

УДК 550.835.212

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ПЛУТОНИЯ МЕТОДАМИ АЛЬФА- И ГАММА-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2022 г. И. Е. Алексеев¹, С. Е. Белов¹ *, К. В. Ершов^{1, 2}, Н. Е. Мишина¹, А. А. Мурзин¹

¹Акционерное общество “Радиевый институт имени В.Г. Хлопина”, Санкт-Петербург, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение “Петербургский институт ядерной физики имени Б.П. Константинова” Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Гатчина, Россия

*E-mail: sbelov@khlopin.ru

Поступила в редакцию 14.03.2022 г.

После доработки 08.04.2022 г.

Принята к публикации 22.04.2022 г.

В лаборатории переработки отработанного ядерного топлива были исследованы азотнокислые растворы $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ с неизвестным заранее составом и концентрацией радионуклидов в них. Исследования позволили сделать заключение о том, что в растворах кроме заявленных радионуклидов ^{238}Pu и ^{239}Pu содержатся также радионуклиды ^{240}Pu и ^{241}Am и оценить концентрации этих изотопов в растворах.

DOI: 10.31857/S0367676522080038

ВВЕДЕНИЕ

Важной задачей Радиевого института является работа с отработанным ядерным топливом (ОЯТ). Задачу по определению концентрации изотопов плутония в растворах, находящихся в нескольких емкостях (каждая со своим, отличным от других радионуклидным составом), было решено расширить и провести сравнение результатов измерений, проведенных в лаборатории переработки ОЯТ и в метрологической службе института. Для такого подхода было несколько оснований: а) состав растворов оказался сложнее, чем предполагалось первоначально; б) для отработки и улучшения методики измерения счетных образцов; в) для оценки возможностей программного обеспечения для разделения плохо разрешенных линий; г) для выработки оптимальной по времени и затратам методики определения изотопного состава растворов. В работе были использованы следующие методы анализа: а) альфа-спектроскопия с ионизационной 2π -камерой; б) полупроводниковая альфа-спектроскопия с PIPS-детекторами двух разных производителей; в) гамма-спектроскопия с NaI(Tl)-сцинтиллятором и детектором из сверхчистого германия (ОЧГ).

Для сравнительных измерений был предложен следующий порядок действий. В начале из растворов изготавливались счетные образцы, которые представляли собой подложки из нержавеющей стали с нанесенными на них растворами радионуклидов. Счетные образцы измерялись в лаборатории ОЯТ и в метрологической службе

института с помощью альфа-спектрометрии. Затем результаты измерений сводились в таблицы для сравнения. По результатам анализа было решено провести дополнительные измерения гамма-спектров для подтверждения наличия и уточнения содержания выявленных радионуклидов.

ПОДГОТОВКА СЧЕТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Для определения концентрации в азотнокислых растворах актиноидов и изотопов других ядер, подверженных альфа-распаду, используется методика изготовления счетных образцов с дальнейшим измерением их активности при помощи альфа-спектрометров. Сложность изготовления счетных образцов заключается в том, что на них накладываются два взаимоисключающих требования: компактность источника для воспроизводимости измерений и малая толщина, чтобы уменьшить влияние рассеяния и самопоглощения. Это требует от экспериментатора определенного навыка в области пробоподготовки.

Регламенты изготовления счетных образцов отличаются в зависимости от геометрических размеров, материала подложки, наличия органического покрытия. Технология изготовления может состоять, например, из следующих стадий: снятие органического загрязнения с поверхности подложки, предварительного отжига, нанесения порции азотнокислого раствора, добавления ПАВ, сушки, повторного отжига. В зависимости от конкретных условий — доступности материа-

лов и оборудования, экономической целесообразности, временных ограничений, — те или иные стадии технологического процесса могут быть исключены из цепочки действий. В нашем случае использовались подложки диаметром 25 мм и толщиной 0.5 мм из нержавеющей стали с плотностью 7.85 г/см³. Одна сторона отшлифована и покрыта полимерным самоклеющимся материалом. Подложка после прокаливания приобретает золотистый цвет. Изначально в лаборатории использовалась следующая технология: обезжиривание поверхности ацетоном, нанесение раствора на подложку с последующим взвешиванием, сушка под лампой, отжиг на спиртовке. Преимущество такой пробоподготовки — простота и не большое время изготовления образца, недостаток — толстый слой радиоактивного пятна и поэтому слишком широкие линии в альфа-спектрах. На рис. 1 представлены фрагменты альфа-спектра одного и того же образца, измеренные на ионизационной 2π-альфа-камере и полупроводниковом детекторе PIPS. Очевидно, что широкие альфа-линии затрудняют идентификацию радионуклидов в случае сложного состава раствора и поэтому являются существенным недостатком. По этой причине процедура изготовления была изменена на следующую: обезжиривание подложки, нанесение азотнокислого раствора на подложку с последующим взвешиванием, добавление спирта, сушка, отжиг в муфельной печи при 500°C в течение 5 мин. Изготовленные таким способом образцы получаются “тонкими” и не только позволяют получить правильные значения активностей, но и определить наличие в образцах примесей (рис. 1б).

ИЗМЕРЕНИЕ АКТИВНОСТИ СЧЕТНЫХ ОБРАЗЦОВ НА АЛЬФА-КАМЕРЕ И PIPS-ДЕТЕКТОРЕ

Измерения активности счетных образцов проводились в ионизационной 2π-альфа-камере, работающей в спектрометрическом режиме, и на спектрометрах с твердотельными кремниевыми детекторами (PIPS).

На рис. 2 представлены фрагменты спектров, полученных при помощи полупроводниковых детекторов (рис. 2а для “толстого” образца, рис. 2б — для “тонкого” образца) и на альфа-камере для “тонкого” образца (рис. 2в).

Из анализа измерений на спектрометре с PIPS-детектором стало ясно, что в растворах кроме основных радионуклидов ²³⁸Pu и ²³⁹Pu содержатся также и примеси иных радионуклидов, скорее всего ²⁴⁰Pu и ²⁴¹Am (см. рис. 2б). Обнаружить же надежно наличие примесей при измерениях на альфа-камере (рис. 2в) оказывается гораздо сложнее.

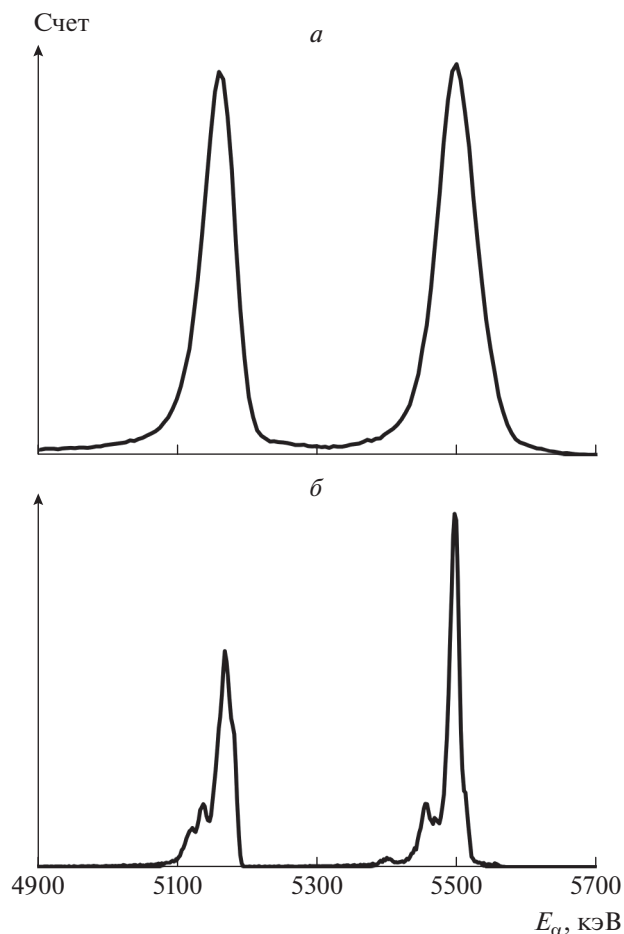


Рис. 1. Альфа-спектры счетного образца (в условных единицах), измеренные на ионизационной 2π-альфа-камере (а) и на полупроводниковом детекторе PIPS (б). Видны две группы линий, соответствующие основным радионуклидам в растворе — ²³⁹Pu и ²³⁸Pu. По оси абсцисс отложена энергия альфа-частиц.

Ионизационная камера имеет статус вторичного эталона, активность образцов определяется прямым измерением счета. Камера имеет 2π-геометрию и активность счетного образца равна удвоенному счету в единицу времени [1]. Альфа-спектры хорошо разделяются на две группы линий, но довольно сложно разделить линии внутри групп, чтобы определить к каким изотопам они относятся и какую долю вносит в распад данный изотоп. В случае сложного образца, состоящего из нескольких различных альфа-излучателей, для определения активности каждого компонента спектр раскладывается на составляющие и площади линий дают активность соответствующего компонента [2]. Если линии разделены, тогда это не вызывает сложностей, например, линии ²³⁸Pu и ²³⁹Pu разделены приблизительно на 300 кэВ при разрешении альфа-камеры 40 кэВ и PIPS-детектора 13 кэВ. Но в случае, если разница энергий альфа-частиц меньше разрешения спектрометри-

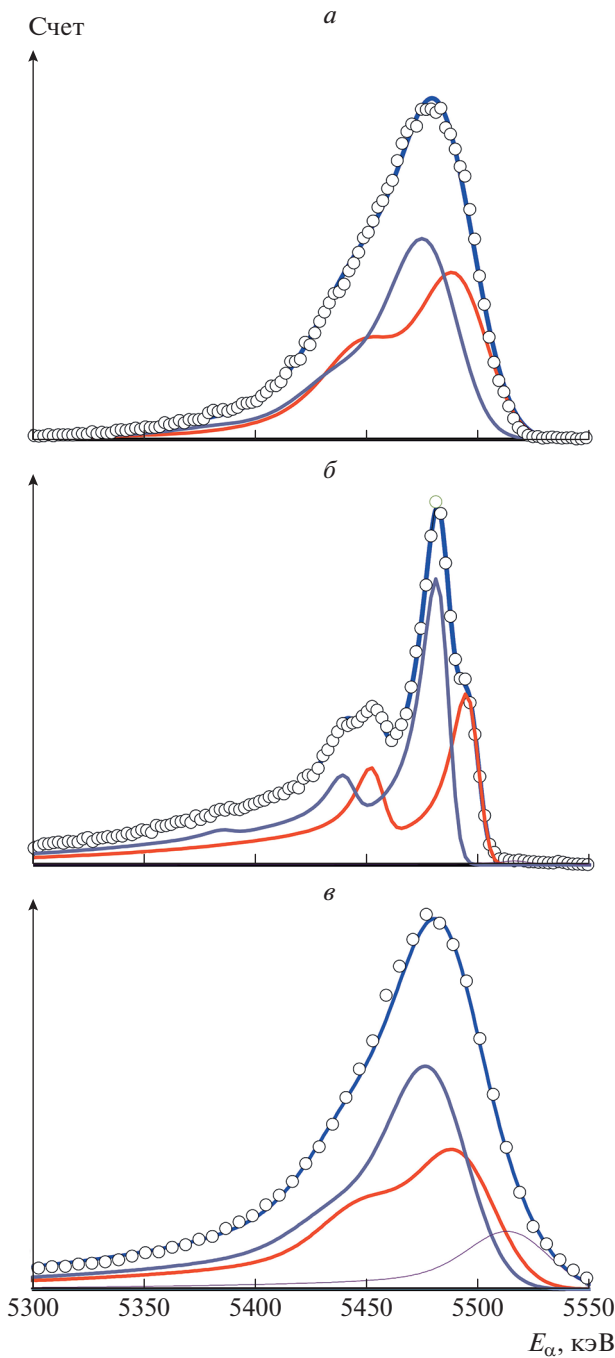


Рис. 2. Фрагменты альфа-спектров (в условных единицах), соответствующих линии $^{238}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$: “толстый” образец, детектор PIPS (а); “тонкий” образец, детектор PIPS (б); “тонкий” образец, ионизационная 2π -альфа-камера (в). Представлено разложение сложной линии на компоненты, соответствующие радионуклидам ^{238}Pu и ^{241}Am . По оси абсцисс отложена энергия альфа-частиц.

ческого тракта, то приходится использовать специальные методы анализа или априорную информацию.

Анализ формы и ширины линии, соответствующей пику ^{238}Pu показывает, что можно предположить наличие примесей в растворе, радионуклиды которых имеют альфа-линии с близкими к ^{238}Pu энергиями. Из предыдущего опыта работы с растворами плутония, полученными из ОЯТ, мы предположили, что примесью может являться радионуклид ^{241}Am , имеющий альфа-линии, близкие к линиям ^{238}Pu . На основании этого предположения мы разложили линию на несколько компонент и получили вклад примеси в суммарную активность. Следует отметить, что алгоритмы разложения сложной линии на составляющие не являются надежными и устойчивыми [3]. Поэтому мы проводили несколько попыток каждый раз с различными начальными условиями. Каждый раз результаты несколько отличались от предыдущих, поэтому за окончательное значение мы брали среднее между ними, а за ошибку принимали разброс.

Для подтверждения нашего предположения о наличии в растворах ^{241}Am мы провели измерения образцов на гамма-спектрометре с детектором из ОЧГ. Измерения на оборудовании с PIPS детектором другого североамериканского производителя в лаборатории по переработке ОЯТ и измерение активности ^{241}Am в лаборатории ОЯТ на сцинтилляционном детекторе показали близкие результаты к тем, которые были получены в метрологической службе.

Аналогичным способом мы проанализировали форму и ширину линии, соответствующей радионуклиду ^{239}Pu , и было сделано предположение о наличии в растворе изотопа ^{240}Pu , который затруднительно обнаружить по гамма-излучению.

Таким образом, мы предполагаем, что к первой группе линий можно отнести линии ^{239}Pu : 5104.6 кэВ (11.5%), 5143 кэВ (15.1%), 5155 кэВ (73.3%) и ^{240}Pu : 5123.7 кэВ (27.1%), 5168.7 кэВ (72.8%). Ко второй группе можно отнести линии ^{238}Pu : 5456.3 кэВ (28.85%), 5499 кэВ (71%) и ^{241}Am : 5388.2 кэВ (1.6%), 5442.8 кэВ (13%), 5485.6 кэВ (84.5%). В тонких счетных образцах все эти линии также наблюдаются. Для второй группы задача идентификации проще, т.к. у ^{241}Am в гамма-спектре есть интенсивные линии, по которым его легко идентифицировать гамма-спектрометрией, определить его активность и подтвердить измерения на альфа-спектрометрах.

В то время, как в метрологической службе были проведены прямые измерения, в лаборатории переработки ОЯТ для определения активности используются эталонные источники, спектры которых сравниваются с изучаемыми образцами в одинаковой (близкой) геометрии. В данном случае, при анализе альфа-спектров использовалось

сравнение площадей (суммы по каналам) соответствующих линий образца с соответствующими линиями эталонных образцов ^{239}Pu , ^{238}Pu .

Окончательно, зная процентное содержание отдельного радионуклида в растворе и общую удельную активность раствора, можно определить его удельную активность.

ИЗМЕРЕНИЕ ПРОЦЕНТНОГО СОДЕРЖАНИЯ ^{241}Am И ЕГО УДЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ В РАСТВОРЕ

Измерение гамма-активности ^{241}Am счетных образцов проводилось в метрологической службе института на гамма-спектрометре из ОЧГ путем сравнения скорости счета от счетных образцов и от эталонных гамма-источников. Несмотря на то, что поправки на геометрию счетных образцов по сравнению с точечным источником не вводились, ибо высокая точность оценки и не требовалась, мы получили хорошее согласие между результатами оценок из альфа- и гамма-спектрометрии. Это говорит о том, что при корректном анализе линий вполне возможно определять содержание радионуклида ^{241}Am только по альфа-спектрам счетных образцов. В то же время гамма-спектрометрия дает более надежные сведения о содержании радионуклидов в растворах, но вместе с тем увеличивает и общее время измерений.

Далее исследовалась возможность получить те же сведения путем измерения исследуемых растворов в пробирках Эппендорфа, т.е. без подготовки счетных образцов. Для этого метрологической службой был изготовлен специальный калибровочный образец. Измерения проводились на сцинтилляционном детекторе с колодцем методом компарирования. Результаты измерений также оказались в удовлетворительном согласии с альфа-измерениями и результатами метрологической службы, полученными из измерений на детекторе ОЧГ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЦЕНТНОГО СОДЕРЖАНИЯ ^{240}Pu И ЕГО УДЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ В РАСТВОРЕ

Как мы указывали выше, есть основания предполагать наличие в растворах радионуклида ^{240}Pu . Небольшое уширение и изменение формы линии по сравнению с чистой линией ^{239}Pu указывает на наличие еще одного компонента в ней (рис. 3). Поэтому мы попробовали разложить ее на составляющие альфа-линии аналогичным образом, как мы это делали для смеси линий $^{238}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$.

Как и в предыдущем случае, мы выполнили вычисления несколько раз с различными началь-

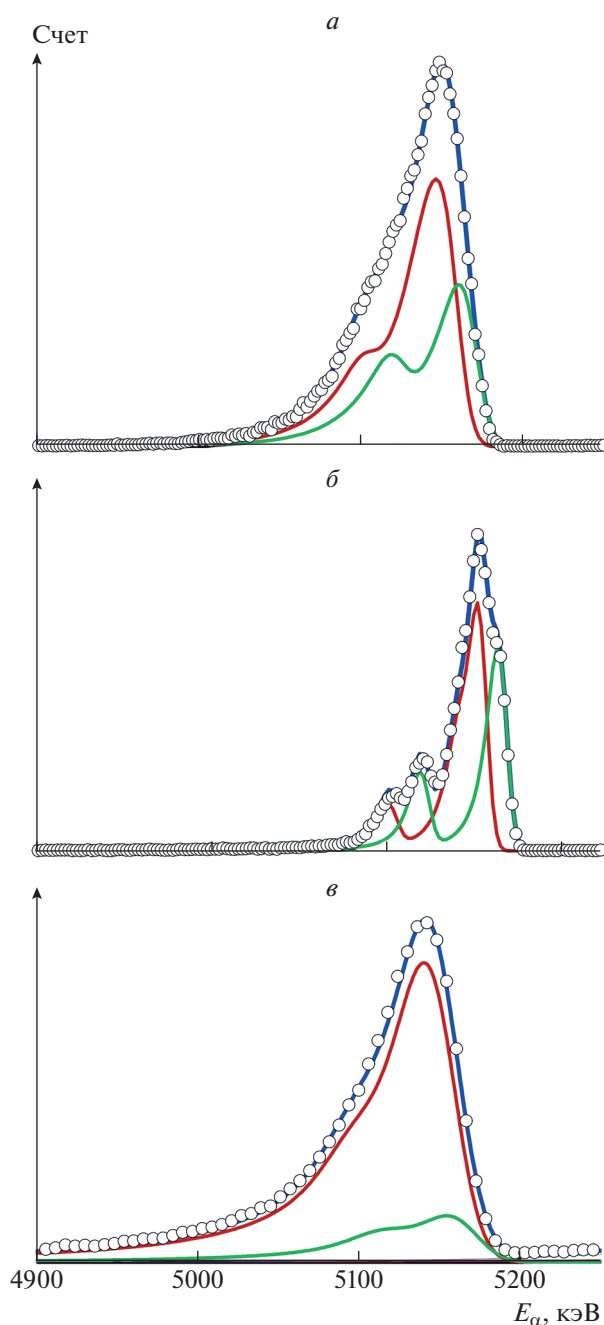


Рис. 3. Фрагменты альфа-спектров (в условных единицах), соответствующих линии $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$: “толстый” образец, детектор PIPS (а); “тонкий” образец, детектор PIPS (б); “тонкий” образец, ионизационная 2π -альфа-камера (в). Представлено разложение сложной линии на компоненты, соответствующие радионуклидам ^{239}Pu и ^{240}Pu . По оси абсцисс отложена энергия альфа-частиц.

ными условиями, чтобы посмотреть сходимость. Оказалось, что в этом случае разброс результатов был шире, чем в случае с $^{238}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$.

Таблица 1. Сравнение результатов измерения с использованием различных методов содержания радионуклидов в азотнокислых растворах

Раствор	Образец	Удельная активность раствора, Бк/мг	Содержание радионуклидов, Бк/мг			
			^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Am	^{238}Pu
Б1	А	220	107 ± 5	38.5 ± 3.0	45.4 ± 1.7 (48.2 γ /42.7 α)	29.1 ± 1.0
	М	197	93.3 ± 5.2	38.7 ± 5.6	37.3 ± 1.1 (42.2 γ /32.5 α)	27.6 ± 1.1
	Ю	246	130 ± 5	33.3 ± 2.2	53.2 ± 1.7 (57 γ /50 α)	28.5 ± 1.2
	Г				51.3	
Б2	А	186	139 ± 4	28.0 ± 0.9	5.0 ± 0.3 (5.45 γ /4.55 α)	14.0 ± 0.6
	М	182	139 ± 7	24.3 ± 4.5	8.8 ± 1.0 (11.3 γ /6.3 α)	9.9 ± 1.2
	Г				5.74	
Б3	А	194	137 ± 5	31.3 ± 1.3	10.2 ± 0.3 (10.5 γ /9.87 α)	15.5 ± 0.5
	М	189	114 ± 4	56.2 ± 2.0	6.45 ± 0.25 (5.46 γ /7.43 α)	12.4 ± 0.4
	Ю	202	145 ± 5	30.3 ± 1.3	10.4 ± 0.4 (11.5 γ /9.30 α)	16.3 ± 0.6
	Г				10.9	
Б4	А	90.5	68.9 ± 2.2	14.1 ± 0.50	6.46 ± 0.20 (6.67 γ /6.25 α)	1.04 ± 0.4
	М	100	76.6 ± 2.5	15.4 ± 0.9	6.76 ± 0.70 (7.12 γ /6.40 α)	1.24 ± 0.70
	Ю	94.1	66.5 ± 3.3	20.1 ± 2.5	6.1 ± 0.4 (6.8 γ /5.3 α)	1.44 ± 0.4
Б5	А	58.4	13.9 ± 0.5	11.8 ± 0.4	26.9 ± 0.9 (27.6 γ /26.3 α)	5.77 ± 0.30
	М	56.5	14.3 ± 0.6	10.7 ± 0.5	26.5 ± 0.8 (27.0 γ /26.0 α)	5.07 ± 0.21
	Ю	59.3	14.1 ± 0.5	11.9 ± 0.4	27.9 ± 0.9 (29.2 γ /26.5 α)	5.5 ± 0.6
	Г				26.9	
Б6	А	36.5	9.16 ± 0.30	7.32 ± 0.30	16.6 ± 0.5 (17.1 γ /16.1 α)	3.41 ± 0.15
	М	39.7	11.7 ± 1.7	6.3 ± 1.6	18.1 ± 0.7 (18.8 γ /17.4 α)	3.6 ± 0.5
	Ю	39.7	10.1 ± 0.3	7.86 ± 0.25	18.5 ± 0.7 (19.3 γ /17.7 α)	3.3 ± 0.5
	Г				17.7	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты измерений сведены в табл. 1. Из каждого раствора (Б1, Б2, Б3, Б4, Б5 и Б6) были приготовлены несколько счетных образцов (А – “тонкий”, М – “толстый”, Ю – средняя толщина и Г – разбавленный раствор в пробирке). В графе ^{241}Am приведены средние значения удельной активности, полученные по измерениям на гамма-спектрометре (обозначены через γ) и альфа-спектрометре (обозначены через α).

Из табл. 1 видно, что, хотя в среднем значения активностей близки друг к другу, есть и существенные расхождения. Мы считаем, что это связано, в первую очередь, с качеством подготовки счетных образцов. Также на результаты влияет способ отбора пробы из исследуемой емкости.

Были сделаны практические выводы по регламенту подготовки счетных образцов и методике обработки результатов измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Saprygin A.V., Ovchinnikov V.Yu., Novikov V.S., Sokolov M.S.* A spectrometric pulse-mode ionization chamber. Пат. РФ RU 2550351. 2013.
2. *Dayras F.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 2002. V. 490. P. 492.
3. *Bortels G., Collaers P.* // Appl. Radiat. Isot. A. 1987. V. 38. P. 831.
4. *Vajda N., Martin P., Kim C.-K.* // In: Handbook of radioactivity analysis. Amsterdam: Elsevier, 2012. P. 380.
5. *Choppin G.R., Liljenzin J.-O., Rydberg J.* Radiochemistry and nuclear chemistry. Woburn, MA: Butterworth-Heinemann, 2002.
6. <https://www.nndc.bnl.gov/nudat2/>.
7. *Надыкто Б.А.* Плутоний. Фундаментальные проблемы. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2003. 303 с.

Investigation of plutonium nitric acid solutions with unknown isotopic composition by alpha and gamma spectroscopy

I. E. Alekseev^a, S. E. Belov^{a,*}, K. V. Ershov^{a, b}, N. E. Mishina^a, A. A. Murzin^a

^a *Khlopin Radium Institute, St Petersburg, 194021 Russia*

^b *Konstantinov Petersburg Nuclear Physics Institute, National Research Center “Kurchatov Institute”, Gatchina, 188300 Russia*

*e-mail: sbelov@khlopin.ru

In the laboratory for the reprocessing of spent nuclear fuel a solution of $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ with unknown concentration and relation of nuclides were studied. The research was carried out both on the laboratory equipment and the equipment of the metrological service of the Radium Institute. For alpha spectroscopy we used an ionization chamber and a PIPS detector, and for gamma spectroscopy NaI and HPGe detectors were used. This study allowed us to make sure that in the $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ solution ^{240}Pu and ^{241}Am also present in valuable quantities.