)	6.76×10^3	550	—	—	12.3	—	—	1.45
^{99}Tc	^{99}Tc	90.0*	3.0*	$3.00 \times 10^{-2*}$	$<3.00 \times 10^{-2}$	30.0	3.00×10^3	$>3.00 \times 10^3$	1.60×10^5
^{60}Co	Co (стаб.)	1.30×10^3	54.0	4.35×10^{-2}	5.00×10^{-3}	24.1	4.56×10^4	5.20×10^6	2.41×10^6
^{126}Sn	Sn (стаб.)	78.0	4.9	0.15	1.50×10^{-2}	15.8^1	5.20×10^4	1.56×10^6	3.53×10^3
^{94}Nb	Nb (стаб.)	455	44.3	0.35	2.50×10^{-2}	10.3	4.55×10^3	9.10×10^6	1.25
^{90}Sr	Sr (стаб.)	650	37.0	0.24	0.19	17.6	1.26×10^4	1.30×10^7	6.20×10^8
^{152}Eu	Eu (стаб.)	78.0	5.0	1.50×10^{-2}	2.00×10^{-3}	15.6	7.80×10^3	2.33×10^4	2.23×10^4
$^{108\text{m}}\text{Ag}$	Ag (стаб.)	18.2	0.3	33.8	2.9	60.7	182	1.21×10^3	32.0
^{90}Y	Y (стаб.)	286	6.0	8.35×10^{-3}	5.00×10^{-3}	47.7	8.54×10^4	5.72×10^7	6.23×10^8

Таблица 10. Результаты определения радионуклидов в имитаторе остеклованных высокоактивных отходов

РН	Ориентировочное содержание в имитационном стекле, Бк/г ОВАО	Результат определения, Бк/г ОВАО
^{14}C	4550*	1.9
^{99}Tc	1140*	628
^{129}I	620*	2.9

* Расчет проведен условно, исходя из полного 100%-ного включения в стекло.

Как видно, выход йода закономерно возрастает при увеличении кратности обновления органической фазы и достигает 98% уже при проведении двух последовательных экстракций.

Оценили КОЧ от мешающих примесей при проведении одно-, трех- и пятикратной экстракции. В пробирку с крышкой помещали аликвоту ИР, добавляли растворы Co, Nb, KI, ОРР ^{14}C и ^{99}Tc . Далее проводили экстракцию и реэкстракцию йода. Из полученного реэкстракта вновь экстрагировали йод. Операцию экстракции/реэкстракции повторяли пять раз. После разделения фаз определяли содержание примесных элементов в водной фазе и в реэкстракте, используя метод ЖСС для определения ^{14}C , метод МС-ИСП для определения ^{99}Tc , метод ионной хроматографии для определения хлорид-ионов и метод МС-ИСП для остальных мешающих элементов. При вычислениях учитывали результаты “холостого” опыта, проведенного с использованием 2 М HNO_3 . По полученным данным вычисляли КОЧ от примесей. Результаты эксперимента представлены в табл. 9. Из таблицы видно, что однократная экстракция не позволяет достичь необходимых КОЧ от большинства мешающих элементов. Исключение составили Cl, ^{14}C и Ag. Требуемые КОЧ достигнуты только при 5-кратной экстракции для всех мешающих элементов, за исключением Y, Cs и Sr. При этом содержание этих элементов в реэкстракте после 5-кратной экстракции соизмеримо с содержанием ^{129}I , что приведет к повышению нижней границы диапазона измерений удельной активности на порядок и составит ориентировочно 1 Бк/г ОВАО, что не превышает ожидаемую удельную активность ^{129}I в пробе.

Анализ имитатора остеклованных радиоактивных отходов с радионуклидными метками. Перед анализом имитатора стекло измельчали в металлической ступке до порошкообразного состояния. Из порошка отбирали навески пробы и определяли определяемый радионуклид согласно выбранному подходу. В очищенном растворе измеряли активность радионуклида и вычисляли удельную активность радионуклида в имитаторе ОВАО. Ре-

зультаты измерений приведены в табл. 10. Как видно, удельные активности радионуклидов ^{99}Tc , ^{14}C и ^{129}I в образце стекла значительно ниже, чем введенные на стадии варки, что объясняется их уносом с газовой фазой в процессе термического воздействия. Коэффициент уноса ^{99}Tc , ^{14}C и ^{129}I составил 45, 99.9 и 99.5% соответственно. Данные коэффициенты могут быть применены для оценки их ориентировочных содержаний в остеклованных высокоактивных отходах при известном исходном содержании в ОЯТ.

Таким образом, установлены оптимальные условия определения радиоэкологически значимых РН ^{14}C , ^{99}Tc и ^{129}I для последующего их определения их УА в ОВАО ПО “Маяк”. Для эффективно-го отделения ^{14}C предложено проводить трехкратную отгонку углерода в виде CO_2 , для ^{99}Tc – двукратное экстракционно-хроматографическое отделение на полистироле, импрегнированном МТОАН, для ^{129}I – 5-кратную экстракцию CCl_4 . Выбранные способы пробоподготовки опробованы при анализе имитатора ОВАО с метками радионуклидов. Разработанные подходы предполагается использовать при анализе накопленных ОВАО ПО “Маяк”. Полученные результаты будут учтены при моделировании инженерных барьеров безопасности пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федеральный закон от 11.07.2011 № 190-ФЗ (ред. от 21.12.2021) Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации. СПС Консультант Плюс.
2. <http://фцп-яр62030.рф>. Сайт федеральной целевой программы “Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2016–2020 годы и период до 2030 года” (18.04.2023).
3. Богатов С.А., Блохин П.А., Козлов П.В., Ремизов М.Б. Оценочный расчёт активности некоторых долгоживущих радионуклидов в составе РАО класса 1 – остеклованных ВАО, образующихся при переработке ОЯТ реакторов ВВЭР // Вопросы радиационной безопасности. 2019. № 2. С. 39.
4. Богатов С.А., Блохин П.А. Усредненные оценки удельной активности и тепловыделения остеклованных высокоактивных отходов, накопленных на ФГУП “ПО “Маяк” // Вопросы радиационной безопасности. 2021. № 3. С. 3.
5. Suarez J.A., Espartero A.G., Rodriguez M. Radiochemical analysis of ^{129}I in radioactive waste streams // Nuclear instruments and methods in physics research. Section a: accelerators, spectrometers, detectors and associated equipment. 1996. V. 369. № 2–3. P. 407.

6. Measuring extremely low levels of alpha and beta activity. 1220 Quantulus. LKB Wallac: Prospect, 1987. 8 p.
7. Bucur C., Fulge M., Tudose A. ^{14}C content in CANDU spent fuel claddings and its release under alkaline conditions // Radiocarbon. 2018. V. 60. № 6. P. 1773.
8. Момотов В.Н., Верин Е.А. Определение удельной активности углерода-14 в образцах смешанного нитридного топлива уран-плутониевого облученного ядерного топлива // Радиохимия. 2021. № 3. С. 276.
9. Устинов О.А., Якушин С.А. Технеций в газовых выбросах технологии остекловывания радиоактивных отходов (обзор научно-технической информации) // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 4. С. 303.
10. Kolacinska K., Rylacinska K., Samczynski Z., Dudek J. A comparison study on the of Dowex 1 and TEVA-resin in determination of ^{99}Tc in invironmental and nuclear cooiant samples in a SIA system with ICP-MS detection // Talanta. 2018. V. 184. P. 527.
11. Tagami K., Uchida S., Determination of ^{99}Tc in rain and dry fallout by ICP-MS // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1995. V. 197. № 2. P. 409.
12. Villar M., Avivar J., Ferrer L. Automatic in-syringe dispersive liquid–liquid microextraction of ^{99}Tc from biological samples and hospital residues prior to liquid scintillation counting // Anal. Bioanal. Chem. 2015. V. 407. № 19. P. 5571
<https://doi.org/10.1007/s00216-015-8761-8>