

HF00 5162

ILLY H.

KFKI-1980-69

**NYOMOTTVIZES REAKTOROK PRIMER VÍZKÖRÉNEK
ANALITIKAI ÉS MINTAVÉTELI PROBLÉMÁI**

IRODALMI TANULMÁNY

Illy H.

**Központi Fizikai Kutató Intézet
1525 Budapest 114, Pf. 49**

**HU ISSN 0368 5330
ISBN 963 371 709 4**

KIVONAT

Részletesen ismertetjük azokat az utóbbi 8-10 évben közzétett analitikai módszereket, amelyek nyomottvízes reaktorok primer hűtővizének analizésére és mintavételére vonatkoznak, a következő csoportosításban:

1. Mintavétel, mintaelőkészítés
2. Vizben oldott gázok vizsgálata
3. Sugárzó anyagok vizsgálata
4. A reaktivitás szabályozására használt bórsav koncentráció ellenőrzése

E munka irodalomjegyzékét és annak a használatát elősegítő bevezetőt külön riportban közzöltük: KFKI-80-48 (1980).

АННОТАЦИЯ

Данный обзор является обобщением аналитических методов, которые за последние 8-10 лет используются для отбора проб и анализа охлаждающей воды первого контура водо-водяных двухконтурных реакторов. Публикуемый материал группируется согласно следующему:

1. Отбор проб и подготовка
2. Анализ газов, растворенных в воде
3. Измерение радиоактивных веществ
4. Контроль концентрации борной кислоты, используемой для регулирования реактивности

Список литературы и краткое пояснение к нему даются в отдельном выпуске KFKI-80-48 (1980).

ABSTRACT

Details of recent analytical methods on the analysis and sampling of a PWR primary coolant are given as follows:

1. Sampling and preparation
2. Analysis of the gases dissolved in the water
3. Monitoring of radiating substances
4. Checking of boric acid concentration which controls the reactivity

The bibliography of this work and its directions for use are published in a separate report: KFKI-80-48 (1980).

TARTALOMJEGYZÉK

	Oldal
BEVEZETÉS	1
1. MINTAVÉTEL, MINTAELŐKÉSZÍTÉS	3
2. VIZBEN OLDOTT GÁZOK VIZSGÁLATA	8
Nemes gázok	8
Oxigén	10
Széndioxid	11
Nitrogén	12
Ammónia	12
Klór, klorid	13
Gázok egymás mellett történő elválasztása	13
3. SUGÁRZÓ ANYAGOK VIZSGÁLATA	16
3.1 Hasadék detektálás	16
3.2 Gáztermékek kivonása a primer hűtőkörből	17
3.3 A primer vízkör radioanalitikája	18
Jód, jodid	22
Cézium	23
Hidrogén izotópok: hidrogén, deutérium, trícium	23
4. A REAKTIVITÁS SZABÁLYOZÁSÁRA HASZNÁLT BÓRSAV KONCENTRÁCIÓ ELLENŐRZÉSE	25
Konkluzió	28
IRODALOMJEGYZÉK	Külön kötve: KFKI Report 1980-48

BEVEZETÉS

A hazánkban épülő Paksi Atomerőmű üzemeltetésével kapcsolatban számos probléma vár megoldásra. Ezek egyike a primer vízkörrel kapcsolatos analitikai probléma, valamint a mintavétel kérdése.

Ezen erőmű hőenergia forrása V-213 típusu nyomottvizes reaktor. Könnyű vízzel moderálják és hűtik. A hőhordozó 125 kp/cm² nyomású, 295 °C-os, sótalanított víz. A reaktor fűtőanyaga enyhén dúsított urándioxid. A keringtető csővezetékek rozsdamentes acélcsövek; külső átmérő: 560 mm, falvastagság: 34 mm.

A lassu reaktivitás hatások kompenzálása, a szubkritikusság biztosítása és a reaktor lassu leállítása a vízhez adagolt bórsav koncentrációjának változtatásával történik [G 10].

A primer hűtőviznek a reaktor neutron-mezejében történő keringésekor - neutronok hatására - gázok, sugárzó anyagok, (aktivációs termékek) stb. keletkeznek a hűtővizben levő szennyező anyagokból, vagy pl. a víz radiolízise által, ionizáló sugárzás hatására [G 9]. A szennyezések vagy már eredendően benne lehetnek a vízben, vagy menet közben kerülhetnek bele, mint pl. korróziós termékek a csövek faláról. Különösen fontos szennyezés lehet az uránium, amely általában nyomokban van jelen a fűtőelemek felületén. Az ebből keletkező hasadó termékek belekerülhetnek a hűtővizbe. Az uránium és a belőle származó hasadási termékek akkor is belekerülhetnek a primer hűtőkörbe, ha a fűtőelemek tokja megreped. A radioizotópok közt első a kripton és a xenon, amely belép a hűtővizbe, s ezért alkalmas repedés-jelzőnek (monitor) bizonyul [NG 6].

Mindezekből nyilvánvalóan következik, hogy az erőmű biztonságos üzemeltetéséhez szükség van a primer vízkör állandó megfigyelésére.

E megfigyelés a primer hűtővizből vett minta analízisén alapul. Négy fő szempont szerint célszerű a vizsgálatokat végezni:

- Vízben oldott gázok vizsgálata.
- Sugárzó anyagok vizsgálata.
- A reaktivitás szabályozására használt bórsav koncentráció ellenőrzése.
- Alapvető, oldható és oldhatatlan korróziós termékek vizsgálata.

E munka keretében nem foglalkozunk a nagyszámú korróziós termék vizsgálatával, csak a korróziót előidéző, vízben oldott gázok (H₂, O₂, Cl₂, NH₃, CO₂ stb.) meghatározásával (lásd 2. fejezet).

Tekintettel a primer hűtőkörben jelenlevő nagy nyomásra és hőmérsékletre, a mintavétel kérdése és a minta előkészítése is fontos részét képezi e munkának.

E munka során arra törekedtünk, hogy lehetőleg modern módszerekkel ismerkedjünk meg. Ezért átvizsgáltuk azt az irodalmi anyagot, amelyeket az utóbbi 8-10 évben publikáltak e tárgykörökben. Néhány esetben tettünk csak kivételt - régebbi irodalmi hivatkozások közlésével -, ahol ezt szükségesnek tartottuk.

Az irodalomjegyzéket és annak a használatát elősegítő bevezetőt a KFKI-1980-48 számú reportban külön tettük közzé.

1. MINTAVÉTEL, MINTAELOKÉSZÍTÉS

A mérőszakasz kialakításával kapcsolatban az első probléma gépészeti vonatkozásban jelentkezik, mivel a primerköri hőhordozó 125 kp/cm^2 nyomású és kb. 300°C hőmérsékletű. A mérőszakaszba lépés előtt meg kell oldani a megfelelő nyomás- és hőmérséklet csökkentést [NMT 1].

Ezt a problémát a következőképpen oldják meg Saclayban (Franciaország) a vízkémiai laboratóriumban [G 2]:

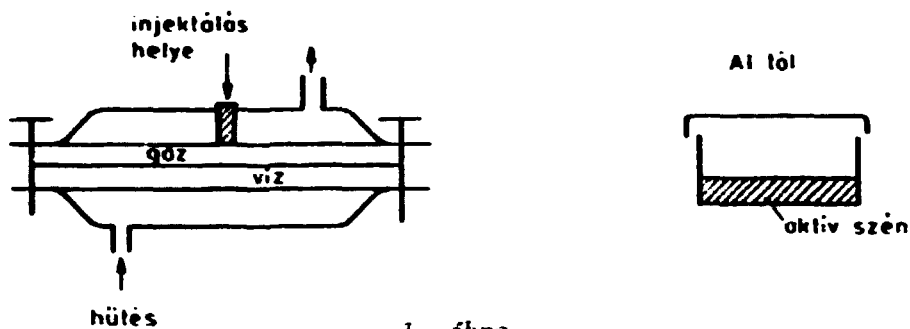
A mintázó vezetékek kapilláris típusúak. Rozsdamentes acél a szerkezeti anyagok, s oly módon vannak megválasztva, hogy a víz nyomását 1 bar-ra csökkentik az első analitikai ágon, s 10 bar-ra a másodikon, miközben a hőmérsékletet 40°C -ra csökkentik vízűtő készülék segítségével. A folyadék lineáris áramlási sebessége 1 m/s -nál nagyobb. A mintavétel vezérlése elektromágneses szelepekkel történik. A berendezés magában foglal egy "Technicon auto-analizátor"-t, egy oldott gáz analizátort, egy elektromos vezetőképesség-mérő cellát és egy pH-mérő elektródot. Az etalonok periodikus áthaladását szintén a programozó irányítja.

Ugyancsak a "Technicon Auto Analyzer" berendezés használatát írja le Galley, M.R. [S 6]. A minták folyamatosan áramlanak a hurokból egy nyomás- és hőmérsékletcsökkentő berendezésen át. A mintákat a nagynyomású és nagyhőmérsékletű hurok különböző pontjaiból egy $1/8$ inch belső átmérőjű, rozsdamentes acélcsövön át veszik ki. A minták átáramlanak egy kifagyasztón, egy visszacsapó szelepen (shut off valve), egy szűrőn, majd egy finom ellenőrzésű tűszelepen. Ez kb. 1 atmoszférára redukálja a nyomást, s a minta áramlását $1,0\text{--}40,0 \text{ ml/min}$ tartományra szabályozza.

Gross, K.C. és munkatársai [S 7] azt találták, hogy a mintavételhez $0,57 \text{ kg}$ primer hűtővizre van szükség ahhoz, hogy elegendő térfogatu radioaktív gázt nyerjenek tömegspektrometriás azonosításukhoz. Megemlítik még a szerzők, hogy a nyomottvizes reaktor hűtővizéből "standard technikával" lehet mintát venni.

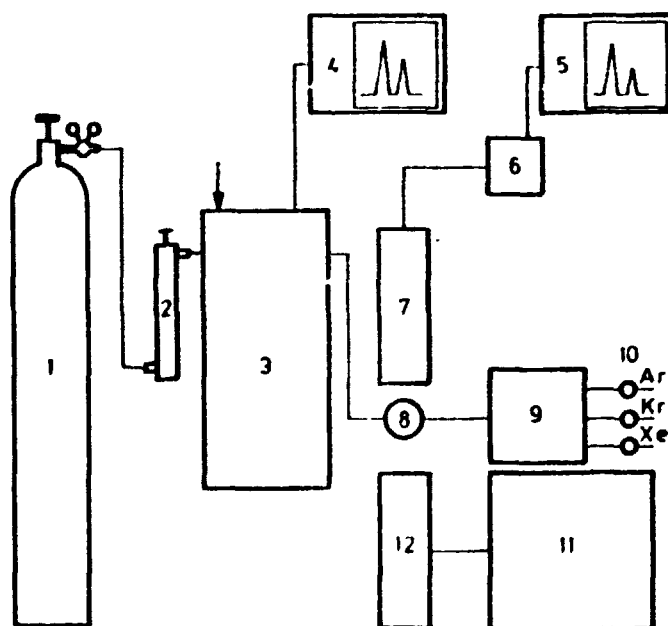
Bohunicében (Csehszlovákia) szintén nyomottvizes atomerőmű üzemel [S 12]. Itt a primer vízkörből kapillárisok vezetnek a manipulációs kamrába, amik csapokkal záródnak. E csapokon át, kissé átalakított Liebig-hűtőbe veszik a mintát (1. ábra). A hűtő vízszintes csövén át áramoltatják a vizet, majd két végét lezárják. A csőben szétválik a gáz a víztől. A gáztérbe a mintavételi ponton át beszurnak injekciós tűvel, s ebbe szívják fel a gázmintát. Ezt egy

előre elkészített, kb. 50 mm átmérőjű, lefedett alumínium tálkába helyezett porózus, nagy abszorbeáló képességű anyagba (pl. aktív szén) injektálják. E minta gamma-sugárzását Ge/Li-detektorral mérik.



1. ábra

A Kola-félszigeten (Szovjetunió) üzemelő VVER-440 típusu atomerőműben [GA 23] a mintavétel úgy történik, hogy a gázfázis elkülönítésére szolgáló speciális üvegberendezéshez manosztát kapcsolódik. Ebben CaCl_2 -on átbuborékoltatják a gázmintát. Innen 1 ml-es térfogatú injekciós tűvel mintát vesznek, ahonnan gázkromatográfba injektálják a gázmintát (lásd 2. ábra).



2. ábra

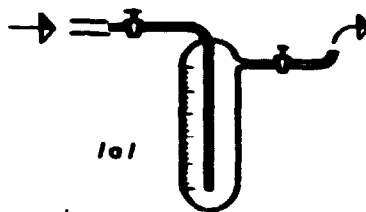
[GA 23]

1. vívgáz, 2. rotaméter, 3. kromatográf, 4. hővezetőképességi detektor írója, 5. radioaktivitást mérő detektor írója, 6. radioakt. detektor jel-átalakító, 7. radioaktivitást mérő detektor, 8. radioakt. gázgyűjtő, 9. gázdram elosztó, 10. csapdák, 11. analíztor, 12. szcintillációs detektor

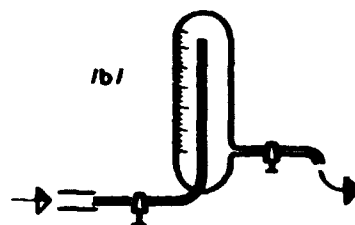
A kolonnáról kijövő Ar-izotóp után a gázáramlást átkapcsolják a következő csapdára, ahol a Kr-t gyűjtik össze, majd a Xe-csapdára. A csapdák aktív szennet tartalmaznak. Az így összegyűjtött frakciókat gamma-spektrométerrel mérik.

A Novovoronyezsi Atomerőműben (Szovjetunió) a primerkörü hőhordozó speciális vizzisztitójának kevertágyas ioncserélője előtt és után veszik a vizmintát [S 2]. Ebből gáztartalmat, összaktivitást, izotópösszetételt határoznak meg. A mérés roncsolásos módszerrel, az izotópok szétválasztását követő félvezető detektoros (Ge/Li, $V=40 \text{ cm}^3$) gamma-spektrum felvételével történik, az összaktivitás kivételével, amit a bepárolt minta szárazmaradékából GM-csővel, mint béta-aktivitást határoznak meg.

A meghatározáshoz szükséges mintát az ioncserélő szűrőhöz tartozó mintavevő szekrényben veszik. A gázokat speciális kialakítású, üvegből készült, térfogati beosztással ellátott, 100 ml térfogatu mintavevőben fogják fel (3. ábra). A mintavevő edényt gumicsővel csatlakoztatják a mintavezetékhez úgy, hogy csapjai felső állásban legyenek (a). Kb. 10-15 percen át öblítik a hőhordozóval, melynek célja az, hogy a mintavevő vezetéken a korábbi mintavételből visszamaradt hőhordozó kiürüljön. Az edényt ezután úgy fordítják át, hogy a csapok alsó állásban legyenek (b), és 1000 ml vizet engednek átfolyani rajta. A gáz nagy része az edény felső részén gyűlik össze, térfogata leolvasható. Az így elvált gázfázisból orvosi fecskendővel mintát vesznek, majd aktiv szénbe injektálják, aminek aktivitását Ge/Li-detektorral mérik.

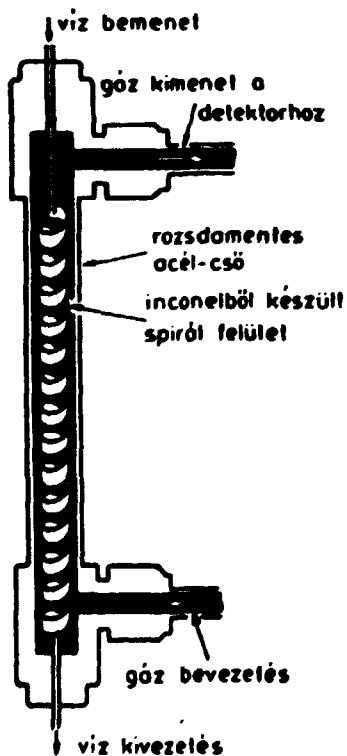


1a/



1b/

3. ábra
[S 2]



4. ábra
[G 1]

Az aktivitási problémák minimalizálására Allison, G.M. az on-line analízist ajánlja [G 1]. A gázanalízis megkönnyítésére gáztalanítót (gas stripper) használnak a hűtővizben oldott gázok felszabadítására, majd bevezetik azokat egy folyamat (process) kromatográfba. A gáztalanítók egyik változatát mutatjuk be a 4. ábrán.

Valamennyiben ugyanaz az elv érvényesül. A vizminta 2 ml/perc sebességgel áramlik felülről lefelé, s ellenáramban találkozik a kb. 4 ml/perc sebességgel haladó, kiűző gázzal. Ezen berendezések első számú követelménye, hogy a víz- és a gázáram állandó legyen. A nyomáscsökkentő és áramlásszabályzó berendezés az 5. ábrán látható.

Egy német szabadalomban leírtak szerint szintén Ge/Li-detektorral mérik a primer vízkör gamma-sugárzását egy mellékáramoltató rendszerben [S 11].

Egy francia szabadalom olyan módszert és mintavételi berendezést ismertet, ami elválasztja a folyadékot a gázfázistól egy nyomás alatt levő folyadék-áramban [S 3]. Nyomottvízes reaktorok esetére ajánlják a szerzők e szabadalmukat (6. ábra).

Az acéltartály közvetlen kapcsolatban van a primer vízkörrel a 2 és 11 szelepen át. A benne uralkodó nyomást a 10 szelepen át lehet mérni D manométerrel. A B tartály szerepe az, hogy kiegyenlítse az A-ban levő és a C elmozdítható mintavevőben uralkodó nyomáskülönbséget. A 12-es pontról a 7 és 9 szelepen át lehet mosó gázt bevezetni a rendszerbe (pl. N_2 v. He). Ez az E manométerrel és az F áramlásmérővel van ellátva. Végül is a vízből kiűzött gázt tovább lehet vinni analizálni.

Végezetül még két magánközleményre utalnánk.

Az egyik a francia COMEF cég ajánlata [S 4]. E cég 242 870 francia frankért ajánl a primer vízkörhöz kapcsolható mintavevő berendezést. Ez az ajánlat 3 mintavevőre, 4 kálium mérőre (vezetőképesség mérés alapján működik), 2 hidrogén mérőre (folyamatos, hővezetőképesség mérésen alapul) vonatkozik.

A másik mintavevő berendezés a Loviisai Atomerőműben (Finnország) üzemel, amiről egy magánjelentésben olvashatunk [S 9].

2. VÍZBEN OLDOTT GÁZOK VIZSGÁLATA

Atomerőművek hűtővizének ellenőrzésében fontos feladat a benne levő gázok mennyiségének, minőségének, radioaktivitásának, s azok változásának ismerete.

A VVER-típusú reaktor üzemelése során gáztermékek keletkeznek. E gázkomponenseknek gázkromatográfiás módszerrel történő elválasztása, néhány frakció radioaktivitásának mérésével kombinálva, hasznos lehet a hűtővíz ellenőrzésére, főleg a primer körben.

Ezt a módszert használják a Bohunicei Atomerőműben (Csehszlovákia) [GA 26]. A hűtővizben levő gázkeverék, ami alkalmas kromatográfiás elválasztásra O_2 -t, N_2 -t, Ar-t, CO-ot, CH_4 -et, Kr-t, Xe-t tartalmaz; radioaktív alkotók lehetnek a ^{41}Ar , valamint a Kr és Xe izotópjai.

A ^{16}N , ^{17}N , ^{18}O radioaktív izotópjainak nincs technológiai jelentősége. A legtöbb esetben ezért elhanyagolhatóak a hűtővíz radioaktív mérése és analízise során [GA 17].

A tiszta komponensek tömegeinek meghatározására hővezetőképességi detektor, a radioaktivitás detektálására pedig áramlás-típusú detektor (flow-type pulse detector) alkalmas.

Az összes fent említett gáz a hűtővizben $10^{-1} - 10^{-4}$ súlyt-ban van jelen, illetve a Kr és a Xe még ennél is kisebb koncentrációban.

A következőkben a gázkomponensek típusai szerint igyekszünk összefoglalni az irodalmi hivatkozásokat.

Nemes gázok

A Bohunicei Atomerőműben az Ar-t és a Kr-t egy 5,5 m hosszú, Porapak Q-val töltött kolonnán, a Xe-t pedig egy 0,5 m hosszú, Synachrom G-5-tel töltött kolonnán kromatografálják $0^\circ C$ -on [GA 26].

Massimino, D. [NG 8] Ar, Xe, Kr-t választott el 4 perc alatt 3 m hosszú szilikagél kolonnán $75^\circ C$ -on, vagy 4 m-es aktív szén kolonnán He-vivőgázt használva (7. ábra).

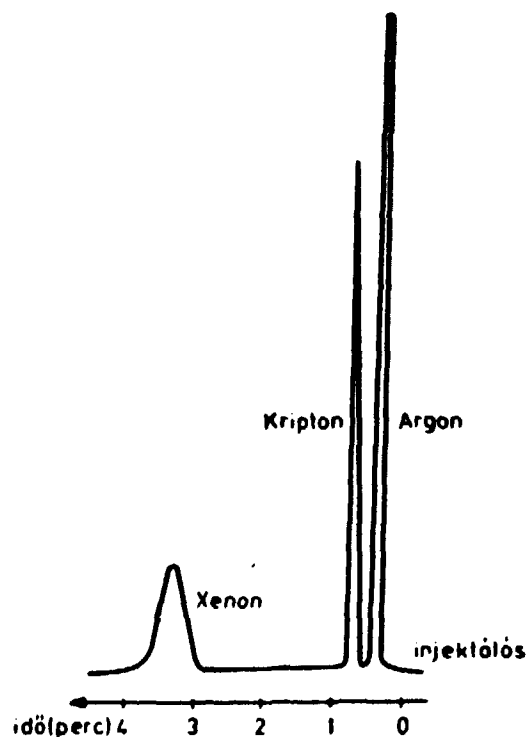
Mindkét előbb említett szerző automatikus analízist valósított meg.

Koch, R.C. és munkatársa [NG 5] analitikai módszert és berendezést fejlesztett ki radioaktív hasadási gázok gyors meghatározására He-áramban.

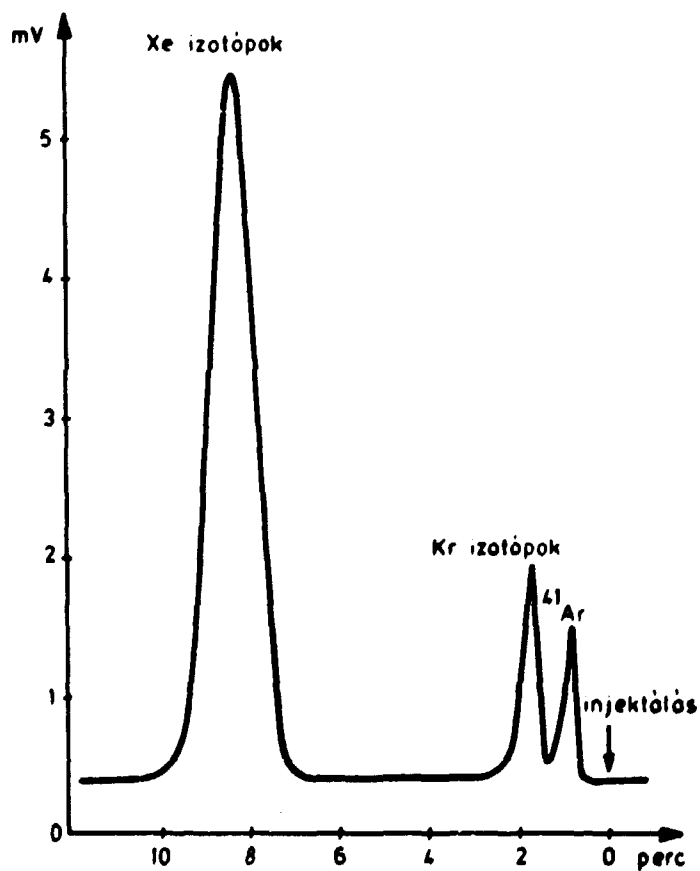
A Xe-t és a Kr-t sikerült teljesen elválasztaniuk egymástól és egyéb hasadási termékektől.

A Kola-félszigeti atomerőmű működése közben keletkező radioaktív nemes gázok összetételének meghatározását a Kurcsatov Intézetben kidolgozott gázkromatográfiás módszerrel végzik [GA 23]. 5 Å-ös molekulaszűrőn, 2 m-es kolonnán, 30-50 ml/perc vivőgáz-sebességgel 10 perc alatt elvégezhető az analízis (8. ábra).

Matuszek, J.M. és mtsainak módszere [NG 9] a hűtővizben található nemesgáz analízisre is alkalmazható. Néhány nemesgázféleséget: $^{37,39}\text{Ar}$, ^{85}Kr , $^{131\text{m},133\text{m},133}\text{Xe}$ -t azonosítottak gázkromatográfiás elválasztással. Kolonna töltésként molekulaszűrőt, detektorként gázarányossági számláló - sokcsatornás analizátort használtak. A gamma sugárzó gázokat Ge/Li-detektorral mérték.

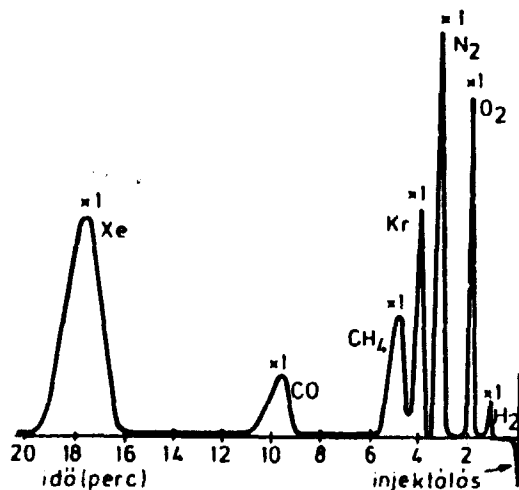


7. ábra
[NG 8]



8. ábra
[GA 23]

Aubeau, R. és mtsai [NG 1] Kr és Xe gázfázisú kromatográfiáját úgy tanulmányozták, hogy az elválasztási módszer használható legyen más permanens gázok (H_2 , O_2 , Ar, N_2 , CO, CH_4) jelenlétében is. Pt-szálas hővezetőképességi detektort használtak, 2 m x 3 mm-es kolonnákat. Vivőgázként He-t alkalmaztak 50 ml/perc áramlási sebességgel. 50 °C-on nyertek megfelelő elválasztást 20 perc alatt (9. ábra).



9. ábra
[NG 1]

A minimális meghatározható mennyiség $0,2 \text{ mm}^3$ N.T.P. Kr és $0,5 \text{ mm}^3$ N.T.P. Xe volt.

Kis koncentrációjú radioaktív nemesgázok mérésére Botlino, A. és mtsai dolgoztak ki módszert [NG 2]. Gázkromatográfiás technikát használtak. A módszer folyamatos.

Ugyancsak gázkromatográfiás elválasztáson alapul Kritz, W.R. nemesgáz hasadási termék monitora [NG 6]. Lényege az, hogy a reaktor hűtővizéből He-mal úzik ki a radioaktív gázokat, utána megszáritják, majd bevezetik a monitorba. Ez egy 5 Å-ös molekulaszűrővel töltött alumínium-kolonna. A kolonnán elvált anyagokat béta-érzékelővel detektálják.

Oxigén

Amint már említettük a bevezetőben, magreaktorok hűtővizében igen káros az oxigén jelenléte. Korróziót okoz. Ezért a primer hűtőkörben történő detektálásának és mennyiségi meghatározásának nagy gyakorlati jelentősége van.

A vízben oldott oxigén klasszikus kémiai meghatározása [O 8] igen hosszadalmas és munkaigényes eljárás; sok hibalehetőséget rejt magában.

Novovoronyezsben vizuális módszert használnak az oldott oxigén meghatározására [S 2]. Azonban kalibráló színsorozat segítségével is csak durván állapítható meg az oxigéntartalom.

Irodalmi összefoglalót találunk a Water Analysis című munkában [WCh 6 , WCh 15] az oxigén meghatározásáról.

Masson, J.P. [O 4] ismerteti a konduktometriás, coulometriás, volumetrikus és kromatográfiás módszereket is.

Gázkromatográfiás technikával, automatizált módon is választottak el oxigént Porapak-kolonnán 7 perc alatt. E módszerrel 0,1% - 25% oxigén határozható meg [O 2].

Uvegkapilláris adszorpciós kolonnán (175 m x 0,3 mm) még a $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ is elválasztható egymástól [O 1]. E szerzők 77-93 °K-en vitelezték ki az elválasztást, s vívőgázként 65% N_2 + 35% He keveréket használtak.

Néhány irodalmi felsorolást találunk oxigénnek más gázoktól történő gázkromatográfiás elválasztásáról a Hewlett-Packard cég Atlas-ában [GA 13]. Oxigénnek egyéb gázok mellett végzett elválasztásáról olvashatunk még a következő cikkekben: [GA 21, GA 26, G 2].

Az oxigén-meghatározás korszerű, folyamatos és gyors módszerét, valamint mintavétel nélküli állandó ellenőrzését ismerhetjük meg a következő leírásokból:

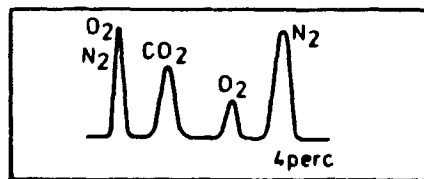
Az oxigén nagy paramágneses szuszceptibilitását használja fel az oxigén folyamatos analizisére a Taylor cég oxigén analizátora [O 7]. Két mérési tartománya van a készüléknek: 0-1% és 0-100%. Különböző típusokban kerül forgalomba: hordozható formában, vagy process-analizis céljaira automatikus mintázó rendszerrel ellátva.

Az Orion cég oldott oxigén monitort árul [O 5]. A berendezés 0-5, 0-10 és 0-20 ppm tartományban mér -5° és $+45^\circ \text{C}$ között. Hordozható. 2-csatornás rekordere folyamatosan méri az oldott oxigént és a hőmérsékletet. A víz hőmérsékletében bekövetkezett változásokat automatikusan kompenzálja. A beleépített keverő optimális vízáramlást biztosít (1 láb/sec).

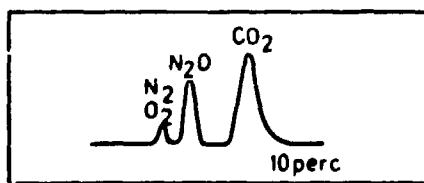
Széndioxid

A széndioxiddal ugyancsak korrozív tulajdonsága miatt foglalkozunk kiemelten.

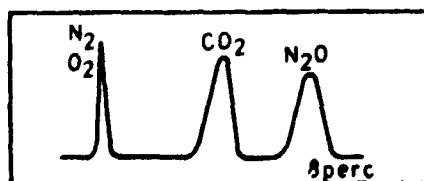
A széndioxidnak egyéb permanens gázoktól való gázkromatográfiás elkülönítésére a [GA 13] irodalmi hivatkozásban találunk néhány példát. Általában szilikagéllal vagy molekulaszűrővel töltött kolonnákat, vagy e kettő kombinációját használják a szerzők (10. ábra).



1' x 1/4" szilikagél
6' x 1/4" molekulaszűrő 5 Å
He 55 ml/perc, 80°



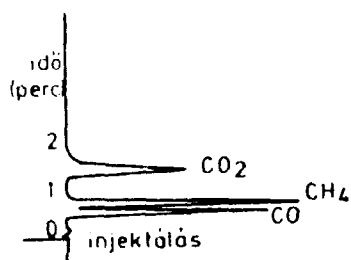
4' x 1/4" mol.szűrő előkolonna
+6' x 1/4" szilikagél



18" aktiv szén
He 115 ml/perc

10. ábra
[GA 13]

Más szerzők aktiv szénét vagy Porapak-Q töltetet használnak. Egyéb gázoktól történő gázkromatográfiás elválasztás esetén karbon-molekulaszűrő töltetet használnak [CO₂ 1]. Általában hővezetőképességi detektort használnak a széndioxid jelzésére.



11. ábra
[CO₂ 6]

A Taylor cég analizátor rendszere [CO₂ 6] kismennyiségű (0 - 1000 vpm) széndioxid meghatározására alkalmas. A 11. ábrán CO₂, CO és CH₄ N₂-ben levő keverékének 2 perc alatt történő elválasztását mutatjuk be Porapak-Q kolonnán, hydro-generator+lángionizációs detektor segítségével. Többkolonnás rendszert használva monitorozásra is alkalmas a berendezés.

Talán a legkorszerűbb megoldást az Orion cég ajánlja [I 13]. Széndioxid gáz-érzékelő elektródja 4,4 - 440 ppm koncentrációtartományban és 0 - 50 °C között használható. Mintavétel nélkül, folyamatosan működik.

Nitrogén

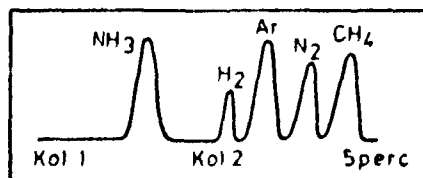
Ezen gáznak a többi permanens gáztól való elválasztására, ugyancsak gázkromatográfiás technikát ajánlunk. Általában ugyanolyan gázkromatográfiás körülmények közt választhatók el, mint az oxigén. Így a legtöbb, az oxigénnél felsorolt irodalmi hivatkozás e gázkomponensre is érvényes. [G 2, GA 13, 17, 21, 23, 26, O 2, 3, WCh 6, 15].

Érdekes megjegyezni, hogy nitrogén-izotópok elválasztása kromatográfiás technikával két olasz szerzőnek sikerült. Az egyik [N 2] 120 m x 4 mm, 1% squalannal nedvesített, -78 °C-os töltött kolonnát használt ¹⁴N₂/¹⁵N₂ elválasztására. A másik szerző [N 1] 175 m x 0,28 mm, 77 K^o-os maratott üvegkolonnát használt, vivőgázként 55% He + 45% CO-ot 0,6 ml/perc áramlási sebességgel. A retenciós idő 175 perc volt.

Ammónia

Novovoronyezsben a primer vízben levő ammónia mérését [S 2] titrálással oldják meg.

Ennél modernebb módszer ammóniának a gázkromatográfiás meghatározása [GA 13]. Az alább látható 12. ábrán carbowax 400-zal nedvesített, KOH-dal mosott teflon kolonnán és 5 Å molekulaszűrővel töltött kolonnán 90 °C-on 5 perc alatt valósították meg a szerzők ammóniának egyéb gázoktól való elválasztását.



12. ábra
[GA 13]

Az ammónia legmodernebb, mintavétel nélküli, folyamatos, direkt mérési módozata az

Orion cég gáz-érzékelő elektródájával történik [NH₃ 1]. A méréshatárok:
hm. = 0 - 50 °C, koncentráció tartomány = 0,02 - 17 000 ppm.

Klór, klorid

Jól ismert tény, hogy a rozsdamentes acélt klorid-tartalmu vizes oldatok megtámadják. Ezért tartjuk fontosnak, hogy a primer vizkör klorid-ion koncentrációjának meghatározására külön is felhívjuk a figyelmet.

A klorid-meghatározás három klasszikus kémiai módszere a következő [Cl 6]:

1. Argentometriás módszer. Ez 0,15 - 10 mg klorid jelenlétében alkalmazható. 2. Merkurinitrátos módszer. Ennek végpontmeghatározása könnyebben kivitelezhető. 3. Potenciometriás módszer. Ez szines és zavaros minták esetén használható.

Novovoronyezsben a kloridtartalom meghatározására fotométert alkalmaznak [S 2]. A módszer elve az, hogy az oldatban levő klorid ionok a hozzáadagolt Ag-ionokkal oldhatatlan AgCl-ot képeznek, ami a kis klorid-koncentráció következtében kolloid formában válik ki. Így az oldat fényáteresztő-képességének mértéke a klorid-koncentráció függvénye.

West, P.W. [Cl 10] a klorid-ionnak vízben való spektrofotometriás meghatározását adja meg. Előnye, hogy csak kistérfogatu minta szükséges, s a meghatározás egyszerű. Csak néhány kivételes esetben zavar másik ion.

Egy francia szabadalom [Cl 1] olyan folyamatot ír le, amely alkalmas igen kismennyiségű (kb. 0,1 ppm) kloridtartalmu vizek folyamatos detektálására. Egy mérőedényen át, amiben H⁺-kationos gyanta van, a vizet szabályozott áramlási sebességgel áramoltatják. Ebbe merül bele egy Ag-AgCl elektród és egy standard elektród, s a két elektród közti potenciálkülönbséget mérik.

Van Osch [Cl 9] egy folyamatosan és automatikusan működő klorid-monitort ír le. A minta-áramot AgNO₃ titráló oldattal keverik, aminek áramát ellenőrzik. A végpontjelet ion-szelektív áramlási elektróddal mérik.

Az ion-szelektív elektródnak potenciometrikus detektálással történő kombinációjából olyan áramlási cellát alakítottak ki [Cl 8], ami óránként legalább 50 minta analizisét teszi lehetővé.

További klorid-ion szelektív elektródok leírását találhatjuk a [WCh 15, Cl 5, I 13] irodalmi hivatkozásokban. Ezen szerzők automatikus és komputerezált változatot írnak le. A koncentrációtartomány klorid ionra 0,3 - 35 500 ppm, Cl₂-ra 0,1 - 21,27 ppm. Hőmérséklettartomány: 0 - 50°, illetve 0 - 80 °C.

Gázanalízis

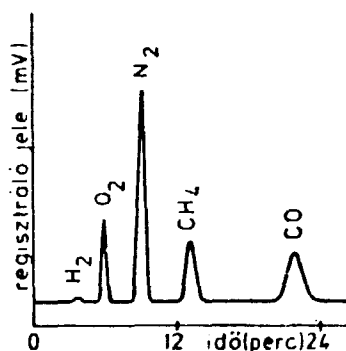
A továbbiakban olyan gázanalitikai módszerekről számolunk be, amelyek a primer vizkörben található gázok egymás mellett történő elválasztásáról referálnak.

Gázok analizisének izotóptechnikai alkalmazásáról számolnak be Leonhardt, J.W. és mtsai [GA 14].

Nemesgáz detektálásának gázkromatográfiával vagy kapilláris gázkromatográfiával való kombinálása alkalmas Ar, Ne, He-nak N_2 , H_2 , O_2 , H_2O mellett történő nagyérzékenységű detektálására. Indirekt elektronmobilitási detektort használnak N_2 , O_2 , H_2 , CO_2 , CH_4 , H_2O rutin-analizisére.

Dominey, D.A. és munkatársa [GA 3] olyan automatikus gázkromatográfot használt, ami képes volt a H_2 , O_2 , N_2 , Ar, CO, CO_2 , CH_4 automatikus kémiai és radiokémiai analizisét végrehajtani 30 percer. belül. Kolonnáikat molekulaszűrővel és szilikagéllal töltötték meg.

Jeltsch, E. és mtsa [GA 10] gázatmoszféra analizátora $200^\circ C$ -on szárított Linde molekulaszűrős (5\AA) 2-6 m hosszú kolonnán N_2 , H_2 , O_2 , Ar, Xe, Kr, Ne, CO, CO_2 , CH_4 -et választott el egymástól. 0,1 vpm-nél nagyobb pontosságot sikerült elérniük.



13. ábra
[GA 12]

Smith, K.A. és mtsa [GA 19] N_2 , O_2 , Ar, CO_2 stb. gázkeverék automatikus analizisét valósította meg gázkromatográfon.

Az O_2 , N_2 , NH_3 , H_2O stb. kvantitatív analizisének leírását találhatjuk meg egy másik gázkromatográfiás módszerben [GA 16].

12 láb hosszú, 5\AA molekulaszűrővel töltött kolonnát használnak H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 egymástól történő elválasztására [GA 20].

H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , Ne elválasztását és igen kismennyiségű detektálását valósították meg $40^\circ C$ -on (pl. 0,003 ppm H_2 !) [GA 6].

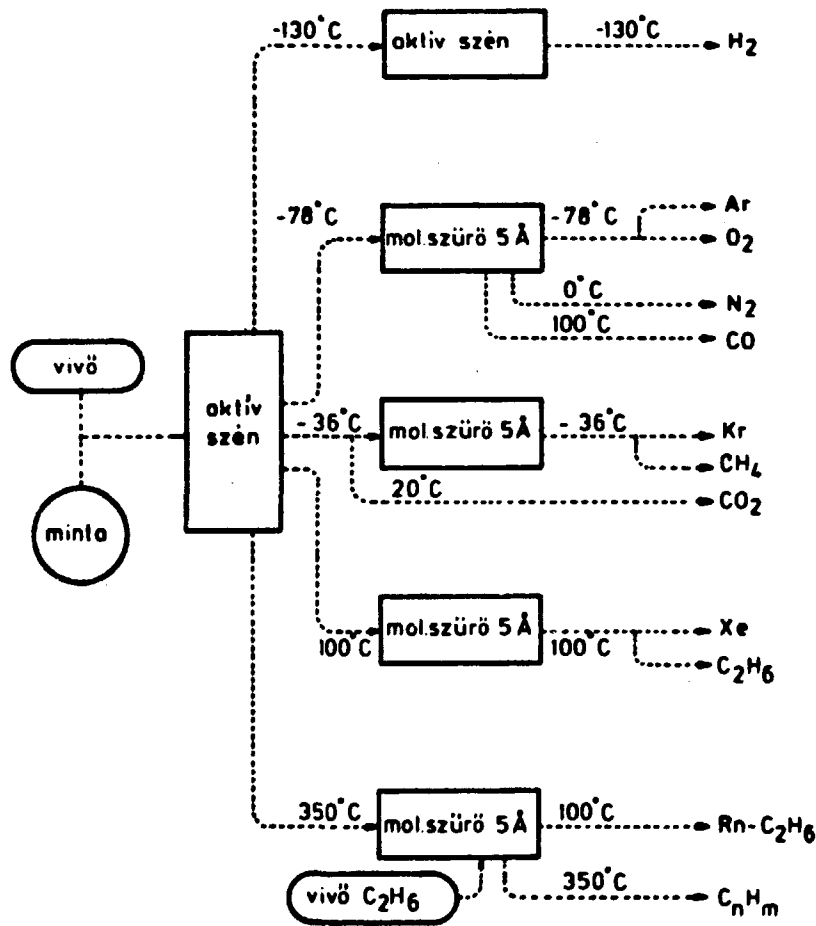
Kyryacos, G. és mtsa [GA 12] gázadszorpciós kromatográfiát használ H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO egymás mellett történő elválasztására. A 16 láb hosszú, 5\AA molekulaszűrővel töltött kolonnán elváló gázok kromatogramját a 13. ábrán mutatjuk be.

Adams, T.M. [GA 1] automatikus gázválasztó rendszert fejlesztett ki H_2 , N_2 , O_2 , CH_4 , CO, CO_2 , Ar, Kr, Xe és szénhidrogének elválasztására. A rendszeren belül hol molekulaszűrővel töltött, hol pedig aktiv szénrel töltött kolonnákat működtetett különböző hőmérsékleteken. A gázválasztás sematikus ábráját láthatjuk a 14. ábrán.

O_2 , N_2 , Ar, CO, CH_4 , Kr, Xe egymás melletti analizisét valósították meg Vespalec és mtsai 5,5 m hosszú, Porapak-Q-val töltött oszlopon, $0^\circ C$ -on, 50 ml/perc vivőgáz áramlási sebességgel, automatikus gázkromatográfiás analizátorral [GA 26].

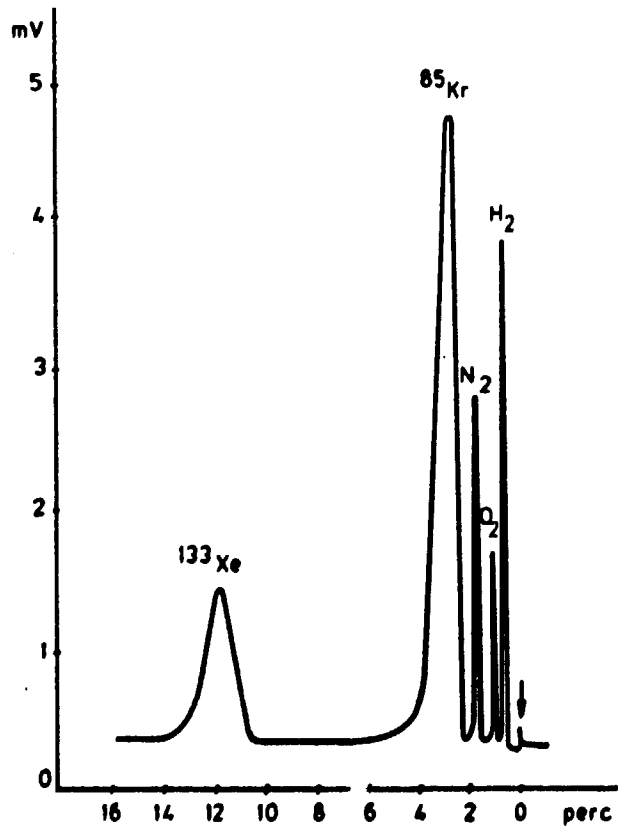
Radioaktív és nem radioaktív gázok univerzális gázkromatogramját láthatjuk (15. ábra) Trofimov, A.M. és mtsai munkájában [GA 23].

Egyik legmodernebb megoldásként egy angol cég ajánlatára hivatkozunk. Mikrokataraméterrel és ionizációs detektorral felszerelt process gázkromatográfot ajánlanak vízhűtéses reaktorok gáztermékeinek on-line analizisére [GA 21].



14. ábra
[GA 1]

16. ábra
[GA 23]



3. SUGÁRZÓ ANYAGOK VIZSGÁLATA A PRIMER VÍZKÖRBE

Az atomerőművek működésének elkerülhetetlen következménye radioaktív anyagok keletkezése. Bár ezen anyagok legnagyobb része a fűtőelem tokjában marad, kis mennyisége mégis kikerülhet onnan [G 3, G 5].

E fejezetben a nyomottvizes reaktorban keletkező sugárzó anyagok vizsgálatával oly módon foglalkozunk, hogy detektálásuk fényt derítsen a reaktor mag tokjának esetleges repedéseire (3.1), vagy a primer vízkörben jelenlevő gázoknak onnan történő kivonására (3.2) és radioanalitikájára (3.3).

3.1 Hasadék detektálás (leak detection)

Annak a valószínűsége, hogy a nyomottvizes reaktor primer hűtőköri vezetőke elreped, a maghűtő rendszer szimultán, váratlan meghibásodásával együtt - amely bizonyos körülmények között veszélyt okozhat a Zr-víz reakció következtében létrejövő H_2 és O_2 gáz felhalmozódás miatt (robbanásveszély!) - ennek gyakorisága kisebb, mint 10^{-7} /év [RS 3].

Ennek ellenére elengedhetetlenül szükséges a reaktor védelmi rendszerének, a sugárzást figyelő rendszer, valamint a hasadék detektálás (leak detection) kifejlesztése.

Abból a célból, hogy megfigyelhessük a hasadó anyagot körülvevő tok repedéseit, a rövidéletű hasadási termékek radioaktivitását kell detektálni, amelyek meghibásodás esetén elszennyezik a hűtőközeget. Ezt a hűtőközeget megnövekvő radioaktivitást kell megfigyelni ahhoz, hogy az esetleges meghibásodást azonnal észlelni lehessen [RM 5, 11, 15].

Ilyen elven működő módszert és berendezést ismerhetünk meg amerikai szabadalmakból. Az egyikben [RM 13] egy olyan detektáló berendezést ismertetnek a szerzők, amely a hasadási termékekből származó radioaktív ionokat gyűjti össze egy elektromos mező segítségével, amit aztán elektron-detektorral mérnek.

Egy másik hasadék-detektáló berendezés [S 1] olyan rendszert biztosít, amely sikeresen működik a reaktor üzemelése közben is, s alkalmas arra, hogy a primer hűtőközeg normál szennyezését megkülönböztesse a fűtőelem tokjának meghibásodásakor fellépő szennyezéstől.

Egy amerikai szabvány leírás [RM 2] olyan neutronemittáló mérőmódszerrel ismerteti meg, ami a reaktor hűtővizét keringtetni át a neutron-detektoron.

A reaktor fűtőelemeinek behelyezésekor előfordulhat, hogy kis mennyiségű fűtőanyag (pl. ^{235}U) elszennyezi a közeget. Az ebből származó gamma-sugárzást szintén detektálják, s ezért a detektorjel ezután már nemcsak egyedül a repedésre jellemző ^{85}Kr -tartalmat képviseli. Erre az esetre - egy radioaktív anyagnak egy másik jelenlétében történő meghatározására - ad meg mérési módszert egy angol szabadalom [NMT 3].

A "Technicon" cég is leír egy hasadék-detektálásra szolgáló berendezést [S 6]. Ez automatikusan működik.

Japán feltalálók ugyancsak hasadék detektálási rendszert fejlesztettek ki atomerőmű védelmi rendszeréhez [NMT 8, 7]. Az utóbbi találmányban leírt berendezés azon az elven alapul, hogy a nagyhőmérsékletű és nagynyomású gőz, mégha egészen kicsi hasadékon át is áramlik ki, infravörös sugárzást produkál, amelyet egy TV-kamerán képjellé alakítva lehet figyelni.

3.2 Gáztermékek kivonása a primer hűtőkörből

A legtöbb primer hasadási termék radioaktív. Több mint 300 különböző izotópot figyeltek meg a besugárzott fűtőelemben. Felezési idejük a másodperc tört részétől 10^7 évig változik. A rövidéletű izotópok gyors elválasztására, valamint a hosszúéletű vagy stabil hasadási termékek izolálására az extrakciós kromatográfia is alkalmas lehet [SEP 3].

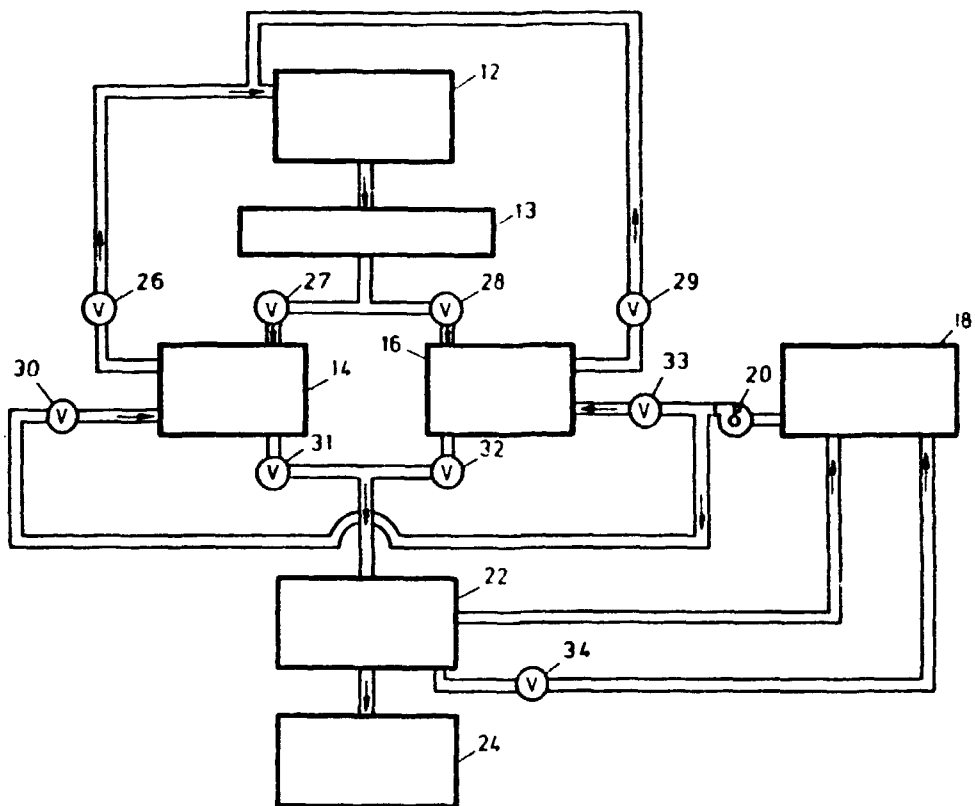
A reaktor primer vízkörében, hasadási termékek révén keletkező radioaktív gázokat ki kell vonni a primer hűtővizből és külön kell tárolni addig, amíg elvesztik radioaktivitásukat [SEP 7, 10], ugyanis a hasadási termékek felgyülemlenek a primer hűtőkörben, s így bemosódhatnak az atmoszférába, amit elszennyeznének. Ezért ezeket a gázokat ki kell vonni onnan, legalábbis időszakosan.

Egy magreaktorban a ^{238}U termális hasadásából származó radioaktív termékek közül alapvetőek a Xe- és a Kr-izotópjai [G 13]. A primer hűtővíz térfogata kb. 500-1000 m^3 körüli érték, s kb. 160 l normál állapotú Xe- és 40 l Kr-hasadási terméket tartalmazhat. Ezen kívül még stabil, oldott gázokat is. Éppen ezért igen jelentős a hűtőkörben levő gáz-koncentráció csökkentése.

Az egyik francia találmány tárgya éppen a magreaktor maradék gázainak (N_2 , radioaktív magok, H_2 és/vagy O_2) kezelése [SEP 4]. Lényege az, hogy a hűtőfolyadékban levő gázokat egy szeparátor választja el a folyadéktól.

Egy másik francia szabadalom [SEP 8] felhívja a figyelmet arra, hogy a radioaktív trícium kivonása a hűtőkörből elengedhetetlenül fontos. Ugyanis a reaktor hűtésére használt víz kis mennyisége a sugárzás hatására triciált vízzé alakul: HTO és T_2O . A több mint 370 m^3 hűtővízben mindössze 0,057 g trícium van, ami viszont 550 Curie sugárdózist képvisel! E találmány egy olyan berendezést ír le (16. ábra), amely kivonja és koncentrálja a tríciumot a magreaktor hűtővizéből anélkül, hogy nagymennyiségű energiát használna fel.

Mosófolyadéként különböző termékeket lehet használni, amelyek bázikusabbak a reaktor hűtővizénél (pl. 3N NaOH), ennél fogva kivonják a tríciumot a vízből.



16. ábra
[SEP 8]

12. magreaktor, 13. hőcserélő az összes gőznyomok kondenzálására, 14. és 16. csere cella a trícium kivonására, 18. mosófolyadék tartály (a mosófolyadéknak igen nagy affinitása van a tríciumhoz), 20. szivattyú a mosófolyadék keringtetéséhez, 22. desztilláló berendezés a tríciumnak a mosófolyadéktól történő elválasztására, 24. tároló a desztilláció során feldusult tríciumnak, 26., 27., 28., 29. szelepek a hűtőviz keringtetésének szabályozására, 30., 31., 32., 33. szelepek a mosófolyadék keringtetésének szabályozására

3.3 A primer vizkör radioanalitikája

A V-213 típusu, termikus reaktorral üzemelő atomerőmű fűtőanyaga ^{235}U -ban enyhén dúsított uránoxid (UO_2). A reaktor üzemének kezdeti időszakában a primerköri víz hasadási termék aktivitását a fűtőelem burkolatok ^{235}U felületi szennyezettsége okozza. A primerköri víz hasadási termék koncentrációja ép fűtőelem burkolatok esetén jelentéktelen. Az atomerőmű normál üzemvitele során azonban, fáradásos-korróziós folyamatok következtében a nióbbiummal ötvözött cirkónium burkolatok megsérülhetnek, hermetikusságuk

csökken. A kialakuló mikroszkópikus repedéseken át a hasadási termékek a nagynyomású és -hőmérsékletű vízbe jutnak, s ily módon növelik annak radioaktív koncentrációját [NMT 1]. A nukleáris technológiában számottevő jelentőséggel rendelkező izotópok majdnem mind gamma-emitterek. Az alábbi táblázatban a gamma-emittáló, legfontosabbnak ítélt hasadási termék magokat és nukleáris állandóit mutatjuk be: [NMT 1].

I. táblázat [NMT 1]

Hasadási termékek

Hasadási termék	Felezési idő	Hasadási hozam	Emittált legfontosabb gamma energia (keV) és abszolút intenzitás	
1	2	3	4	
⁸⁴ Br	31,8 m	0,959	881,6 1015,9 1897,6 2484,1	(41,60) (6,16) (14,70) (6,66)
⁸⁷ Br	55,7 s	2,64	604,0 1419,1 1465,4 1476,2 2561,0 4136,0	(50,20) (100,00) (37,20) (32,80) (10,60) (18,60)
^{85m} Kr	4,40 h	1,30	151,0 304,47	(76,10) (13,50)
⁸⁵ Kr	10,73 a	1,30	513,98	(0,43)
⁸⁷ Kr	76,4 m	2,64	402,70 2554,50	(48,40) (8,65)
⁸⁸ Kr	2,80 h	3,69	196,10 834,7 1529,8 2195,9 2392,0	(38,00) (13,10) (11,50) (15,00) (38,00)
⁸⁹ Kr	3,18 m	4,77	220,6 497,8 586,4 1533,4	(25,00) (11,00) (21,00) (11,00)
⁹⁰ Kr	32,3 s	5,89	121,5 242,0 539,8 1118,6 1118,7 1537,0	(58,00) (17,00) (31,00) (38,00) (15,00) (14,00)
⁸⁸ Rb	17,8 s	3,69	898,0 1836,16	(14,50) (21,40)

I. táblázat folytatása

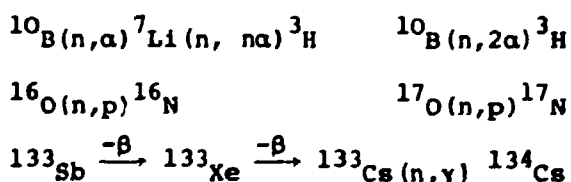
Hasadási termék	Felezési idő	Hasadási hozam	Emittált legfontosabb gamma energia (keV) és abszolút intenzitás	
1	2	3	4	
⁸⁹ Rb	15,4 m	4,77	660,0 1050,0 1260,0 2200,0	(17,00) (75,00) (54,00) (14,00)
⁹⁰ Rb	2,57 m	5,89	831,5 1892,2 4366,0	(43,30) (10,40) (10,00)
⁸⁹ Sr	52,0 d	4,77	909,1	(0,01)
⁹⁰ Sr	28,0 a	5,89	-	-
⁹¹ Sr	9,67 h	5,90	555,57 749,8 1024,3	(60,70) (22,80) (33,00)
⁹⁹ Mo	66,2 h	6,14	181,1 739,7	(6,00) (13,00)
¹³¹ I	8,06 d	2,85	284,3 311,5	(5,80) (82,40)
¹³² I	2,28 h	4,26	522,65 630,22 667,7 772,6 954,55	(16,50) (14,10) (101,30) (78,00) (18,50)
¹³³ I	20,3 h	6,72	529,91	(89,00)
¹³⁴ I	53,0 m	7,76	595,40 621,75 847,00 884,10 1072,5	(11,20) (10,90) (96,00) (66,00) (14,30)
¹³⁵ I	6,68 h	6,45	526,54 546,6 1038,8 1131,6 1260,5 1457,6 1678,3	(16,40) (86,40) (10,00) (26,80) (34,90) (10,00) (11,80)
¹³³ Xe	5,29 d	6,72	80,99	(36,60)
¹³⁵ Xe	9,14 h	6,45	249,65	(92,00)

I. táblázat folytatása

Hasadási termék	Felezési idő	Hasadási hozam	Emittált legfontosabb gamma energia (keV) és abszolút intenzitás
1	2	3	4
^{136}Xe	17,5 m	6,80	154,30 (15,00)R 243,10 (9,60)R 258,60 (100,00)R 396,6 (20,00)R 401,5 (7,50)R 434,2 (60,50)R 1768,0 (66,00)R 2002,0 (14,00)R 2013,0 (29,00)R
^{137}Cs	30,0 a	6,27	661,6 (84,62)
^{138}Cs	32,3 m	6,80	462,7 (27,00) 1009,7 (28,50) 1435,7 (75,00) 2218,0 (16,50)
^{140}Ba	12,8 d	6,32	537,4 (23,80)
^{140}La	40,27 h	6,32	328,75 (21,30) 487,00 (45,70) 815,8 (23,60) 1596,2 (96,00)

A primer vizkörben előforduló radioaktív termékek másik eredete a korróziós termékek felaktiválódása [RM 5].

A trícium, a nitrogén és a cézium-aktivitás az alábbi magreakcióknak tulajdonítható:



Mivel az összaktivitás ismerete szükséges, de nem elegendő feltétele az atomerőmű biztonságos üzemeltetésének, a következőkben kvalitatív [SEP 6] és kvantitatív analízisre alkalmas módszereket ismertetünk hasadási termékek azonosítására.

Uránium hasadási termékeinek folyadék-kromatográfiás elválasztási módszerét ismerhetjük meg Dr. Sata, J. és mtsa cikkéből [SEP 5]. Bächmann, K. [SEP 1] olyan szervesen radioaktív vegyületek gázkromatográfiájával ismerteti meg az olvasót, amely módszer hasznos lehet reaktor környezetében végzett analízisekhez.

Budnick, G. és mtsa olyan mintavétel nélküli módszert ír le gamma-aktivitás mérésére, amelyet a hűtővíz vezetékbe beépített nagyfelbontóképességű

Ge/Li-detektorral viteleznek ki [RM 6]. E módszerrel az összes, gyakorlatilag fontos hasadó anyagot detektálni tudják a primer vízben. A felvett gamma-spektrumot számítógép értékeli. A módszer nagy pontosságú és megbízható.

Ugyancsak automatikusan működő hasadó anyag gázanalízist mutat be Sandklef, S. és mtsa [SEP 9]. A legfontosabb hasadási termékek 1 1/2 óra alatt történő analizisére alkalmas berendezést ír le Bobleter, O. és mtsa [SEP 2].

Egy német szabadalom szerzője szintén Ge/Li-detektorral méri a primer vízkör radioaktivitását egy mellék áramoltató rendszerben [S 11].

A Novovoronyezsi Atomerőműben (SZU) a radioanalitikai mérések roncsolásos módszerrel, az izotópok szétválasztását követő félvezetődetektoros (Ge/Li) gamma-spektrum felvételével történik. Ez alól kivétel az összaktivitás mérés, amit a bepárolt minta szárazmaradékából GM-csővel, mint béta-aktivitást határoznak meg [S 2].

Vízben levő béta-sugárzó izotópok aktivitásának meghatározási módszerét ismerhetjük meg egy magyar [NMT 4] és egy francia szabványból [RM 7].

Az össz-gamma radioaktivitásnak vízben történő meghatározásával az MI 19386 számú magyar szabvány is foglalkozik [NMT 5].

Vízben levő radioaktív magok meghatározási módszereit ismerteti a következő két irodalom: [NMT 6, 11].

Kotrappa, P. és mtsai a Trombay-ban működő radiológiai laboratóriumról számolnak be [NMT 9].

Irodalmi összefoglalót találunk Fishman, M.J. és mtsa cikkeiben [WCh 6, 15] atomerőművek hűtővizében levő sugárzó magok mérésének analitikai módszereiről.

A KFKI kísérleti atomreaktorának primer vízköri elemzésében igen jelentős munkát végzett Elek Antal (munkája publikálás alatt).

A radioaktív gázkomponenseknek egyéb gázok melletti gázkromatográfiás elválasztásával a 2. részben foglalkozunk részletesebben.

A következőkben részletesen ismertetjük a jóddal, céziiummal, tríciummal kapcsolatban található irodalmat.

Jód, jodid

A jód aktivitási értékének figyelése azért igen fontos, mert a jód-izotópok aktivitási értékének növekedése jelzi legelsőként a reaktor üzemmenete közben bekövetkező inhermetikusságot [S 2].

A ^{131}I a jód hasadási termékek legfontosabb izotópja. Felezési ideje 8,1 nap. Elég nagymennyiségű víz szükséges alapos meghatározásához. Ioncserevel történő töményítését és a mintáknak analizisre való előkészítését írják le Hahn, R.B. és mtsai [I 6]. Egyéb eljárásokat ismerhetünk meg a ^{131}I meghatározására a következő cikkekből: [I 3, 14]. A ^{131}I -nak vizmintákban történő gyors meghatározását tárgyalja az [I 4, 19] irodalom.

Két magyar szabvány foglalkozik vízben levő radioaktív jódizotópok meghatározásával [I 8, 9].

Molina, R.H. [I 11] szerves jódvegyületek gázkromatográfiás elválasztását írja le QF-1 folyadék fázison.

Szervetlen jódvegyületek és jodidok gáz-folyadék kromatográfiás módszerét dolgozta ki St. Grys [I 5]. Elektronbefogásos detektort használt a csúcsok detektálására. Ugyancsak jódvegyületek radio-gázkromatográfiájával foglalkozik Proesch, U. és mtsa [I 17].

^{131}I -nak vízben történő meghatározására szűrőágyas és anioncserés módszerrel ad irodalmi összefoglalást a "Water analysis" című cikksorozat [WCh 6, 15].

Leggyorsabban és legegyszerűbben az Orion cég jodid-szelektív elektródjával végezhetünk méréseket radioaktív oldatokban [I 13]. E módszer rendkívüli előnye, hogy direkt és folyamatos. Koncentráció tartománya: 5×10^{-3} - 127 000 ppm. A mérési tartomány pH = 3 - 12, hm = 0 - 80 °C.

Cézium

A Novovoronyezsi Atomerőműben a cézium elválasztására klasszikus analitikai kémiai módszert használnak [S 2].

A céziumnak vízből történő leválasztására, koncentrálására, detektálására irodalmi összefoglalót találunk a következő cikkekben: [WCh 6, 15].

^{137}Cs -nak vízben történő meghatározására további két irodalmi hivatkozásból ismerkedhetünk meg: [OE 1, 3].

Hidrogén izotópok: hidrogén, deutérium, trícium

A trícium az egyik leggyakoribb radionuklid atomerőművekben [H 15]. Gyenge béta-sugárzást bocsát ki, aminek maximális energiája 18,6 keV. Ezért is érdekes a trícium tanulmányozása nyomottvízes reaktorokban, valamint 12,3 éves felezési idejéért.

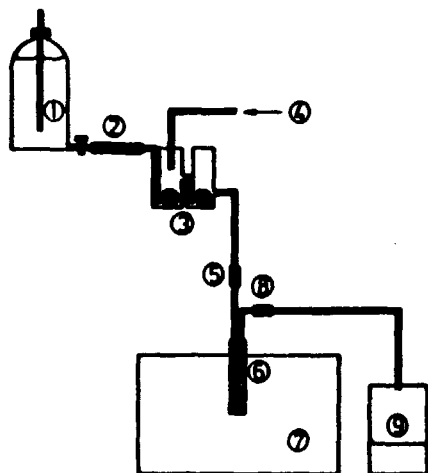
A tríciumnak magreaktorokban való keletkezése - amint ezt már e fejezet bevezető részében említettük - terner hasadás terméke [H 20]. Ez a hasadásnak relatíve ritka módosulata, amelyben a hasadó mag két nehéz és egy könnyű töredékre hasad a szokásos két nehéz fragmentumra való hasadás helyett [H 16].

A trícium elemi alakban gázként létezik. Amikor a vízzel kontaktusba kerül, a trícium atom kicserélődik a víz hidrogénjével [H 5]. A trícium képződési sebesség reaktorokban 0,0105 Ci/termális megawatt nap [H 18].

A Westinghouse cég azt javasolja, hogy a trícium megengedett koncentrációja a reaktor hűtővizében max. $\sim 2,5 \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ (580 °F) legyen [H 17].

Ha víz alakban mérik a tríciumot, akkor folyadék szcintillációs módszerrel használnak. E módszer előnyei: nincs önabszorpció, sem a levegő, sem a

detektor ablaka nem okoz abszorpciót, 4 π geometria, a detektálás jó hatásfoka, a minták egyszerű és gyors előkészítése [H 8].



17. ábra
[H 25]

1. tartóedény, 2. üvegkapilláris lefojtó, 3. keverő kamra, 4. minta bemenet, 5. és 8. fénycsapdák, 6. visszülő szonda, 7. béta számláló, 9. hulladék tartó

Egyszerű, áramlási cella rendszert alkotott Ting, P. és mtsa vizes trícium-aktivitás folyamatos ellenőrzésére (monitorozására) [H 25]; e folyamatos áramlás-cella és folyadékszintillációs rendszert a 17. ábrán mutatjuk be.

Yamaguchi, C. [H 27] új típusu elektrolitikus dúsító cellát és redukációs rendszert konstruált kis trícium-koncentrációjú víz mérésére.

Genty, C. a triciált víz izotóp analizését infravörös spektroszkópiával vitelezte ki [H 10].

Gáz alakban történő mérés esetén ionizációs kamrát, arányossági számlálót, tömegspektrométert és gázkromatográfiás módszert alkalmaznak [H 23].

A következőkben hidrogén izotópok gázkromatográfiás elválasztásával foglalkozunk.

Genty, C. és mtsai [H 11] 3 m hosszú kolonnát használtak. Töltésként dezaktivált ferrihidroxiddal bevont alumíniumoxidot alkalmaztak. A vivőgáz neon volt, mivel annak hővezetőképessége nagyon erősen

különbözik az elemi hidrogéntől. A kolonna hőmérsékletét a folyékony nitrogén hőmérsékletén tartották. Együttal ^3He -ot is meg lehetett határozni, s a tríciumban található gázszennyezéseket is.

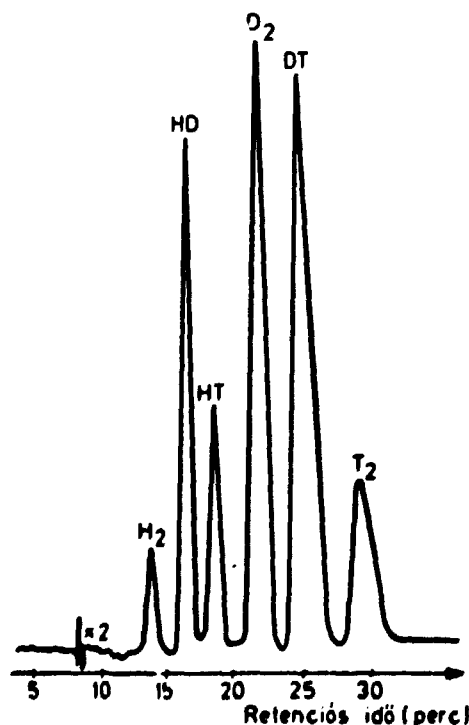
Hasonló körülmények között sikerült az elválasztás még négy másik szerzőnek is [H 4, 9, 14, 26].

A 18. ábrán egy tipikus gázkromatogramot mutatunk be.

Botter, F. és mtsa [H 3] kapilláris kromatográfiás módszert alkalmazott hidrogén izotópok elválasztására.

Conti, M.L. és mtsa [H 6] pedig gázzilárd kromatográfiával választotta el a hidrogén izotópjait -133°C -on, 2 m x 2 mm-es, 4 Å-ös molekulaszűrővel töltött kolonnán.

Igen kismennyiségű tríciumot tartalmazó gázban kromatográfiás dúsítási technikát használtak a szerzők [H 13, 21].



18. ábra
[H 9]

4. A REAKTIVITÁS SZABÁLYOZÁSÁRA HASZNÁLT BÓRSAV KONCENTRÁCIÓ ELLENŐRZÉSE

A VVER-440 típusu viz-vizes reaktoroknál a reaktor lassu reaktivitás változásainak kompenzálására a primer vízkör vizében oldott bórsavat használnak.

A bórsavkoncentrációt úgy változtatják, hogy kövesse a Xe-nak tulajdonítható lassu reaktivitás változásokat, és kompenzálja a fűtőelem kimerülését, valamint a hasadási termékek felhalmozódását [G 12].

A reaktivitás felszabadításának sebességét alapvetően a bóros szabályozó rendszer határozza meg, vagyis a bórsav kivonása a primer kör hőhordozójából. A Paksi Atomerőműhöz 20% bóros szabályozási rendszert terveztek, ami a primerköri hőhordozóban biztosítja a bórsav-koncentráció változtatásának sebességét [G 10].

Ezért különösen fontos a hőhordozó bórsavtartalmának mindenkori ismerete. Novovoronyezsben (SZU) pl. 15 percenként mérik a koncentrációját (felfutáskor 12 g/l-ről 6-7 g/l-re csökkentik) [S 2]. Mérésére a klasszikus mannitos titrálást használják, amellyel két tizedes pontosságot érnek el. Az V. blokkhoz neutron-abszorpciós mérésen alapuló folyamatos bórmerőt is terveztek.

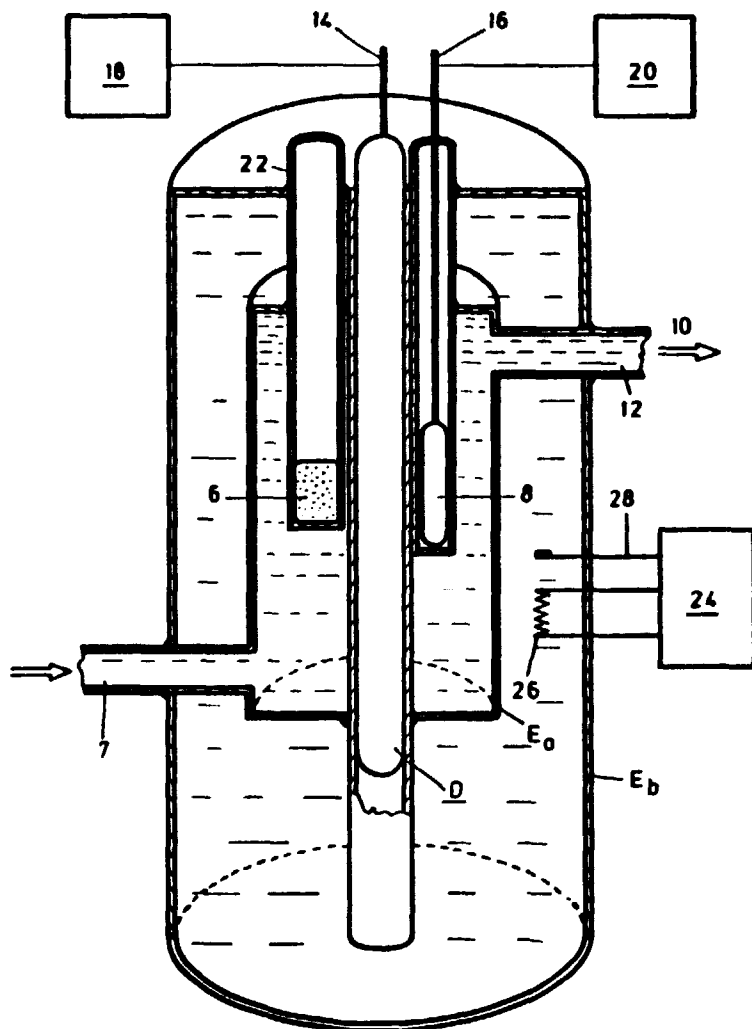
A hagyományos bór meghatározási módszerek [B 23] közül a "kurkuminos módszer" 0,10-1,0 mg/l koncentráció tartományban alkalmazható, a "karminos módszer" pedig 1,0-10,0 mg/l esetén. A potenciometrikus titrálás 0,10-5 mg/l bór-koncentráció tartományban hasznos. Mindhárom módszernél kiterjeszhető a koncentráció tartomány az eredeti minta hígításával vagy besűritésével. A kolorimetriás módszernek van néhány előnye a potenciometrikus titrálással szemben. Kisebb aliquot mennyiség (1-25 ml) szükséges, ellentétben a titrimetriában megkívánt 250 ml-es térfogattal. Továbbá a foszfát nem zavarja a kolorimetriás módszert. A potenciometrikus módszer különösen olyan nagy bór-koncentrációjú vizekre alkalmazható, ahol a pontosság fontos.

Bassett, J. és munkatársa gyors, spektrofotometriás módszert fejlesztett ki vízben levő bór meghatározására feroin használatával [B 2].

A bór-meghatározás irodalmi összegyűjtését végezte el Thatcher, L.L. és munkatársa [WCh 6, 15].

A bór kémiai analízise elég hosszadalmas folyamat. Benoit, G. és munkatársa találmánya [B 2/b] egy olyan berendezést ír le, amely gyorsan és folyamatosan méri a primer vízkör bór-koncentrációját (10. ábra).

A neutronforrást és a termális neutron-detektort a lehető legközelebb helyezték egymáshoz, a berendezés középpontjába. A termális neutron-detektort azon helyek szomszédságában helyezték el, ahol a termális neutron-fluxus a legnagyobb.



19. ábra

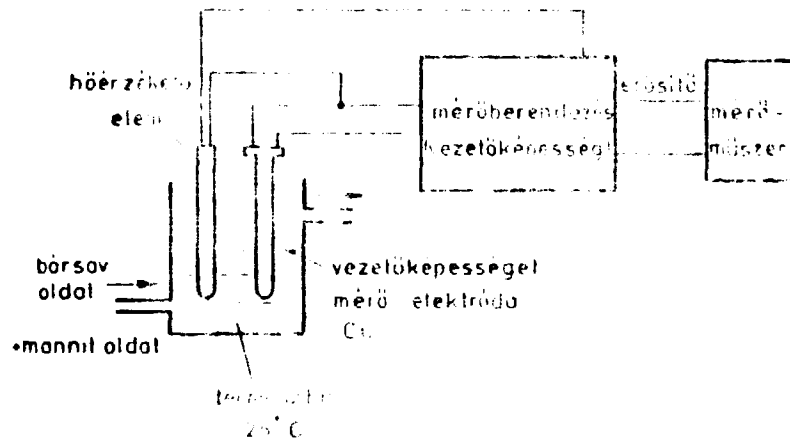
[B 2/b]

8. neutronforrás, D. termikus neutron-detektor,
8. GM-cső, 7. és 12. bórsavas víz be- és kimenet,
14. és 16. a számítógéphez vezető kábelek, 18. és
20. nagyfeszültségű források "D" és "8" táplálá-
sára, 22. radioaktív forrás tartója, 24. hőmér-
séklet ellenőrzés, 26. izolált fűtéllendítés,
28. hőmérő

Egy német szabadalomból [B 20] olyan mérőberendezést ismerhetünk meg, amely automatikusan és folyamatosan méri a bórsavsűrűséget (20. ábra).

A bórsavtartalmat vezetőképesség mérés alapján határozzák meg. Tekintettel arra, hogy a bórsav-oldat rossz vezető, ismert koncentrációjú mannit oldatot adagolnak hozzá. A hőmérsékletet Cu/Pt vagy Cu/Ni termoelemmel mérik. A 25 °C-tól eltérő hőmérsékletet a mérőműszer automatikusan korrigálja.

Dollé, L. és munkatársai a vízben oldott szén-dioxid viz. lússavtartalmának mérésére is "Technicon" típusú potenciometriát alkalmazták, ami kolorimetriás módon működik bór-meghatározás esetében. Lényege az, hogy a fenolftalein oldat elszíntelenedik alkálikus közegben, bór jelenlétékor.



20. ábra

[B 20]

Végül még utalni szeretnék [B 19] fényszerű bóralkohol-koncentráció szabályozással kapcsolatos állításra, az egyikben az erre vonatkozó hazai kísérletekről értesülhetünk [B 15], a másik pedig egy német szabadalmi leírás [B 19].

K O N K L U Z I Ó

Az atomerőművek igen összetett és drága berendezések. Éppen ezért nagy hatékonysággal kell működniük. Bármiféle leállási idő nagyon költséges lehet, mivel ezalatt nincs elektromos áram termelés.

Sok víz- és gázrendszert tartalmaznak, amelyek különböző előírások szerint működnek. Nyilvánvaló, hogy a víz- és gázanalízis nagyon fontos szerepet játszik az atomerőművek biztonságos üzemeltetésében. Sok esetben a kémiai kontrol kötelező.

A sok emberi munkaórát igénylő laboratóriumi analízisek kivitelezése helyett a szükséges adatok biztosítására legcélravezetőbb lehet:

- az ionszelektív detektorok alkalmazása [C1 4, I 13, O 5, 7],
- folyamatos, process gázkromatográfiás bázison alapuló on-line analízis.

E célra jól használható kereskedelmi készülékeket alkalmaznak [G 1, 2, CO₂ 6, GA 21, 26, RM 6, S 6].

Mindkét módszer, vagy a kettő együttes használata alkalmas arra, hogy a primer vizkörben levő gázok, kémiai anyagok monitorozása és folyamatszabályozása automatikusan végbemehessen.





Kiadja a Központi Fizikai Kutató Intézet
Felelős kiadó: Gyimesi Zoltán
Szakmai lektor: Berei Klára
Gépelte: Végvári Istvánné
Példányszám: 295 Törzsszám: 80-564
Készült a KFKI sokszorosító üzemében
Felelős vezető: Nagy Károly
Budapest, 1980. október hó