

# РАСТВОРЕНИЕ ОБРАЗЦОВ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ

© 2022 г. В. Н. Момотов\*, Е. А. Ерин, Д. Е. Тихонова

*Научно-исследовательский институт атомных реакторов,  
433510, Димитровград Ульяновской обл., Западное шоссе, д. 9  
\*e-mail: momotov@niiar.ru*

Поступила в редакцию 02.11.2021, после доработки 03.03.2022, принята к публикации 10.03.2022

Представлен обзор способов и процедур растворения, применяемых при проведении радиохимического и элементного анализов отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Рассмотрены схемы растворения ОЯТ, факторы, влияющие на скорость и полноту его растворения. Описаны методические приемы, применяемые для отделения и исследования нерастворенного остатка, локализации летучих компонентов ОЯТ для их количественного анализа.

**Ключевые слова:** отработавшее ядерное топливо (ОЯТ), радиохимический анализ, элементный анализ ОЯТ, растворение ОЯТ, нерастворенный остаток ОЯТ, летучие продукты деления.

**DOI:** 10.31857/S003383112205001X, **EDN:** FSWAZW

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время российскими научно-исследовательскими центрами проводится широкий спектр исследований по разработке перспективных, совершенствованию и оптимизации существующих радиохимических технологий. В частности, проводятся исследования, связанные с обоснованием концепции жидкосолевого реактора с блоком переработки отработавшей топливной соли [1–4], работы по обоснованию технологий гетерогенного и гомогенного выжигания минорных актинидов в реакторах на быстрых нейтронах [5–8]. Выполняются экспериментальные исследования по модернизации схем производства и переработки ОЯТ [9–13]. На постоянной основе проводятся исследования в обоснование оптимальных способов обращения с радиоактивными отходами [14, 15].

Для получения исчерпывающей и объективной информации о ходе разрабатываемого процесса необходимы методики качественного и количественного химического анализа, позволяющие на основе полученной информации делать заключение об эффективности внесенных изменений, корректировать отдельные стадии и режимы проведения процесса, получать фундаментальные данные о свой-

ствах элементов, их соединений и систем в исследуемых условиях.

Одной из задач аналитического обеспечения инновационных радиохимических технологий является анализ образцов отработавшего ядерного топлива. Спектр анализируемых образцов разнообразен: оксидное урановое топливо, в том числе содержащее различные выгорающие поглотители, такие как эрбий и гадолиний, оксидное и нитридное уран-плутониевое топливо, топливные композиции на основе сплавов урана с цирконием, бериллием и т.д. Источником анализируемых образцов является топливо реакторов ВВЭР, БОР-60, БН-600, БИГР (быстрый импульсный графитовый реактор), РБМК (реактор большой мощности канальный), ЭГП (энергетический гетерогенный петлевой реактор) и т.д., отработавшее в течение различного времени с различным флюенсом нейтронов. Поступающие на анализ образцы ОЯТ могут существенно отличаться временем выдержки от нескольких до десятков лет.

Большое разнообразие анализируемых образцов обусловлено широким кругом вопросов, решаемых при проведении радиохимического и элементного анализов отработавшего ядерного топлива. Информация о нуклидном составе ОЯТ при определенных

параметрах облучения необходима для обоснования работоспособности и подтверждения эксплуатационных характеристик топливной композиции, верификации разрабатываемых топливных и трансмутационных кодов, установления баланса делящихся материалов и продуктов деления, определения сечения реакций образования минорных актинидов. Полученные данные обосновывают физические процессы, протекающие в реакторе, вопросы безопасности, экологии, экономики и стратегии развития топливного цикла.

Методы аналитического контроля, в том числе и отработавшего ядерного топлива, можно условно разделить на три группы: расчетные, неразрушающие и разрушающие.

Применение расчетных методов анализа возможно при известных параметрах проведения процесса и наличии математической модели, верификация которой осуществляется с использованием разрушающих методов химического анализа. Расчетные методы широко применяются для прогнозирования нуклидного состава и глубины выгорания отработавшего ядерного топлива, работоспособности ТВЭЛов и ТВС [16–19]. Одним из направлений работ по математическим методам обработки экспериментальных данных является хемометрика [20–22].

Неразрушающие методы обладают оперативностью, позволяющей сравнительно быстро получать данные об интересующих параметрах анализируемого образца или системы. Например, с использованием  $\gamma$ -спектрометрии определяют состав и выгорание отработавшего ядерного топлива [23–28], равномерность распределения делящихся материалов в ТВЭлах [29], контролируют изотопный состав урана [30], плутония [31, 32], параметры отдельных технологических процессов при производстве и переработке ядерного топлива [33–35]. Нейтронный контроль, основанный на регистрации как собственного, так и индуцированного нейтронного излучения, применяют чаще всего для анализа объектов, в которых самоослабление  $\gamma$ -излучения может существенно повлиять на результаты измерений [36–38]. Обобщенные данные по использованию неразрушающих методов анализа ядерных материалов представлены в работах [39, 40].

С использованием неразрушающих методов исследования ОЯТ возможно получение ограниченно-

го объема информации, что связано со спецификой объектов анализа. Отработавшее ядерное топливо или высокоактивные отходы имеют сложный нуклидный состав, что приводит к наложению аналитических сигналов и затрудняет их обработку. Проведение измерений внутри защитного оборудования сопряжено с наличием высокого радиационного фона, часто с повышенной температурой, что накладывает ограничение на аппаратное оформление. Аналитические приборы и датчики, размещенные внутри защитного оборудования, должны быть стойкими к радиационным нагрузкам, воздействию химических веществ, используемых для ведения технологического процесса и/или дезактивации защитного оборудования, быть компактными.

Несмотря на имеющиеся ограничения и сложности, связанные с применением неразрушающих методов контроля, их развитие и совершенствование представляется весьма перспективным. Путем решения проблемы взаимного влияния анализируемых компонентов, радиационной и химической стойкости оборудования, использования комбинации нескольких методов неразрушающего анализа можно создать систему аналитического контроля, с применением которой достаточно оперативно или в режиме реального времени можно получать информацию о ходе исследуемого процесса.

Разрушающие методы исследования радиоактивных образцов, включая отработавшее ядерное топливо, являются более длительными и трудоемкими, чем расчетные и неразрушающие, но при этом обладают более широким спектром возможностей. Методы разрушающего анализа являются основой аналитического обеспечения разработки перспективных радиохимических технологий. С использованием разрушающих методов определяют изотопный состав и массовое содержание урана [41–44], плутония [45–48], нептуния [49–51], америция [52–54], нуклидный состав и глубину выгорания облученного ядерного топлива [55–57], устанавливают количественное содержание примесных элементов в соединениях актинидов [58], стехиометрию оксидов урана [59] и многие другие параметры. Сведения по аналитическому обеспечению ядерного топливного цикла представлены в обзорных статьях [60–63], материалах конференций [64] и монографиях [65, 66].

Основные сложности применения разрушающих методов химического анализа при работе с образцами отработавшего ядерного топлива связаны с:

- количественным переводом в раствор анализируемых компонентов ОЯТ;
- взаимным влиянием компонентов, входящих в состав пробы и требующих разработки методик их разделения;
- разработкой методик качественного и количественного анализов, обладающих меньшим пределом обнаружения, для повышения информативности экспериментальных исследований и минимизации дозовых нагрузок на персонал;
- адаптацией серийных аналитических приборов и схем анализа для проведения исследований внутри радиационно-защитного оборудования;
- ограниченностью стандартных образцов, поскольку подавляющее большинство разрушающих методов аналитического контроля являются относительными [67].

Подчеркнем, что большинство перечисленных задач справедливо и для неразрушающих методов аналитического контроля, где также требуется учитывать взаимное влияние компонентов ОЯТ, адаптировать серийные приборы и осуществлять их калибровку с использованием стандартных образцов.

Решение каждой из обозначенных задач является необходимым условием развития и совершенствования методов разрушающего анализа ОЯТ.

Одной из ключевых стадий при проведении радиохимического и элементного анализов ОЯТ является растворение анализируемых образцов. Задачами исследователей на данной стадии анализа являются подбор режимов и условий растворения, способствующих уменьшению времени проведения процесса, обеспечению количественного растворения и локализации летучих продуктов, если имеется необходимость их количественного определения.

Существует множество схем растворения ОЯТ, разрабатываемых применительно к технологии его переработки [68, с. 53–68]: растворение в слабых растворах нитрата железа(III) [69–71], применение системы  $N_2O_4-H_2O$  [72, 73], анодное растворение (U,Pu)N в расплаве  $3LiCl-2KCl$  [74], применение в качестве среды сверхкритического или жидкого диоксида углерода [75, 76], сплавление

с нитратом натрия с последующим растворением плава в азотной кислоте [77, 78]. Часть способов зарегистрирована в виде патентов [79–82]. Перечисленные способы разработаны применительно к технологическим схемам существующих или планируемых к введению в эксплуатацию предприятий по переработке ОЯТ и требуют адаптации для решения задач аналитической радиохимии.

Систематизация и критический анализ методов растворения ядерных материалов приведены в обзорной статье [83]. Механизмы реакции растворения диоксидов урана, плутония и необлученного MOX-топлива в растворах азотной кислоты и смесей кислот приведены в исследованиях [84–87]. Обзор методов растворения диоксида плутония представлен в статьях [88, 89]. Описание способов растворения ОЯТ для аналитических целей приведено в обзорных статьях [90, 91]. Систематизация методов перевода в раствор широкого круга соединений представлена в монографии [92].

Целью данной работы является обзор способов, методических приемов и схем, применяемых на стадии растворения образцов ОЯТ при проведении радиохимического и элементного анализов разрушающими методами.

## РАСТВОРЕНИЕ ОЯТ

Скорость и полнота растворения образцов ОЯТ зависят от множества факторов, ключевыми из которых являются химический состав и величина выгорания ОЯТ. Наиболее распространенным способом перевода в раствор отработавшего ядерного топлива для определения изотопного состава и массового содержания нуклидов является растворение в 6–10 М  $HNO_3$  при нагревании [93–96].

В работе [97] приводятся результаты радиохимического анализа образцов уранового оксидного топлива, отработавших в водо-водяном реакторе до расчетного выгорания 34 и 62 МВт·сут/(кг U). Растворение фрагментов твэла с ОЯТ проводили в 8 М  $HNO_3$  в течение 12 ч. О наличии нерастворенного остатка авторы не сообщают. Целью исследователей было определить изотопный состав и массовое содержание нуклидов урана, плутония, цезия и неодама методом изотопного разбавления с масс-спектрометрическим окончанием, по полученным данным рассчитать величины выгорания образцов ОЯТ.

Для реализации поставленной цели на стадии растворения необходим количественный перевод в раствор определяемых элементов. Наличие нерастворенного остатка, например, в виде металлов платиновой группы, не скажется на результатах измерений. Вместе с тем наличие в нерастворенном остатке определяемых компонентов ОЯТ может повлиять на точность полученных результатов.

В качестве алгоритма расчета выгорания авторами применен метод накопления продуктов. Мониторами выгорания служили накопление изотопа  $^{148}\text{Nd}$  [98] и суммы изотопов  $^{145}\text{Nd} + ^{146}\text{Nd}$ . С этой целью для проведения радиохимического анализа из полученного раствора отбирали аликвоту, разбавляли ее азотной кислотой до расчетной концентрации  $^{148}\text{Nd}$  200 нг/л. Концентрацию  $^{148}\text{Nd}$  рассчитывали с использованием программы Origen-S [99].

Для верификации расчетного кода SCALE 5.1 [100] в работе [101] расчетные результаты сопоставлены с данными радиохимического анализа 32 образцов отработавшего топлива ректора типа BWR с начальным обогащением топлива по  $^{235}\text{U}$  от 2.53 до 3.91 мас% и выгоранием от 14.39 до 43.99 МВт·сут/(кг U). Для проведения радиохимического анализа из твэлов вырезаны фрагменты толщиной около 0.5 мм и массой около 300 мг. Образцы растворяли в 15 мл 8 М  $\text{HNO}_3$  при нагревании до 100°C в течение 6 ч.

Схожая схема растворения применена авторами работы [102] при определении содержания трансурановых элементов  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ ,  $^{242}\text{Cm}$  в шести образцах отработавшего уранового оксидного топлива с выгоранием от 35.6 до 53.9 МВт·сут/(кг U). Фрагмент твэла массой около 0.5 г растворяли в концентрированной азотной кислоте при кипячении. В качестве аппарата растворения использовали колбу с обратным холодильником.

В исследовании [103] приведены результаты анализа образцов уранового оксидного топлива, содержащего выгорающий поглотитель в виде  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  с выгоранием от 44.8 до 71.7 МВт·сут/кгU. Перед проведением растворения ОЯТ механически отделяли от оболочки, измельчали и гомогенизировали полученный порошок. Авторы отмечают, что при таком способе пробоподготовки относительное стандартное отклонение неоднородности распре-

деления ядерных материалов и продуктов деления в порошке ОЯТ не превышает 1.5%. Из подготовленных порошков ОЯТ отбирали навески массой 0.2 г, которые растворяли в смеси азотной, фтороводородной и соляной кислот в закрытых тefлоновых сосудах при температуре 150°C в течение 20 ч. Отмечено, что предложенный способ растворения позволяет количественно перевести анализируемый порошок ОЯТ в раствор. Однако никаких доказательств этого утверждения в работе не приводится. После завершения растворения полученный раствор переносили в полиэтиленовую колбу. Тefлоновый сосуд троекратно обмывали 2 М  $\text{HNO}_3$ , обмывочные растворы объединяли с исходным раствором ОЯТ. Массу раствора доводили до 50 г. Из полученного раствора весовым методом отбирали аликвоты массой около 1 г, разбавляли их азотной кислотой до получения раствора объемом 100 мл.

Схожий алгоритм растворения применен авторами работы [104], в которой представлены результаты определения величины выгорания уранового оксидного топлива с начальным обогащением по  $^{235}\text{U}$ , равном 3.31%, и расчетным выгоранием на момент анализа 55–57 МВт·сут/(кг U).

Для проведения исследований из пяти твэлов вырезали фрагменты длиной около 7.6 см. Каждый из подготовленных фрагментов дополнительно разрезали на пять частей длиной около 1.5 см. На следующем этапе с применением шаровой мельницы проводили механическое отделение топлива от оболочки твэла. На финальной стадии удаляли обломки оболочек твэлов и проводили дополнительный размол порошка в течение 10 мин для его гомогенизации. Из подготовленного порошка топлива отбирали навески массой от 200 до 400 мг для проведения радиохимического анализа.

Навеску порошка ОЯТ растворяли в смеси концентрированных азотной, соляной и фтороводородной кислот объемами 10, 0.3 и 0.02 мл соответственно в герметичном тefлоновом контейнере при температуре 200°C в течение 8 ч. После завершения растворения полученный раствор взвешивали, отбирали аликвоты весовым методом и в них определяли изотопный состав и массовое содержание урана и плутония. Наличие нерастворенного остатка авторами работы не упоминается.

В работе [105] растворение в азотной кислоте применили при проведении радиохимического исследования мишеней  $^{237}\text{Np}$ , облученных в быстром реакторе. Необлученная мишень представляла собой ванадиевую капсулу массой 70 мг, содержащую 200 мкг  $^{237}\text{NpO}_2$ . После облучения в течение 190 эффективных суток ванадиевую капсулу с диоксидом нептуния растворяли при нагревании в 8 М  $\text{HNO}_3$  с добавлением небольшого количества плавиковой кислоты. К сожалению, авторы исследования не приводят температуру и время проведения растворения.

В исследованиях [106–109] показано, что для растворения уран-алюминиевого топлива оптимально использование 7 М  $\text{HNO}_3$ , содержащей  $2 \times 10^{-3}$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  ионов  $\text{Hg}^{2+}$  в качестве катализатора растворения алюминия при нагревании. Установлено, что образующийся нерастворенный остаток состоит главным образом из аморфного кремния и  $\text{SiO}_2$ . Авторы делают предположение о том, что кремний содержался в исходном алюминии. Показано, что внесение ионов ртути в азотнокислый раствор через 45 мин после начала процесса растворения приводит к снижению объемов выделяющегося водорода. Отмечается, что примеси кремния уменьшают скорость растворения уран-алюминиевого сплава.

В исследовании [110] показано, что скорость растворения в азотной кислоте уран-алюминиевого сплава, содержащего 2.9% кремния, в сто раз меньше скорости растворения уран-алюминиевого сплава, изготовленного из высококачественного алюминия. Поэтому скорость растворения образцов уран-алюминиевого ОЯТ может существенно отличаться.

Основным растворителем для отработавшего уран-бериллового топлива также является азотная кислота. Схема растворения в зависимости от состава топливной композиции может варьироваться. Вариативность подходов к растворению уран-бериллового топлива связана с наличием в твэлах подслоя из натрия, магния, кальция или эвтектики свинец–висмут [111].

Растворение уран-бериллиевой топливной композиции, как правило, начинают в 8–12 М  $\text{HNO}_3$  без нагревания. Начальная стадия растворения предназначена для уменьшения скорости растворения магния, кальция и снижения интенсивности

газовыделения. Последнее обстоятельство особенно актуально, если требуется определить состав летучих продуктов деления. При значительной скорости газового потока снижается эффективность поглощения летучих продуктов деления растворами барботеров. При исследовании фрагментов твэлов с натриевым подслоем растворение фрагмента твэла начинают в воде без нагревания. После растворения натриевого подслоя в раствор вносят азотную кислоту до достижения её конечной концентрации в диапазоне 8–12 М. В случае исследования фрагмента твэла с уран-бериллиевой топливной композицией и подслоем из эвтектики свинец–висмут выдержки в азотной кислоте без нагревания не требуется. В работе [111] показано, что при толщине подслоя натрия, магния или кальция в 1 мм и линейном размере фрагмента твэла 15 мм материал подслоя растворяется за 6–10 мин. Растворение свинец-висмутной эвтектики в азотной кислоте начинается при температуре раствора, превышающей 80°C.

Для уменьшения времени растворения и увеличения полноты перехода в раствор уран-бериллиевой топливной композиции в работе [112] предложено двухстадийное растворение. На первой стадии при нагревании в 10 М  $\text{HNO}_3$ , содержащей 0.05 М  $\text{NaF}$ , в течение 8 ч происходит растворение около 90% топливной композиции. Нерастворенный остаток отделяют от раствора и продолжают растворение с новой порцией растворителя в тех же экспериментальных условиях. Продолжительность второго этапа растворения 2 ч. Авторы отмечают, что при таком способе перевода в раствор масса нерастворенного остатка составляет 0.15% от массы топливной композиции. Массовая доля урана в нерастворенном остатке составляет 1%, что эквивалентно 0.04% от массы урана, содержащегося в исходной топливной композиции.

В работе [113] приводятся результаты радиохимического анализа 10 образцов отработавшего смешанного оксидного уран-плутониевого топлива с исходным содержанием плутония 28.08% и начальным обогащением по  $^{235}\text{U}$  8.3 и 12.1 мас%. Величина выгорания исследованных облученных образцов составляла от 16.7 до 119.0 МВт $\cdot$ сут/(кг U+Pu). Перед растворением из твэлов вырезали фрагмент длиной 5 мм. Подготовленные фрагменты растворяли в 30 мл 8 М  $\text{HNO}_3$  при нагревании в течение 6 ч. В процессе растворения в горячий азотнокис-

лый раствор добавляли концентрированную плавиковую кислоту для уменьшения массы нерастворенного остатка. В качестве аппарата растворения использовали колбу с обратным холодильником. Авторы отмечают, что полного растворения образца достичь не удалось. Для отделения нерастворенного остатка раствор охлаждали и фильтровали через мембранный фильтр с размером пор 0.45 мкм. В полученном фильтрате определяли изотопный состав и массовое содержание нуклидов. Масса и состав нерастворенного остатка в работе не приводятся.

В исследовании [114] представлены результаты определения изотопного состава отработавшего уранового оксидного и МОХ-топлива методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Для проведения анализа из твэла вырезали фрагменты длиной около 1 см. Растворение подготовленных фрагментов проводили в 8 М  $\text{HNO}_3$  при температуре 170°C в течение 4 ч. Аппарат растворения представлял собой колбу, соединенную с двумя ловушками, содержащими 4 М  $\text{NaOH}$  и предназначенными для улавливания газообразного иода. Авторы отмечают, что в результате растворения образуется нерастворенный остаток массой от 1 до 2% от массы ОЯТ, взятой для растворения. Основными компонентами нерастворенного остатка являются  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Rh}$ . Для выполнения целей цитируемой работы количественного растворения анализируемого образца не требовалось.

В работах [115, 116] представлены результаты радиохимического анализа 20 образцов ОЯТ, отработавшего в реакторе ВВЭР-400, с глубиной выгорания от 31.9 до 59.3 МВт·сут/(кг U). Растворение фрагментов твэла проводили в 8 М  $\text{HNO}_3$  при нагревании до 95–105°C. На финальной стадии в раствор вносили плавиковую кислоту для растворения нерастворенного остатка. Из полученного исходного раствора отбирали аликвоту, разбавляли ее в 100 раз 8 М  $\text{HNO}_3$ . Полученный раствор использовали для проведения радиохимических исследований.

В статьях [117–119] приводятся результаты радиохимического анализа ОЯТ, отработавшего в реакторах ВВЭР-1000, ВВЭР-440 и РБМК. Растворению подвергались фрагменты облученного твэла длиной около 3 см. Растворение проводили в 8 М  $\text{HNO}_3$  при нагревании до 90–95°C и непрерывном перемешивании. В работе [117] перемешивание азотнокисло-

го раствора в процессе растворения осуществляли сжатым воздухом, в исследовании [118] способ перемешивания не указан. Перед проведением анализа в работе [117] полученный раствор разбавляли 2 М  $\text{HNO}_3$  для получения концентрации урана в диапазоне 1.5–2.0 мг/мл. В исследовании [118] исходный раствор, имеющий концентрацию по урану около 250 г/л, разбавляли 4 М  $\text{HNO}_3$  до концентрации урана около 2 мг/л.

В исследовании [120] разработана методика определения изотопного состава и массового содержания америция в отработавшем ядерном топливе без предварительного его выделения. В качестве методов анализа применены оптическая эмиссионная спектрометрия и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Авторами работы представлены результаты анализа трех образцов облученного ядерного топлива: одного на основе оксидов тория и плутония и двух на основе металлических урана и плутония. Образцы металлического уран-плутониевого топлива изначально содержали: первый по 2%, второй по 5% редкоземельных элементов и минорных актинидов соответственно, по 1%  $\text{Mo}$  и 9%  $\text{Zr}$ . Состав редкоземельных элементов и минорных актинидов в исходных образцах металлического топлива авторами работы не уточняется. Не приводятся данные по параметрам облучения топлива и достигнутой величине выгорания исследуемых образцов.

Для растворения из твэлов с каждым из образцов ОЯТ вырезали фрагменты длиной 2 мм. Растворение торий-плутониевого оксидного топлива проводили в растворе THOREX, содержащем 14.4 М  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaF}$  как источник фторид-ионов и нитрат алюминия для связывания свободных фторид-ионов, оказывающих коррозионное действие на элементы оборудования, изготовленного из нержавеющей стали. По данным работы [121, с. 3], содержание фторида натрия и нитрата алюминия в растворе THOREX составляет 0.05 и 0.1 М соответственно. Вместе с тем, в цитируемой работе концентрация азотной кислоты в растворе THOREX указана равной 13 М. Поэтому приведенные концентрации фторида натрия и нитрата алюминия в растворе, примененном авторами исследования [120] для растворения торий-плутониевого оксидного топлива, следует рассматривать как оценочные.

Закономерности растворения необлученных  $\text{ThO}_2$ ,  $(\text{Th,U})\text{O}_2$  в зависимости от концентрации азотной кислоты, фторида натрия, температуры и давления рассмотрены в работе [122].

В работе [123] смесь азотной и плавиковой кислот применена для растворения образцов отработавшего трехструктурного изотропного топлива TRISO. Исходные образцы топлива представляли собой сферические частицы диаметром 350 мкм на основе диоксида урана, покрытого слоем карбида урана. Начальное обогащение по  $^{235}\text{U}$  составляло 19.7%. Урановые частицы были спрессованы в цилиндрические углеродные матрицы длиной 25.1 и диаметром 12.4 мм. Объемная доля топливных частиц в углеродной матрице составляла 37%. Всего изготовлено 72 топливных образца, которые были размещены внутри 6 капсул, закрепленных в облучательном устройстве. В тексте статьи приводятся подробные схемы твэлов и облучательных устройств, примененных для проведения эксперимента. Облучение топлива проводили в течение 620 эффективных суток в реакторе типа ATR до достижения расчетного выгорания 19.5% тяжелых атомов (т.а.), что примерно соответствует 18.2 МВт·сут/(кг U). Для получения величин выгорания ОЯТ в сопоставимой размерности можно использовать приблизительное соотношение  $1\% \text{ т.а.} \approx 0.933 \text{ МВт} \cdot \text{сут/кг}$ . Для точного перевода одной размерности выгорания ОЯТ в другую необходимо знать вклады в величину выгорания каждого из делящихся изотопов.

Растворение образцов отработавшего топлива проводили с применением нескольких отличающихся процедур. Все схемы растворения включали на первой стадии размол графитовой матрицы со сферами диоксида и карбида урана. Полученный после размол порошок гомогенизировали, отбирали навески, которые подвергали растворению. Концентрации кислот, примененных на стадии растворения, авторами работы не приводятся.

Первую навеску гомогенизированного порошка растворяли при нагревании в азотной кислоте в течение 24 ч. Анализ полученного раствора методом ICP-MS показал занижения результатов по содержанию плутония в сравнении с расчетным значением. Авторы предположили, что возможной причиной является неполное растворение частиц, покрытых слоем карбида урана. Для устранения влияния карбидных соединений на полноту растворения

облученной топливной композиции авторы исследования ввели процедуру предварительного прокаливания гомогенизированного топливного порошка в течение 24 ч в двух режимах: шесть навесок прокалили при температуре 400°C и еще шесть – при 750°C. Прокаленные навески порошков растворяли в азотной кислоте при нагревании в течение 24 ч. Анализ растворов, полученных после растворения предварительно прокаленных порошков ОЯТ, вновь показал занижение содержания плутония по сравнению с расчетными данными.

Третья схема включала растворение предварительно прокаленных порошков в смеси азотной и плавиковой кислот. Авторы отмечают, что применение смеси кислот для порошков, прокаленных при обеих температурах, привело к количественному растворению анализируемых образцов. Величины выгорания, полученные с использованием математического моделирования и  $\gamma$ -сканирования, хорошо согласуются с результатами разрушающих исследований. По результатам проведенной работы авторами верифицирована расчетная модель определения выгорания, оценена погрешность определения выгорания методом  $\gamma$ -сканирования, величина которой составила от 10 до 20%.

Для упрощения процедуры растворения микротвэлов углеродную матрицу отработавшего трехструктурного изотропного топлива можно предварительно отделить путем сжигания или с применением электрохимических методов.

В работе [124] изучено электрохимическое разрушение графитовой матрицы и слоя пироуглерода, покрывающего микротвэл. Эксперименты проводили с использованием модельных образцов, представляющих собой графитовую матрицу сферической или кубической форм с точно известной площадью поверхности, в которой размещены микротвэлы уранового оксидного трехструктурного изотропного топлива. Диаметр сферического компакта составлял 60 мм, размеры кубических компактов в работе не приводятся.

Графитовый компакт с микротвэлами использовали в качестве анода, катодом служил электрод из нержавеющей стали. Скорость разрушения углеродной матрицы изучали по изменению массы графитового компакта до и после проведения экспериментов в зависимости от состава раствора элект-

тролита и силы тока. Установлено, что наибольшая скорость разрушения углеродной матрицы, равная  $6.8 \text{ г} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ , наблюдается при использовании в качестве электролита  $15 \text{ М H}_2\text{SO}_4$  и силе тока  $7 \text{ А}$ . При этом средний размер отделенных частиц углеродной матрицы составил  $58 \text{ мкм}$ . При уменьшении концентрации серной кислоты до  $4 \text{ М}$  в тех же экспериментальных условиях скорость разрушения графитовой матрицы снижается до  $0.7 \text{ г} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ , а средний размер частиц отделенной углеродной матрицы увеличивается до  $149 \text{ мкм}$ .

Применение растворов серной кислоты для отделения углеродной матрицы может привести к частичному разрушению микротвэлов трехструктурного изотропного топлива и переходу части ядерных материалов и продуктов деления в раствор или в отделенный углеродный компак, что затруднит процедуру анализа. Авторы цитируемой работы, осознавая наличие указанной проблемы, в качестве наиболее подходящего электролита для отделения углеродной матрицы предлагают использовать раствор  $4 \text{ М NH}_4\text{NO}_3$  при силе тока  $7 \text{ А}$ . Скорость разрушения углеродной матрицы в указанных экспериментальных условиях составит  $2.0 \text{ г} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ , а средний размер отделенных частиц равен  $186 \text{ мкм}$ .

Очевидно, что авторы цитируемой работы исследуют гетерогенный процесс, скорость которого существенным образом может зависеть от площади раздела фаз и скорости перемешивания электролита. Однако соответствующие данные в работе не приводятся, а полученные экспериментальные результаты по скорости разрушения углеродной матрицы не нормированы на единицу площади поверхности.

В работе [125] для отделения углеродной матрицы от микротвэлов применена процедура отжига. Авторы исследовали пять образцов отработавшего топлива. Четыре из них представляли собой урановое оксидное топливо с начальным обогащением по  $^{235}\text{U}$   $7\%$  и выгоранием, определенным методом  $\gamma$ -сканирования, от  $4.4$  до  $6.4\%$  т.а. Пятый образец – это уран-ториевое оксидное топливо с массовым соотношением  $\text{ThO}_2 : \text{UO}_2$ , равным  $10.6 : 1$ , начальным обогащением по  $^{235}\text{U}$ , равным  $93\%$ , и выгоранием  $8.6\%$  т.а. Микротвэлы расположены в углеродной матрице сферической формы диаметром  $60 \text{ мм}$ .

В основе экспериментальной установки печь сопротивления с вертикальной загрузкой, в которой размещен кварцевый стакан. Сферический топливный компак размещали в кварцевом стакане на специально подготовленном подвесе. Кварцевый стакан имеет входное и выходное отверстия для подачи и отвода газов. Трубка для подачи газовой смеси представляет собой спираль, размещенную вокруг кварцевого стакана. Это сделано для того, чтобы подаваемая газовая смесь перед подачей в зону реакции нагревалась внутри печи сопротивления. Выходное отверстие стакана соединено с тремя последовательно соединенными ловушками. Первые две представляют собой пустые кварцевые стаканы и предназначены для улавливания частиц отделенного углеродного компакта с продуктами деления и ядерными материалами, третья содержит дистиллированную воду для улавливания летучих продуктов деления.

Сжигание углеродного компакта проводили при температурах от  $800$  до  $1100^\circ\text{C}$  в токе смеси азота и кислорода с объемной долей кислорода от  $30$  до  $100\%$ . Во всех экспериментах скорость подачи газовой смеси в реакционный сосуд составляла  $60 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$ .

Показано, что время сгорания углеродного компакта при температуре  $800 \pm 10^\circ\text{C}$  и объемной доле кислорода в смеси, равной  $30\%$ , составляет  $27 \text{ ч}$ . При увеличении температуры до  $1100^\circ\text{C}$  и объемной доле кислорода до  $100\%$  время сгорания углеродного компакта составляет  $8.5 \text{ ч}$ . После завершения эксперимента микротвэлы разрушились и представляли собой порошок черного цвета с размером частиц менее  $200 \text{ мкм}$  и остаточным содержанием углерода на уровне  $0.1\text{--}0.2\%$ .

Оставшиеся после сжигания порошки уранового оксидного топлива, содержащие около  $20 \text{ г}$  урана каждый, растворяли в азотной кислоте в конической колбе с обратным холодильником. Вначале к навеске порошка добавляли  $40 \text{ мл}$   $2 \text{ М HNO}_3$  для уменьшения начальной скорости растворения. По прошествии  $2$  часов в колбу вносили  $20 \text{ мл}$   $11 \text{ М HNO}_3$  и продолжали растворение без нагревания еще в течение  $2 \text{ ч}$ . На заключительном этапе включали нагрев, доводили раствор до температуры кипения и выдерживали заданные условия  $2 \text{ ч}$ . На всех стадиях растворения применяли продувку раствора кислородом. После завершения растворения

отделяли нерастворенный остаток, масса которого составила 200 мг.

Растворение нерастворенного остатка проводили в закрытом тефлоновом сосуде смесью 0.05 М HF и 13 М HNO<sub>3</sub> объемом 10 мл при температуре 175°C в течение 6 ч.

Для растворения порошка уран-ториевого оксидного топлива использовали 14 М HNO<sub>3</sub> при нагревании до температуры кипения в течение 24 ч. Авторы работы отмечают, что по прошествии этого времени в раствор перешло около 1% топлива, что, вероятно, связано с более высоким выгоранием исследуемого образца. На втором этапе в раствор концентрированной азотной кислоты вносили фторид натрия и нитрат алюминия. Растворение завершилось за 5 ч.

Установлено, что содержание урана в растворе, полученном при растворении нерастворенного остатка, находится в диапазоне от 0.06 до 0.7% от его содержания в растворе, полученном на стадии основного растворения. Аналогичный показатель для плутония находится в диапазон от 4.3 до 8%. Максимальное содержание урана в нерастворенном остатке отработавшего уранового оксидного топлива зафиксировано для образца с наибольшим выгоранием, равным 6.4% т.а. Наибольшее содержание плутония зафиксировано в нерастворенном остатке образца с выгоранием 5.7% т.а. Данные по количеству нерастворенного остатка и содержанию в нем ядерных материалов для образца отработавшего уран-ториевого оксидного топлива в работе не приводятся.

Авторы отмечают, что в процессе сжигания углеродного компакта основная часть летучих продуктов деления сконцентрировалась на крышке аппарата сжигания. Частицы углеродной матрицы, попавшей в первые два кварцевых стакана, растворили в растворе 20 мас% HF. По результатам  $\gamma$ -спектрометрического анализа полученных растворов в ловушках найдено от 16 до 39% <sup>137</sup>Cs и от 9 до 38% <sup>106</sup>Ru от их расчетного содержания в отработавшем топливе. Ожидаемо, что максимальное содержание продуктов деления в ловушках обнаружено для образца, в котором сжигание углеродной матрицы проходило при температуре 1100°C.

Авторами работы [126] представлен материал по определению глубины выгорания трех образцов

уранового оксидного топлива, облученного на Какрапарской АЭС (Индия) в тяжеловодном реакторе. Выгорание ОЯТ определяли методом изотопного разбавления с масс-спектрометрическим окончанием. Для растворения брали фрагмент твэла массой около 1 г с точно известной координатой. В качестве растворителя использовали смесь концентрированной азотной кислоты и 0.1 М HF. Растворение проводили при кипении растворителя в колбе, снабженной обратным холодильником. После завершения растворения в полученный раствор вносили дополнительную порцию концентрированной азотной кислоты и нагревали для удаления HF. К сожалению, авторами работы не приводятся время растворения и объемы смеси кислот, использованных на стадии растворения.

Авторы работы [127] изучали зависимость скорости растворения отработавшего топлива из сплава U–Zr от концентрации плавиковой кислоты и температуры. Образец топлива помещали в аппарат-растворитель, добавляли смесь азотной и плавиковой кислот различных концентраций объемом 15 мл. В ходе экспериментов показано, что для растворения лучше всего использовать смесь 3 М HNO<sub>3</sub> и 1 М HF при 90°C. В указанных условиях достигается количественный переход образца топлива в раствор за 8 ч с минимальным количеством образующейся кремниевой кислоты. Установлено, что повышение концентрации азотной кислоты приводит к увеличению массы нерастворенного остатка. Так при использовании смеси 8 М HNO<sub>3</sub> и 1 М HF количество остатка после растворения при 90°C более чем в два раза превышало его содержание при растворении смесью 3 М HNO<sub>3</sub> и 1 М HF. Скорость растворения U–Zr сплава в смеси HCl/HNO<sub>3</sub> в зависимости от мольного соотношения кислот находилась в диапазоне от 30 до 70% от скорости растворения смесью азотной и плавиковой кислот в оптимальных условиях. Подробный обзор существующих технологий растворения уран-циркониевого ОЯТ применительно к технологии его переработки представлен в работе [128].

Использование плавиковой кислоты на стадии растворения ОЯТ не только приводит к увеличению скорости и полноты растворения анализируемых образцов, но и может влиять на повышение безопасности процесса. В исследовании [129] показано, что в процессе растворения уран-циркониевых

сплавов в азотной кислоте на поверхности растворяемого образца может накапливаться твердый раствор урана и циркония в мольном соотношении 1 : 3. При длительном контакте с азотной кислотой твердый уран-циркониевый раствор может окисляться со взрывом. Добавление плавиковой кислоты в процессе растворения приводит к снижению вероятности взрывного протекания реакции за счет увеличения скорости растворения твердого уран-циркониевого раствора.

В отличие от смесей кислот при использовании растворов азотной кислоты скорость растворения ОЯТ возрастает с ростом ее концентрации. К такому выводу приходят авторы работы [130], в которой представлены результаты систематических исследований по изучению скорости растворения отработавшего уранового оксидного топлива в зависимости от его гранулометрического состава и концентрации азотной кислоты. Исследования проводили с использованием ОЯТ с выгоранием 50 МВт·сут/(кг U) и выдержкой после облучения 15 лет. Содержание урана в ОЯТ, рассчитанное с использованием кода AEA FISPIN [131], принято равным 93.9% от его исходного содержания в необлученном образце топлива. Для проведения экспериментальных исследований из твэла вырезали фрагменты, отделяли ОЯТ от оболочки механическим способом, полученный порошок ОЯТ просеивали через сита, получая фракции 90–150, 300–355 и 850–1000 мкм. Растворение проводили в круглодонной колбе при перемешивании со скоростью 300 об/мин с использованием погружной мешалки. В течение всего процесса использовали продувку объема аппарата растворения аргоном или азотом со скоростью 1 дм<sup>3</sup>·мин<sup>-1</sup> для удаления выделяющихся оксидов азота. В каждом эксперименте использовали навески ОЯТ массой около 1 г и объемом азотной кислоты 300 см<sup>3</sup>. Все эксперименты по растворению проводили при 25°C. Перед началом растворения в раствор вносили 0.2–0.3 см<sup>3</sup> раствора 0.2 М NaNO<sub>2</sub> для поддержания постоянной концентрации азотистой кислоты. Для расчета скорости растворения периодически отбирали аликвоты раствора, в которых спектрофотометрическим методом определяли содержание UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>.

Установлено, что скорость растворения порошков ОЯТ возрастает с ростом концентрации азотной кислоты и с уменьшением гранулометрического состава

порошков. Так, для порошков ОЯТ с размером частиц 90–150 мкм скорость растворения в 3.1 М HNO<sub>3</sub> составила 6.9 × 10<sup>-8</sup> моль·см<sup>-2</sup>·мин<sup>-1</sup>, для фракции 300–355 мкм – 3.6 × 10<sup>-8</sup> моль·см<sup>-2</sup>·мин<sup>-1</sup>, для частиц размером 850–1000 мкм – 2.8 × 10<sup>-8</sup> моль·см<sup>-2</sup>·мин<sup>-1</sup>. Авторы отмечают, что скорость растворения порошкообразного отработавшего топлива в 48 раз выше, чем скорость растворения диоксида урана в аналогичных экспериментальных условиях.

При установлении зависимости скорости растворения порошка ОЯТ с размером частиц 300–355 мкм от концентрации азотной кислоты показано, что скорость растворения возрастает от 1.2 × 10<sup>-8</sup> моль·см<sup>-2</sup>·мин<sup>-1</sup> для 2.5 М HNO<sub>3</sub> до 8.5 × 10<sup>-8</sup> моль·см<sup>-2</sup>·мин<sup>-1</sup> для 4 М HNO<sub>3</sub>. При растворении порошка ОЯТ и необлученного диоксида урана в азотной кислоте наблюдается индукционный период, время которого уменьшается с ростом концентрации кислоты. Математическая обработка экспериментальных результатов позволила авторам исследования установить, что скорость растворения порошков ОЯТ пропорциональна [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sup>4.1</sup>; аналогичный показатель, полученный авторами при растворении порошков необлученного диоксида урана, составил 2.3. Это свидетельствует о том, что механизм растворения порошкообразного отработавшего топлива существенно отличается от механизма растворения необлученных порошков UO<sub>2</sub>.

Авторы работы предполагают, что различие в поведении при растворении порошков ОЯТ и необлученного диоксида урана связано с разницей в их плотностях и эффективной площади поверхности, с каталитическим действием продуктов деления в отработавшем топливе и с участием других окислителей, кроме HNO<sub>2</sub> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, в растворении отработавшего топлива.

Продолжением исследований, представленных в работе [130], являются результаты, опубликованные в статье [132]. Авторами изучено влияние содержания Pu в облученном ядерном топливе на скорость его растворения. Исследовали растворение образцов отработавшего уранового оксидного и MOX-топлива с содержанием плутония после облучения от 0.7 до 26.5% и выгоранием от 40.1 до 63.7 МВт·сут/(кг U+Pu). Растворение образцов проводили в 7 М HNO<sub>3</sub> при 95.15°C. При растворении поддерживали одинаковое отношение площади

поверхности образца к объему раствора азотной кислоты. Площадь поверхности образца ОЯТ рассчитывали как геометрическую площадь вырезанного для исследований образца ОЯТ. Скорость растворения ОЯТ контролировали по выделению  $^{85}\text{Kr}$  в режиме реального времени и периодическому отбору проб раствора, в которых определяли содержания урана и плутония.

Показано, что с ростом содержания плутония скорость растворения ОЯТ уменьшается с  $2.6 \times 10^{-3}$  моль·см $^{-2}$ ·мин $^{-2}$  для образца ОЯТ с массовой долей плутония 0.7% до  $4.5 \times 10^{-4}$  моль·см $^{-2}$ ·мин $^{-2}$  для образца ОЯТ с массовой долей плутония 26.5%.

Установлено, что скорость растворения образцов ОЯТ в  $1 \times 10^2$ – $1 \times 10^3$  раз превышает скорость растворения образцов необлученного уран-плутониевого оксидного топлива с аналогичным содержанием плутония. Увеличение скорости растворения авторы работы связывают с уменьшением плотности образцов ОЯТ, увеличением площади поверхности и каталитическим действием на растворение урана и плутония продуктов деления, прежде всего Ru, Rh, Pd.

В работе [133] приводятся сравнительные результаты определения глубины выгорания уранового оксидного топлива, полученные неразрушающими и разрушающими методами анализа. Растворение ОЯТ проводили на Токайском перерабатывающем заводе (Япония) с использованием раствора азотной кислоты при нагревании, механическом перемешивании и продувке раствора кислородом. После завершения первого этапа из полученных растворов отбирали аликвоту, упаривали, сухой остаток передавали в аналитическую лабораторию. На втором этапе сухой остаток растворяли в азотной кислоте с добавлением плавиковой кислоты при нагревании для растворения полимерных форм плутония [134, с. 31–34; 135]. Далее раствор вновь упаривали для удаления плавиковой кислоты и повторно растворяли сухой остаток в азотной кислоте при нагревании. Из полученного раствора весовым методом отбирали аликвоты, которые использовали для проведения радиохимических исследований. К сожалению, в тексте работы не приводятся концентрации и объемы кислот, время и температура растворения. Сходимость результатов определения выгорания ОЯТ, полученных авторами работы

с применением разрушающего и неразрушающего анализов, свидетельствует, в том числе, об эффективности предложенной схемы растворения ОЯТ для аналитических целей.

В работе [136] описаны две схемы растворения образцов ОЯТ, применяемых при проведении радиохимических исследований в Национальном ядерном исследовательском центре Маркуль (Франция). Первая схема включает растворение образцов ОЯТ в 14 М  $\text{HNO}_3$  при 80°C в течение 5 ч и фильтрование полученного раствора. При наличии нерастворенного остатка его переводят в раствор нагреванием до температуры 80°C в смеси 11.5 М  $\text{HNO}_3$  и 0.5 М  $\text{HF}$  в течение 3 ч. Для перевода в раствор ядерных материалов, оставшихся на оболочке твэла, ее промывают раствором, состоящим из 5 М  $\text{HNO}_3$  и 0.1 М  $\text{HF}$ . Полученный при промывке оболочки раствор присоединяют к основному раствору ОЯТ.

Второй схемой растворения предусмотрен перевод образца ОЯТ в раствор смесью концентрированных азотной и соляной кислот при нагревании. Применение на стадии растворения ОЯТ соляной кислоты, безусловно, увеличивает скорость растворения исследуемого образца, однако накладывает дополнительные ограничения по предотвращению контакта солянокислых растворов с материалами защитного и аналитического оборудования, изготовленными из нержавеющей стали.

В работе [137] приводятся результаты разработки и апробации методики определения кислородного коэффициента  $\text{UO}_{2+x}$  в урановом оксидном отработавшем ядерном топливе методом потенциостатической кулонометрии. Апробацию методики проводили на образце уранового оксидного топлива, облученного до выгорания 34 МВт·сут/(кг U). Для проведения исследований из фрагмента твэла механическим способом отобрано четыре образца ОЯТ диаметром 1.5 мм, толщиной 1 мм и массой около 40 мг. Все манипуляции по отбору фрагментов ОЯТ проводили в инертной атмосфере. Отобранные образцы перед растворением не растирали для предотвращения окисления. Растворение навески ОЯТ проводили в концентрированной фосфорной кислоте объемом 1 мл при температуре 180–190°C в инертной атмосфере. Установлено, что в данных экспериментальных условиях за 3 ч растворяется около трети всего образца. Полное растворение измельченного образца достигается за 13–14 ч.

Для повышения скорости и полноты растворения ОЯТ можно использовать продувку объема аппарата растворения озон-кислородной смесью и введение в раствор медиаторов – ионов, обладающих высоким окислительно-восстановительным потенциалом, способных достаточно быстро окисляться и восстанавливаться, окисляя при этом компоненты ОЯТ.

В работе [138] показано, что скорость растворения таблетки диоксида урана 1 М  $\text{HNO}_3$  при 20°C возрастает в 10 раз при продувке раствора озон-кислородной смесью. При введении в раствор ионов  $\text{Ce(III)}$  происходит их окисление озоном до ионов  $\text{Ce(IV)}$ , в результате скорость растворения таблетки диоксида урана увеличивается еще в три раза по сравнению с растворением в азотной кислоте при продувке озон-воздушной смесью. Авторы предполагают, что увеличение скорости растворения в присутствии ионов церия связано с адсорбцией  $\text{Ce(IV)}$  на поверхности таблетки из диоксида урана. В результате гетерогенная реакция окисления  $\text{UO}_2$  до  $\text{UO}_2^{2+}$  ионами  $\text{Ce(IV)}$  протекает быстрее, чем с молекулами озона.

При растворении отработавшего ядерного топлива в качестве медиаторов окислительного растворения могут быть использованы компоненты ОЯТ. В работе [139] показано, что скорость растворения диоксида плутония увеличивается в 4–5 раз в 0.6–3.0 М  $\text{HNO}_3$  в присутствии ионов  $\text{Am(III)}$  и продувке раствора озон-кислородной смесью с концентрацией озона 30–180 мг/л. Авторы предполагают, что увеличение скорости растворения диоксида плутония обусловлено образованием ионов  $\text{Am(V)}$ ,  $\text{Am(VI)}$ , за счет окисления  $\text{Am(III)}$  озоном. Данное предположение подтверждается тем, что с ростом в растворе концентрации  $\text{Am(III)}$  и увеличении содержания озона в озон-воздушной смеси скорость растворения диоксида плутония увеличивается. Показано, что при использовании озон-воздушной смеси с содержанием озона 180 мг/л и концентрации ионов  $\text{Am(III)}$  в исходном растворе азотной кислоты  $3.7 \times 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> время полного растворения навески  $\text{PuO}_2$  массой 300 г составляет 4–5 ч. Растворение диоксида плутония в аналогичных условиях без использования озон-воздушной смеси и без внесения ионов америция занимает около 40 ч. Внесение в растворитель америция при проведении разрушающего радиохимического анализа

ОЯТ приведет к необходимости учитывать количество внесенного радионуклида. Найденная авторами работы оптимальная концентрация америция на уровне  $3.7 \times 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>, необходимая для ускорения растворения, на два порядка выше концентраций  $^{241}\text{Am}$  и  $^{243}\text{Am}$  в растворе ОЯТ, используемом для проведения радиохимических исследований [115, 116, 140, 141]. Значительные расхождения по содержанию внесенного в растворитель америция и  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{243}\text{Am}$ , содержащихся в исследуемом образце ОЯТ, приведет к существенному увеличению неопределенности содержания данных радионуклидов. Применение в качестве медиатора растворения америция при проведении разрушающих радиохимических исследований ОЯТ не вполне оправдано.

Для растворения ОЯТ при проведении радиохимического анализа могут применяться карбонатные растворы. В статье [142] приводятся данные по растворению уранового оксидного топлива с выгоранием 45 МВт·сут/(кг U) и выдержкой после облучения 23 года. Образцы топлива измельчали до размера частиц 5 и 25 мкм. Из каждой фракции порошка отбирали по две пробы массой около 50 мг. Одну из проб растворяли в смеси карбоната аммония и пероксида водорода. Для этого пробу помещали в колбу Эрленмейера объемом 125 мл, добавляли 20 мл насыщенного раствора карбоната аммония и 10 мл раствора 30%-ной перекиси водорода. Полученный раствор перемешивали в течение 1 ч, а затем выдерживали 4 дня при комнатной температуре. Образование нерастворенного остатка не наблюдали. Раствор упаривали, сухой остаток растворяли в 5 мл 12 М  $\text{HNO}_3$  без нагревания, а затем доводили до 50 мл раствором 2 М  $\text{HNO}_3$ . Вторую пробу растворяли в 15 мл 12 М  $\text{HNO}_3$  при нагревании. После растворения основной массы топлива проводили центрифугирование для отделения нерастворенного остатка. Раствор переносили в колбу, а осадок, предположительно содержащий Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, возвращали на контрольное растворение в 10 мл концентрированной азотной кислоты в течение 3 ч при нагревании. Полученный раствор объединяли с раствором, полученном на первой стадии растворения, и доводили раствором 2 М  $\text{HNO}_3$  до объема 50 мл. Из подготовленного таким образом раствора отбирали пробы для определения содержания  $\gamma$ -излучателей,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $\text{Pu}$  и  $^{99}\text{Tc}$ .

По результатам проведенного исследования авторы работы констатируют, что растворение топлива в карбонатно-пероксидной среде сопоставимо по скорости и полноте с растворением в азотной кислоте. При этом растворение в карбонатно-пероксидной среде происходит без нагревания, что приводит к меньшим потерям летучих продуктов деления в процессе растворения.

Растворение анализируемого образца ОЯТ с оболочкой твэла при проведении радиохимического и элементного анализов применяется редко. Отработавшее ядерное топливо предварительно отделяют от оболочки твэла, например, проводя волоксидацию [143–145], или ведут растворение ОЯТ в режимах, способствующих минимальному переводу в раствор конструкционных материалов. Требования к минимальному растворению оболочки твэла вытекают из того, что для количественного определения компонентов отработавшего ядерного топлива необходимо установить массу растворенного образца ОЯТ. Экспериментально массу ОЯТ рассчитывают по разности масс фрагмента твэла с ОЯТ, взятого для проведения исследований, и оболочки твэла после завершения растворения. Частичное растворение оболочки твэла внесет дополнительную неопределенность в определение массы растворенного ОЯТ и в конечном итоге скажется на точности результатов анализов. Кроме того, повышенное содержание конструкционных материалов в растворе осложняет процедуру разделения компонентов для проведения радиохимического и элементного анализов.

В исследовании [116] при проведении разрушающего анализа отработавшего топлива реактора ВВЭР-440 оболочку твэла, оставшуюся после растворения ОЯТ, отделяли от основного раствора, просушивали, взвешивали, а затем подвергали дополнительному растворению в тех же экспериментальных условиях, как и при растворении отработавшего ядерного топлива, с периодическим определением ее массы. Данные по изменению массы оболочки твэла экстраполировали на нулевое время растворения, рассчитывали исходную массу оболочки.

Установлено, что за 16 ч растворения в 8 М  $\text{HNO}_3$  при нагревании масса оболочки твэла уменьшилась на 0.04%, или на  $5 \times 10^{-4}$  г. Экспериментальные результаты получены с применением аналитических

весов, имеющих дискретность  $5 \times 10^{-5}$  г. Столь незначительное изменение массы оболочки твэла не окажет существенного влияния на точность полученных результатов. Вместе с тем, авторами при проведении расчета массы ОЯТ, взятой для проведения исследований, эти данные были учтены.

Применение на стадии растворения ОЯТ фтороводородной кислоты приводит к более значимому уменьшению массы оболочки твэла. В работе [146] приводятся результаты исследования топлива, отработавшего в реакторе СМ. Твэл представляет собой стержневую конструкцию крестообразного профиля, изготовленную из стали ЭИ-847, с дисперсионной топливной композицией из крупки  $\text{UO}_2$  в медной матрице с добавкой бериллиевой бронзы. Растворение ОЯТ проводили в смеси 6 М  $\text{HNO}_3$  и 0.1 М HF в течение 8 ч при 92–95°C. После завершения растворения ОЯТ оболочку извлекали из раствора, промывали, высушивали, взвешивали. После этого проводили дополнительное растворение оболочки в растворе того же состава, что использовали на стадии растворения ОЯТ, в течение 16 ч с периодическим определением массы. По полученным данным определяли зависимость изменения массы оболочки от времени растворения, экстраполировали полученную зависимость на начальное время.

По результатам исследований двух фрагментов твэла массой 1.772 и 1.421 г установлено, что масса оболочки в процессе растворения ОЯТ уменьшилась на 0.017 и 0.010 г соответственно, что составляет около 13% от массы оболочки твэла и около 1% от массы растворенного ОЯТ. Отсутствие корректировок, учитывающих изменение массы оболочки, в данном случае влечет за собой увеличение погрешности при расчетах массового содержания компонентов ОЯТ.

Подчеркнем, что для определения величины выгорания нет необходимости в определении массы растворенного ОЯТ, поскольку применяемые алгоритмы расчета оперируют относительными величинами. Например, при расчете величины выгорания ОЯТ по накоплению продуктов деления определяют отношение числа атомов продуктов деления, выгоревших в качестве мониторов выгорания, к числу атомов топлива. В методе тяжелых атомов величину выгорания рассчитывают по измеренному изотопному составу топлива до и после облучения [147].

## ОБРАЩЕНИЕ С НЕРАСТВОРЕННЫМ ОСТАТКОМ ОЯТ

Как было показано выше, при проведении радиохимических исследований ОЯТ не всегда удается количественно перевести анализируемый образец в раствор. В большинстве работ отмечается наличие нерастворенного остатка, который чаще всего отделяют от анализируемого раствора фильтрованием. Наличие ядерных материалов в нерастворенном остатке, прежде всего нуклидов урана и плутония, может сказаться на точности и правильности результатов разрушающего радиохимического и элементного анализов. Важной задачей является знание состава нерастворенного остатка, закономерностей его образования и условий, способствующих его максимальному растворению.

В исследованиях [148–150] показано, что основными формами нахождения элементов в нерастворенном остатке ОЯТ являются интерметаллиды различного состава, содержащие Mo, Tc, Ru, Rh и Pd. Наиболее распространенной формой интерметаллидов, содержащих U и Pu, является  $MX_3$ , где  $M = U, Pu$ ;  $X = Rh, Pd, Ru$ .

Изучение состава осадка, образующегося при растворении ОЯТ на Токайском перерабатывающем заводе (Япония), показало присутствие в нем молибдата циркония [151]. Наличие молибдата циркония состава  $ZrMo_2O_7(OH)_2$  в нерастворенном остатке ОЯТ констатируют и авторы исследования [152]. Масса молибдатного осадка возрастает пропорционально росту глубины выгорания ОЯТ с захватом плутония до 5 мас% [153].

В работе [154] приводятся результаты изучения количества нерастворенного остатка, образующегося при растворении ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием от 15.0 до 53.8 МВт·сут/(кг U) в растворах азотной кислоты. Растворение проводили при нагревании до 93–95 и 80°C. Конечная концентрация урана в растворах ОЯТ составляла от 254 до 352 г/л. Следует отметить, что исследования проводились в условиях, близких к промышленному растворению ОЯТ для его последующей водно-экстракционной переработки. Вместе с тем, полученные в работе результаты представляют интерес и для растворения ОЯТ в аналитических целях. Установлено, что с ростом глубины выгорания ОЯТ с 15.0 до 53.8 МВт·сут/(кг U) количество

нерастворенного остатка возрастает на порядок с 0.03 до 0.37% от массы ОЯТ. Растворение ОЯТ при температуре 93–95°C приводит к получению нерастворенного остатка, содержащего до 4 мас% U и до 0.2 мас% Pu. При снижении температуры растворения до 80°C массовые доли U и Pu в нерастворенном остатке возрастают до 10 и 1% соответственно.

Результаты аналогичных исследований представлены в работе [155]. Авторы проводили растворение уранового оксидного топлива с выгоранием от 8.4 до 36.1 МВт·сут/(кг U). Для растворения из твэла вырезали фрагмент длиной 3–5 мм и массой около 3 г. Растворение проводили в 40 мл 4 М  $HNO_3$  при температуре 100°C и продувке объема аппарата растворения гелием со скоростью 40 мл·мин<sup>-1</sup>. Скорость растворения контролировали в режиме реального времени, измеряя активность выделяющегося <sup>85</sup>Kr. Нерастворенный остаток отделяли фильтрованием с использованием фильтра с диаметром пор 0.1 мкм.

Установлено, что в указанных условиях практически полное растворение образца достигается за 2 ч. Масса нерастворенного остатка линейно увеличивается до величины выгорания ОЯТ 30 МВт·сут/кг, а затем резко возрастает. Максимальная масса осадка составила 0.4% от массы ОЯТ, взятого для растворения. Показано, что основными компонентами нерастворенного остатка являются Mo, Tc, Ru, Rh, Pd. Массовая доля Pu в нерастворенном остатке находится в диапазоне от 0.03 до 0.08%.

В цитированной ранее работе [132] в отдельной серии экспериментов изучена закономерность изменения доли нерастворенного остатка от массовой доли Pu в ОЯТ. Экспериментальные исследования проводили с образцами ОЯТ, отработавшими до достижения выгорания от 31.7 до 54.7 МВт·сут/(кг U+Pu) и массовыми долями Pu от 17.6 до 28.1%. Растворение образцов проводили в 3 М  $HNO_3$  при 95°C в течение 10 ч. После завершения растворения нерастворенный остаток отделяли от основного раствора с использованием погружного фильтра. Отделенный остаток сплавляли с пероксидом натрия при температуре 750°C, плав растворяли в азотной кислоте, в полученном растворе определяли содержание U, Pu, Mo и Ru.

Показано, что с ростом содержания Pu в ОЯТ с 17.6 до 28.1% масса нерастворенного остатка уве-

личивается соответственно с 0.5 до 1.3% от массы исходного образца. Возрастает и массовая доля Pu в нерастворенном остатке. Массовая доля Pu в нерастворенном остатке, полученном при растворении ОЯТ с содержанием Pu 17.6%, составляет 0.37%. При растворении ОЯТ с содержанием Pu 24.9% массовая доля Pu в нерастворенном остатке составляет 2.8%.

Увеличение массовой доли Pu в нерастворенном остатке с ростом массовой доли Pu в ОЯТ авторы работы связывают с образованием интерметаллидов Pu с продуктами деления. Дополнительным доказательством данного предположения является значительное содержание в нерастворенном остатке ОЯТ Mo и Ru, суммарные массовые доли которых составляют до половины массы нерастворенного остатка.

В работе [156] изучены закономерности растворения уранового оксидного топлива, отработавшего до достижения выгорания 40–43 МВт сут/(кг U), с временем выдержки на момент проведения работ 8 лет. Перед проведением растворения твэл разрезали на фрагменты длиной 20–30 мм. Всего подготовлено около 300 фрагментов. Растворение проводили в 6.5 М HNO<sub>3</sub> при нагревании до 95°C в течение 5 ч в закрытом аппарате растворения, снабженном трубкой для отвода отходящих газов. Каждые 15 мин отбирали около 5 мл раствора для анализа содержания U, Pu, Zr, Ru. Дополнительно за процессом растворения следили, измеряя активность <sup>85</sup>Kr в отходящих газах. Полученный раствор фильтровали с использованием фильтра с размером пор 3 мкм для отделения нерастворенного остатка. После высухания осадок взвешивали и исследовали методом сканирующей электронной микроскопии.

Показано, что около 90% топлива растворяется в течение первых 30 мин эксперимента, причем растворение U и Pu происходит симбатно. Основными компонентами нерастворенного остатка являются металлы Ru, Rh, Pd, Mo, Zr. Массовая доля U в нерастворенном остатке 2.4%, Pu – 0.24%.

Экспериментальные данные по массе и составу нерастворенного остатка отработавшего уранового оксидного и МОХ-топлива согласуются с результатами, полученными при растворении волоксидированного модельного смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) ОЯТ [157]. Состав мо-

дельного СНУП ОЯТ обоснован авторами ранее на основании расчетных моделей и первичных экспериментальных данных [158]. Модельное ядерное топливо помимо основных компонентов – U и Pu – содержало Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, La, Sr и Ba. Растворение окисленного модельного ОЯТ проводили в 10.4 М HNO<sub>3</sub> при нагревании в течение 6 ч. В качестве аппарата-растворителя использовали термостойкую колбу, снабженную обратным холодильником. По окончании растворения исходный раствор фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента». Осадок промывали слабым раствором азотной кислоты, высушивали, взвешивали и анализировали. Масса нерастворенного остатка в зависимости от параметров волоксидации составила от 2.13 до 7.79% от массы модельного ядерного топлива, взятого для растворения. Элементный анализ, проведенный микрорентгеноструктурным методом, показал, что осадок содержит благородные металлы, Mo и Zr. По результатам рентгенофазового анализа нерастворенного остатка установлено, что основными фазами в нем являются MoO<sub>3</sub>, RuO<sub>2</sub>, Mo, PdO, Pd, RhO<sub>2</sub>. Доля Pu, оставшегося в нерастворенном остатке, не превышает 0.36% от массы Pu, содержащегося в исходном образце модельного ОЯТ.

Изучению полноты растворения волоксидированного уранового оксидного отработавшего ядерного топлива в сравнении с неволоксидированными образцами ОЯТ и образцами необлученного уранового оксидного топлива посвящена работа [159].

Экспериментальные исследования проводили с образцами ОЯТ с выгоранием от 8.0 до 31.5 МВт·сут/(кг U). На первом этапе твэлы разделяли на фрагменты длиной от 2.5 до 3.8 см с использованием гидравлических ножниц. Авторы отмечают, что замятие концов подготовленных фрагментов не превышало 20% и существенно не влияло на скорость и полноту окисления. Вместе с тем, данный экспериментальный факт следует принять во внимание при анализе результатов, представленных в цитируемой работе. Волоксидацию проводили при температуре от 490 до 520°C при продувке объема печи воздухом в течение 3 ч с перемешиванием подготовленных фрагментов твэлов роторной мешалкой со скоростью 3.5 об/мин и без перемешивания в тех же температурных режимах в течение 4 ч. Установлено, что при использовании перемешивания происходит полное отделение как

отработавшего, так и неотработавшего топлива от оболочек твэла. Более 95% образовавшегося порошка имеет размер <44 мкм. Без перемешивания от оболочек отделяется около 60% ОЯТ. Проведение второго цикла волоксидации приводит к отделению еще 7% ОЯТ. Показано, что в результате волоксидации  $UO_2$  переходит в  $U_3O_8$ .

Растворение волоксицированного порошка топлива проводили в колбе с обратным холодильником при продувке раствора воздухом. Вначале навеску ОЯТ или неотработавшего топлива растворяли в 1–3 М  $HNO_3$  при температуре не более 50°C в течение 2 ч. На второй стадии в раствор вносили 10 М  $HNO_3$  и проводили растворение еще 2 ч без нагревания. Авторы отмечают, что на первой и второй стадиях происходит растворение более половины порошка ОЯТ. На третьей стадии повышали температуру до 90°C и проводили растворение еще в течение 2 ч.

Установлено, что с ростом выгорания ОЯТ количество нерастворенного остатка увеличивается от 1 до 10% от массы ОЯТ. В составе нерастворенного остатка может содержаться до 8.6%  $Pu$ . Повторное растворение нерастворенного остатка в 10 М  $HNO_3$  при нагревании приводит к количественному переводу  $Pu$  в раствор. Оставшийся после повторного растворения нерастворенный остаток состоит главным образом из  $Mo$ ,  $Rh$  и  $Pd$ .

Заслуживает внимания способ обработки нерастворенного остатка, образовавшегося при растворении уранового оксидного топлива, отработавшего в реакторе типа PWR до выгорания 70 МВт·сут/(кг U), примененный авторами работы [160]. Обработку осадка, содержащего  $Ru$ ,  $Rh$ ,  $Pd$ ,  $Tc$ ,  $Mo$ ,  $Zr$ ,  $Te$ , следовые количества  $U$ ,  $Pu$ ,  $Cs$ ,  $Co$ ,  $Eu$  и  $Am$ , проводили газовой смесью, содержащей 10%  $NF_3$  и 90%  $Ar$ , при температуре от 400 до 550°C.

Показано, что при температуре 400°C от осадка в виде летучих фторидов отделяются  $Mo$  и  $Tc$ , а при температуре 550°C отделяется  $RuF_5$ . После завершения фторирования нерастворенный остаток состоит из металлического  $Pd$  и  $RhF_3$ .

В работе [161] приводятся результаты определения  $Ru$ ,  $Rh$ ,  $Pd$ ,  $Te$ ,  $Mo$ ,  $Zr$  в урановом оксидном топливе, отработавшем в реакторе типа PWR. Исследовали три образца ОЯТ с выгоранием 36.19, 36.21 и 38.97 МВт·сут/(кг U).

Перед растворением из твэла вырезали фрагменты, содержащие 0.5–1.0 г ОЯТ. Растворение вырезанных фрагментов проводили в кипящей 7.5 М  $HNO_3$ . После завершения растворения полученный раствор фильтровали через фильтр с диаметром пор 0.7 мкм. Нерастворенный остаток на фильтре четырежды промывали 5 мл 0.1 М  $HNO_3$ , высушивали под лампой. Высушенный остаток исследовали методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа для установления его качественного состава. После завершения качественного анализа фильтр смачивали 0.1 мл дистиллированной воды и 0.1 мл фтороводородной кислоты, переносили в тефлоновый сосуд и нагревали до 60°C на электрической плитке. Данная процедура необходима для растворения силикатов, являющихся матрицей фильтрующего волокна. Далее нерастворенный остаток заливали смесью концентрированных азотной и соляной кислот, взятых в соотношении 1 : 12.5 по объему. Герметично закрывали тефлоновый сосуд и продолжали растворение в течение 20 ч при температуре 220°C. После завершения растворения полученный раствор переносили в мерную колбу, тефлоновый сосуд дважды промывали 2 мл 0.1 М  $HNO_3$ . Промывные растворы объединяли с основным. На финальной стадии раствор в мерной колбе разбавляли 0.1 М  $HNO_3$ . Из полученного раствора отбирали аликвоты, проводили разделение элементов методом катионообменной и экстракционной хроматографии, после чего проводили элементный анализ фракций методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

В работе [162] разработана процедура элементного и изотопного анализов отработавшего ядерного топлива методом ICP-MS. Растворение анализируемого образца проводили в соответствии со следующим алгоритмом. Таблетки отработавшего топлива массой около 30 г растворяли в 200 мл 7 М  $HNO_3$  в течение 8 ч при нагревании. Нерастворенный остаток отделяли фильтрованием, сушили, взвешивали, после чего растворяли в смеси концентрированных соляной и азотной кислот, взятых в объемном соотношении 9 : 1.

Для перевода в раствор металлов платиновой группы известен и внедрен в аналитическую практику метод щелочного плавления с окислителем. В качестве окислителей чаще всего применяют ни-

траты и пероксиды щелочных металлов, пероксид бария [163].

Сплавление также можно применять для перевода в раствор нерастворенного остатка ОЯТ. В статье [164] приведены результаты качественного и количественного анализа нерастворенного остатка, образующегося при растворении ОЯТ реактора на быстрых нейтронах. Растворению подвергнуты шесть партий образцов ОЯТ с начальным содержанием Pu от 18.0 до 29.1% и выгоранием от 40.1 до 63.7 МВт·сут/(кг U). Пять партий образцов представляли собой фрагменты твэла, из которых четыре имели длину 1 см, пятая партия образцов – фрагменты длиной 3 см, шестая партия представлена порошком ОЯТ. Общая масса ОЯТ, взятая для растворения, варьировалась от 83.0 до 576.1 г.

На первой стадии растворение образцов проводили в 6 М HNO<sub>3</sub> при нагревании до 95°C. Время растворения варьировали от 2 до 10 ч. Растворение фрагментов твэла длиной 3 см и общей массой ОЯТ 576.1 г проводили в 3.7 л азотной кислоты. В остальных экспериментах объемы азотной кислоты, взятой для растворения, находились в пределах от 205 до 360 мл.

На второй стадии полученный раствор последовательно фильтровали через металлический фильтр с диаметром пор 2 мм для отделения оболочек твэла, затем через предварительно взвешенный фильтр из стекловолокна с диаметром пор 1 мкм для отделения нерастворенного остатка. Фильтры обмывали раствором азотной кислоты, после чего фильтр из стекловолокна с нерастворенным остатком ОЯТ нагревали в течение 2 ч в 3 М HNO<sub>3</sub> для дорастворения U и Pu. По окончании растворения фильтр из стекловолокна с нерастворенными остатками отделяли от раствора, проводили повторное фильтрование раствора, полученного на второй стадии, через извлеченный фильтр. Фильтр с нерастворенным остатком сушили и взвешивали. Часть нерастворенного остатка ОЯТ взвешивали и переводили в раствор методом щелочного сплавления с окислителем. Для сплавления навеску нерастворенного остатка смешивали со смесью пероксида и карбоната натрия, нагревали в печи сопротивления до температуры 750°C. Авторы работы не указывают время проведения процесса сплавления. После завершения сплавления плав растворяли в азотной кислоте, в полученном растворе определяли содер-

жание Pu методом  $\alpha$ -спектрометрии и Tc, Ru, Rh, Pd, Mo, Zr методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

По результатам исследований установлено, что масса нерастворенного остатка на первой стадии растворения не превышает 1% от массы ОЯТ, взятой для проведения исследований. Массовая доля Pu в нерастворенном остатке, полученном на первой стадии растворения, находится в диапазоне от 1.8 до 5.9%, массовая доля U не превышает 4%. После дорастворения U и Pu на второй стадии их массовые доли в нерастворенном остатке не превышают 0.05 и 0.25% соответственно. Показано, что основными компонентами нерастворенного остатка являются Mo, Tc, Ru, Rh и Pd. Примененная процедура сплавления позволяет количественно перевести в раствор нерастворенный остаток.

В исследовании [165] для перевода в раствор нерастворенного остатка ОЯТ также применен метод щелочного сплавления с окислителем. Авторы приводят результаты анализа трех образцов отработавшего уранового оксидного топлива с выгоранием от 30 до 70 МВт·сут/(кг U).

Нерастворенный остаток получен при растворении навесок порошков ОЯТ массой 12–13 г, предварительно отделенных от оболочки, в растворе 200 г/л карбоната аммония с периодической добавкой 30%-ного пероксида водорода при перемешивании без нагревания. При таком способе растворения уран и большая часть продуктов деления переходят в раствор, а благородные металлы остаются в нерастворенном остатке [142, 166].

Нерастворенные компоненты ОЯТ отделяли центрифугированием, промывали водой, сушили и взвешивали. Масса нерастворенного остатка составила 0.2% от исходной массы ОЯТ для образца с выгоранием 30 МВт·сут/(кг U) и 1.9% для образца с выгоранием 70 МВт·сут/(кг U).

Навеску нерастворенного остатка ОЯТ сплавили со смесью KOH и KNO<sub>3</sub>, взятых в соотношении 1 : 0.75 по массе. Навеску флюса, в три раза превышающую массу навески нерастворенного остатка, помещали в никелевый тигель и сплавили. Авторы работы не приводят температурные режимы и время сплавления. После охлаждения расплав растворили в воде, центрифугировали для отделения нерастворенной фазы.

Нерастворенный остаток вновь помещали в тигель, сушили и повторно сплавляли с новой порцией щелочного флюса. Для количественного перевода в раствор потребовалось три последовательных плавления. Растворы, полученные в результате растворения трех плавов, объединяли, определяли качественный и количественный состав объединенного раствора методами оптической эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Установлено, что кроме Mo, Tc, Ru, Rh и Pd, нерастворенный остаток содержит значимые количества Te: от 2.6 до 9.3% от массы нерастворенного остатка. Вероятно, этот экспериментальный факт связан с тем, что Te растворяется в карбонатно-пероксидной системе хуже, чем в растворах минеральных кислот.

Перспективным направлением перевода в раствор нерастворенного остатка ОЯТ при проведении радиохимического и элементного анализов является использование систем микроволнового разложения, которые позволяют проводить растворение в минеральных кислотах при повышенной температуре и давлении. Создаваемые системами микроволнового разложения условия позволяют сократить время растворения, а применение герметичных автоклавов – минимизировать потери летучих продуктов деления при растворении образцов ОЯТ. Такие системы нашли широкое применение для определения металлов платиновой группы, Mo, W, Ti в геологических образцах [167, 168].

В работе [169] система микроволнового разложения применена для перевода в раствор U и Pu, содержащихся в образцах почвы, отобранных в 30-километровой зоне Чернобыльской АЭС. Навески исследуемых образцов массой около 0.5 г растворяли в 5 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  с добавлением 1 мл 40%-ной  $\text{HF}$  под давлением. Авторы работы отмечают, что указанная процедура растворения не позволяет количественно перевести в раствор  $\text{PuO}_2$ , нагретый при аварии на АЭС до высоких температур. По этой причине после растворения в азотной кислоте в раствор добавляли концентрированную соляную кислоту и продолжали растворение при нагревании под давлением. Из полученного раствора отбирали аликвоты, в которых определяли изотопный состав и массовое содержание нуклидов U и Pu методом изотопного разбавления с масс-спектрометрическим окончанием.

В работе [170] показано, что скорость растворения частиц  $\text{UO}_2$  размером 450–550 мкм в 4 М  $\text{HNO}_3$  при температуре 110°C возрастает практически вдвое при использовании системы микроволнового нагрева по сравнению со скоростью растворения  $\text{UO}_2$  в тех же условиях, но с использованием классического разогрева системы электроплиткой. Установлено, [171] что в диапазоне концентраций  $\text{HNO}_3$  4–8 М и мощности микроволнового излучения 600 Вт и температуре 90–110°C гетерогенный процесс растворения  $\text{UO}_2$  протекает в диффузионной области. Следовательно, на скорость растворения  $\text{UO}_2$  будут существенно влиять такие факторы, как скорость перемешивания раствора и степень измельчения частиц  $\text{UO}_2$ .

Однако работ по применению систем микроволнового разложения для перевода в раствор образцов ОЯТ при проведении их радиохимического и элементного анализов нами не обнаружено. Основные сложности применения подобного способа перевода в раствор образцов ОЯТ связаны с адаптацией серийно выпускаемых моделей для работы в условиях радиационно-защитной камеры [172].

#### ЛОКАЛИЗАЦИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ ОЯТ НА СТАДИИ РАСТВОРЕНИЯ ДЛЯ ИХ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Определение удельной активности летучих компонентов ОЯТ осложнено тем, что еще до передачи исследуемого образца в аналитическую лабораторию происходят их неконтролируемые потери.

В исследовании [173] показано, что иод в облученном уран-плутониевом топливе образует иодид цезия и мигрирует в периферийные области топливного столба, имеющие меньшую температуру. Радиальная миграция радионуклидов иода может приводить к их частичному выходу в зазор между ОЯТ и оболочкой твэла [174]. При резке твэла с целью передачи фрагмента в аналитическую лабораторию часть радионуклидов иода переходит в газовую фазу и покидает матрицу ОЯТ. В работе [175, с. 404] потери нуклидов иода на стадии механической подготовки образца оценены на уровне 5–10% от их общего содержания в ОЯТ.

Радиальная миграция и выход в зазор между топливом и оболочкой твэла характерна и для инерт-

ных газов, образующихся в процессе облучения ядерного топлива. В исследовании [173] методом электронно-зондового микроанализа установлено, что в отработавшем МОХ-топливе ксенон находится только в периферийных областях топливного столба. Выход ксенона из топливной матрицы оценен авторами исследования на уровне  $94 \pm 4\%$  для центральной части твэла и на уровне  $91 \pm 4$  и  $87 \pm 6\%$  на расстоянии 20 мм от верхнего и нижнего торцевых экранов соответственно.

Величина удельной активности трития в ОЯТ существенным образом зависит от температуры топлива в момент облучения [65, с. 130–131; 176]. При увеличении температуры удельная активность трития в топливной композиции уменьшается за счет диффузии через оболочку тепловыделяющего элемента. В исследованиях [177, 178] установлено, что степень диффузии трития может достигать 95–99%.

Учесть перечисленные факторы достаточно сложно, что существенным образом увеличивает неопределенность результатов разрушающего радиохимического анализа, осложняет их интерпретацию. Фактически величины удельных активностей летучих компонентов ОЯТ, полученные в результате разрушающего радиохимического анализа, соответствуют только той части радионуклидов, которые остались в матрице ОЯТ перед процедурой растворения.

Количественное определение летучих компонентов ОЯТ требует разработки специальных процедур их улавливания и локализации на стадии перевода исследуемого образца в раствор.

Для определения удельной активности  $^{14}\text{C}$  в образцах ОЯТ на стадии растворения необходимо обеспечить не только количественный перевод образца в раствор, но и стопроцентное окисление находящегося в составе ОЯТ  $^{14}\text{C}$  до  $^{14}\text{CO}_2$ , поскольку основным способом улавливания радиоуглерода при проведении радиохимических исследований является использование ловушек, заполненных раствором щелочи.

Количественное окисление углерода до углекислого газа осложняется тем, что химические формы углерода в ОЯТ достоверно неизвестны. Предполагается, что углерод в ОЯТ присутствует, главным образом, в виде элементарного углерода и карби-

дов [179–182]. Кроме того, отсутствуют образцы ОЯТ, метрологически аттестованные на содержание  $^{14}\text{C}$ , с использованием которых можно было разработать процедуры его окисления методом «введено–найдено».

Установлено, что при растворении карбидов урана и плутония, полученных методом карботермического синтеза из их диоксидов, в растворах азотной и серной кислот присутствуют органические соединения, такие как щавелевая, меллитовая кислоты, что свидетельствует о незначительном окислении углерода [183]. В работе [184] представлены результаты изучения процесса растворения смешанного уран-плутониевого карбидного топлива в азотной кислоте. Образующийся при растворении углекислый газ поглощали ловушками, содержащими раствор 0.1 М NaOH. После завершения растворения количество поглощенного углекислого газа определяли кислотно-основным титрованием с использованием в качестве титранта раствора соляной кислоты. Показано, что количество углерода, найденное в щелочных ловушках, в зависимости от концентрации азотной кислоты, температуры и времени растворения составляет от 32 до 62% от его содержания в карбидах урана и плутония. При этом уран и плутоний количественно переходят в раствор. Этот экспериментальный факт указывает на то, что количественного окисления углерода до углекислого газа в исследованных экспериментальных условиях не происходит.

Для увеличения степени конверсии углерода до  $\text{CO}_2$  при растворении карбидов урана, плутония и смешанного уран-плутониевого карбидного топлива авторами работы [185] предложено вносить в растворы азотной кислоты окислитель. В качестве окислителей рассмотрены  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaBiO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{AgO}$ . Выделяющийся в процессе растворения диоксид углерода улавливали ловушками, содержащими 50 мл раствора 0.1–1 М NaOH. Для отделения  $^{14}\text{CO}_2$  от оксидов азота перед щелочными ловушками размещали две поглотительные колонки с  $\text{MnO}_2$ . Количество диоксида углерода, выделяющегося при растворении, определяли титрованием щелочи в ловушках со стандартным раствором соляной кислоты. Установлено, что максимальная степень конверсии углерода в углекислый газ, равная 50%, достигается при использовании в качестве окислителя  $\text{NaBiO}_3$ . Во

всех экспериментальных условиях сумма углерода, выделившегося в виде диоксида углерода, и элементарного углерода, присутствующего в растворе азотной кислоты, соответствовала его теоретическому значению в пределах погрешности метода определения.

Авторы работы [186] при определении удельной активности  $^{14}\text{C}$  в облученном графите растворяли навеску исследуемого вещества в смеси концентрированных  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$ , взятых в соотношениях 4 : 1 : 1 по объему, при нагревании до температуры 150–200°C. Растворение проводили в колбе с обратным холодильником, последовательно соединенным с тремя ловушками. Первая заполнена водой и предназначена для улавливания паров воды и кислот. Вторая и третья заполнены раствором 1 М NaOH. Щелочные ловушки предназначены для улавливания  $^{14}\text{C}$ , выделяющегося в виде углекислого газа. Удельную активность  $^{14}\text{C}$  в щелочных ловушках определяли методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии. Авторы утверждают, что представленный способ перевода в раствор облученного графита позволяет количественно окислить углерод до углекислого газа.

В работе [187] для определения удельной активности  $^{14}\text{C}$  в ОЯТ реактора CANDU авторами применен аппарат растворения, представляющий собой колбу, снабженную обратным холодильником, имеющим трубку для отвода отходящих газов. Трубка имеет участок, содержащий CuO, нагреваемый с помощью трубчатой печи до температуры 600°C. Данный участок предназначен для окисления угарного газа до  $\text{CO}_2$ . После участка нагрева расположен фильтр с активированным углем для сорбции выделяющихся радионуклидов иода. Для улавливания  $^{14}\text{CO}_2$  после угольного фильтра последовательно расположены две щелочные ловушки с растворами NaOH.

При проведении исследований фрагменты твэла с ОЯТ длиной около 2 см растворяли в смеси, состоящей из 100 мл 50%  $\text{HNO}_3$  и 8 мл раствора 1.6 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , при нагревании в течение 6 ч и барботаже раствора азотом для отвода выделяющихся при растворении газов. Удельную активность  $^{14}\text{C}$  определяли по результатам анализа щелочных ловушек аппарата растворения методом ЖСС.

По результатам исследования 7 образцов ОЯТ реактора CANDU с различной величиной выгорания удельная активность  $^{14}\text{C}$  составила от  $3.61 \times 10^6$  до  $1.03 \times 10^7$  Бк/(кг U). Авторы отмечают, что полученные результаты на порядок меньше расчетных значений, полученных с использованием кода ORIGEN-S [188]. Расхождения экспериментальных и расчетных значений авторы работы объясняют меньшим количеством азотосодержащих примесей в топливе, чем это предусмотрено регламентом его производства и принято для получения расчетных значений.

Предложенная в работе [187] схема растворения применена авторами исследования [189, с. 39–42] для определения удельной активности  $^{14}\text{C}$  в ОЯТ реакторов типа BWR и PWR.

Для количественного окисления различных форм углерода, находящегося в ОЯТ, до  $^{14}\text{CO}_2$  применяют продувку раствора озоном. Так, работа [190] посвящена определению  $^{14}\text{C}$  во фрагментах твэла с отработавшим урановым оксидным топливом общей массой 51.46 г и выгоранием 53.1 МВт·сут/(кг U). Растворение проводили в азотной кислоте при температуре 95°C в течение 2 ч. Через объем раствора ОЯТ пропускали поток озона с производительностью 3.6 г/ч. Авторы отмечают, что масса нерастворенного остатка ОЯТ составила менее 0.01 г, что подтверждает эффективность такого варианта растворения. Оболочки после растворения топлива обмывали азотной кислотой, высушивали и взвешивали. Масса оболочек составляла 9.08 г. После этого оболочки растворяли в смеси азотной и плавиковой кислот при одновременном пропускании озono-воздушной смеси. Выделяющийся на стадиях растворения ОЯТ и оболочек твэла  $^{14}\text{CO}_2$  улавливали двумя ловушками с растворами NaOH. Удельную активность  $^{14}\text{C}$  в щелочных ловушках определяли методом жидкостно-сцинтилляционного счета. Суммарное содержание  $^{14}\text{C}$  во фрагментах твэлов оценено авторами на уровне  $1.3 \times 10^4$  Бк/г твэла, из них 14% – это количество  $^{14}\text{C}$ , содержащегося в оболочке. При таком варианте растворения и улавливания  $^{14}\text{CO}_2$  возможен переход в щелочные ловушки летучих продуктов деления, прежде всего изотопов рутения, которые будут мешать определению  $^{14}\text{C}$  методом ЖСС. Однако авторы цитируемой работы не упоминают о сложностях, связанных с мешающим

влиянием изотопов рутения на результаты определения удельной активности  $^{14}\text{C}$ . Основным изотопом рутения в ОЯТ, мешающим определению  $^{14}\text{C}$  по предложенной авторами схеме, является  $^{106}\text{Ru}$  с периодом полураспада 373.6 сут. [191] Вероятно, время выдержки образцов топлива до проведения исследований было значительным, поэтому авторы не столкнулись с необходимостью локализации  $^{106}\text{Ru}$  до щелочных ловушек.

Аналогичный прием применен авторами работы [192] при определении удельной активности  $^{14}\text{C}$  в образцах отработавшего уран-плутониевого нитридного топлива. В предварительной серии экспериментов исследована полнота окисления графита и ацетата натрия. Показано, что в 8 М  $\text{HNO}_3$  при температуре 100–105°C и продувке раствора озон-воздушной смесью в течение 7 ч происходит количественное окисление 0.0111 г графита и 0.0189 г ацетата натрия до углекислого газа. Количество окисленного углерода превышает его теоретическое содержание в образце ОЯТ, передаваемом для проведения радиохимического анализа. По данным работы [193], содержание углерода в изготовленных образцах уран-плутониевого нитридного топлива составляет от 0.05 до 0.12%. В работе [193, с. 141] указано, что содержание примесей углерода в шести партиях уран-плутониевого нитридного топлива, изготовленных различными организациями, находится в диапазоне от 0.01 до 0.095%. Отмечается, что начальное содержание углерода, находящегося в таблетке уран-плутониевого нитридного топлива в виде примеси, не должно превышать 0.15% [194], поскольку возрастание массовой доли углерода приводит к увеличению распухания нитридного топлива при облучении [195]. Расчетное содержание  $^{14}\text{C}$  в СНУП ОЯТ реактора БРЕСТ составляет  $1.14 \times 10^{-4}$  г/г исходного урана и плутония [196].

При массе анализируемого образца ОЯТ, равной 2 г, и массовой доли углерода в исходном СНУП топливе 0.15% содержание углерода составит 0.003 г.

Обоснованные в серии модельных экспериментов режимы растворения применены авторами для растворения СНУП ОЯТ с выгоранием 5.57 и 6.84% т.а. [192]. Растворение фрагментов твэлов с облученным СНУП топливом массой 3.3285 и 4.6823 г проводили в 8 М  $\text{HNO}_3$  при нагревании до 95°C и продувке раствора озон-воздушной смесью со скоростью  $1.2 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$ , что соответствует скорости

подачи озона  $2.5 \times 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{ч}^{-1}$ . В качестве аппарата растворения использовали колбу Эрленмейера, снабженную дефлегматором и герметично соединенную с поглотителями Петри. Первый поглотитель Петри содержал раствор азотной кислоты и предназначался для улавливания выделяющихся при растворении изотопов рутения для исключения их влияния на определение  $^{14}\text{C}$ . Для локализации  $^{14}\text{CO}_2$  использовали два поглотителя Петри, содержащих раствор  $\text{NaOH}$ . Удельную активность  $^{14}\text{C}$  определяли методом ЖСС. Полученные в работе [192] величины удельной активности  $^{14}\text{C}$  в СНУП ОЯТ с выгоранием 5.57 и 6.84% т.а., равные  $(1.2 \pm 0.2) \times 10^7$  и  $(1.5 \pm 0.2) \times 10^7$  Бк/г соответственно, согласуются с расчетными данными, представленными в работе [194]. Это свидетельствует о правильности предложенной процедуры растворения ОЯТ, эффективности схем окисления  $^{14}\text{C}$  и локализации  $^{14}\text{CO}_2$ .

В работе [197] представлены результаты исследований по определению удельной активности  $^{14}\text{C}$  в оксидном топливе реакторов типа PWR и BWR. Образец топлива после взвешивания помещали в реакционный сосуд, добавляли 7 М  $\text{HNO}_3$ , нагревали до кипения. Для улавливания  $^{14}\text{CO}_2$  использовали две группы щелочных ловушек. Первую устанавливали непосредственно за аппаратом растворения, вторую размещали после ячейки с оксидом меди, нагретой до температуры 750°C, где проходило дополнительное окисление отходящих углеродсодержащих газов до  $^{14}\text{CO}_2$ .

Еще одним способ конверсии различных форм углерода в  $\text{CO}_2$  при проведении радиохимических исследований является предварительная термическая обработка анализируемого образца.

В исследовании [198] описан способ определения содержания  $^{14}\text{C}$  в урановом оксидном топливе с выгоранием 23.7 МВт·сут/(кг U), отработавшем в реакторе типа PWR. Образец топлива помещали в вакуумную печь, выдерживали в течение 3 ч при 1000–1500°C. Отходящий газ, содержащий тритий и  $^{14}\text{C}$ , пропускали через печь, содержащую  $\text{CuO}$ , при температуре 600°C. На выходе устанавливали ловушки с водой для улавливания трития в виде тритированной воды и со щелочным раствором для улавливания  $^{14}\text{C}$  в виде  $^{14}\text{CO}_2$ . Показано, что использование описанной процедуры позволяет вы-

делить из топлива и задержать в водных ловушках более 99% трития и около 55%  $^{14}\text{C}$ .

В работе [199] исследованы термическое охрупчивание циркониевой оболочки и окисление оксидного ОЯТ с выгоранием 60 МВт·сут/(кг U) и выдержкой около 2 лет на установке «Мини-хруст». В установку загружали фрагменты твэлов общей массой ~400 г по  $\text{UO}_2$ . Вскрытие оболочки проводили при температуре 1000–1100°C в среде азота. Затем топливную композицию окисляли в среде 50 об%  $\text{O}_2$ –50 об%  $\text{N}_2$  при температуре 500–550°C. Отходящий газ очищали от летучих продуктов деления на аэрозольном фильтре. Углерод улавливали в четырех абсорберах-поглотителях, заполненных раствором 2 М NaOH. После газотермических операций ОЯТ растворяли в 6 М  $\text{HNO}_3$ . Содержание  $^{14}\text{C}$  определяли радиометрически с использованием внутренних стандартов. Удельная активность  $^{14}\text{C}$  составила  $1.13 \times 10^4$  Бк/г  $\text{UO}_2$ .

Схожие методические приемы применяются при определении удельной активности  $^{14}\text{C}$  в облученном графите. В работах [200, 201] образцы облученного графита уран-графитового ядерного реактора сжигали в расплаве с двухкомпонентным окислителем, представляющим собой смесь  $\text{CuO}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ , что позволило иметь низкую температуру плавления – до 660°C. После завершения процесса окисления устройство, в котором проходил процесс, вакуумировали, газовую фазу пропускали через ловушки, содержащие раствор NaOH. Содержание  $^{14}\text{C}$  в щелочном растворе определяли методом ЖСС. Установлено, что в указанных условиях возможно количественное окисление и улавливание  $^{14}\text{C}$  в виде  $^{14}\text{CO}_2$  щелочными ловушками. По результатам измерений 10 образцов графита из центральной кладки реактора АВ-2, облучавшихся в течение 30 лет, установлено, что средняя удельная активность  $^{14}\text{C}$  в них составляет  $3.7 \times 10^5$  Бк/г.

Термическое разложение лежит в основе процедуры, предложенной авторами работы [202] для определения удельной активности трития в оболочке твэла, отработавшего в реакторе типа PWR. На первом этапе анализа фрагменты твэла с урановым оксидным топливом длиной от 3 до 5 мм растворяли в 4 М  $\text{HNO}_3$ . После растворения ОЯТ оболочки твэла, изготовленные из сплава циркалой-4 [203], промывали азотной кислотой для удаления остаточного содержания ядерного материала и разрезали

алмазной фрезой на три фрагмента. Один фрагмент помещали в печь, последовательно соединенную с барботером, заполненным водой для улавливания трития, выделяющегося в виде НТО, далее следовала колонна с  $\text{CuO}$ , подогреваемая до температуры 700°C для окисления трития, выделяемого в виде НТ до НТО, после колонны окисления трития размещали еще один барботер с водой. Завершал каскад поглотителей барботер, заполненный раствором NaOH для улавливания нуклида  $^{129}\text{I}$ . Печь нагревали до температуры 1000°C и выдерживали в таком режиме в течение 4 ч. В качестве газа-носителя использовали He. В растворах барботеров определяли удельную активность трития методом ЖСС. Второй фрагмент оболочки твэла растворяли в смеси концентрированных азотной и соляной кислот при нагревании, в полученных растворах определяли удельную активность продуктов деления, активации и концентрации компонентов сплава. Третью часть оболочки подвергали растворению с внутренней поверхности. Для этого внешнюю и боковые поверхности фрагментов оболочки твэла покрывали эпоксидной смолой, оставляя открытой для растворителя только внутреннюю поверхность. При растворении периодически отбирали пробы, в которых определяли удельную активность продуктов деления и активации. Толщину снятой внутренней поверхности оболочки оценивали по содержанию циркония в полученном растворе. Установлено, что глубина проникновения 98% продуктов деления в материал оболочки твэла не превышает 10 мкм, продукты активации, например,  $^{60}\text{Co}$ , равномерно распределены во всем объеме оболочки на основе сплава циркалой-4.

В работе [204] описана методика определения трития, апробированная на образцах смешанного нитридного уран-плутониевого топлива, отработавших в реакторах БОР-60 и БН-600. Растворение образцов топлива проводили в 8 М  $\text{HNO}_3$  при нагревании до 95–100°C в течение 7 ч в колбе, снабженной дефлегматором.

После завершения растворения ОЯТ проводили дистилляцию части раствора для отделения трития от остальных компонентов. Удельную активность трития в полученном конденсате определяли методом ЖСС с использованием предварительно установленного коэффициента пропорциональности, учитывающего долю трития, перешедшего из рас-

творя в конденсат. Отмечается, что при определении удельной активности трития в образцах ОЯТ с выдержкой на момент анализа 8 лет предложенная процедура позволяет получить достаточную степень очистки конденсата от остальных компонентов ОЯТ и без помех идентифицировать тритий методом ЖСС. Применение дистилляции при исследовании образцов ОЯТ с выдержкой менее 3 лет приводит к переходу в конденсат значительного количества изотопа  $^{106}\text{Ru}$ . Энергия  $\beta$ -излучения  $^{106}\text{Ru}$  ( $E_{\beta\text{ср}} = 10.1$  кэВ,  $E_{\beta\text{макс}} = 39.4$  кэВ) находится в одном диапазоне с энергией  $\beta$ -излучения трития и мешает его определению. В этом случае требуется дополнительная процедура разделения  $^{106}\text{Ru}$  и  $^3\text{H}$ , основанная на нагреве раствора конденсата, содержащего тритий и  $^{106}\text{Ru}$ , с окислителем, в качестве которого выбран  $\text{AgO}$ . В результате рутений окисляется до легколетучего  $\text{RuO}_4$  и отгоняется из раствора. Предложенная процедура позволяет снизить удельную активность  $^{106}\text{Ru}$  в конденсате с  $10^7$  Бк/мл до единиц беккерелей.

Согласно предварительным расчетам, выполненным с использованием программы SCALE, удельная активность  $^{129}\text{I}$  в СНУП ОЯТ БН-600 с выгоранием 70 МВт·сут/(кг U+Pu) и выдержкой после облучения 2 года должна составлять  $2.93 \times 10^3$  Бк/г, остальные изотопы иода либо отсутствуют, либо содержатся в крайне незначительных количествах, например, содержание  $^{131}\text{I}$  составляет  $6.5 \times 10^{-11}$  Бк/г [194].

По данным работы [205] содержание  $^{129}\text{I}$  в ОЯТ ВВЭР-440, поступающем на переработку, составит 0.23 кг/т, что соответствует удельной активности  $1.5 \times 10^3$  Бк/г.

При массе ОЯТ, взятого для проведения радиохимического анализа, равной 2 г, и объеме раствора, полученного при растворении анализируемого образца, равном 200 мл, удельная активность  $^{129}\text{I}$  составит для СНУП топлива 29.3 Бк/мл, для топлива ВВЭР-440 – 15 Бк/мл. Определение содержания йода-129 в растворе на фоне других компонентов ОЯТ затруднительно. Для определения удельной активности  $^{129}\text{I}$  необходима процедура его селективного выделения и локализации.

Авторами работы [187] предложена схема определения удельной активности  $^{129}\text{I}$  в урановом оксидном топливе. Навеску отработавшего топлива,

механически отделенного от оболочки твэла длиной около 2 см, помещают в ступку моторизованной машины для растирания порошков. Туда же вносят 100 мл боратного буферного раствора, содержащего 0.02 г/л KI. Ступку герметично закрывают крышкой, снабженной встроенным пестиком, и растирают образец в течение 4 ч. В серии предварительных экспериментов авторами показано, что сухое растирание порошков ОЯТ в моторизованной ступке в течение 3 ч приводит к тому, что более 90% всего порошка имеет размер от 5 до 20 мкм. Авторы делают заключение о том, что при таком фракционном составе будут обнажены границы всех зерен ОЯТ, что позволит иоду перейти в боратный буферный раствор. После завершения процедуры растирания/выщелачивания проводили фильтрование раствора. В фильтрат вносили молибдофосфат аммония для осаждения Cs с целью снижения дозовой нагрузки на персонал при проведении дальнейших операций. Осадок отделяли фильтрованием. В полученный фильтрат вносили раствор нитрата серебра для осаждения иода в виде иодида серебра и вновь проводили фильтрование через фильтр с размером пор 0.2 мкм. Образовавшийся осадок растворяли, в полученном растворе измеряли активность иода методом ЖСС.

В работе [206] для выделения нуклидов иода из облученного  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  с обогащением по  $^{235}\text{U}$ , равным 93.3%, применено растворение в азотной кислоте с добавлением перманганата калия. При этом происходит окисление иодид-ионов до иодат-ионов. Далее проводят восстановление иодат-ионов до молекулярного иода гидросиламином. Из полученного раствора молекулярный иод экстрагируют четыреххлористым углеродом или диэтиловым эфиром. После отделения органической фазы проводят реэкстракцию иода из  $\text{CCl}_4$  путем встряхивания с водным раствором, содержащим пиросульфит натрия и гидроксид аммония. Из полученного раствора иод осаждают раствором  $\text{AgNO}_3$ . Информацию о температурных режимах растворения, времени экстракции и реэкстракции, концентрациях используемых реагентов авторы работы не приводят. В качестве ловушек для локализации газообразных соединений иода можно использовать азотнокислый раствор нитрата ртути, как это предложено в процессе Mercurex [207–209], растворы концентрированной азотной кислоты, как в процессе Iodox [208–210],

или щелочи [114]. Ловушки, заполненные твердыми носителями, цеолитами, оксидом алюминия, импрегнированного нитратом серебра, силикагелями сложнее адаптировать для целей радиохимического анализа, поскольку в этом случае требуется предусмотреть отдельную процедуру растворения материала ловушки.

В исследовании [211] обоснована процедура селективного выделения нуклидов иода и рутения из облученных урановых мишеней. Мишени представляли собой навески триоксида урана природного обогащения массой около 0.1 г, заключенные в алюминиевую фольгу. Облучение мишеней проводили в исследовательском реакторе в течение 4 ч при потоке тепловых нейтронов, равном  $1 \times 10^{14}$  н·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>. Мишени охлаждали в течение 10 сут, а затем растворяли. Процедура растворения состояла из трех этапов.

На первом этапе облученную мишень помещали в колбу, снабженную входным отверстием для подачи воздуха. Выходное отверстие колбы последовательно соединено со щелочной ловушкой, содержащей 15 мл раствора 3 М NaOH с фильтром, охлаждаемым жидким азотом и содержащим уголь, импрегнированный нитратом серебра. В верхней части колбы на шлифе размещена делительная воронка с растворителем, в качестве которого использовали раствор 2 М NaOH. После герметичного соединения всех элементов аппарата растворения в колбу с облученной урановой мишенью при помощи делительной воронки добавляли 10 мл раствора щелочи. Растворение проводили в течение 12 ч при нагревании. На данной стадии происходит растворение алюминиевой оболочки, переход в раствор нуклидов иода и рутения. Авторы отмечают, что переход иода в щелочной раствор является практически количественным, а рутений распределяется между нерастворенной частью и растворителем и оседает на стенках аппарата растворения.

На втором этапе раствор отделяют от осадка центрифугированием, переносят в новую колбу аппарата растворения. Колбу последовательно соединяют с четырьмя ловушками, из которых первые две содержат раствор 3 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, третья и четвертая заполнены раствором 0.1 М NaOH, содержащим 0.01% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. За системой ловушек, как и на первом этапе растворения, размещен охлаждаемый угольный фильтр. В колбу аппарата растворения

вносят раствор серной кислоты, содержащий несколько капель 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, таким образом, чтобы конечная концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> составляла 20%. Полученный раствор нагревают до кипения и выдерживают данный режим в течение 3.5 ч. По завершении растворения радионуклиды иода обнаружены во всех четырех ловушках: в первой 22.2, во второй 1.5, в третьей 68 и в четвертой 5.6% от их исходного содержания. Общий выход радионуклидов иода в выбранном режиме составил 97.3%. Содержание других  $\gamma$ -излучателей во всех четырех ловушках было ниже предела обнаружения  $\gamma$ -спектрометрического метода анализа. Наличие радионуклидов иода на угольном фильтре также не зафиксировано. Потери радионуклидов иода на уровне 2.7% авторы работы связывают с его конденсацией на внутренних стенках аппарата растворения.

После селективного извлечения иода колбу аппарата растворения соединяют с двумя ловушками, содержащими раствор 0.1 М NaOH. К раствору, оставшемуся после второго этапа, добавляют концентрированную серную кислоту, содержащую перманганат калия, таким образом, чтобы конечная концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> составляла 40%. Раствор кипятят в течение 40 мин, при этом происходит дистилляция радионуклидов рутения в виде RuO<sub>4</sub>. Авторы отмечают, что выбранный режим дистилляции позволяет количественно извлечь радионуклиды рутения из раствора, полученного после отгонки иода. Содержание нуклидов рутения в первой щелочной ловушке составляет 65, во второй – 35% от его содержания в растворе, полученном после отгонки иода. Вместе с тем, суммарное содержание нуклидов рутения в щелочных ловушках составляет 65% от их исходного содержания в облученном образце. Потери рутения обусловлены неполным его растворением на первой стадии и распределением рутения по стенкам аппарата растворения.

Авторы статьи приводят достаточно подробные схемы аппаратов и режимы, примененные ими на каждой стадии растворения.

Продолжением исследований, представленных в работе [211], является алгоритм селективного извлечения нуклидов I, Ru и Cs из облученных урановых мишеней, приведенный в статье [212]. Урановая мишень представляла собой триоксид урана массой 0.025 г природного обогащения, завернутый в алюминиевую фольгу. Облучение мишени

проводили в потоке тепловых нейтронов, равном  $1 \times 10^{14} \text{ н} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , в течение 4 ч.

Режимы, условия и схема аппарата растворения, примененные авторами на первой стадии растворения, аналогичны представленным в работе [211]. После завершения щелочного растворения в колбу с исследуемым образцом вносили азотную кислоту с добавкой нескольких капель 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  таким образом, чтобы конечная концентрация  $\text{HNO}_3$  составляла 20%. Раствор нагревали до кипения и выдерживали указанный режим 4 ч. На данной стадии происходит выделение иода, который улавливали, как и в работе [211] четырьмя ловушками: две с раствором 3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и две с раствором 0.1 М  $\text{NaOH}$ , содержащим 0.01%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

После завершения дистилляции иода к полученному раствору добавляли азотную кислоту, содержащую перманганат калия, таким образом, чтобы конечная концентрация азотной кислоты в аппарате растворения составила 40%. Раствор нагревали и выдерживали при температуре кипения в течение 2.5 ч. При этом происходит дистилляция нуклидов рутения в виде  $\text{RuO}_4$  с последующим его улавливанием двумя ловушками, содержащими раствор 0.1 М  $\text{NaOH}$ . После отделения нуклидов рутения к полученному раствору добавляют  $\text{NaOH}$  до достижения pH 9.5 для получения осадков  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ , при этом в растворе остаются главным образом нуклиды цезия.

Применение предложенной процедуры растворения и улавливания летучих компонентов облученной урановой мишени позволяет количественно извлекать нуклиды I, 91.8% Ru и 69.7% Cs.

В работе [213] для выделения рутения из высокоактивных отходов предложено проводить его окисление до  $\text{RuO}_4$  смесью концентрированной азотной кислоты, содержащей иодную кислоту  $\text{H}_5\text{IO}_6$ , без нагревания, после чего экстрагировать  $\text{RuO}_4$  четыреххлористым углеродом. Выход Ru по предложенному способу составляет около 80%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для проведения радиохимического и элементного анализов ОЯТ в аналитическую лабораторию передается фрагмент твэла или предварительно отделенный от оболочки порошок ОЯТ.

Отработавшее ядерное топливо является неоднородным вследствие разной величины выгорания по длине твэла, перераспределения продуктов деления за счет градиента температур как в аксиальном, так и в радиальном направлениях. Для получения представительной пробы в случае передачи фрагмента твэла точно фиксируются координаты подготовленного для проведения исследований образца. В случае предварительного отделения ОЯТ от оболочки твэла возникает необходимость гомогенизации пробы. В противном случае существует вероятность того, что отобранная навеска порошка ОЯТ будет неrepresentative. В образцах ОЯТ с высоким выгоранием происходит взаимодействие топлива с оболочкой и механическое отделение топлива от оболочки затруднено. Для предварительного отделения топлива от оболочки возможно применение объемного окисления (волоксидации).

Представленные способы растворения отработавшего ядерного топлива и нерастворенного остатка можно разбить на 5 групп: растворение в минеральных кислотах и их смесях при атмосферном давлении, растворение в минеральных кислотах и их смесях при повышенном давлении, растворение с применением газов, электрохимическое растворение, сплавление с окислителем с последующим растворением плава.

Наиболее распространенным вариантом перевода в раствор отработавшего уранового оксидного топлива при проведении радиохимического и элементного анализов является растворение в азотной кислоте при нагревании.

При исследовании уран-плутониевых топливных композиций, уранового топлива с большой величиной выгорания или дисперсного уран-циркониевого топлива растворение проводят в смеси азотной и плавиковой кислот. Это способствует увеличению полноты растворения и сокращению времени перевод в раствор ОЯТ.

Основным недостатком применения фтороводородной кислоты является возможность образования кремниевой кислоты и нерастворимых силикатов при использовании стеклянных или кварцевых аппаратов растворения. Кроме того, внесение фтороводородной кислоты может привести к значительному или полному растворению оболочки твэла в зависимости от условий проведения процесса. Это

сделает невозможным экспериментальное определение массы ОЯТ, взятой для проведения исследований, которую рассчитывают по разности масс фрагмента твэла с ОЯТ и оболочки твэла после завершения растворения. Для минимизации негативных последствий внесение плавиковой кислоты проводят в минимально необходимых количествах. Применяют аппараты растворения, изготовленные из тефлона или других материалов, не взаимодействующих с фтороводородной кислотой. В некоторых случаях вместо фтороводородной кислоты в азотную кислоту вносят фториды щелочных металлов или аммония. Практикуют двухстадийную схему растворения. На первой стадии фрагмент твэла с ОЯТ растворяют в азотной кислоте при нагревании, при этом в раствор переходит основная масса ОЯТ, а оболочка твэла практически не растворяется. На второй стадии оболочку твэла с нерастворенным остатком отделяют от раствора и продолжают растворение в смеси азотной и плавиковой кислот.

Для количественного растворения топливной композиции без образования нерастворенного остатка применяют смесь азотной и соляной кислот, проводят продувку объема аппарата растворения озонированным кислородом. Такой способ растворения целесообразно применять для топливных композиций, содержащих значительное количество плутония, имеющих большую величину выгорания. Соляная кислота обладает повышенной коррозионной активностью к элементам защитного оборудования, изготовленным из нержавеющей стали, что накладывает дополнительные ограничения для ее применения при растворении ОЯТ.

Перспективным направлением являются методы электрохимического растворения ОЯТ. Основной сложностью применения данных методов при растворении ОЯТ в аналитических целях является внесение в раствор дополнительных элементов – медиаторов, способствующих окислению компонентов ОЯТ. Наиболее распространенными медиаторами являются электрогенерируемые ионы  $Ce(IV)$  и  $Ag(II)$ . Внесение медиаторов осложняет дальнейшую процедуру разделения компонентов ОЯТ для их последующего количественного определения.

С ростом величины выгорания и массовой доли Pu в образцах ОЯТ скорость его растворения уменьшается, при этом наблюдается увеличение массы нерастворенного остатка и массовой доли Pu в нем.

Основными компонентами нерастворенного остатка являются Ru, Rh, Pd, Mo, Tc, которые находятся в металлической форме, образуют интерметаллиды, оксиды и другие соединения.

Основные приемы растворения нерастворенного остатка ОЯТ идентичны для большинства отработавших топливных композиций и схожи с приемами, применимыми исследователями на стадии основного растворения ОЯТ. Это обусловлено идентичностью качественного и количественного составов нерастворенных остатков ОЯТ, образующихся при растворении различных топливных композиций в азотной кислоте.

Растворение нерастворенного остатка проводят в смесях азотной, плавиковой и соляной кислот при нагревании, применяют продувку раствора озono-воздушной смесью. Практикуются методы сплавления со смесью нитратов и гидроксидов щелочных металлов, электрохимическое растворение, например, с применением электрогенерируемых ионов  $Ag^{2+}$ . Перспективным направлением для перевода в раствор нерастворенного остатка ОЯТ является использование систем микроволнового разложения. Такие системы позволяют проводить растворение топливной композиции в герметично закрытых сосудах при повышенном давлении, и, как следствие, температура растворителя может существенно превышать температуру его кипения при атмосферном давлении.

Для локализации летучих соединений растворение ОЯТ проводят в колбах, снабженных дефлегматором или обратным холодильником, герметично соединенными с системой ловушек. Чаще всего это щелочные ловушки для улавливания  $^{14}C$  в виде углекислого газа, нуклидов иода, водные или кислотные ловушки для локализации нуклидов рутения и трития. Ловушки, заполненные твердыми компонентами, цеолитами, нитратом серебра на инертном носителе, силикагелями для аналитических целей подходят в меньшей степени, поскольку в этом случае требуется предусмотреть отдельную процедуру растворения материала ловушки.

Растворение образцов ОЯТ для аналитических целей в условиях радиационно-защитной камеры может внести существенный вклад в суммарную погрешность результатов анализа [214]. Основными источниками суммарной погрешности на стадии

растворения могут быть неконтролируемые потери материала или раствора при осуществлении операций с использованием манипуляторов, частичное растворение оболочки твэла, негерметичность аппаратов растворения или ловушек при анализе летучих продуктов деления, погрешности, связанные с определением объемов и масс растворов при разбавлении.

Оценка суммарной погрешности на стадии растворения ОЯТ осложнена тем, что в данном случае невозможно применение классического метода проверки с использованием эталонного образца. Погрешность, как правило, определяется экспертом аналитической лаборатории на основании погрешностей применяемых средств измерения, собственного опыта и знаний.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарев Л.И., Федоров Ю.С., Мирославов А.Е., Дегтярев А.М. // Атом. энергия. 2016. Т. 121, № 1. С. 51–54.
2. Пономарев Л.И., Белоногов М.Н., Волков И.А., Симоненко В.А., Шереметьева У.Ф. // Атом. энергия. 2019. Т. 126, № 3. С. 123–131.
3. Игнатъев В.В., Фейнберг О.С., Смирнов В.П., Ваниюкова Г.В., Лопаткин А.В. // Атом. энергия. 2019. Т. 126, № 3. С. 137–143.
4. Белоногов М.Н., Волков И.А., Модестов Д.Г., Рыкованов Г.Н., Симоненко В.А., Хмельницкий Д.В. // Атом. энергия. 2020. Т. 128, № 3. С. 135–141.
5. Грачев А.Ф., Жеребцов А.А., Забудько Л.М., Хомяков Ю.С., Шадрин А.Ю., Глушенков А.Е., Скупнов М.В. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2017. № 4 (91). С. 140–150.
6. Коробейников В.В., Колесов В.В., Каражелевская Ю.Е., Терехова А.М. // Изв. вузов. Ядерная энергетика. 2019. № 2. С. 153–163.
7. Коробейников В.В., Колесов В.В., Терехова А.М., Каражелевская Ю.Е. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Ядерно-реакторные константы. 2020. № 1. С. 59–68.
8. Гулевич А.В., Елисеев В.А., Клинов Д.А., Коробейникова Л.В., Крячко М.В., Першуков В.А., Троянов В.М. // Атом. энергия. 2020. Т. 128, № 2. С. 82–87.
9. Адамов Е.О., Алексахин Р.М., Большов Л.А., Дедуль А.В., Орлов В.В., Першуков В.А., Рачков В.И., Толстоухов Д.А., Троянов В.М. // Изв. РАН. Энергетика. 2015. № 1. С. 5–13.
10. Шадрин А.Ю., Двоглазов К.Н., Иванов В.Б., Волк В.И., Шаталов В.В. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2014. № 1 (76). С. 69–80.
11. Шадрин А.Ю., Кащеев В.А., Двоглазов К.Н., Масленников А.Г., Мочалов Ю.С., Жеребцов А.А., Жданова О.В., Волк В.И., Устинов О.А., Дмитриев С.А. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2016. № 4 (87). С. 48–60.
12. Иванов В.К., Адамов Е.О., Спиринов Е.В., Соломатин В.М., Чекин С.Ю., Меняйло А.Н. // Радиация и риск (Бюл. Нац. радиационно-эпидемиологического регистра). 2020. Т. 29, № 1. С. 5–17.
13. Двоглазов К.Н., Завалина О.А., Павлюкевич Е.Ю., Зверев Д.В., Алексеенко В.Н. // Хим. технология. 2020. Т. 21, № 6. С. 275–281.
14. Белова К.Ю., Куликова С.А., Винокуров С.Е., Тюпина Е.А. // Успехи в химии и хим. технологии. 2019. Т. 33. № 1 (211). С. 36–37.
15. Лизин А.А., Томилин С.В., Погляд С.С., Прыжевская Е.А., Юдинцев С.В., Стефановский С.В. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2018. № 3 (94). С. 57–72.
16. Рыков Н.С., Бежунов Г.М., Горбачев В.М. // Изв. вузов. Ядерная энергетика. 2018. № 4. С. 102–114.
17. Боздырев А.В., Задорожный А.В., Озрин В.Д., Тарасов В.И., Долинский И.О., Чернов С.Ю. // Атом. энергия. 2019. Т. 127, № 6. С. 322–327.
18. Крячко М.В., Хохлов Г.Н., Цикунов А.Г. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Ядерно-реакторные константы. 2017. № 3. С. 65–79.
19. Забродская С.В., Хомяков Ю.С., Цибуля А.А. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Ядерные константы, 2001. № 1. С. 88–93.
20. Родионова О.Е. // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50, № 2. С. 128–144.
21. Родионова О.Е., Померанцев А.Л. // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 4. С. 302–321.
22. Вершинин В.И. // ЖАХ. 2011. Т. 66, № 11. С. 1124–1134.
23. Олейник С.Г., Максимов М.В., Маслов О.В. // Атом. энергия. 2002. Т. 92, № 4. С. 268–272.

24. Олейник С.Г., Маслов О.В., Сергеев С.В., Максимов М.В. // Ядерные измерительно-информационные технологии. 2004. № 3 (11). С. 72–79.
25. Пыткин Ю.Н., Андрущечко С.А., Васильев Б.Ю., Голощапов С.Н. // Тр. Рос. Междунар. конф. по учету, контролю и физической защите ядерных материалов. Обнинск, 9–14 марта 1997 г. С. 637–645.
26. Matsuura S. // J. Nucl. Sci. Technol. 1975. Vol. 12, N 1. P. 24–34.
27. Александров К.А., Дворецкий В.Т., Лядов Г.Д., Смирнов В.П., Четвериков А.П. Методики и оборудование для определения выгорания топлива в водоохлаждаемых реакторах: Докл. на совещании МАГАТЭ. Карлсруэ, ФРГ, 13–16 июня 1988 г.
28. Кожин А.Ф., Бушуев А.В., Зубарев В.Н., Алеева Т.Б. // Атом. энергия. 2017. Т. 122, № 3. С. 178–180.
29. Алеева Т.Б., Кожин А.Ф., Бушуев А.В., Зубарев В.Н., Халитов Р.Р., Тарасов Б.А., Глушенков А.Е., Липатов А.П., Давыдов А.В., Соломатин И.Д. // Атом. энергия. 2018. Т. 125, № 2. С. 96–99.
30. Кутный Д.В., Телегин Ю.Н., Одейчук Н.П., Михайлов В.А., Товканец В.Е. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2009. № 4–2 (94). С. 256–262.
31. Бушуев А.В., Кожин А.Ф., Павлов А.М. // Ядерная физика и инжиниринг. 2011. Т. 2, № 2. С. 115–120.
32. Gunnink R. MGA: A Gamma-Ray Spectrum Analysis Code for Determining Plutonium Isotopic Abundances. Univ. of California–Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-LR-103220, 1990. 8 p.
33. Бобров Д.А., Ермакова А.В., Кислый В.А. // Сб. тр. НИИАР. Димитровград: НИИАР, 2003. Вып. 1. С. 51–58.
34. Целищев И.В., Гаврилов В.Д. // Сб. тр. НИИАР. Димитровград: НИИАР, 2001. Вып. 3. С. 39–46.
35. Канашов Б.А., Смирнов В.П., Кадилин В.В., Ибрагимов Р.Ф., Деденко Г.Л., Власик К.Ф., Руденко В.С., Глаговский Э.М., Лунарь Е.Э., Полетов Г.В., Ломтев Е.А., Смирнов А.А., Хрунов В.С. // Изв. вузов. Ядерная энергетика. 2018. № 2. С. 78–88.
36. Di Fulvio A. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 2017. Vol. 855. P. 92–101.
37. Lakosi L., Nguyen C.T., Bagi J. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 2006. Vol. 247. P. 192–198.
38. Lehmann E.H., Vontobel P., Hermann A. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., Sect. A. 2003. Vol. 515, N 3. P. 745–759.
39. Федотов П.И. // Атом. энергия. 1999. Т. 86, № 5. С. 343–348.
40. Роджерс Д. Справочник по методам измерения ядерных материалов. М.: Бином, 2009. 712 с.
41. Сапрыгин А.В., Елистратов О.В., Калашиников В.А., Кулик И.С., Родичев И.А. // Масс-спектрометрия. 2011. Т. 8, № 1. С. 20–26.
42. Степанов А.В., Никитина С.А., Карасев В.Т. // Радиохимия. 2002. Т. 44, № 2. С. 165–169.
43. Никитина С.А., Гоголева Т.Д., Воронин С.Н. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 5. С. 385–395.
44. Чубинский-Надеждин И.В., Куликов Ю.В., Камнев А.Г., Макарова Т.П., Степанов А.В. // Науч. приборостроение. 2003. Т. 13, № 1. С. 24–31.
45. Баринов В.М., Чистяков В.М., Тимофеев Г.А. // Радиохимия. 1983. Т. 25, № 6. С. 784–789.
46. Чухланцева Е.В., Усолкин А.Н., Коваленко О.В., Неудачина Л.К., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 3. С. 314–321.
47. Момотов В.Н., Ерин Е.А. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 1. С. 3–25.
48. Анохин Ю.П., Пушкарский Н.И., Певцов В.В. А.с. SU 1322826 A1, 20.07.2005. Заявка № 3921000/25 от 02.07.1985.
49. Osaka M., Koyama S., Mitsugashira T. // J. Nucl. Radiochem. Sci. 2003. Vol. 4, N 1. P. 9–13.
50. Kasar U.M., Joshi A.R., Patil S.K. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1991. Vol. 2. P. 369–376.
51. Ананьев А.В., Болтоева М.Ю., Тюменцев М.С., Тананаев И.Г. // Радиохимия. 2012. Т. 54. Вып. 6. С. 505–510.
52. Рагимов Т.К., Яблочкин А.В., Тимошин В.И., Петров А.М. // Радиохимия. 1986. Т. 28, № 2. С. 276–278.
53. Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 4. С. 339–343.
54. Mirashi N.N., Shah P.M. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2008. Vol. 275, N 3. P. 479–482.
55. Wolf S.F., Bowers D.L., Cunnane J.C. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2005. Vol. 263, N 3. P. 581–586.
56. Koyama Sh., Osaka M., Sekine T. // J. Nucl. Sci. Technol. 2003. Vol. 40, N 12. P. 998–1013.
57. Jung S.K., Yong S.J., Soon D.P., Yeong-Keong H.A., Kyseok S. // Nucl. Eng. Technol. 2015. Vol. 47. P. 924–933.
58. Хамдеев М.И., Ерин Е.А. // Сб. тр. НИИАР. 2019. Вып. 4. С. 8–13.
59. Sarkar S.R., Une K., Tominaga Y. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1997. Vol. 220, N 2. P. 155–159.

60. Федотов П.И. // Радиевый институт имени В.Г. Хлопина: к 75-летию со дня основания. 1997. С. 252–259.
61. Мясоедов Б.Ф., Тимофеев Г.А., Лебедев И.А., Куляко Ю.М. // Радиохимия. 1989. Т. 31, № 4. С. 1–17.
62. Ache H.J. // Fresenius J. Anal. Chem. 1992. Vol. 343. P. 852–862.
63. Trojanowicz M., Kolacinska K., Grate J.W. // Talanta. 2018. Vol. 183. P. 70–82.
64. Analytical methods in the nuclear fuel cycle. Vienna: IAEA, 1972. 602 p.
65. Neeb K.H. The Radiochemistry of Nuclear Power Plants with Light Water Reactors. New York: de Gruyter, 1997. 718 p.
66. L'Annunziata M.F. Handbook of Radioactivity Analysis. Amsterdam: Elsevier, 2012. 3rd Ed. 1379 p.
67. Тадевосян Ю.А., Семенов М.А., Киселева Е.С. // Стандартные образцы. 2017. Т. 13, № 2. С. 49–57.
68. Землянухин В.И., Ильенко В.И., Кондратьев А.Н., Лазарев Л.Н., Царенко А.Ф., Царицына Л.Г. Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС. М.: Энергоатомиздат, 1989. 280 с.
69. Куляко Ю.М., Перевалов С.А., Трофимов Т.И., Маликов Д.А., Самсонов М.Д., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 6. С. 513–515.
70. Фёдоров Ю.С., Куляко Ю.М., Блажева И.В., Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Металиди М.М., Петров Ю.Ю., Рябкова Н.В., Винокуров С.Е., Трофимов Т.И., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 3. С. 229–233.
71. Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Маликов Д.А., Мясоедов Б.Ф., Перевалов С.А., Самсонов М.Д., Трофимов Т.И. Патент RU 2400846 С1. 2010.
72. Рябкова Н.В., Лумпов А.А., Михалев В.А., Мурзин А.А., Шадрин А.Ю. // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 4. С. 339–341.
73. Бондин В.В., Бычков С.И., Ревенко Ю.А., Ефремов И.Г., Мурзин А.А., Шадрин А.Ю., Бабаин В.А., Романовский В.Н., Кудрявцев Е.Г. // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 3. С. 218–220.
74. Шадрин А.Ю., Двоглазов К.Н., Масленников А.Г., Кащеев В.А., Третьякова С.Г., Шмидт О.В., Виданов В.А., Устинов О.А., Волк В.И., Веселов С.Н., Ишунин В.С. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 3. С. 234–241.
75. Шадрин А.Ю., Мурзин А.А., Шафигов В.Н., Романовский В.Н. // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2007. Т. 2, № 3. С. 74–87.
76. Enokida Y. // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. Vol. 41, N 9. P. 2282–2286.
77. Скиба О.В., Кислый В.А., Савочкин Ю.П., Вавилов С.К. Пироэлектрoхимические процессы в топливном цикле реакторов на быстрых нейтронах. Димитровград: НИИАР, 2012. С. 223.
78. Volk V., Marchenko V., Dvoeglazov K. // Innovative Fuel Cycle Systems and Technologies GLOBAL-2011: Book of Abstracts, Advanced. Makuhari, Japan, 2011. P. 405.
79. Истомин В.Л., Фадеев П.Я., Рыжаков В.А., Кармацкий Г.С., Самохотов С.А., Глаголенко Ю.В., Гусев А.Н., Горн В.Ф., Курдюков П.И., Скобцов А.С., Тихонов Е.Г. Патент RU 2371791. Заявл. 30.11.2007. Оpubл. 27.10.2009.
80. Ермолин В.С., Шевцев П.П., Уфимцев В.П., Беспалова В.Е. Пат. RU 2316387. Заявл. 04.04.2005. Оpubл. 10.02.2008.
81. Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Маликов Д.А., Мясоедов Б.Ф., Перевалов С.А., Самсонов М.Д., Трофимов Т.И. Пат. RU 2400846. Заявл. 02.07.2009. Оpubл. 27.09.2010.
82. Алексеенко В.Н., Бормов Ю.М., Дьяченко А.С., Падалкин П.А., Скурыдина Е.С., Тихомиров Д.В., Волк В.И. Пат. RU 2716150. Заявл. 30.04.2019. Оpubл. 06.03.2020.
83. Desigan N., Bhatt N., Shetty M.A., Krishna G., Sreekumar P., Pandey N.K., Mudali U.K., Natarajan R., Josh J.B. // Rev. Chem. Eng. 2019. Vol. 35, N 6. P. 707–734. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0063>
84. Barney G.S. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. Vol. 39, N 9. P. 1665–1669.
85. Carrott M.J., Cook P.M.A., Fox O.D., Maher C.J., Schroeder S.L.M. // Procedia Chem. 2012. Vol. 7. P. 92–97.
86. Akihiko I. // J. Nucl. Mater. 1986. Vol. 138, N 1. P. 152–154.
87. Akihiko I., Takeshi T. // Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. 1984. Vol. 23, N 1. P. 122–125.
88. Никитина Г. П., Иванов Ю. Е., Листопадов А.А., Шпунт Л.Б. // Радиохимия. 1997. Т. 39, № 2. С. 112–126.
89. Тр. Радиевого ин-та им. В.Г. Хлопина. СПб., 2014. Т. XVI. 100 с.
90. Krtil J. // Jaderna Energie. 1983. Vol. 29, N 12. P. 440–443.
91. Krtil J. // Jaderna Energie. 1984. Vol. 30, N 3. P. 91–93.
92. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Пер. с англ. В.А. Трофимовой. М.: Химия, 1984. 428 с.

93. Spent Nuclear Fuel Assay Data for Isotopic Validation: State of the Art Report. OECD, 2011. 95 p.
94. *Wachel D.E.S.* Radiochemical Analysis Methodology for Uranium Depletion Measurements. Knolls Atomic Power Laboratory, KAPL-4859, DOE/LM-06K140, 2007. 140 p.
95. *Alonso I.G., Sena F., Arbore P., Betti M., Koch L.* // *J. Anal. At. Spectrom.* 1995. Vol. 10. P. 381–393.
96. *Glatz J.-P., Bokelund H., Zierfuß S.* // *Radiochim. Acta.* 1990. Vol. 51, N 1. P. 17–22.
97. *Kim J.S., Jeon Y.S., Park S.D., Ha Y.-K., Song K.* // *Nucl. Eng. Technol.* 2015. Vol. 147. P. 924–933.
98. Standard test method for atom percent fission in uranium and plutonium fuel (neodymium-148 method) // *Annual Book of ASTM Standards 12.02, E321e96* (reapproved 2012). West Conshohocken, PA, USA: , ASTM, 2012.
99. *Gauld I.C., Hermann O.W., Westfall R.M.* Origen-S: Scale System Module to Calculate Fuel Depletion, Actinide Transmutation, Fission Product Buildup and Decay, and Associated Radiation Source Terms: ORNL/TM 2005/39. 2009. Vol. II. 97 p.
100. SCALE: a Modular Code System for Performing Standardized Computer Analyses of Licensing Evaluation: 1997 NUREG/CR- 0200, ORNL/NUREG/CSD-2/RS. Oak Ridge, USA.
101. *Mertyurek U., Francis M.W., Gauld I.C.* Analysis of BWR Spent Nuclear Fuel Isotopic Compositions for Safety Studies: ORNL/TM-2010/286. Dec. 2010. 103 p.
102. *Joe K., Song B.C., Kim Y.B., Jeon Y.S., Han S.H., Jung E.C., Song K.* // *Nucl. Eng. Technol.* 2007. Vol. 41, N 1. P. 99–106.
103. *Wolf S.F., Bowers D.L., Cunnane J.C.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2005. Vol. 263, N 3. P. 581–586.
104. *Heinrich R.R., Popek R.J., Bowers D.L., Essling A.M., Callis E.L., Persiani P.J.* // *Karlsruhe Int. Conf. on Analytical Chemistry in Nuclear Technology.* Karlsruhe, West Germany, June 3–6, 1985. 10 p.
105. *Osaka M., Koyama S., Mitsugashira T.* // *J. Nucl. Radiochem. Sci.* 2003. Vol. 4, N 1. P. 9–13.
106. *Daniel W.E., Rudisill T.S., O'Rourke P.E.* Dissolution of Material Test Reactor Fuel in an H-Canyon Dissolver: SRNL-STI-2016-00725. 2018. 77 p.
107. *Daniel W.E., Rudisill T.S., O'Rourke P.E., Karay N.S.* // *Sep. Sci. Technol.* 2019. Vol. 54. P. 1880–1892.
108. *Kyser, E.A.* Dissolution of MURR Fuel Assemblies: Savannah River National Laboratory 2010 SRNL-STI-2010-00005. 45 p.
109. *Almond P.M., Daniel W.E., Rudisill T.S.* // *Sep. Sci. Technol.* 2015. Vol. 50, N 18. P. 2790–2797.
110. *Wymer R.G., Blanco R.E.* // *Ind. Eng. Chem.* 1957. Vol. 49, N 1. P. 59–61.
111. *Ненарокомов Э.А., Певцов С.В., Ватулин А.В., Морозов А.В.* // *Атом. энергия.* 1997. Т. 83, № 6. С. 452–455.
112. *Арсеенков Л.В., Веселов С.Н., Волк В.И., Двоеглазов К.Н., Зверев Д.В., Сафронова И.Ю., Ермолин В.С., Логунов М.В.* // VIII Всерос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2015». Железногорск, 28 сентября–2 октября 2015 г. С. 136.
113. *Koyama S., Otsuka Y., Osaka M.* // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1998. Vol. 35, N 6. P. 406–410.
114. *Günther-Leopold I., Kivel N., Wernli B.* // *Anal. Bioanal. Chem.* 2008. Vol. 390. P. 503–510.
115. *Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Курьянов В.Н.* // *Радиохимия.* 2020. Т. 62, № 5. С. 428–437.
116. *Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Курьянов В.Н.* // *Радиохимия.* 2021. Т. 63, № 2. С. 1–12.
117. *Макарова Т.П., Бибичев Б.А., Домкин В.Д.* // *Радиохимия.* 2008. Т. 50, № 4. С. 361–370.
118. *Петров Е.Р., Бибичев Б.А., Домкин В.Д., Кожарин В.В., Куренков Н.В., Мухин В.С., Пантелеев Ю.А.* // *Радиохимия.* 2012. Т. 54, № 4. С. 345–351.
119. *Петров Е.Р., Бибичев Б.А., Домкин В.Д., Кожарин В.В., Куренков Н.В., Мухин В.С., Пантелеев Ю.А.* // *Радиохимия.* 2013. Т. 55, № 5. С. 437–439.
120. *Krachler M., Alvarez-Sarandes R., Van Winckel S.* // *J. Anal. At. Spectrom.* 2014. N 5, Vol. 29. P. 817–824.
121. *Thorium Fuel Cycle—Potential Benefits and Challenges: IAEA TECDOC 1450.* Vienna: IAEA, 2005. 113 p.
122. *Akabori M., Shiratori T.* // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1994. Vol. 31, N 6. P. 539–545.
123. *Harp J.M., Demkowicz P.A., Winston P.L., Sterbentz J.W.* // *Nucl. Eng. Des.* 2014. Vol. 278. P. 395–405.
124. *Tian L., Wen M., Li L., Chen J.* // *Electrochim. Acta.* 2009. Vol. 54. P. 7313–7317.
125. *Zimmer E., Brodda B., Kirchner H., Kroth K.* // *J. Nucl. Mater.* 1985 Vol. 131. P. 261–266.
126. *Aggarwal S.K., Jaison P.G., Telmore V.M., Khodade P.S., Shah R.V., Govindan R., Sant V.L., Shah P.M.* BARC Report No. BARC/2007/E/020. Bhabha Atomic Research Centre, 2007. 43 p.
127. *Kim J.S., Jeon Y.S., Park S.D., Song B.C., Han S.H., Kim J.G.* // *Nucl. Eng. Technol.* 2006. Vol. 38, N 3. P. 301–310.

128. Ермолин В.С., Логунов М.В., Ворошилов Ю.А., Конников А.В., Лукин С.А. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2021. № 4. С. 21–33.
129. Larsen R.P., Shor R.S., Feder H.M., Flikkema D.S. A Study of the Explosive Properties of Uranium–Zirconium Alloys: Report ANL-5135. Argonne National Laboratory, 1954. 48 p.
130. Ikeda Y., Yasuike Y., Nishimura K., Hasegawa S., Mason C., Bush R., Takashima Y. // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1999. Vol. 36, N 4. P. 358–363.
131. Burstall R.F. FISPIN: a Computer Code for Nuclide Inventory Calculations: Risley Report ND-R-328(R). 1979.
132. Ikeuchi H., Shibata A., Sano Y., Koizumi T. // *Procedia Chem.* 2012. Vol. 7. P. 77–83.
133. Suzuki T., Okazaki S., Okashita H., Kobayashi I., Suzuki T., Kohno N., Ohnuki M., Shinohara N., Sonobe T., Ohno A., Murakami K., Umezawa H., Tsuruta H., Matsuura S., Asakura Y., Araya S., Yamanouchi T. // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1986. Vol. 23, N 1. P. 53–72.
134. Аналитическая химия плутония / Под ред. А.П. Виноградова. М.: АН СССР, 1962. 455 с.
135. Schuelein V.L. Parameters for Plutonium Polymer Formation in Nitric Acid. Richland, Washington: Atlantic Richfield Hanford Company, 1975. 18 p.
136. Martelat B. Développement d'une method électrophorétique de séparation de l'uranium, du plutonium et des lanthanides. etcouplage avec un ICPMS-MC pour l'acquisition de rapports isotopiques. Univ. Pierre et Marie Curie, 2017. 220 p.
137. Sarkar S.R., Une K., Tominaga Y. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1997. Vol. 220, N 2. P. 155–159.
138. Гелис В.М., Шумилова Ю.В., Еришов Б.Г., Масленников А.Г., Милютин В.В., Селиверстов А.Ф. // *Радиохимия*. 2011. Т. 53, № 3. С. 214–218.
139. Гелиса В.М., Шумилова Ю.В., Еришова Б.Г., Масленникова А.Г., Милютин В.В., Харитонов О.В., Логунов М.В., Ворошилов Ю.А., Бобрицкий А.В. // *Радиохимия*. 2011. Т. 53, № 6. С. 516–521.
140. Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Курприянов В.Н. // *Радиохимия*. 2021. Т. 63, № 2. С. 78–90.
141. Ерин Е.А., Момотов В.Н., Волков А.Ю., Хамдеев М.И., Курприянов В.Н., Шадрин А.Ю., Двоеглазов К.Н. // *Радиохимия*. 2017. Т. 59, № 4. С. 325–330.
142. Soderquist Ch., Hanson B. // *J. Nucl. Mater.* 2010. Vol. 369. P. 159–162.
143. Меркулов И.А., Тихомиров Д.В., Жабин А.Ю., Апальков Г.А., Смирнов С.И., Аксютин П.В., Дьяченко А.С., Малышева В.А. Патент RU 2619583 С1. 17.05.2017. Заявка № 2016135601 от 01.09.2016.
144. Двоеглазов К.Н., Кацеев В.А., Медведев М.Н., Подымова Т.В. // *Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы*. 2018. № 3 (94). С. 73–84.
145. Безносюк В.И., Галкин Б.Я., Колядин А.Б., Криницын А.П., Федоров Ю.С., Любцев Р.И. // *Радиохимия*. 2007. Т. 49, № 4. С. 334–338.
146. Ерин Е.А., Момотов В.Н., Волков А.Ю., Курприянов В.Н. // *Сб. тр. НИИАР*. 2021. № 4. С. 29–39.
147. Новиков Ю.Б., Габескирия В.Я., Грызина В.В., Тихомиров В.В. // *Атом. энергия*. 1977. Т. 43. Вып. 4. С. 240–242.
148. Arai Y., Maeda A., Shiozawa K., Ohmichi T. // *J. Nucl. Mater.* 1994. Vol. 210. P. 161–163.
149. Kleykamp H., Paschoal J.O., Pejsa R., Thümmel F. // *J. Nucl. Mater.* 1985. Vol. 130. P. 426–433.
150. Kleykamp H. // *J. Nucl. Mater.* 1985. Vol. 131. P. 221–433.
151. Kondo Y., Uchida N., Terunuma H., Tanaka K., Ohyama K., Katsurai K., Washiya T. // *Proc. International Conference Global 2009. Paris (France), 2009*. P. 9215.
152. Doucet F.J., Goddard D.T., Taylor C.M., Denniss I.S., Hutchinson S.M., Bryan N.D. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. Vol. 4, N 14. P. 3491–3499.
153. Penneman R.A., Haire R.G., Lloyd M.N. // *Actinide Separation Symp. Washington, D.C.: ACS/CSJ Chem.*, 1980. P. 571–581.
154. Бураков Б.Е., Похитонов Ю.А., Рязанцев В.И., Савин Р.А., Сапрыкин В.Ф., Рэнс П.Д. // *Радиохимия*. 2010. Т. 52, № 4. С. 342–345.
155. Adachi T., Ohnuki M., Yoshida N. // *J. Nucl. Mater.* 1990. Vol. 174. P. 60–71.
156. Liu F., Yan T.H., Li B., Ye G.A. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2020. Vol. 326. P. 337–341.
157. Двоеглазов К.Н., Шадрин А.Ю., Шудегова О.В., Павлюкевич Е.Ю., Богданов А.И., Зверев Д.В. // *Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы*. 2016. № 4. С. 81–90.
158. Шадрин А.Ю., Двоеглазов К.Н., Глушенков А.Е., Арсеенков Л.В., Давыдов А.В., Чеботарёв А.А., Лобачёв Е.А. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2013. № 4. С. 45–54.
159. Johnson D.R., Stone J.A. Light Water Reactor Fuel Reprocessing: Dissolution Studies of Voloxidized and Nonvoloxidized Fuel: Report of Savannah River Laboratory DP-1520. 1980. 83 p.

160. McNamara B.K., Buck Chuck E.C., Soderquist C.Z., Smith F.N., Mausolf E.J., Scheele R.D. // *J. Fluorine Chem.* 2014. Vol. 162. June. P. 1–8.
161. Lee C.H., Suh M.Y., Choi K.S., Kim J. S. Park Y. J., Kim W.H. // *Anal. Chim. Acta.* 2003. Vol. 475, N 1–2. P. 171–179.
162. Alonso J., Thoby-Schultendorff D., Giovanonne B., Glatz J., Pagliosa G., Koch L. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. Vol. 9. P. 1209–1215.
163. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Вельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972. С. 25–26.
164. Aihara H., Arai Y., Shibata A., Nomura K., Takeuchi M. // *Procedia Chem.* 2016. Vol. 21. P. 279–284.
165. Pellegrini K.L., Soderquist C.Z., Shen S.D., Krogstad E.J., Palmer C.J., Gerez K.R., Buck E.C., Lach T.G., Schwantes J.M., Clark R.A. // *Anal. Chem.* 2019. Vol. 91., N 10. P. 6522–6529.
166. Soderquist C.Z., Johnsen A.M., McNamara B.K., Hanson B.D., Chenault J.W., Carson K.J., Peper S.M. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. Vol. 50, N 4. P. 1813–1818.
167. Палесский С.В., Николаева И.В., Козьменко О.А., Антошин Г.Н. // *ЖАХ.* 2009. Т. 64, № 3. С. 287–291.
168. Lu Y., Li G., Liu W., Yuan H., Xiao D. // *Talanta.* 2018. Vol. 186. P. 538–544.
169. Boulyga S.F., Becker J.S. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. Vol. 17. P. 1143–1147.
170. Zhao Y., Chen J. // *Sci. China. Ser. B: Chem.* 2008. Vol. 51. P. 700–704.
171. Zhao, Y., Chen, J. // *J. Nucl. Mater.* 2008. Vol. 373. P. 53–58.
172. Тадевосян Ю.А., Наумов В.Н., Левунин А.С. // *Главный метролог.* 2018. № 5. С. 42–50.
173. Крюков Ф.Н., Кислый В.А., Кормилицин М.В., Кузьмин С.В., Маершин А.А., Никитин О.Н., Строжук С.В., Шишалов О.В. // *Атом. энергия.* 2005. Т. 99, № 5. С. 380–387.
174. Морями К., Фуруя Х. // *Атом. техника за рубежом.* 1998. № 10. С. 20–26.
175. Петрянов-Соколов И.В. Избранные труды: к 100-летию со дня рождения. М.: Наука, 2007. 452 с.
176. Wolfe R., Knieper J., Stocklin G. // *Radiochim. Acta.* 1981. Vol. 29. P. 153–157.
177. Устинов О.А., Кацеев В.А., Шадрин А.Ю., Тучкова А.И., Семенов А.А., Лесина И.Г., Аникин А.С. // *Атом. энергия.* 2018. Т. 125, № 4. С. 217–221.
178. Андреев Б.М., Зельвенский А.Д., Катальников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: ИздАТ, 2000. 344 с.
179. Van Konynenburg R.A. Carbon-14 Releases. Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), California. Nuclear Waste Technical Review Board Full Board Meeting. 1992. 42 p.
180. Гайко В.Б., Кораблев Н.А., Соловьев Е.Н., Шамонов В.П. Радиоуглерод в ядерной энергетике. М.: ЦНИИАтоминформ, 1986. 51 с.
181. Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Масленников А.Г., Любимов Д.Ю. // *Радиохимия.* 2017. Т. 59, № 1. С. 50–52.
182. Русинкевич, А.А. Иванов А.С., Белов Г.В., Скупнов М.В. // *Вопр. ат. науки и техники. Сер.: Физика ядерных реакторов.* 2015. № 2. С. 114–121.
183. Chander K., Patil B., Kamat J.V., Khedekar N.B., Manolkar R.B., Marathe S.G. // *Nucl. Technol.* 1987. Vol. 78. P. 69–74.
184. Bokelund A., Caceci M., Ougier M. // *Radiochim. Acta.* 1982. Vol. 30. P. 49–55.
185. Charyulu M., Karekar C., Rao V., Natarajan P. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1991. Vol. 148, N 2. P. 339–347.
186. Hou X. // *Appl. Radiat. Isot.* 2005. Vol. 62. P. 871–882.
187. Stroes-Gascoyne S., Tait J.C., Porth R.J., McConnell J.L., Lincoln W.J. // *Waste Manag.* 1994. Vol. 14, N 5. P. 385–392.
188. Hermann O.W., Westfall R.M. ORIGEN-S: System Module to Calculate Fuel Depletion, Actinide Transmutation, Fission Product Buildup and Decay, and Associated Radiation Source Terms. NUREG/CR-0200. Revision 6. Volume 2. Section F7. ORNL/NUREG/CSD-2/V2/R6.
189. Günther-Leopold I., Curti E., Froideval Zumbieh A., Linder H.P. // *Characterisation of Spent Nuclear Fuel Samples and Description of Methodologies and Tools to Be Applied in FIRST-Nuclides: Report FP7-295722.* 2013. 85 p.
190. Crozet M., Peyrillous M., Esbelin E., Garnier M.H., Randon J. // *J. Radioanal Nucl. Chem.* 2016. Vol. 307. P. 347–353.
191. Audi G., Wapstra A.H., Thibault C. // *Nucl. Phys. A.* 2003. Vol. 729. P. 337–676.
192. Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Тихонова Д.Е., Куприянов А.С., Шадрин А.Ю. // *Радиохимия.* 2021. Т. 63, № 3. С. 276–280.
193. Arai, Y., Suzuki, Y., Iwai, T., Maeda, A., Sasayama, T., Shiozawa, K.-I., Ohmichi, T. // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1993. Vol. 30, N 8. P. 824–830.

194. Алексеев С.В., Зайцев В.А. Нитридное топливо для ядерной энергетики. М.: Техносфера, 2013. 240 с.
195. Rogozkin B.D., Stepanova N.M., Proshkin A.A. // Атом. энергия. 2003. Т. 95, № 3. С. 208–221.
196. Шадрин А.Ю., Кащеев В.А., Устинов О.А., Якунин С.А., Шудегова О.В. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2015. № 2. С. 77–83.
197. Bleier A., Neeb K.H., Kroebel R., Wiese H.W. // Proc. Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management Recod 87. Paris, 1987. Vol. 3. P. 1089–1094.
198. Bray L.A., Burger L.L., Morgan L.G., Baldwin D.L. // Report of Pacific Northwest Laboratory. Department of Energy by Battelle Memorial Institute. 1983. P. 5–14.
199. Металлиди М.М., Шановалов С.В., Исмаилов Р.В. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 1. С. 86–89.
200. Бушуев А.В., Зубарев В.Н., Верзилов Ю.М., Иванов А.А. // Атом. энергия. 1992. Т. 73, № 6. С. 446–450.
201. Girke N.A., Steinmetz H.-J., Bosbach D., Bushuev A.V., Zubarev V.N. // Conf. Phoenix, Waste Management Conference AZ, Feb. 27–March 3, 2011. P. 1–5.
202. Hirabayashi T., Sato T., Sagawa C., Masaki N.M., Saeki M., Adachi T. // J. Nucl. Mater. 1990. Vol. 174. P. 45–52.
203. Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Лавриненко С.Д., Линдт К.А., Мухачев А.П., Пипипенко Н.Н. Цирконий и его сплавы: технологии производства, области применения: Обзор. Харьков: ННЦХ ФТИ, 1998. 89 с.
204. Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Тихонова Д.Е., Куприянов А.С. // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 1. С. 69–74.
205. Ровный С.И., Пятин Н.П., Истомин И.А. // Атом. энергия. 2002. Т. 92, № 6. С. 496–497.
206. Lavi N.A. // J. Radioanal. Chem. 1974. Vol. 20. P. 41–49.
207. Hebel W., Cottone G. Management modes for iodine-129 // Proc. Commission of the European Communities Meet. Brussels, Belgium: Commission of the European Communities, 1982. 306 p.
208. Орлова Э.К. Очистка отходящих газов при переработке облученного топлива. Вып. 1: Улавливание иода. Обзорная информация. АИИФ 493. ЦНИИАтоминформ, 1979. 92 с.
209. Soelberg N.R., Garn T.G., Greenhalgh M.R., Law J.D., Jubin R., Strachan D.M., Thallapally P.K. // Sci. Technol. Nucl. Install. 2013. Article ID 702496. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/702496>
210. Кулюхин С.А. // Успехи химии. 2012. Т. 81, № 10. С. 960–982.
211. El-Absy M.A., Aly H.F., Mousa M.A., Mostafa M. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2004. Vol. 261, N 1. P. 163–172.
212. El-Absy M.A., El-Amir M.A., Mostafa M., Abdel Fattah A.A., Aly H.M. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2005. Vol. 266, N 2. P. 295–305.
213. Blicharska M., Bartos B., Krajewski S., Bilewicz A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2013. Vol. 298. P. 1713–1716.
214. Тадевосян Ю.А., Наумов В.Н., Левунин А.С. // Главный метролог. 2018. № 6. С. 15–20.