

УДК 543.544.621.039.5

Непрерывный радиохимический анализ продуктов деления в водном теплоносителе ядерного реактора

МОСКВИН Л. Н., ЗАХАРОВ Л. К., ЛЕОНТЬЕВ Г. Г., МЕЛЬНИКОВ В. А., ОРЛЕНКОВ И. С., СЛУЦКИЙ Г. К.

Непрерывная информация о концентрациях (активностях) продуктов деления в теплоносителе позволяет проследить за состоянием оболочек твэлов в реакторе. Известны методы непрерывного контроля за активностью некоторых изотопов криптона и ксенона и продуктов деления — источников запаздывающих нейтронов [1]. Цель настоящей работы — разработка метода непрерывного радиохимического анализа изотопов I, Cs, Ba, Sr, Ce в водном теплоносителе реактора. Непрерывный двухмерный хроматографический метод выделения элементов применяется для выделения цезия из сложных по составу солевых растворов и для разделения рубидия и цезия [2].

Обычный двухмерный хроматографический процесс разделения веществ происходит во вращающемся слое сорбента однородного состава. Одновременное выделение изотопов I, Cs, Ce, Ba и Sr вследствие резкого различия их химических свойств целесообразно проводить на различных сорбентах [3]. Возможная схема этого процесса на нескольких последовательно расположенных слоях сорбентов представлена на рис. 1.

Анализируемая смесь непрерывно поступает в последовательно расположенные сорбентные слои, перемещающиеся с постоянной скоростью. Компоненты смеси в соответствии со своими

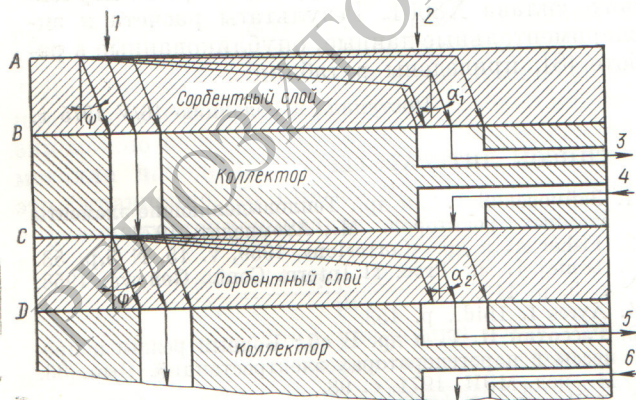


Рис. 1. Схема процесса двухмерного хроматографического разделения многокомпонентной смеси:

1 — анализируемая смесь; 2, 4, 6 — элюенты для первого, второго и третьего компонентов соответственно; 3, 5 — первый и второй компоненты

химическими свойствами избирательно поглощаются различными сорбентными слоями и, попадая в зону элюирующих растворов, вымываются из сорбентов. Практически непрерывный процесс может быть достигнут на вращающихся с постоянной скоростью сорбентных слоях, разделенных неподвижными промежуточными коллекторами. Компонент, не сорбирующийся в предыдущем сорбентном слое, поступает на нижний слой, поглощается им и, попадая в зону элюента, вымывается из сорбентного слоя. Расположение полости промежуточного коллектора должно учитывать смещение данного компонента в процессе прохождения его через верхний вращающийся сорбентный слой на угол

$$\psi = \omega \frac{h}{v}, \quad (1)$$

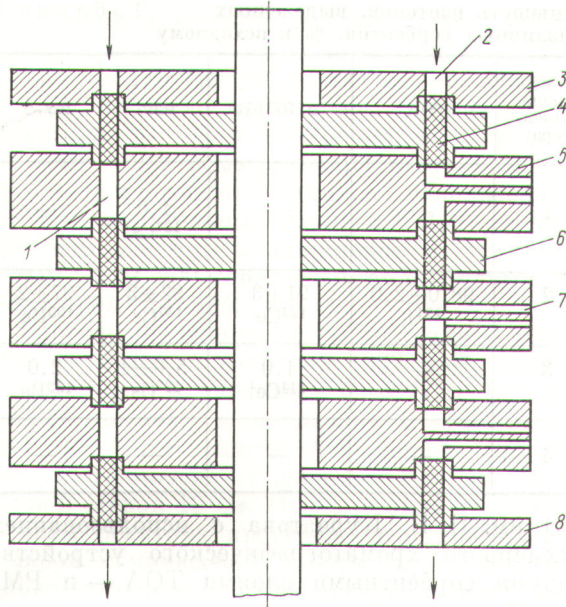
где ω — угловая скорость вращения сорбентных слоев; h — высота верхнего сорбентного слоя; v — скорость движения компонента.

Место выхода зоны выделяемого компонента из сорбентного слоя может быть найдено из зависимости, описывающей ее смещение в процессе двухмерного хроматографирования:

$$\alpha = \frac{360}{T} \left(\frac{1 + K_d \frac{V_1}{V_2}}{v} \right) h, \quad (2)$$

где α — угол отклонения максимума зоны от направления потока элюента, град; T — период вращения сорбентных слоев, мин; v — линейная скорость потока растворов, см/мин; h — высота сорбентного слоя, см; K_d — коэффициент распределения элемента в системе сорбент — элюент; V_1/V_2 — соотношение объемов неподвижной и подвижной фаз в массе сорбента.

Использование нескольких сорбентных слоев при выделении разных веществ предъявляет к двухмерной хроматографии дополнительные требования. При одновременной подаче разделяемой смеси во вращающиеся слои необходимо обеспечить раздельную подачу элюентов в каждый сорбентный слой, а также сбор фракций с каждого сорбентного слоя. Двухмерное хроматографическое устройство с несколькими сорбентными слоями для разделения многокомпонентных смесей показано на рис. 2. Сорбентные слои идентичны по форме и выполнены в виде фторопластовых колец с цилиндри-



Р и с. 2. Схема двухмерного хроматографического устройства для непрерывного выделения изотопов I, Cs, Ce, Ba и Sr:

1 — сквозной паз промежуточного коллектора; 2 — камера верхнего коллектора; 3 — верхний коллектор; 4 — пористый сорбент; 5 — промежуточный коллектор; 6 — сорбентное кольцо; 7 — камера промежуточного коллектора; 8 — нижний коллектор

ческими отверстиями, заполненными блочными пористыми сорбентами, которые вырезали из единого пористого куска с допуском по диаметру $\pm 1-2\%$ и впрессовывали в отверстие кольца. Такой метод изготовления двухмерных колонок позволяет избежать трудностей, возникающих при выборе условий одновременного спекания пористого материала с ограничивающими стенками из монолитного фторопласта, и поэтому более удобен по сравнению с описанным ранее [2]. Каждый сорбентный слой составлен из 36 цилиндрических колонок высотой 20 и диаметром 8 мм. Было установлено, что такие размеры обеспечивают количественную сорбцию выделяемых элементов при скоростях потока анализируемой пробы 1—10 см/мин. Сорбентные слои расположены между неподвижными верхним и нижним коллекторами и разделены неподвижными промежуточными коллекторами. Верхний коллектор имеет четыре изолированные камеры длиной $1/4$ длины окружности слоя сорбента; нижний коллектор имеет 12 камер. Промежуточные коллекторы представляют собой кольца из монолитного фторопласта, снабженные сквозным вертикальным пазом длиной в половину длины окружности сорбентного кольца и радиусом, равным радиусу пористой части сорбентного слоя, а также взаимоизолированны-

ми камерами. В каждом промежуточном коллекторе размещено по четыре камеры, расположенные в верхней и нижней части, длиной в $1/8$ длины окружности. Камеры, расположенные в верхней части, служат для сбора элюентов с верхнего сорбентного слоя, а в нижней части — для подачи элюентов в нижний сорбентный слой. Сквозной паз в промежуточных неподвижных коллекторах обеспечивает прохождение пробы через слои.

Для непрерывного выделения изотопов I, Cs, Ce, Ba и Sr в хроматографическом устройстве расположено четыре сорбентных слоя в следующей последовательности: триоктилалмин (ТОА) для выделения иода; ди-2-этилгексилфосфорная кислота (ДЭГФК) для выделения церия; фосфомолибдат аммония (РМо) для выделения цезия; катионит КУ-2 для выделения бария и стронция.

Сорбенты были приготовлены в виде блоков путем равномерного распределения экстрагентов и твердых ионитов в объеме компактного инертного носителя по известной методике [3]. Расчет условий непрерывного выделения изотопов I, Cs, Ce, Ba и Sr проводили по работе [2]. Чтобы избежать значительного размытия зон, которое возрастает с увеличением α , начальные параметры (K_d , V , T) были определены таким образом, чтобы величины α имели минимальные значения. Элюирующие растворы и их концентрации были подобраны на основании данных по коэффициентам распределения выделяемых элементов в системе сорбент — элюирующий раствор, полученных в статических условиях (табл. 1). Период вращения сорбентных слоев 30 мин, скорость подачи растворов 2,8 см/мин, что соответствовало расходу пробы при подаче ее через канал верхнего коллектора — 0,5 л/ч. В этих условиях значения α , рассчитанные по формуле (2), не превышали 15° , следовательно, выход зон выделяемых веществ из двухмерного устройства можно было

Коэффициенты распределения I, Ce, Cs, Sr и Ba в системе сорбент — элюирующий раствор Таблица 1

Сорбент	Выделяемый элемент	Элюирующий раствор	K_d
ТОА	Иод	1 M NH_4NO_3	0,3
	Церий	0,01 M трилон Б, pH = 5,5	0,1
РМо	Цезий	5 M NH_4NO_3	3,0
	Стронций и барий	0,01 M трилон Б, pH = 10	1,5 (стронций) 2,6 (барий)

Порядок подачи растворов в хроматографическое устройство

Таблица 2

Раствор	Номер коллектора и канала
Анализируемая смесь	1, 1
1 М NH ₄ NO ₃	1, 3
Трилон Б, рН=5,5	2, 2; 2, 3
5 М NH ₄ NO ₃	3, 2; 3, 3
Трилон Б, рН=10	4, 2; 4, 3
0,1 М HCOOH	1, 2; 1, 4; 2, 4; 2, 4; 3, 4; 3, 4; 4, 1; 4, 4

Примечание. Коллектор 1 соответствует верхнему коллектору; коллекторы 2, 3, 4 соответствуют первому, второму и третьему промежуточным коллекторам, указанным на рис. 2.

ожидать в камерах, расположенных непосредственно под камерами подачи элюирующих растворов. Отклонение потока несорбируемых компонентов, определенное по формуле (1), учитывалось путем последовательного смещения промежуточных неподвижных коллекторов относительно верхнего коллектора и друг друга на угол 3°. Перед разделением в анализируемую пробу дозировали муравьиную кислоту (для стабилизации ионных форм изотопов) и хлористый аммоний (для подавления сорбции щелочноземельных элементов на РМо) до концентрации их в пробе, равной 0,1 М. Порядок подачи в хроматографическое устройство анализируемой смеси, элюентов и промывного раствора (0,1 М HCOOH) показан в табл. 2.

Выделяемые фракции I, Ce и Cs собирали соответственно через приемные (верхние) каналы первого, второго и третьего промежуточных коллекторов, фракции щелочноземельных элементов — через каналы нижнего коллектора. К анализу непрерывно выделяемых фракций приступали через 30 мин (время одного оборота сорбентных слоев, по истечении которого устанавливался стационарный фронт выделяемых компонентов).

Двухмерный многосорбентный хроматограф испытан на модельном растворе, содержащем радиоактивные изотопы ¹³¹I, ¹⁴⁴Ce, ¹³⁷Cs и ¹³⁹Ba. Результаты γ -спектрометрических измерений фракций, выделяемых с каждого сорбентного слоя, представлены в табл. 3. Видно, что более 90% каждого изотопа выделяется практически в одном канале, расположенном под каналом подачи элюента соответствующего коллектора.

Практическая проверка проведена на пробах теплоносителя основного контура реактора МР

Активность изотопов, выделенных с различных сорбентов, % к исходному

Таблица 3

Номер канала коллектора	ТОА	ДЭГФК	РМо	КУ-2
1	—	—	1,0 ¹³⁷ Cs	—
2	98,0±2,0 ¹³¹ I	91±3 ¹⁴⁴ Ce	92±3 ¹³⁷ Cs	97±2 ¹³⁹ Ba
3	—	1,0 ¹⁴⁴ Ce	5,0±1 ¹³⁷ Cs	2,0 ¹³³ Ba
4	—	—	—	—

ИАЭ им. И. В. Курчатова с использованием двухмерного хроматографического устройства с двумя сорбентными слоями ТОА — и РМо (рис. 3).

Ниже приведена удельная активность различных изотопов на момент отбора пробы теплоносителя, Ки/л:

¹³⁸ Cs	9,6·10 ⁻⁵
¹³⁹ Ba	8,9·10 ⁻⁵
¹⁴⁰ Ba	1,2·10 ⁻⁶
⁹¹ Sr	2,4·10 ⁻⁵
⁹² Sr	3,5·10 ⁻⁵
¹³¹ I	9,0·10 ⁻⁷
¹³² I	8,0·10 ⁻⁶
¹³³ I	1,0·10 ⁻⁵
¹³⁴ I	2,3·10 ⁻⁵
¹³⁵ I	1,3·10 ⁻⁵

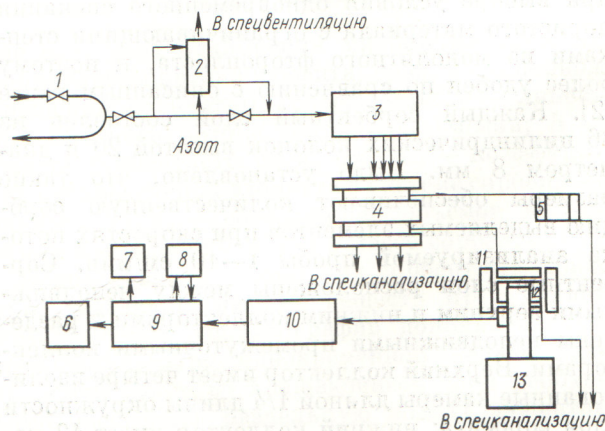


Рис. 3. Блок-схема установки для непрерывного контроля величины активности изотопов иода и цезия: 1 — пробоотборная линия № 5 — 2; 2 — барботер; 3 — блок подготовки пробы; 4 — устройство двухмерного хроматографического выделения; 5 — измерительная камера для цезиевой фракции; 6 — цифроречитательное устройство; 7 — самописец; 8 — магнитофон; 9 — анализатор LP = 4840; 10 — усилитель УМША-2; 11 — защита; 12 — измерительная камера для иодной фракции; 13 — датчик ДГД(К)-25

Скорость потока растворов выделяемых фракций через измерительные камеры равна расходом пробы теплоносителя и элюентов и составляет 0,5 л/ч. Время доставки пробы от активной зоны реактора до места измерения в этом случае 15 мин. Спектрометрические измерения фракций иода и цезия проводились с использованием 80-мл измерительных камер и Ge(Li)-детектора объемом 25 см³ в комплексе с усилителем УМША-2 и 800-канальным амплитудным анализатором LP-4840.

Разрешение спектрометра составляло 7,5 кэВ для изучения с энергией 1332 кэВ, точность градуировки в диапазоне 0—2200 кэВ составляла ± 6 кэВ, в диапазоне 0—1400 кэВ — ± 4 кэВ. Для защиты от фонового излучения детектор помещали в свинцовый колодец с толщиной стенок 10 см. При постоянных режимах работы реактора проведено два цикла непрерывной семичасовой работы хроматографического устройства. Обработка спектров γ -излу-

чения показала, что активность иодной фракции обусловлена изотопами ¹³¹I—¹³⁵I, цезиевой — изотопами ¹³⁴Cs, ¹³⁸Cs. Разброс измеренных величин активностей при постоянном уровне мощности реактора не превышал 25%. Результаты проверки метода дают основание считать, что двухмерная хроматография с несколькими последовательно расположенными слоями сорбента может найти применение в системах непрерывного контроля состава многокомпонентных смесей.

Поступила в Редакцию 10/II 1975 г.
В окончательной редакции 12/V 1975 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методы и устройства контроля активной зоны и системы КГО ядерных реакторов. Т. 2. М., изд. СНИИП, 1969.
2. Москвин Л. Н., Мельников В. А. «Атомная энергия», 1974, т. 36, вып. 5, с. 367.
3. Москвин Л. Н. и др. «Атомная энергия», 1973, т. 35, вып. 2, с. 83.