

А. ХЕРМАНН, И. КАЦВИНКЕЛЬ
ГДР

МА
74
35

Выделение и определение стронция - 90 в выгоревшем ядерном топливе

АННОТАЦИЯ

В случае ядерного топлива, которое длительное время выдерживалось после выгрузки из реактора, анализ содержания стронция-90 может дать ценные сведения о степени выгорания. Был разработан метод выделения и определения стронция-90 в ядерном топливе на основе ионного обмена.

Метод выделения стронция из смеси продуктов деления заключается в сорбции на катионите В-фатит КПС и разделении сорбированных нуклидов растворами соляной и щавелевой кислот различной концентрации. Очистка от основных мешающих продуктов деления происходит с факторами очистки больше 10^2 . По этому методу определялось содержание стронция-90 в выгоревшем ядерном топливе твэлов типа ЕК-10.

В случае времени выдерживания меньше двух лет различие активности изотопов стронция-90 и стронция-89 является необходимым. Производится сравнение и оценка нескольких возможностей различения этих двух продуктов деления.

ВВЕДЕНИЕ

Число активных мониторов выгорания (продукты расщепления) в растворах ядерного топлива при длительном времени выдерживания ограничено. При рассмотрении времен полураспада обнаруживается Sr-90, который имеет приблизительно такое же значение, а именно ~ 30 лет, как и Cs-137, и выход деления оказывается достаточно большим, чтобы Sr-90 выбирать как монитор выгорания. Однако, Sr-90 не распространялся в этой функции, что мы связываем с трудностями его радиохимической изоляции и его радиометрического измерения, с относительными неточностями его ядерно-химических данных и с возможными помехами из-за продукта расщепления Sr-89. Проводился опыт для получения дополнительной информации о степени выгорания при помощи определения Sr-90 /2/ были разработаны методы отделения и определения стронция расщепления также в присутствии Sr-89.

Определение Sr-89 и Sr-90 имеет большое значение для контроля окружающей среды, причем и сегодня еще преобладают методы осаждения /3, 4/. Существуют некоторые работы, которые пытаются использовать методы экстракции и хроматографии /5-8/, однако, и в этих областях необходимы дальнейшие усилия.

ОТДЕЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ РАСЩЕПЛЕНИЯ НА НЕОРГАНИЧЕСКОМ ИОНООБМЕННИКЕ ФОСФОМОЛИБДАТА АММОНИЯ (АМФ) /9/

Наша цель состояла в разработке простого и селективного хроматографического метода для отделения продукта расщепления стронция, который позволял бы простое обращение или даже дистанционное проведение в боксах. Опыты, решающие эту задачу с неорганическим ионообменником АМФ, который в определенных условиях также сорбирует двух- и трехвалентные катионы /10/ имели успех. Рисунок 1 показывает диаграмму элюирования для разделения смеси из Sr-89, Ce-141, Cs-137 на АМФ. Удалось отделить Sr-90 с хорошим результатом из раствора топлива ЕК-10 после 9 лет выдерживания. Недостатком этого метода является тенденция АМФ к пептизации в слабощелочных растворах с pH - 3 - 4,5, которые необходимы для сорбции стронция. Результаты отделения неудовлетворительны, если нужно изолировать стронций расщепления после короткого времени выдерживания. Поэтому для такого случая исследовалась годность синтетических органических ионообменников.

Применялся сильноокислый органический катионит Вофатит КПС (чистейший, 8 % ДВВ) и сильно основной органический анионид Вофатит СВВ (чистейший) с величиной зерен от 200 до 1000 мк.

Следуя Mathers и Hoelke /П/ мы пытались достичь разделения при помощи азотной кислоты на Вофатите КПС формы H^+ . Результаты, достигнутые при этом оказались недостаточными.

Далее исследовалось отделение стронция на обменнике Вофатит СВВ, который переводился в OH^- или S^{2-} форму при помощи 1л NaOH и горячего 7,5 %-го раствора триацетамида /12/. При этом помимо Sr и Cs элюировалась большая часть Ce.

Лучшие результаты достигнуты с органическим катионитом Вофатит КПС в форме H^+ , причем элюировали с помощью соляной и щавелевой кислотами, следуя схеме разделения, предложенной Natsume и др. /7/.

ОТДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТА РАСЩЕПЛЕНИЯ СТРОНЦИЯ ИОННЫМ ОБМЕНОМ НА ВОФАТИТЕ КПС

Мы начали с органическим катионитом Вофатит КПС в форме NH_4^+ и исследовали поведение самых важных продуктов расщепления в отдельности. Варьируя условия разделения, как например, значение pH заданного раствора, концентрацию элюирующего средства, количество носителя, скорость пропускания и количество обменника, мы определяли оптимальные параметры разделения. Таблица 1 дает обзор достигнутых результатов. Для отделения Sr-89, Zr/Nb-95 и Ru-106 оказалось выгодным добавлять носитель порциями в 10 мг, а для Cs-137 и Ce-144 выгоднее провазводить отделение без добавки носителя. Оптимальные параметры оказались следующие:

высота наполнения колонки	12 см
площадь наполнения колонки	0,28 см ²
скорость элюирования	0,5 мл/мин

Большое преимущество этого метода по сравнению с методами на АМФ, которые описаны в начале, состоит в том, что подаваемый на колонку раствор не должен иметь pH - 3 - 5, что как известно, при использовании растворов продуктов расщепления с большим содержанием азотной кислоты требует предварительного выпаривания. При отделении стронция на Вофатит КПС подаваемый на колонку раствор может иметь среднюю концентрацию азотной кислоты (1 м).

После исследования отдельных компонентов разделялась синтетическая смесь всех исследуемых продуктов расщепления. Рис. 1 представляет диаграмму элюирования этого разделения. Отдельные фракции исследовались γ -спектрометрическими методами и была установлена согласованность с ранее установленным поведением отдельных компонент. Продукт деления стронций может быть отделен по этому методу от сопутствующих ему активностей после времени распада выше одного года и может быть собран во фракции около 100 мл.

ОТДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТА РАСЩЕПЛЕНИЯ СТРОНЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ОБЛУЧЕННЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЕК-10

По только что описанному методу отделялся и определялся продукт деления стронций в растворах облученных топливных элементов ЕК-10 на катионите Вофатит КПС. Из-за длительного времени выдерживания - 10 лет - добавлялся Zr/Nb-95, Ru-106, Ce-144, для проверки надежности разделения. После добавки 10 мг каждого из носителей стронций-циркония и рутения анализируемый раствор ($0,1n HNO_3$) подавался на подготовленную разделительную колонку, и которая затем промывалась с 15 мл 0,3 НСl. Элюирование проводилось в указанной последовательности по укороченной схеме, которая дана в таблице II.

Поскольку продукт расщепления стронций не мог полностью быть удален из колонки, так как для этого потребовался бы большой объем элюата, необходимо было определить степень выхода. Во фракции стронция стронций осаждался в виде карбоната добавлением кристаллического карбоната натрия, осадок фильтровался и сушился при 110 °С, после этого взвешивался и определялся химический выход. Химический выход лежал между 90 % и 95 %. После установления равновесия Sr-90 - Y-90 осадок измерялся, сравнивался со стандартным препаратом и определялось количество стронция.

Препараты проверялись на радиохимическую чистоту методом γ -спектрометрии с Ge/Li - детектором. Из γ -спектров до и после отделения определялись факторы деконтоминации, данные в таблице III. Видно, что разработанный метод обеспечивает достаточную деконтоминацию продуктов расщепления.

Результаты определения стронция в нескольких пробах облученного топлива типа ЕК-10 приведены в таблице IV. Наблюдается хорошая согласованность отдельных определений друг с другом (коэффициент отклонения 1 %). В столбце 3 и 4 сопоставлены значения степеней выгорания, полученных по этому методу и по методу с Cs-137. Из результатов можно заключить, что определения степени выгорания с монитором Sr-90 довольно ценны и могут быть использованы для проверки других методов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ Sr-90 В ПРИСУТСТВИИ Sr-89

Возникающий при делении урана продукт расщепления стронций содержит помимо Sr-90 с временем полураспада 28 года также и Sr-89 с временем полураспада 54,5 дней. При времени выдерживания более двух лет помехи за счет Sr-89 не возникают, однако при временах выдерживания менее двух лет Sr-90 должен быть определен в присутствии Sr-89.

Одновременное определение двух этих изотопов возможно с помощью определения содержания Sr-90 по его дочернему продукту Y-90, который после установления равновесия должен быть химически отделен. Соответственный метод был исследован и опробован. Опыты проводились с катионитом Вофатита КПС и раствором Sr-89 или Y-91.

Для разделения использовалась более сильная тенденция трехвалентного иттрия к образованию комплексов относительно двухвалентного стронция /13-15/. Исследовалась степень разделения элюированием растворами комплексообразователей как лимонная кислота, щавелевая кислота, молочная кислота и винная кислота на колонке с Вофатитом КПС в форме NH_4^+ . Наилучшее разделение

достигалось с 1 % раствором оксалата аммония по следующей схеме:

Исследуемый раствор выпаривался и растворялся затем в 0,5 мл 3 - 5 % раствора цитрата аммония (рН - 3 - 3,6), затем добавлялось по 2 мг носителей стронция и иттрия и подавалось на обменную колонку (0,28 см² x 5 см, величина зерен 160/м). После промывания с 5 мл воды иттрий элюируется с 15 - 20 мл 1 %-го раствора оксалата аммония (рН = 6,5). После этого стронций может быть удален из колонки с помощью 25 мл 6 нНCl.

Рисунок 3 показывает кривую элюирования, полученную таким образом. Проверка на полноту отделения показала, что 99 % Y было элюировано с колонки. Аликвотная часть используется для измерения активности.

Только что описанный метод определения Sr-90 в присутствии Sr-89 при помощи измерения активности химически отделенного дочернего продукта Y-90 (метод 1) сравнивался с некоторыми другими методами распознавания Sr-89 и Sr-90 а именно:

Метод 2: Мгновенное измерение отделенной фракции стронция и распознавания изотопов стронция за счет их различных β -энергий на алюминиевом абсорбере.

Метод 3: Мгновенное измерение после отделения стронция и измерение после установления равновесия Sr- Y-90 с абсорбером для исключения β -излучения Sr-90.

Метод 4: Измерение фракции стронция после отделения, а затем спустя несколько дней. Измеряемые активности обуславливаются образованием Y-90 и распадом Sr-89. Получаем два уравнения с двумя неизвестными долями активностей, из которых могут быть определены активности Sr-89 и Sr-90 /16/.

Метод 5: Измерение пробы стронция в равновесном состоянии в течение длительного промежутка времени. Измерение активности обуславливается распадом Sr-89. Из уравнения радиоактивного распада могут быть определены активности обоих изотопов стронция.

Метод 6: Измерение пробы стронция в равновесном состоянии при помощи двух алюминиевых абсорберов различной толщины, которые соответственно поглощают излучение Sr-90 (0,61 MeV) и излучение Sr-90 + Sr-89 (1,46 MeV).

Были изготовлены модельные смеси из растворов Sr-90 и Sr-89 с известной абсолютной активностью, причем эти пробы содержали различные доли обоих нуклидов, затем эти смеси анализировались указанными методами. В таблице V сопоставлены наблюдаемые отклонения от истинного значения в процентах. Из таблицы видно, что надежность этих методов частично сильно зависит от отношения активностей. В общем, метод 1 дает более надежные результаты. Однако, следует иметь в виду методы 2 и 4, которые показывают для определенных целей допустимые отклонения поскольку результаты определения получают непосредственно после отделения стронция или гораздо раньше, чем устанавливается равновесие Sr-90 - Y-90.

Таблица 1: Выгодные средства для элюирования более важных долгоживущих продуктов расщепления на катионите Вофатит КПС (0,28 см² x 12 см)

Средство для элюирования	Объем элюата	Элюированный нуклид
0,3 н HCl	15 см ³	Ru-106 Zr/Nb-95
0,5н HCl	25 см ³	Ru-106 Zr/Nb-95
0,75н HCl	35 см ³	Cs-137
0,2н H ₂ C ₂ O ₄	20 см ³	Zr/Nb-95
0,5н H ₂ C ₂ O ₄	20 см ³	Zr/Nb-95
1,0н HCl	100 - 150 см ³	Sr-89
0,25н цитрат аммония	30 см ³	Y-91
+ 0,2н аммиак /рН = 6,9/		Ce-144

Таблица II: Укороченная последовательность элюирования для отделения продуктов расщепления катионита Вофатит КПС

Средство для элюирования	Объем элюата	Элюированный нуклид
0,75н HCl	50 см ³	Ru, Cs, Zr/Nb (частично)
0,5н H ₂ C ₂ O ₄	35 см ³	Zr/Nb
1,0н HCl	100 - 150 см ³	Sr
цитрат аммония	35 см ³	Y - Ce

Таблица III: Факторы деконтаминации некоторых сопутствующих нуклидов при отделении Sr-90 на катионите Вофатит КПС

Нуклид	Фактор деконтаминации
Cs-137	10 ⁴
Ce-144	10 ⁴
Zr/Nb-95	10 ²
Ru-106	10 ²

Таблица 1У: Результаты отделения Sr-90 из раствора топливных элементов типа ЕК-10 на ионом обменнике с Вофатитом КПС

Номер пробы	Содержание Sr-90 в г раствора (μCi)	Выгорание (% fisa)	
		по содержанию Sr-90	по содержанию Cs-137
1	96,09	13,26	13,32
	94,36		
	95,16		
	95,20		
2	129,6	15,81	17,00
	131,0		
	130,4		
3	122,4	15,08	15,81
	121,1		
	121,7		
	121,8		

Таблица У: Отклонения (в %) определенного содержания Sr-90 и Sr-89 от истинного значения для различных методов распознавания

Метод	Отклонение от истинного значения в %					
	Соотношение Sr-89/Sr-90					
	95:5	90:10	75:25	50:50	25:75	10:90
1	0,5 ^{x/}	0,5 -	0,5 1,5	1,0 -	0,5 0,5	2,0 -
2	0,5 2,5	0,5 4,0	0,5 2,0	1,0 -	4,0 0,5	8,0 1,0
3	0,5 2,5	0,5 3,0	0,5 1,0	1,0 1,0	0,5 0,5	6,0 -
4	1,0 4,0	3,0 2,0	1,0 3,0	4,0 1,0	1,0 0,5	6,0 0,5
5	1,0 3,0	1,0 2,0	3,0 2,0	3,0 2,0	3,0 5,0	5,0 5,0
6	3,0 9,0	2,0 8,0	4,0 7,0	10,0 3,0	7,0 3,0	12,0 2,0

^{x/} Первое значение: Отклонение от истинного значения для Sr-89
 Второе значение: Отклонение от истинного значения для Sr-90

ЛИТЕРАТУРА

- /1/ J. Bubernak, J.W.T. Meadows, M. Lew, G.M. Matlack: TID-7629, (1961)
- /2/ A. Hermann, L. Baraniak, S. Hübener, I. Katzwinkel, R. Legler: Report ZfK-256 (1974)
- /3/ "Methods of Radiochemical Analysis", published under the auspices of FAO, IAEA and WHO, 1966, p. 52-55
- /4/ М.И. Шилкина, М.В. Васильева, Л.И. Геденов: Радиохимия 15, 584 (1973)
- /5/ A.T. Rane, K.S. Bhatki: Analyt. Chem. 38, 1598 (1966)
- /6/ E. Minami, M. Honda, Y. Sasaki: Bull. Chem. Sec. Japan 31, 372 (1958)
- /7/ H. Natsume, H. Umezawa, T. Suzuki, F. Ichikawa, T. Sato, S. Baba, H. Amano: J. Radioanalyt. Chem. 7, 189 (1971)
- /8/ W.C. Johnson, Jr.: Analyt. Chem. 38, 954 (1966)
- /9/ A. Hermann, R. Legler: будет опубликовано
- /10/ J. van R. Smit, W. Robb: J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 509 (1964)
- /11/ W.G. Mathers, C.W.K. Hoelke: Analyt. Chem. 35, 2064 (1963)
- /12/ M. Stoeppler, M. Cremer, K. May: Jül-818-CA (1971)
- /13/ R.F. Doering, W.D. Tucker, L.G. Stang: J. Inorg. Nucl. Chem. 15, 215 (1960)
- /14/ E.A. Bryant, J.E. Sattizahn, B. Warren: Analyt. Chem. 31, 344 (1959)
- /15/ Y. Suzuki: Int. J. Appl. Rad. Isotopes 15, 599 (1964)
- /16/ R.J. Velten: Nucl. Instr. Methods 42, 169 (1966)

ДИСКУССИЯ

Клигин Какова погрешность определения степени выгорания по монитору Sr-90 ?

Херманн Погрешность мы оценили в 7-8%.

Клигин Как измеряли активность стронция-90?

Херманн Активность стронция-90 определяли простым счетом β -лучей на торцевом счетчике.

Смулак Какое время занимает полный анализ стронция?

Херманн Одно разделение занимает несколько часов, однако, надо учесть простой способ разделения на ионообменной колонне, так что несколько опытов можно проводить одновременно. Самое большое время занимает установление равновесия Sr-90/Y-90, поскольку измерения активности проводились после достижения радиоактивного равновесия.

Кртил Какое было влияние паразитных активностей (продуктов деления) на точность измерения β -активности Sr-90 ?

Херманн В исследованных нами образцах очистка γ -активных продуктов деления была достаточная, чтобы никаких помех при измерении β -активности не возникало. Дополнительно помехи снижаются малой чувствительностью торцевого счетчика по отношению к γ -лучам и возможностью измерения β -излучения Y-90 через алюминиевую фольгу.

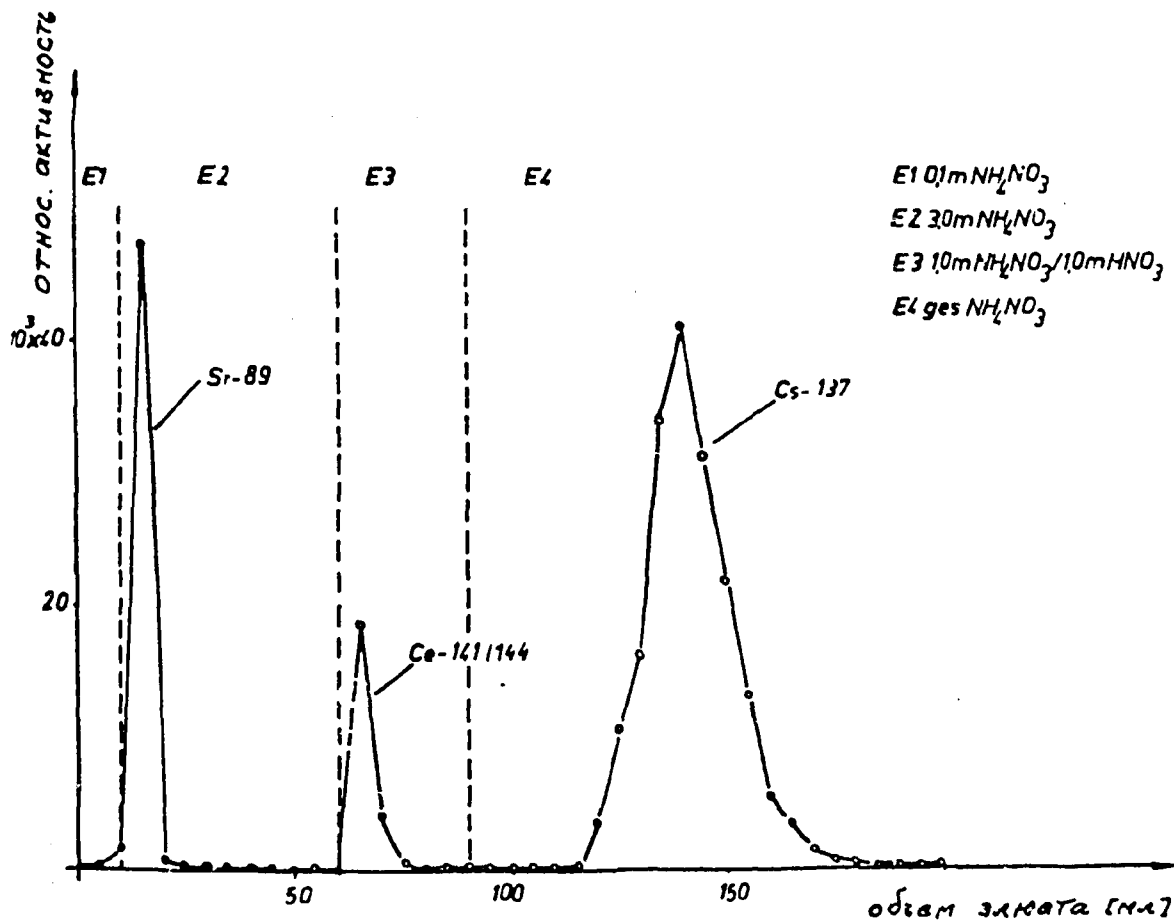


Рис.1. Разделение смеси из Sr-89, Ce-144 и Cs-137 на обменнике фосфоромолибдата аммония

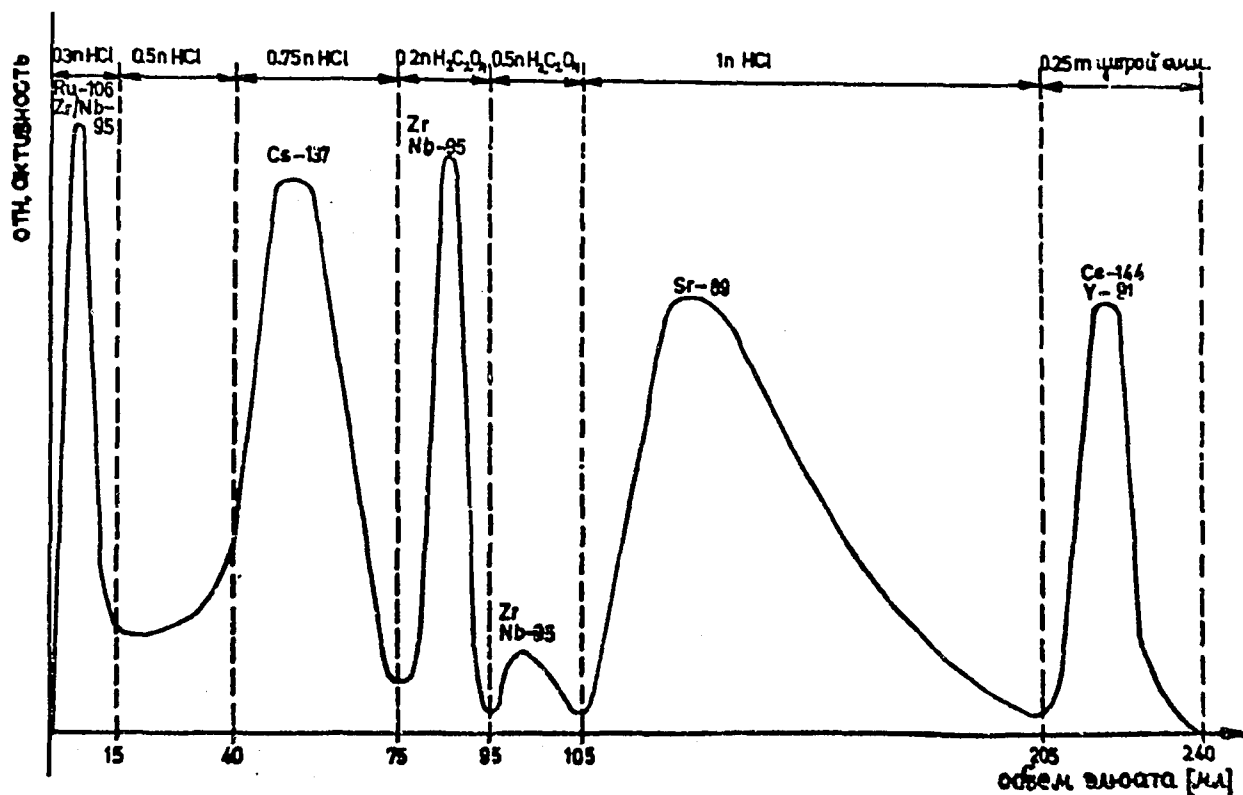


Рис.2. Разделение смеси долгоживущих продуктов расщепления на катионите Вофатит КПС

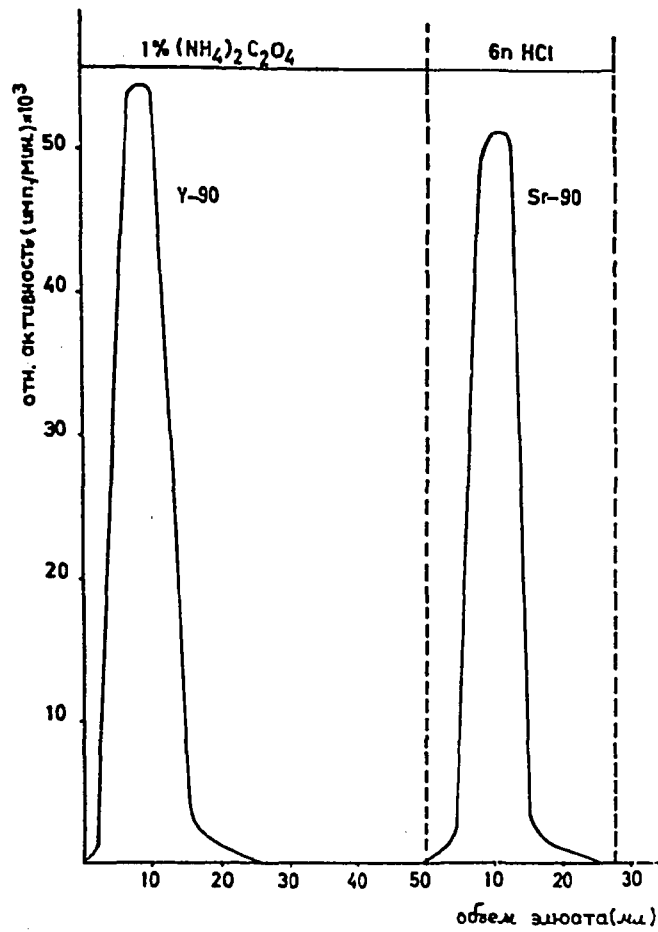


Рис.3. Отделение Sr-90 и Y-90 на катионите Вофатит КПС