

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ УГЛЕРОДА-14 В ОБРАЗЦАХ СМЕШАННОГО НИТРИДНОГО УРАН-ПЛУТОНИЕВОГО ОБЛУЧЕННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

© 2021 г. В. Н. Момотов^{а,*}, Е. А. Ерин^а, А. Ю. Волков^а, Д. Е. Тихонова^а,
А. С. Куприянов^а, А. Ю. Шадрин^б

^а Научно-исследовательский институт атомных реакторов,
433510, Димитровград Ульяновской обл., Западное шоссе, д. 9

^б Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
им. акад. А. А. Бочвара, 123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а
*e-mail: momotov@niiar.ru

Получена 10.12.2019, после доработки 28.02.2020, принята к публикации 28.02.2020

Разработана и метрологически аттестована методика определения удельной активности углерода-14 в образцах облученного ядерного топлива (ОЯТ), основанная на окислении ^{14}C до $^{14}\text{CO}_2$, улавливании его щелочными ловушками с последующим определением β -активности методом жидкостно-сцинтилляционного счета (ЖСС). Определена удельная активность ^{14}C в двух образцах смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) топлива, облученного в реакторе БН-600.

Ключевые слова: смешанное нитридное уран-плутониевое облученное ядерное топливо, углерод-14, жидкостно-сцинтилляционный счет.

DOI: 10.31857/S0033831121030102

ВВЕДЕНИЕ

Углерод относят к важнейшим биогенным элементам, поскольку он является основой органических соединений, входящих в состав живых организмов. Одним из изотопов углерода является ^{14}C , основную опасность которого связывают с трансмутационным действием на генетическую структуру клеток [1]. Радиоуглерод обладает высокой подвижностью в окружающей среде за счет способности вступать в естественный круговорот [2]. По данным ООН, ^{14}C наряду с тритием, ^{137}Cs , ^{32}P , ^{226}Ra , ^{239}Pu и ^{241}Am отнесен к числу наиболее опасных радионуклидов [3].

В естественных условиях ^{14}C образуется путем взаимодействия вторичных нейтронов космического излучения с ядрами азота, содержащегося в атмосфере. Одним из источников поступления техноген-

ного ^{14}C в окружающую среду являются действующие ядерные реакторы, в процессе эксплуатации которых возможно образование газов и растворов, содержащих ^{14}C [4, 5]. При использовании в будущем на атомных станциях нитридного топлива количество образующегося в процессе облучения ^{14}C возрастет за счет протекания реакции $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$. В расчетном исследовании [6] отмечается, что содержание ^{14}C в смешанном нитридном уран-плутониевом (СНУП) топливе, облученном в реакторной установке типа БН-1200, будет в 350 раз больше, чем в МОКС-топливе, облученном в аналогичных условиях. По данным работ [7, 8], содержание ^{14}C в облученном нитридном топливе реактора БРЕСТ составит 114 г/т.

Для верификации расчетных кодов накопления ^{14}C в ОЯТ, обоснования оптимальных условий проведения окислительной обработки СНУП ОЯТ [9–12] необходи-

ма методика количественного определения ^{14}C в облученном ядерном топливе. Целью данной работы является разработка и метрологическая аттестация методики определения удельной активности ^{14}C в образцах смешанного нитридного уран-плутониевого облученного ядерного топлива.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика определения удельной активности ^{14}C в облученном топливе включает в себя следующие стадии: растворение образца топлива, улавливание ^{14}C в виде $^{14}\text{CO}_2$ двумя щелочными ловушками, отбор аликвот из ловушек и определение активности ^{14}C методом жидкостно-сцинтилляционного счета, расчет удельной активности ^{14}C в образце ОЯТ.

Радиохимическому анализу подвергались фрагменты ТВЭЛов со смешанным нитридным уран-плутониевым топливом, облученным в реакторе БН-600 до выгорания 5.57 и 6.83% тяжелых атомов (т.а.).

Навеску топлива растворяли в 8 моль/л HNO_3 объемом 250 мл при нагревании до 100–105°C. Основной частью аппарата растворения является коническая колба Эрленмейера объемом 500 мл, имеющая входное отверстие для продувки объема аппарата воздухом или озоновоздушной смесью и снабженная дефлегматором, соединенным с поглотителями Петри для улавливания отходящих газов. Подробное описание процедуры растворения СНУП ОЯТ представлено в работах [13, 14].

Для доказательства герметичности аппарата растворения в коническую колбу вносили 1 мл образцового раствора ^{14}C , изготовленного в Радиовом институте им. В.Г. Хлопина и представляющего собой раствор карбоната натрия с удельной активностью ^{14}C , равной 1×10^5 Бк/мл, герметично соединяли все элементы аппарата растворения. Входное отверстие конической колбы соединяли силиконовым шлангом с перистальтическим насосом, с помощью которого вносили в коническую колбу 249 мл 8 моль/л HNO_3 . После внесения азотной кислоты перистальтический насос использовали для продувки объема аппарата растворения воздухом. По завершению процесса из каждого поглотителя Петри и исходного азотнокислого раствора отбирали по три аликвоты для определения активности ^{14}C методом ЖСС с

использованием жидкосцинтилляционного β -счетчика Quantulus-1220.

Для установления полноты окисления в качестве образцов форм углерода использовали порошковый графит особой чистоты и кристаллический ацетат натрия марки х.ч. Графит имитирует одну из наиболее вероятных химических форм углерода в ОЯТ [15–17]. Ацетат натрия содержит два атома углерода в различных степенях окисления C^{3-} и C^{3+} . Полнота окисления ацетата натрия будет свидетельствовать о том, что в наших экспериментальных условиях возможно количественное окисление углерода в различных степенях окисления до углекислого газа.

Эксперименты проводили в соответствии со следующим алгоритмом. В коническую колбу вносили навеску графита или ацетата натрия, заливали 250 мл 8 моль/л HNO_3 , собирали аппарат растворения, нагревали раствор до 100–105°C. Объем аппарата растворения продували воздухом с использованием перистальтического насоса или озоновоздушной смесью с помощью лабораторного озонатора. Указанные режимы выдерживали в течение 7 ч. По окончании процесса щелочные растворы из поглотителей Петри анализировали на содержание карбонат-ионов титрованием соляной кислотой с использованием двух индикаторов – фенолфталеина и метилового оранжевого. При проведении расчетов учитывали наличие карбонат-ионов в исходном растворе щелочи и количество карбонат-ионов, образующихся в поглотителях Петри из углекислого газа, содержащегося в продуваемом воздухе или озоновоздушной смеси. По количеству углерода, внесенного в коническую колбу в виде графита или ацетата натрия и найденного в растворах поглотителей Петри в виде карбонат-ионов, оценивали полноту окисления веществ.

В экспериментах с использованием ацетата натрия, содержащего в своем составе ^{14}C , полноту окисления оценивали по удельной активности ^{14}C в исходном азотнокислом растворе и в щелочных растворах поглотителей Петри.

Активность ^{14}C в источнике определяли с учетом эффективности регистрации β -излучения, равной для Quantulus-1220 0.967. Эффективность регистрации β -излучения ^{14}C определяли при метрологической калибровке измерительной установки с использованием специализированных эталонных источников.

Таблица 1. Степень улавливания углекислого газа поглотителями Петри при различных экспериментальных условиях

Номер эксперимента	Внесено ^{14}C , Бк	Скорость подачи воздуха, л/ч	Время эксперимента, ч	Найдено ^{14}C , % от внесенного	
				ловушка №1	ловушка №2
1	1×10^5	—	1	73	0
2		—	7	80	0
3		0.7	1	94	6
4		0.7	7	92	8
5		1.2	1	93	7
6		1.2	7	88	12
7		2.8	1	90	10
8		2.8	7	85	15

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты модельных экспериментов по доказательству герметичности аппарата растворения и полноте улавливания выделяющегося углекислого газа представлены в табл. 1.

При продувке объема аппарата воздухом происходит количественное улавливание углерода двумя щелочными ловушками. При увеличении скорости воздушного потока в объеме аппарата растворения доля углерода, прошедшая во второй поглотитель Петри, увеличивается с 6 до 15%, при этом наличие активности ^{14}C в третьей щелочной ловушке не зафиксировано.

Без продувки объема аппарата воздухом (эксперимент № 1, 2) весь выделяющийся углекислый газ улавливается первым поглотителем Петри, при этом доля поглощенного $^{14}\text{CO}_2$ не превышает 80%. По результатам анализа исходного азотнокислого раствора установлено, что содержание ^{14}C в нем во всех экспериментах ниже предела обнаружения — <0.1 Бк/мл, или $<0.025\%$ от внесенного. Полученный экспериментальный факт связан с тем, что часть выделяющегося $^{14}\text{CO}_2$ остается в объеме аппарата растворения и не доходит до щелочных растворов поглотителей Петри.

На основе полученных первичных результатов по полноте улавливания CO_2 показано, что процедура продувки объема аппарата на стадии растворения ОЯТ является обязательной. Скорость продувки во всех следующих экспериментах выбрана равной 1.2 л/ч. Для озоновоздушной смеси,

согласно паспортным данным применяемого нами озонатора, это соответствует скорости подачи озона 2.5×10^{-2} г/ч.

Результаты серии экспериментов по установлению полноты окисления углерода с использованием продувки объема аппарата озоновоздушной смесью представлены в табл. 2.

При массе навесок графита и ацетата натрия, не превышающей 0.0111 и 0.0189 г соответственно, количество углерода, найденное в поглотителях Петри, в пределах погрешности методики определения соответствует количеству углерода, внесенного в аппарат растворения. Следовательно, при массах графита и ацетата натрия, не превышающих указанных величин, происходит их количественное окисление до углекислого газа.

Начальное содержание углерода, находящегося в топливной таблетке в виде примеси, составляет около 0.15% [18]. При массе анализируемого образца ОЯТ, равной 2 г, исходное содержание углерода в нем составит 0.003 г. В работе [7] авторы оценили содержание ^{14}C в СНУП ОЯТ реактора БРЕСТ на уровне 1.14×10^{-4} г/г исходного урана и плутония, что соответствует удельной активности, равной 1.85×10^7 Бк/г.

Таким образом, расчетное содержание ^{14}C в СНУП ОЯТ и исходное содержание примеси углерода в необлученном образце топлива меньше, чем количество углерода, окисленного нами в результате проведения экспериментов с модельными растворами. Следовательно, весь ^{14}C , находящийся в анализируемом образце, будет окислен до углекислого газа.

Таблица 2. Степень окисления углерода до углекислого газа

Форма углерода	Внесено вещества, г	Найдено С, % от внесенного			Доля ^{14}C , оставшегося в исходном растворе по завершению растворения, % от исходного содержания
		поглотитель Петри №1	поглотитель Петри №2	итого	
Графит	0.1009	22.7	2.4	25.1	—
	0.051	40.4	4.8	45.2	—
	0.0302	55.2	8.1	63.3	—
	0.0217	72.1	8.3	80.4	—
	0.0111	87.4	15.9	103.3	—
	0.0053	83.3	15.1	98.4	—
	0.0051	87.1	15.8	102.9	—
Ацетат натрия	2.0623 ^a	18.6	1.0	19.6	81.3
	1.5943 ^a	20.5	1.5	22.0	80.3
	1.4583 ^a	21.6	1.8	23.4	76.1
	1.0172	22.3	2.2	24.5	—
	0.5212 ^a	23.4	3.1	26.5	75.2
	0.1706	35.8	3.5	39.3	—
	0.1072	37.9	3.8	41.7	—
	0.0502	47.5	5.2	52.7	—
	0.0331	56.3	10.8	67.1	—
	0.0189	85.3	16.8	102.1	—
	0.0173 ^a	86.1	15.8	101.9	<0.8
	0.0154	84.3	13.4	97.7	—
	0.0150 ^a	85.7	15.1	100.8	<0.8
	0.0129	88.1	14.6	102.7	—

^a Эксперименты по окислению ацетата натрия, меченного ^{14}C .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основываясь на результатах модельных экспериментов с использованием схемы, описанной выше, мы определили удельную активность ^{14}C в образцах СНУП ОЯТ. Она составляет $(1.2 \pm 0.2) \times 10^7$ и $(1.5 \pm 0.3) \times 10^7$ Бк/г для образцов с выгоранием 5.57 и 6.83% т.а. соответственно.

Полученные результаты принципиально согласуются с оценкой по содержанию ^{14}C , сделанной авторами работы [7]. Из представленных выше данных видно, что, величины выгорания и удельной активности ^{14}C образцов СНУП ОЯТ изменяются

симбатно. С ростом величины выгорания анализируемого образца ОЯТ на 23% удельная активность ^{14}C возросла на 25%.

На основании проведенных исследований подготовлена и метрологически аттестована методика определения удельной активности ^{14}C в облученном уран-плутониевом нитридном топливе с погрешностью, не превышающей $\pm 22\%$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калистратова В.С., Беляев И.К., Жорова Е.С. и др. Радиобиология инкорпорированных радионуклидов / Под ред. В.С. Калистратовой. М.: ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, 2012. 464 с.
2. Чеботина М.Я., Пономарева Р.П. // Уральский геофиз. вестник. 2007. № 4 (13). С. 86–95.
3. Источники, эффекты и опасность ионизирующей радиации: Доклад Научного комитета ООН по действию атомной радиации Генеральной Ассамблеи за 1988 г. / Пер. с англ. М.: Мир, 1992. Т. 1. 552 с.
4. Рублевский В.П., Голенецкий С.П., Кирдин Г.С. Радиоактивный углерод в биосфере. М.: Атомиздат, 1979. 152 с.
5. Соколова И.Д., Блинова И.В. Экологические аспекты производства электроэнергии на электростанциях разного типа // Атом. техника за рубежом. 2007. № 3. С. 3–14.
6. Тылеева К.В., Забродская С.В., Селиверстов И.Н., Цикунов А.Г. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Ядерно-реакторные константы. 2014. № 4. С. 5–13.
7. Шадрин А.Ю., Кащеев В.А., Устинов О.А и др. // Вопр. атом. науки и техники. Материаловедение и новые материалы. 2015. № 2. С. 77–83.
8. Адамов Е.О., Ганев И.Х., Лопаткин А.В. и др. Трансмутационный топливный цикл в крупномасштабной ядерной энергетике России: Монография. М.: ГУП НИКИЭТ, 1999.
9. Меркулов И.А., Тихомиров Д.В., Жабин А.Ю. и др. Патент RU 2619583. Заявл. 01.09.2016. Опубл. 17.05.2017.
10. Кудрявцев Е.Г., Гаврилов П.М., Ревенко Ю.А. и др. Патент RU 2459299. Заявл. 20.04.2011. Опубл. 20.08.2012.
11. Дмитриева О.С., Лакеев П.В., Макаров А.О., Двоеглазов К.Н., Шадрин А.Ю. // Научный годовой отчет АО «ГНЦ НИИАР». Димитровград, 2018. С. 103–105
12. Двоеглазов К.Н., Шадрин А.Ю., Медведев М.Н. и др. // Тез. докл. IX Рос. конф. с международным участием «Радиохимия 2018». СПб., 17–21 сентября 2018 г. С. 274.
13. Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю. и др. // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 1, С. 1–6.
14. Ерин Е.А., Момотов В.Н., Волков А.Ю. и др. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 4. С. 325–330.
15. Van Konynenburg R.A. Carbon-14 Releases: Nuclear Waste Technical Review Board Full Board Meet. California: Lawrence Livermore National Laboratory, 1992.
16. Гайко В.Б., Кораблев Н.А., Соловьев Е.Н., Шамонов В.П. Радиоуглерод в ядерной энергетике. М.: ЦНИИатоминформ, 1986. 51 с.
17. Thetford R., Mignanelli M. // J. Nucl. Mater. 2003. Vol. 320. P. 44–53.
18. Алексеев С.В., Зайцев В.А. Нитридное топливо для ядерной энергетике. М.: Техносфера, 2013. 240 с.