

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ И ИХ РЕШЕНИЯ

По идеям и под руководством
проф. Л. Н. Москвина

Том 1

Химический контроль на ЯЭУ

Санкт-Петербург
2024

УДК 621.039
ББК 31.4
Х46

Рецензенты;
академик РАН, Московский государственный университет
Ю. А. Золотов
д. т. н., НИТИ им. А. П. Александрова
В. А. Василенко

Авторы:
В. С. Гурский, В. Н. Епимахов, А. А. Ефимов, В. М. Красноперов,
Г. Г. Леонтьев, И. В. Мирошниченко, А. Л. Москвин, И. С. Орленков,
О. Ю. Пыхтеев, О. В. Родинков, В. Г. Семенов, Н. М. Якимова

Х46 **Химические проблемы атомной энергетики и их решения. По идеям и под руководством проф. Л. Н. Москвина. Том 1. Химический контроль на ЯЭУ.** / В. С. Гурский, В. Н. Епимахов, А. А. Ефимов, В. Н. Епимахов, В. М. Красноперов, Г. Г. Леонтьев, И. С. Орленков, И. В. Мирошниченко, О. Ю. Пыхтеев, А. Л. Москвин, О. В. Родинков, В. Г. Семенов, Н. М. Якимова: под общ. ред. Л. Н. Москвина.— СПб.: Издательство ВВМ, 2024, 252 с.

ISBN 978-5-6050889-1-2 (т. 1)
ISBN 978-5-6050889-0-5

Настоящее издание—1-й том коллективной монографии посвящен химическим проблемам атомной энергетики, в нем рассмотрены современные методы химического и радиохимического анализа, предназначенные для осуществления контроля химических и радиационных параметров технологических сред ядерных энергетических установок и в полной мере адекватных требованиям атомной энергетики: электрохимические методы, ионная хроматография, проточные методы, Мессбауэровская спектроскопия, жидкостно-газовая хроматография, экспрессные методы радиохимического анализа и аксессуары, обеспечивающие его выполнение.

Для студентов и аспирантов, обучающихся на кафедрах радиохимии классических университетов и на кафедрах атомно-энергетических специализаций технических университетов, а также для научных сотрудников научно-исследовательских институтов атомно-энергетического профиля и для эксплуатационного персонала объектов атомной энергетики.

ISBN 978-5-6050889-1-2 (т. 1) © ФГУП «НИТИ им. А. П. Александрова», 2024
ISBN 978-5-6050889-0-5 © Авторы, 2024

*Памяти ученика и коллеги
генерального директора
НИТИ им. А. П. Александрова
О. Ю. Пыхтеева
посвящается*



(1965–2023)

«Широко простирает химия руки свои в дела человеческие»

М. В. Ломоносов

Рецензия
на монографию «Химические проблемы атомной энергетики»
в двух томах под ред. Л. Н. Москвина

Подготовленная двухтомная монография является осовремененным вторым изданием трехтомного издания 2012–2016 гг. Поскольку те три тома были относительно небольшими, объединение материала в два тома кажется вполне оправданным.

Монография отражает главным образом разработки, внедрения, накопленный опыт НИТИ— Научно-исследовательского технологического института им. А. П. Александрова Росатома (г. Сосновый Бор Ленинградской области), тесно связанного с Ленинградской атомной электростанцией.

В книге рассмотрены вопросы химико-аналитического контроля функционирования ядерных энергетических установок и химико-технологические аспекты этого функционирования (с упором на коррозию оборудования и борьбу с ней). Материал по обоим направлениям подготовлен известными, высококвалифицированными специалистами, добротность его не вызывает сомнений (за вклад в обеспечение химической безопасности ядерных энергетических установок многие члены авторского коллектива были удостоены Премии Правительства Российской Федерации).

В числе достижений коллектива, отраженных в первом томе монографии,— внедрение на атомных электростанциях ионохроматографического метода контроля ионного состава вод. Крупным блоком представлен в монографии также радиохимический анализ сред, важных для атомной энергетики; созданные и освещенные в книге методы этого анализа отличаются экспрессностью и нацелены на анализ водных растворов, газовых выделений и частично твердых отходов.

В книге освещены результаты многопланового изучения коррозии оборудования ядерных энергетических установок, вскрыты причины коррозии, изучены негативные эффекты, вызываемые продуктами коррозии, а главное— найдены и реализованы способы борьбы с этими негативными влияниями. В ходе этой работы были сделаны оригинальные и важные научные заключения, положенные в основу практических действий.

Атомная энергетика продолжает развиваться; залогом её дальнейшего развития являются масштабные усовершенствования,

направленные на обеспечение безопасности атомных станций. Поэтому материалы, представленные в рецензируемой монографии, представляются весьма важными и нужными.

Разумеется, я рекомендую книгу к изданию.

Академик РАН Ю. А. Золотов, МГУ

Принятые сокращения

АПЛ	— атомная подводная лодка
АПК	— активированные продукты коррозии
АС	— атомная станция (АЭС, АСТ, АТЭЦ)
АСКРО	— автоматизированная система контроля радиационной обстановки
АЭС	— атомная электрическая станция
БВ	— бассейн выдержки ОТВС
ВВЧ	— вода высокой чистоты
ВВЭР	— водо-водяной энергетический реактор
ВХР	— водно-химический режим
ГПД	— газообразные продукты деления
Д2ЭГФК	— ди-2-этилгексилфосфорная кислота
ДКб	— допустимая концентрация радионуклида по НРБ-76/87
ДОА	— допустимая объемная активность радионуклида по НРБ-99
ЖРО	— жидкие радиоактивные отходы
ИПО	— индекс потенциальной опасности
ИХ	— ионная хроматография
КГО	— контроль герметичности оболочек твэл
КМПЦ	— контур многократной принудительной циркуляции
КО	— конденсатоочистка
КПТ	— конденсато-питательный тракт
КЭ	— капиллярный электрофорез
ЛАЭС	— Ленинградская атомная электростанция
МАГАТЭ	— международное агентство по атомной энергии
МВИ	— методика выполнения измерений
МДА	— минимально детектируемая активность радионуклида
МС	— мессбауэровская спектроскопия
МФ	— механический фильтр
НИТИ	— «Научно-исследовательский технологический институт им. А. П. Александрова»
НПД	— нелетучие продукты деления
НП	— нефтепродукты
НРБ	— нормы радиационной безопасности
ОТВС	— отработавшая (облученная) тепловыделяющая сборка

ОЯТ	—отработанное (облученное) ядерное топливо
ПД	—продукты деления
ПДВ	—предельно допустимые выбросы
ПДК	—предельно допустимая концентрация
ПДС	—предельно допустимый сброс
ПК	—продукты коррозии
ПМСЭ	—пористый металлический серебряный электрод
ППР	—планово-предупредительный ремонт
ПТФЭ	—политетрафторэтилен
ПЯГК	—полиядерные гидроксокомплексы
РАО	—радиоактивные отходы
РБ	—радиационная безопасность
РБМК	—реактор большой мощности кипящий
РД	—руководящий документ
РКОС	—радиационный контроль окружающей среды
РПГ	—равновесные продукты гидролиза
РТК	—радиационный технологический контроль
СКК	—сурьмяная кристаллическая кислота
СПбГУ	—Санкт-Петербургский государственный университет
СРК	—система радиационного контроля
ТОО	—триоктиламин
ТВС	—тепловыделяющие сборки
твэл	—тепловыделяющий элемент
ТК	—топливная кассета
ТОФ	—Тихоокеанский флот
ТРО	—твердые радиоактивные отходы
ТЯЭУ	—транспортная ядерная энергетическая установка
УВ ^{вода}	—уровень вмешательства при поступлении с водой радионуклидов для населения по НРБ-99
УРАН	—установка радиохимического анализа
Ф-4	—фторопласт 4
ФМА	—фосфомолибдат аммония
ФЦ	—ферроцианид
ХПК	—химическое потребление кислорода
ЧАЭС	—Чернобыльская атомная электростанция
ЭДС	—электродвижущая сила
ЭРА	—экспрессные радиохимический анализ

ЭМРА — экспрессный мембранно-сорбционный
радиохимический анализ
ЭСМРА — экспрессный сорбционно-мембранный
радиохимический анализ
ЯГР — ядерный гамма-резонанс
ЯТЦ — ядерный топливный цикл
ЯЭУ — ядерная энергетическая установка

Предисловие

Предлагаемый вашему вниманию 1-й том коллективной монографии «Химические проблемы атомной энергетики и их решение» открывает второе переработанное и дополненное издание трехтомной предшественницы по аналогичной тематике, включавшей: том 1 «Химико-технологический контроль» на 151 стр., изданный в 2012 году; Том 2 «Радиохимический анализ и радиохимические технологии» на 282 стр., изданный в 2013 г., и том 3 «Химические технологии продления ресурса и повышения радиационной безопасности ЯЭУ. Коррозионные процессы в контурах ЯЭУ» на 239 стр., изданный в 2016 году. За прошедшие годы по каждому из перечисленных направлений появилось множество новых разработок, существенно дополняющих описанные в предыдущих изданиях, что и явилось основанием для решения о подготовке нового издания. Второй причиной явилась тяжелая утрата, которую понес творческий коллектив. В начале 2023 года из жизни ушел мой талантливый ученик и коллега О. Ю. Пыхтеев, незадолго до этого назначенный генеральным директором НИТИ им. А. П. Александрова и подготовивший к защите докторскую диссертацию, в которую вошел целый ряд оригинальных решений, относящихся к химико-технологической проблематике атомной энергетики, достойных широкой популяризации в кругах специалистов.

Немаловажным фактором, повлиявшим на решение о подготовке 2-го издания данной монографии, является динамика развития атомной энергетики с соответствующим ростом числа специалистов, работающих в различных сферах этой отрасли Народного хозяйства, включая химиков-аналитиков, химиков-технологов и радиохимиков. Предлагаемая монография призвана служить справочным материалом для специалистов перечисленных профилей, работающих в качестве обслуживающего персонала ЯЭУ различного назначения и в качестве инженеров и научных сотрудников НИИ атомно-энергетического профиля, а также преподавателей технических университетов, готовящих соответствующих специалистов.

О динамике развития атомной энергетики можно судить по следующим данным.

В 2022 г. в мире эксплуатировалось 438 энергоблоков АЭС, строилось — 52. В том числе в России эксплуатировалось 34 энергоблока АЭС, строилось — 4, планировалось к строительству — 14. Среди последних АЭС принципиально нового типа с реакторами на быстрых нейтронах, обеспечивающих реализацию идеи замкнутого топливного цикла. Как любой новый объект, эта АЭС и ее аналоги потребуют дополнительного методического обеспечения в области химико-технологического контроля. Авторы надеются, что при этом полезными окажутся общие методические подходы к его разработке, рассмотренные в настоящей монографии.

Поэтому наряду с аналитическими и технологическими аспектами возникающих на ЯЭУ проблем в монографии большое внимание уделено рассмотрению химических и физико-химических процессов, происходящих в контурах ЯЭУ и основополагающим принципам технологий, обеспечивающих снижение проявления и устранения нежелательных последствий протекания этих процессов. Сказанное в равной степени относится и к рассмотрению проблем, связанных с образованием в ЯЭУ радионуклидов, начиная с создания новых методов радиохимического анализа и автоматизированных средств его выполнения, и заканчивая технологиями дезактивации реакторного оборудования, переработкой образующихся при этом ЖРО и захоронением продуктов их переработки.

Как и в предыдущем издании авторы исходили из того, что среди возможных подходов к продлению ресурса ядерных энергетических установок (ЯЭУ) и улучшению радиационной обстановки в зоне их обслуживания наиболее заманчивым с точки зрения минимизации материальных затрат является снижение скорости коррозии конструкционных материалов в водных теплоносителях за счёт направленного создания оксидных защитных пленок на внутриконтурных поверхностях сталей, как основного конструкционного материала объектов ядерной энергетики, с одновременным ограничением вовлечения долгоживущих радионуклидов коррозионного происхождения в состав формирующихся в первых контурах твердофазных продуктов коррозии, образующих рыхлые отложения на внутриконтурных поверхностях. В существовавших до момента выполнения исследований, результаты которых легли в основу настоящей монографии, представлениях о механизмах внутриконтурных процессов

практически не учитывалось влияние форм существования в водных теплоносителях элементов, являющихся продуктами коррозии конструкционных материалов в процессе формирования фазового состава их твердофазных соединений.

Сделанные авторами настоящей монографии еще в начале 80-х годов 20-го века два открытия заставили пересмотреть эти представления, а соответственно и изменить подходы к поиску технологических решений, направленных на продление ресурса внутриконтурного оборудования. Во-первых, было установлено, что «строительным материалом» для образования защитных коррозионных пленок, образующихся на поверхности сталей, являются соединения железа III, находившиеся до этого в теплоносителе в растворенном состоянии. Вторым важным с точки зрения практических следствий открытием явилось установление закономерностей образования в 1-х контурах ЯЭУ рыхлых коррозионных отложений, согласно которым их примесный состав, включающий долгоживущие радионуклиды, такие как ^{60}Co , определяется прекурсорами образования взвешенных частиц ПК-гетерополиядерными продуктами гидролиза ионов элементов, входящих в их состав. Откуда следует, что для того, чтобы исключить захват долгоживущих радионуклидов взвесьями ПК необходимо предотвратить их вхождение в состав прекурсоров.

Практическими следствиями сделанных открытий явились проявившиеся при этом возможности:

- нахождения оптимальных условий для направленного оксидирования стальных поверхностей внутриконтурного оборудования;
- обоснованного выбора корректирующих добавок в теплоносители, способствующих снижению скорости коррозии;
- оптимизации составов промывочных растворов при проведении предпусковых послемонтажных и послеремонтных промывок контуров и дезактивации внутриконтурного оборудования и трубопроводов;
- снижения содержания кобальта-60 в составе отложений продуктов коррозии, образующихся в 1-х контурах ЯЭУ, определяющего радиационную обстановку в зоне их обслуживания в стояночных режимах.

В предлагаемой монографии обобщены результаты исследований, которые привели авторов к обоим открытиям и послужили предпосылками технологических решений, направленных на продление ресурсов ЯЭУ и обеспечения их радиационной безопасности. В качестве иллюстраций практических следствий сделанных открытий приводятся результаты внедрения соответствующих технологий на действующих объектах атомной и тепловой энергетики.

Непринципиальные изменения коснулись схемы компоновки материала. Вместо трех томов монография будет представлена в 2-х томах, охватывающих соответственно, аналитические и технологические аспекты химических проблем атомной энергетики. При общем акценте на фундаментальные проблемы должное внимание будет уделено и конкретным методическим и технологическим работкам.

В подготовке рукописи приняли участие мои ученики и коллеги по работе в НИТИ им. А.П. Александрова: д.х.н. В.С. Гурский (разделы 1.3.1–1.3.6), д.т.н. А.А. Ефимов (разд. 1.6), д.х.н. В.Н. Епимахов (разд. 2.3, раздел 2.5.2), к.х.н. В.М. Красноперов (разд. 1.2), к.т.н. Г.Г. Леонтьев, (разд. 2.4, раздел 2.5.4), д.т.н. И.С. Орленков (разд. 2.2), к.х.н. И.В. Мирошниченко (разделы 1.4.3; 2.5.3), к.х.н. Ю.Ю. Пыхтеев (раздел 2.5.3). В изложении аналитических аспектов рассматриваемых работ приняли участие коллеги по работе на кафедре аналитической химии СПбГУ: д.т.н. А.Л. Москвин (разд. 1.4), д.х.н. О.В. Родинков (разд. 1.5), д.ф.-м.н. В.Г. Семенов (разд. 1.6), к.х.н. Н.М. Якимова (раздел 1.3.7 и техническая подготовка рукописи).

Профессор Л. Н. Москвин

Введение

Химические технологии, применяемые в различных областях человеческой деятельности, и методы химико-технологического контроля технологических процессов неразрывно связаны, первые определяют как саму необходимость вторых, так и требования, предъявляемые к методам контроля. Объекты атомной энергетики не являются исключением.

Работу ЯЭУ с позиций химического и радиохимического контроля можно рассматривать как технологический процесс, управление которым основано на данных, получаемых в результате измерения различных, в том числе и химических, показателей. В первую очередь это показатели, характеризующие технологические среды. В тоже время, одним из обязательных требований к любому технологическому процессу является обеспечение условий, гарантирующих отсутствие его отрицательного воздействия на окружающую среду. По критерию её возможных химических загрязнений объекты ядерной энергетики относятся к разряду экологически «чистых». Но поскольку работа любого ядерного реактора сопровождается образованием большого количества радиоактивных веществ и при любом уровне технологий невозможно добиться абсолютной герметизации радиоактивных сред, необходима организация систематического контроля радиоактивных сбросов и выбросов. Кроме того, в атомной энергетике находят применение химические экотоксиканты такие, как гидразин, различные амины и т.п. Отсюда формируется специфическая для объектов атомной энергетики схема организации контроля технологических процессов. Параметрами, позволяющими судить об их нормальном протекании, являются как показатели химического и радионуклидного состава собственно технологических сред, так и сведения о радионуклидном составе и присутствии химически токсичных примесей в водных сбросах и газоаэрозольных выбросах. Таким образом, в химико-технологический контроль на ЯЭУ входят две составляющих: химико-аналитическая и радиоаналитическая.

В общей структуре контроля на ЯЭУ обе оставляющие взаимосвязаны. Их объединяют общие подходы к организации, начиная с проботбора и выбора его периодичности и заканчивая реагированием

на выходящие за пределы норм флуктуации. В обоих случаях контролируемые среды могут находиться в любом из возможных агрегатных состояний: жидком, газообразном и твёрдофазном. В свою очередь в наиболее часто встречающемся случае объектов контроля, каковыми являются водные среды, определяемые в них примеси могут присутствовать в ионных, молекулярных, коллоидных и взвешенных формах. Эти аналиты имеют различное происхождение и результаты их определения по-разному информативны. Корректирующие добавки в водный теплоноситель призваны обеспечить поддержание заданного водно-химического режима. Появление продуктов радиоллиза теплоносителя, продуктов деления ядерного топлива и активации примесей является закономерным следствием физических и физико-химических процессов, происходящих в первых контурах ЯЭУ. Критериями нормального протекания технологического процесса являются определенные уровни концентраций каждого из этих веществ, которые строго регламентируются для каждого вида технологических сред на ЯЭУ и каждого типа последних.

Выбор адекватного методического обеспечения химико-аналитического контроля на ЯЭУ основывается на ряде предпосылок:

- регламентированных уровнях концентраций контролируемых аналитов
- предъявляемых требованиях к оперативности получения информации,
- обеспечении радиационной безопасности персонала при контроле радиоактивных сред.

Возможность выполнения перечисленных требований определяется современным состоянием аналитической химии и радиохимии.

В аналитической химии начала третьего тысячелетия намечилось несколько отчетливо прослеживаемых тенденций, не учитывая которые нельзя обеспечить выбор оптимальных решений в организации и в обеспечении химико-аналитического и радиоаналитического контроля в атомной энергетике. Среди этих тенденций важнейшими являются:

- максимальная инструментализация,
- автоматизация,
- уход «химического анализа» из лабораторий к месту осуществления химического контроля.

Как известно, химический анализ включает три обязательные стадии:

- пробоотбор и пробоподготовка,
- измерение аналитического сигнала,
- обработка результатов измерений.

Из трех стадий химического анализа: пробоподготовки, измерения аналитического сигнала и обработки результатов измерений до недавнего времени инструментальные решения имели только две последние. Пробоподготовка оставалась совокупностью ручных рутинных операций. С появлением проточных методов анализа стала возможной инструментализация практически всех операций пробоподготовки: от отбора аликвоты пробы до предварительного концентрирования. Проточные методы явились основанием для принципиально нового подхода к осуществлению химического анализа с использованием всего арсенала методов анализа, начиная от простейших, таких как фотометрия и ионометрия до сложнейших, включая атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно связанной плазмой. На принципах любого из них они обеспечили возможность создания автоматизированных систем контроля, в которых автоматизированы все стадии анализа, включая наиболее трудно ей поддающуюся стадию пробоподготовки.

В качестве аналога по своим возможностям проточным методам аналитической химии в радиохимии может рассматриваться предложенный нами метод экспрессного радиохимического анализа, рассмотрению принципов и возможностей которого также как и проточных методов будут посвящены специальные разделы 1-го тома.

Раздел 1. Химико-аналитический контроль на объектах атомной энергетики, его специфика и адекватные методы контроля

1.1. Общие проблемы организации химико-технологического контроля на объектах атомной энергетики

1.1.1. Объём химико-аналитического контроля и его организация

Химико-технологический контроль на ЯЭУ включает решение двух проблем, связанных с определением примесного состава технологических сред: определение примесей, характеризующих их коррозионную агрессивность, и специально вводимых добавок для подавления последней и, во-вторых, определение радионуклидов, генерируемых в ЯЭУ, и поступающих в технологические среды по характерным для них каналам массопереноса через созданные для них в конструкциях ЯЭУ барьеры. Объём контроля характеризуется числом точек пробоотбора, числом контролируемых параметров и периодичностью проведения анализов, зависит от многих факторов и является величиной переменной. Объём контроля может и должен меняться в зависимости от уровня наших знаний о внутриконтурных физико-химических процессах и о наличии корреляций между значениями различных показателей, а также в зависимости от успехов на пути совершенствования систем водоподготовки и водоочистки и совершенствования систем герметизации радиоактивных сред, применения новых материалов и технологий, а также от типов реакторов, этапов их работы и срока службы, уровня развития методов диагностики и методов анализа. В наиболее общем случае ядерных реакторов с водными теплоносителями основными объектами химико-технологического контроля являются последние. При этом наибольшие различия проявляются в зависимости от применяемых водно-химических режимов и типов реактора. Но независимо от этих факторов в каждом конкретном случае необходимо установить тот минимальный объём контроля, который гарантировал бы эксплуатационному

персоналу получение информации, достаточной для принятия решений об оперативном вмешательстве в технологический процесс при любых отклонениях водно-химического режима и параметров радиационной безопасности за регламентированные пределы.

Оптимизация объема химико-технологического контроля в сторону минимизации позволяет не только снизить эксплуатационные затраты, но и повысить его достоверность, а в конечном итоге надежность и безопасность работы реактора, увеличить срок его службы. Как это ни покажется парадоксальным, увеличение объема контроля, направленное как будто бы на повышение его информативности о состоянии водно-химического режима, поддерживаемого в контролируемом контуре ЯЭУ, часто приводит к обратному результату. Действительно, суммарное количество анализов за месяц на одном блоке АЭС с РБМК-1000 приближается к 15 000 [1]. Как правило, это единичные измерения, отличие результатов которых от действительных значений контролируемых параметров, в соответствии с законами математической статистики, может быть достаточно большим, а увеличение числа параллельных определений, чтобы исключить «грубые промахи» далеко не всегда возможно из-за резкого увеличения объема трудозатрат на осуществление химического контроля.

Остановимся на отдельных общих моментах, способствующих более глубокому пониманию тех проблем, от которых зависит прогресс в области оптимизации объема контроля. При установлении числа контролируемых параметров важно провести разграничения между показателями качества водного теплоносителя, изменения которых связаны с технологией поддержания водно-химического режима и которые поддаются непосредственному воздействию эксплуатационного персонала, и теми показателями, изменение которых является следствием внутриконтурных процессов и которые, соответственно, являются оперативно неуправляемыми. К первым относятся такие показатели качества водного теплоносителя, как удельная электрическая проводимость α , pH, концентрация ионов Na^+ , Cl^- и корректирующих добавок. В тоже время, изменение некоторых контролируемых показателей, например концентраций Fe и Si, связано с протеканием внутриконтурных коррозионно-химических и массообменных процессов. Содержание радионуклидов в первую очередь определяется герметичностью твэлов и скоростью коррозии

материалов, из которых изготовлено внутриконтурное оборудование, в первую очередь, сталей. На уровень содержания в теплоносителе вторых эксплуатационный персонал может воздействовать только опосредованно путем регулирования концентрации показателей первого типа. Таким образом, в рамках технологического химического контроля показатели качества водного теплоносителя условно можно разделить на прямые и косвенные. Такое разделение позволяет с учетом причинно-следственных связей сократить объем контроля, как по числу контролируемых показателей, так и по числу точек пробоотбора и его периодичности.

Наиболее существенных успехов в сокращении объема контроля при одновременном повышении его достоверности и информативности удастся достигнуть, если понять внутреннюю взаимосвязь между значениями обоих типов. Причем, как уже упоминалось выше, особую ценность приобретают данные о характере и скорости изменения контролируемых параметров. Знание корреляций между контролируемыми параметрами и характером их изменения существенно не только для повышения достоверности технологического контроля, но и является основой для разработки методов диагностики, позволяющих на более ранних этапах делать выводы об отклонениях в водно-химическом режиме и в состоянии оболочек твэлов, устанавливать причину этих отклонений и исключать их нежелательные последствия. Выявление корреляционных зависимостей между изменениями значений различных показателей водного теплоносителя является в основном задачей исследовательского контроля и связано как с установлением источников поступления примесей в теплоноситель (внутренних и внешних), так и с созданием математических моделей протекания физико-химических процессов в контуре реактора, с целью прогнозирования их направленности и последствий.

1.1.2. Представительность пробоотбора

Видимая простота процесса отбора проб водных сред является источником многочисленных ошибок. Наиболее типичным примером является определение удельной электрической проводимости и рН в пробах, отобранных в условиях контакта пробы с атмосферой. В результате, вследствие растворения углекислого газа, присутствующего в воздухе, при любом уровне техники самих измерений мы

получаем значения контролируемых параметров, не имеющие ничего общего с их истинными значениями. Поэтому можно сформулировать основные требования, предъявляемые к отбору проб, выполнение которых гарантирует представительность пробы по контролируемому параметру с достоверностью не хуже, чем обеспечивает собственно метод анализа. В [2] авторы приводят следующий перечень требований к пробоотбору водных сред:

- Необходимо создать условия, чтобы концентрации определяемых веществ в пробе были идентичны их концентрациям в контролируемой среде в момент отбора пробы.
- Для получения достоверной информации о качестве контролируемой среды или его изменениях необходимо периодически повторять при изменениях любого из показателей операцию отбора проб.

Концентрации определяемых компонентов в пробах до момента выполнения анализа должны оставаться постоянными.

Справедливость всех перечисленных требований не вызывает сомнений. Трудности возникают при их практической реализации. Наиболее просто выполняется первое условие, соответствующее обеспечению представительности пробоотбора. Если отбор проб идет непрерывно, что автоматически выполняется при подключении к пробоотборным линиям датчиков непрерывного действия (анализ *on line*), между контролируемой средой и поверхностями пробоотборных линий устанавливается сорбционное равновесие. Для достижения того же эффекта при контроле *on line* необходимо перед пробоотбором проводить достаточно длительную промывку отбираемой среды на сброс, длительность которой для каждой пробоотборной линии устанавливается экспериментально путем последовательных отборов проб. Соответственно состав пробы оказывается идентичным составу контролируемой среды. Но это утверждение оказывается справедливым только по отношению к примесям компонентов, присутствующих в теплоносителе в ионной или молекулярной форме и не входящих в состав конструкционных материалов пробоотборных линий. Концентрация примесей, присутствующих в виде взвесей, может не совпадать в отобранной пробе с истинным содержанием взвесей в контролируемой среде и в режиме непрерывного

пробоотбора. Здесь существенную роль начинает играть конфигурация пробоотборных линий и линейные скорости потока в них. Изменение концентрации примесей элементов, входящих в состав конструкционных материалов пробоотборных систем, в режиме непрерывного пробоотбора может существенно проявляться только на начальной стадии эксплуатации ЯЭУ и только в наиболее чистых потоках воды. При периодическом пробоотборе в любом случае необходимо каждый раз отмывать линию от предыдущей пробы. Причем рекомендуется отбрасывать объем пробы, равный пятикратному объему подводящей линии. При осуществлении контроля в варианте off line в том случае, когда проба отбирается для определения рН и (или) удельной электрической проводимости, отбор пробы необходимо осуществлять в пробоотборный сосуд, обеспечивающий изоляцию отбираемой пробы от контакта с атмосферой, как в процессе пробоотбора, так и при последующей доставке пробы в лабораторию и при выполнении анализов.

Периодичность повторения операций отбора проб определяется исходя из предполагаемого или установленного в предварительном эксперименте характера изменения во времени концентрации соответствующего параметра в контролируемой среде. Необходимо разграничивать периодичность, регламентированную для данной точки пробоотбора и последовательное повторение операций пробоотбора для получения достоверного значения контролируемого параметра. Изменение контролируемых параметров может носить закономерный характер, как, например, ухудшение качества теплоносителя по мере исчерпания емкости ионообменных фильтров. Подобные процессы растянуты во времени и существует возможность обоснованного выбора регламента пробоотбора, обеспечивающего своевременную диагностику нарушений водно-химического режима. Но значительно большую потенциальную опасность несут в себе непредсказуемые и не поддающиеся временным оценкам спонтанные отклонения водно-химических режимов, вызванные, например, аварийным «забросом» в контур органических ионитов из фильтров очистки теплоносителя. Темпы изменения концентрации коррозионно-опасных примесей в этом случае будут функцией случайной величины — количества ионитов, попавших в контур. Причем время, за которое достигаются предельно допустимые значения концентрации

регламентированных примесей, может оказаться значительно меньше любого практически осуществимого периода между двумя последовательными пробоотборами. Поэтому единственно надежным решением в этом случае является непрерывный контроль за изменением химических параметров теплоносителя. И как бы ни была мала вероятность аварийных нарушений водно-химических режимов, ориентация на непрерывные методы контроля, когда это принципиально возможно, оказывается экономически оправданной.

Наконец, в рамках периодического контроля, при соблюдении всех требований «представительного» пробоотбора, получение результата, резко отличающегося от предыдущих, требует повторного пробоотбора, так как никогда нельзя полностью исключить случайных ошибок, связанных с загрязнением пробоотборной посуды, попаданием примесей при «расфасовке» проб и т.п. Выполнение этого вполне обоснованного требования приводит к затяжке времени принятия оперативного решения о вмешательстве в технологический процесс и, как следствие, к ухудшению последствий аварийных нарушений водно-химических режимов ЯЭУ. Единственно возможным решением после получения резко отличного от предыдущих результата анализа является максимально оперативный отбор повторной пробы и проведение нескольких параллельных определений аномального показателя качества контролируемой среды.

Выполнение третьего требования оказывается наиболее сложным. Основная трудность состоит в том, что содержание многих контролируемых примесей в водных теплоносителях ЯЭУ находится на исключительно низком уровне. В этом случае на их содержание в отобранных пробах существенно влияют процессы адсорбции и десорбции на стенках посуды, приводящие к неконтролируемым изменениям концентрации определяемых компонентов. Основные рекомендации для борьбы с этим эффектом сводятся к выбору наиболее инертных материалов для изготовления пробоотборной посуды (полиэтилен, фторопласт, нержавеющая сталь) и многократному ополаскиванию посуды непосредственно отбираемой пробой. В тех случаях, когда это не мешает конечному определению данного компонента, рекомендуется добавление в пробу минеральных кислот или какого-либо индифферентного электролита, препятствующего процессам адсорбции. Последний прием оказывается наиболее эффективным, если между отбором про-

бы и проведением анализа имеется существенный разрыв во времени.

Рассмотренные требования относятся к пробоотбору гомогенных сред. Но в процессе химико-технологического контроля на ЯЭУ существует, по крайней мере, две проблемы, связанные с гетерогенностью отбираемой среды. Главная из них — отбор проб из первого контура реакторов с водой под давлением для определения концентрации газообразных соединений. По мере снижения давления в пробоотборной линии происходит выделение растворённых в теплоносителе газов с образованием газовой фазы. В зависимости от сечения трубопроводов по линии пробоотбора и ее конфигурации поступление жидкой и газовой фаз в пробоотборник может быть существенно неравномерным. В этом случае необходимо или значительное увеличение объема отбираемой пробы для усреднения ее состава, или создание специальных пробоотборных линий с минимальным проходным сечением. Поскольку последнее требование не всегда принимается во внимание конструкторами, химикам-аналитикам приходится идти на манипуляции с большими объемами высокорadioактивных проб. При этом для каждой конструкции пробоотборной линии необходимо определение минимального объема пробы, обеспечивающего представительность пробоотбора в каждом конкретном случае.

Вторая проблема, связанная с гетерогенностью отбираемых проб, вызвана тем, что основная часть продуктов коррозии в водных средах ЯЭУ находится во взвешенном состоянии. И о каких бы низких уровнях концентрации продуктов коррозии ни шла бы речь, для получения достоверной информации необходимо принимать во внимание возможный вклад седиментационных эффектов. Проверка представительности пробоотбора в данном случае осуществляется на основании сопоставления данных, полученных при разных скоростях поступления отбираемой пробы в пробоотборную ёмкость. Как и в случае отбора проб с высоким содержанием газов, идеальным решением является снижение проходного сечения пробоотборных линий, приводящее к повышению линейной скорости потока. Обобщённые сведения о методах пробоотбора можно найти в [3].

Схема аналитического контроля с доставкой проб для проведения анализов в лаборатории (схема off line) в случае контроля теплоносителей АЭС не позволяет ответить еще на один вопрос, связанный с проблемой интерпретации получаемых данных. Определение

контролируемых показателей осуществляется при нормальных условиях — комнатной температуре и атмосферном давлении. При соблюдении всех условий пробоотбора и правильно выполненном анализе мы можем отождествлять найденные концентрации хлора, натрия, железа и других элементов в пробе с их концентрациями в теплоносителе. В тоже время измеренные в пробе при нормальных условиях значения рН и удельной электрической проводимости существенно отличаются от значений рН и σ , соответствующих рабочим параметрам теплоносителя. Косвенно это несоответствие учитывается нормами качества контролируемых параметров, установленными для условий их измерения при комнатной температуре и нормальном давлении. Наиболее важно здесь понимание того, что попытки создания и практического использования датчиков для измерения химических параметров теплоносителей при рабочих температурах и давлениях связаны с необходимостью пересмотра действующих норм. Не говоря уже о том, что представление информации по различным точкам пробоотбора, полученной в разных условиях измерений, резко усложняет ее интерпретацию.

1.1.3. Проблема «эталонной» воды и «случайных» примесей

Для получения достоверной информации при организации химико-технологического контроля на ЯЭУ очень важно обеспечить правильность самих химических измерений. Здесь одной из основных проблем является проблема «эталонной» воды, применяемой в аналитической практике для приготовления стандартных растворов.

подавляющее большинство методов химического анализа являются относительными, т.е. регистрируемый в процессе проведения анализа пробы аналитический сигнал сравнивается с сигналом, полученным при проведении тех же операций анализа стандартных образцов, по результатам измерений которых, строится градуировочная зависимость. Точность результатов измерений содержаний аналитов в пробе определяется в том числе и тем, насколько точно мы знаем их действительное содержание в стандартных растворах. Последнее помимо точности их приготовления зависит и от содержания соответствующего компонента в качестве примеси в используемой для приготовления стандартов воде. Причем влияние этого неопределен-

ного содержания примеси в эталонной воде на конечные результаты анализа тем сильнее, чем ниже уровень определяемых концентраций аналитов в контролируемой среде и чем выше уровень концентраций этих примесей в «эталонной» воде. Именно в ядерной энергетике при выборе методов контроля водного теплоносителя вопрос об остаточных концентрациях отдельных ионов в «эталонной» воде встал со всей остротой. И объясняется это тем, что в отдельных потоках теплоносителя концентрации, например, ионов Cl^- находятся на уровне единиц мкг/л. Следовательно, для обеспечения достоверности результатов определения хлорид-ионов в теплоносителях их содержание в «эталонной» воде должно быть, по крайней мере, на порядок меньше, чем содержание в теплоносителе.

С появлением метода ионообменной деионизации воды родилась «легенда», которая широко бытует даже в кругу квалифицированных химиков-аналитиков, о том, что деионизованная с помощью ионитов вода не содержит неорганических ионных примесей на сколь угодно низких уровнях концентраций. Теоретически ионообменная деионизация действительно обеспечивает полноту извлечения ионных примесей, присутствующих в исходной воде. Появление этих примесей в конечном продукте, как правило, объясняется не низкой эффективностью ионообменной очистки, а присутствием в самих ионитах соответствующих ионов, в частности, за счет неполноты их регенерации. Кроме того, в случае хлорид-ионов нельзя исключить влияние присутствия хлора в неионообменносвязанных формах в полимерной матрице смол, которые при контакте с водными растворами могут гидролизироваться и постепенно переходить в ионную форму. В случае хлорид-ионов это особенно существенно потому, что ковалентно связанный хлор всегда присутствует в полимерной матрице анионитов. Аналогично обстоит дело с примесями и других широко распространенных элементов. Например, результаты анализа различных партий катионита КУ-2 ядерного класса показали, что он может содержать до $2 \cdot 10^{-5}$ г/г Fe и Ni, и до $1 \cdot 10^{-6}$ г/г Cu. Соответственно, и в воде, очищенной на таких смолах, неизбежно появляются соответствующие примеси. В конечном итоге складывается парадоксальная ситуация, когда концентрация ионов в наиболее чистых потоках на ЯЭУ находится на уровне, недостижимом для лабораторных методов ионообменной деионизации воды. Возможный

путь решения проблемы «эталонной» воды — поиск альтернативных методов ее получения. Сравнительно недавно нами был предложен и разработан метод электроосмотической очистки воды [4]. Эксперименты, выполненные с использованием радиоактивных индикаторов, показали, что в процессе электроосмоса удается добиться полноты удаления ионных примесей, по крайней мере, до уровня долей мкг/л. Возможности электроосмотического метода иллюстрируют результаты оценки качества воды, полученной этим методом и характеристики воды, гарантируемые при её получении с помощью одного из лучших водоочистительных аппаратов «Милли-Q» фирмы «Миллипор» (США), в основе которого заложена комплексная очистка воды методами ионного обмена и адсорбции (табл. 1.1).

Таблица 1.1. Сравнительная оценка качества воды, полученной методом электроосмотической фильтрации и гарантированного при её получении с помощью аппарата «Милли-Q»

Используемые метод или аппаратура	Примеси и их содержание, мкг/л					
	Na	Mg	Ca	Zn	Cu	Cl
Электроосмос	1.2±1.2	≤0.02	<0.2	<0.4	<0.1	3±3
«Милли-Q»	1.0	0.5	1.0	0.1	0.2	–

Возникает естественный вопрос, почему в электроосмотически очищенной воде могут обнаруживаться примеси ионов Na^+ и Cl^- на уровне концентраций до 1–3 мкг/л, если метод, в принципе, обеспечивает очистку от ионных примесей по крайней мере, на порядок лучше? Остается предположить, что эти примеси появляются в воде уже после процесса её очистки за счёт случайных загрязнений посуды, попадания аэрозолей воздуха и т.п. Таким образом, даже при наличии метода получения воды необходимой чистоты, проблема «эталонной» воды остается полностью не решенной в связи с неконтролируемым поступлением в неё примесей элементов, широко распространенных в природе. Источниками примесей могут служить материалы, применяемые как на стадии ее очистки, так и последующего хранения. На основании сказанного приходится констатировать, что понятие «эталонная вода» не более чем абстракция, нечто неопре-

деленное, когда речь идет об анализе водных сред с низким уровнем содержания микропримесей. В этих условиях при проведении лабораторных анализов единственно реальный путь — разработка методов анализа, позволяющих учесть или нивелировать влияние присутствия примесей в «эталонной» воде на результаты анализа.

Общим решением, позволяющим, если не исключить, то в значительной степени снизить влияние на результаты химического контроля случайных примесей является выполнение измерений в потоке контролируемой среды. В этом случае для градуировки датчиков применяется динамический метод градуировки, предполагающий приготовление стандартных растворов непосредственно в потоке анализируемой воды. Последнее достигается применением специальных дозирующих устройств: шприца-дозатора, диализной мембраны, колонок, заполненных труднорастворимыми соединениями, в состав которых входит определяемый компонент, и т.п. Отсюда измерения в потоке — это не только путь к автоматизации химического контроля, но и главное направление в обеспечении надежности и представительности получаемых данных. Поэтому переход от пробоотборных методов контроля с последующим лабораторным анализом отобранных проб к непрерывному анализу в потоке является основным направлением развития методов контроля качества воды высокой чистоты и технологических сред на её основе.

1.1.4. Требования к методам химического контроля

С точки зрения химика, водный теплоноситель как объект химического анализа представляет собой разбавленный водный раствор многих веществ, существующих в различных формах, содержание которых зачастую находится на пределе обнаружения современных методов анализа. Именно малая ионная сила водного теплоносителя и низкие концентрации аналитов в первую очередь порождают наибольшие сложности при разработке и использовании методов химического анализа в ядерной энергетике. Соизмеримое содержание примесей в контролируемой воде и в воде, на которой готовят стандартные растворы, приводит к необходимости решения проблемы «эталонной» воды и «случайных» примесей, о чем уже было сказано выше. При этом на объекты атомной энергетике нельзя безоговорочно распространить выше обоснованное утверждение о предпочти-

тельности контроля в потоке. При этом необходимо принимать во внимание специфику объектов и контролируемых в них сред. Эта специфика проявляется в первую очередь при контроле теплоносителей 1-х контуров ЯЭУ, воды бассейнов выдержки отработанных твэлов и других высокоактивных сред. В этих случаях высказанная выше мысль о предпочтительности контроля в потоке оказывается трудно реализуемой. По требованиям радиационной безопасности при работе реактора на мощности исключается сама возможность даже незначительного сброса теплоносителя 1-го контура через линию с установленными в ней датчиками контроля, а при установке последних в байпасных линиях появляется целый комплекс технических и методических проблем. К числу технических относятся требования к устойчивости измерительных элементов датчиков, исключающей попадание в теплоноситель каких-либо примесей, которые могут возникнуть в процессе непредвиденного разрушения этих датчиков. О методических проблемах уже говорилось выше—это переход от показателей качества теплоносителей при нормальных условиях к значениям этих показателей при рабочих параметрах теплоносителей.

При традиционной off line схеме химико-аналитического контроля теплоносителей 1-х контуров основным специфическим фактором является присутствие в контролируемой среде радионуклидов, часто с достаточно высоким уровнем содержания. В результате этого анализируемые пробы оказываются объектами радиационной опасности, на работу с которыми распространяются все правила обращения с радиоактивными средами. В этом случае первым очевидным требованием является минимизация объема пробы до допустимой величины с точки зрения чувствительности применяемого метода анализа. При этом расфасовка проб, как любых открытых радиоактивных источников, должна осуществляться в специально оборудованных закрытых боксах. Специфика в плане выбора методов проявляется в нежелательности применения методов, в аппаратных средствах которых возможно накопление отдельных радионуклидов или всей их совокупности, присутствующей в пробе. Следствием накопления радионуклидов может быть создание повышенного радиационного фона в зоне работы аналитического персонала. В частности нежелательно применение методов атомной спектрометрии, так как радио-

нуклиды накапливаются в системах испарения и атомизации пробы. В целом предпочтительными оказываются методы, исключаящие фазовые превращения проб в процессе генерации аналитического сигнала, такие как фотометрические и потенциометрические. К тому же те и другие легко поддаются автоматизации на принципах проточных методов анализа [5]. Применение легко автоматизируемых методов анализа *on line* в данном случае предпочтительно из-за снижения дозовых нагрузок на аналитический персонал. Общим подходом к автоматизации методик аналитического контроля являются проточные методы анализа (см. разд. 1.2).

С позиций уменьшения объёмов и числа проб для обеспечения контроля по всем нормируемым показателям предпочтительны универсальные методы анализа, позволяющие определять параллельно несколько аналитов из одного объёма пробы. К числу таких методов относятся ионная хроматография (ИХ) и капиллярный электрофорез (КЭ), которые всё шире применяются для аналитического контроля в атомной энергетике (см. разд. 1.3 и 1.4).

Ещё одной специфической особенностью подлежащих аналитическому контролю водных сред в атомной энергетике является их гетерогенность, о чём уже говорилось выше. В этом случае возникает дополнительная методическая проблема разделения фаз, образующихся или входящих в контролируемую среду. Так, при контроле теплоносителей 1-х контуров ВВЭР возникает необходимость выделения газовой фазы. Наиболее удобным методическим решением в этом случае явилась открытая нами жидкостно-газовая хроматография, которой в дальнейшем будет посвящена специальная глава (см. разд. 1.6).

При наблюдении за процессами коррозии наиболее значимым показателем является не содержание ПК в водных средах, а их формы существования в контурах ЯЭУ. Для идентификации твердофазных форм ПК с преимущественным содержанием железа наиболее информативен метод Мессбауэровской спектроскопии (см. разд. 1.5).

На основании вышесказанного при выборе методов аналитического контроля на объектах атомной энергетики учитывается целая совокупность их качеств, проявляемая в аналитических характеристиках методов, основанных на их принципах. При этом понятие аналитические характеристики охватывает не только их метроло-

гические показатели, но и их адекватность формам существования аналитов в контурах ЯЭУ, а также соответствие требованиям максимальной автоматизации аналитических процедур, о чём было сказано выше. Кроме того, последнее требование дополняется экономическими соображениями, учитывающими наряду с временными затратами на выполнение анализов стоимость аналитической аппаратуры и расходных материалов, необходимых для их выполнения. Наконец, однозначным критерием пригодности того или иного метода является его информативность в ответах на вопросы, ради получения которых осуществляется аналитический контроль. Вопросам метрологии в данной монографии уделяется ограниченное внимание, так как ответы на них можно найти в специальных изданиях [6, 7]. Кроме того, в атомной энергетике обычно дополнительно имеется целый ряд обязательных для выполнения нормативных документов.

1.2. Методы определения индивидуальных показателей качества водных сред

В наибольшей степени требованиям аналитического контроля в атомной энергетике отвечают электрохимические методы [8]. Последние обеспечивают необходимые метрологические характеристики основанных на их принципах методик аналитического контроля и их адекватность условиям применения. При этом благодаря прямому преобразованию аналитического сигнала в электрический они легко поддаются автоматизации, а электроаналитические приборы относительно недороги. К тому же в ряде случаев (определение рН и удельной электропроводности) электрохимические методы не имеют альтернативы. Из многочисленных электрохимических методов для решения задач химико-технологического контроля на ЯЭУ широкое практическое применение нашли кондуктометрия и потенциометрия.

1.2.1. Определение удельной электропроводности

Удельная электропроводность κ —это параметр, характеризующий суммарное содержание в воде ионных примесей. Удельная электропроводность является интегральной характеристикой, показывающей, что суммарное содержание в воде ионов не превышает

установленного порогового значения, превышение которого требует проведения более детального анализа контролируемой среды с целью выяснения того, какие ионные примеси вызвали увеличение κ . При этом величину κ наряду с примесными определяют и ионы, образующиеся при диссоциации молекул воды. Вклад в измеренное значение κ ионных продуктов диссоциации воды обычно считают пренебрежимо малым, и широко распространено мнение, что удельная электропроводность является достаточно информативной характеристикой качества воды высокой чистоты. Несмотря на сложившиеся стереотипы с подобной точкой зрения нельзя согласиться. На чём основывается это утверждение?

Первым основанием для него является существенный вклад в величину удельной электропроводности составляющей, определяемой собственной электропроводностью воды, вызванной её диссоциацией. Этот вклад мало значим для растворов с относительно высокой концентрацией электролитов, но становится существенным для воды высокой чистоты и, в частности, для так называемых бескоррекционных ВХР ЯЭУ, когда в них не вводятся добавки каких-либо реагентов для подавления радиолитического и (или) снижения коррозионной агрессивности теплоносителя. Высказанную мысль иллюстрирует рис. 1.1.

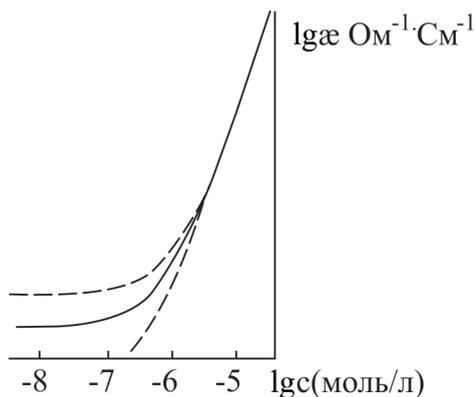


Рис. 1.1. Зависимость удельной электропроводности раствора NaCl от его концентрации

При введении в воду электролита электропроводность последней увеличивается, причем на её зависимости от концентрации электролита (на примере NaCl, выбранного в качестве наиболее распространенной

диссоциирующей примеси), построенной в логарифмическом масштабе, можно выделить три участка. В области от сколь угодно малых концентраций электролита примерно до $3 \cdot 10^{-8}$ моль/л удельная электропроводность практически не изменяется и находится на уровне, соответствующем абсолютно чистой воде. От концентрации превышающей $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л наблюдается прямо пропорциональная зависимость логарифма удельной электропроводности от логарифма концентрации электролита. В интервале концентраций от $3 \cdot 10^{-8}$ до $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л расположена переходная область, представляющая, в рамках технологического контроля качества воды в ядерной энергетике, основной практический интерес, так как соответствует наиболее типичным значениям α для водных теплоносителей при бескорректных ВХР.

Исходя из приведённой на рисунке 1.1. зависимости $\lg \alpha$ от логарифма концентрации полностью диссоциирующего электролита позволяет оценить возможность получения достоверной информации о содержании ионных примесей, по данным кондуктометрических измерений в этой области изменения удельной электропроводности. Для серийно выпускаемого промышленностью и используемого для контроля качества воды автоматического кондуктометра АК-310 в диапазоне его работы 0–1 мкСм·См⁻¹ основная приведенная погрешность составляет $\pm 4\%$ верхнего предела измерения. На рис. 1.1 пунктирными линиями обозначена область значений α , которые, при указанных паспортных характеристиках кондуктометра, могут быть определены в процессе измерений удельной электропроводности, в зависимости от концентрации электролита. Приведенные данные свидетельствуют о том, что по результатам кондуктометрических измерений с помощью приборов подобного класса говорить о присутствии в воде ионных примесей можно только начиная с их концентраций (в пересчете на NaCl) 11.4 мкг/л Cl⁻ + 7.4 мкг/л Na⁺. Отсюда с очевидностью следует, что в случае контроля, например, конденсата пара на АЭС с РБМК, для которого предельное содержание хлор-ионов регламентируется величиной 4 мкг/л, результаты кондуктометрических измерений окажутся малоинформативными. О превышении концентрации хлорид-ионов в конденсатно-питательном тракте предельно допустимых значений при опосредованном контроле их содержания по величине α мы с большим опозданием узнаем, когда эти превышения составят порядка 300 % от нормированной величины.

Вторым основанием для утверждения об ограниченной информативности величины κ при технологическом контроле качества воды высокой чистоты является существенное влияние на измеряемую величину κ ряда внешних факторов. О влиянии углекислого газа, находящегося в атмосферном воздухе, уже говорилось выше. Не менее существенным фактором является влияние на удельную электропроводность воды температуры, при которой проводятся измерения (Рис. 1.2.)

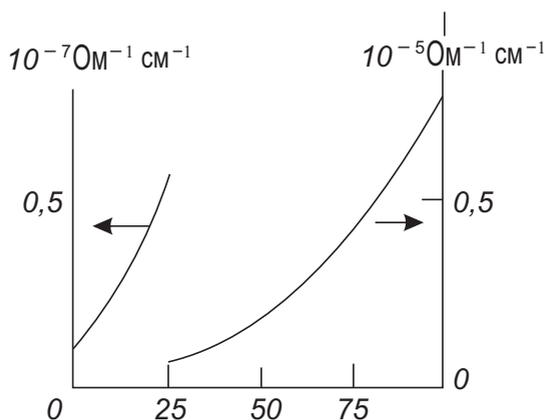


Рис. 1.2. Расчётная зависимость удельной электрической проводимости абсолютно чистой воды от температуры

Из приведённых зависимостей следует, что при измерении κ_0 необходимо строгое термостатирование пробы, поскольку в случае наиболее чистых сред (конденсат пара, питательная вода) колебания температуры в пределах $\pm 1^\circ$ приводят к погрешности определения $\kappa \pm 6\%$. Поддержание постоянной температуры пробы с необходимой точностью не всегда удаётся обеспечить как при измерениях on line, так и off line, что требует осторожного и критического отношения к результатам аналитического контроля кондуктометрическим методом. Он остаётся незаменимым для оперативного контроля, чтобы заметить любые существенные отклонения в содержании ионных примесей в контролируемых средах и во время принять меры для выяснения причин этих отклонений другими более информативными методами.

1.2.2. Прямое потенциометрическое определение ионных примесей

К числу аналитических методов, наиболее удобных для определения в водных средах концентрации конкретных ионных примесей как в условиях контроля off line, так и on line в первую очередь относится прямая потенциометрия, основанная на регистрации величины электродного потенциала индикаторного электрода относительно электрода сравнения. При этом в качестве индикаторного выбирают электрод, обратимо реагирующий на изменение концентрации определяемых ионов, в то время как потенциал электрода сравнения остаётся постоянным. Соответственно, аналитические возможности метода целиком определяются наличием электродов, которые могут выполнять функцию индикаторных по отношению к ионам, определяемым в контролируемой среде, т.е. способных селективно реагировать на изменение их концентрации в растворе. Среди подобных ионоселективных электродов (ИСЭ) наибольшее распространение нашли мембранные электроды [9]. Первыми электродами такого типа явились стеклянные электроды, созданные в начале XX столетия для определения в водных растворах концентрации ионов водорода. В 50-х годах были разработаны стеклянные электроды, реагирующие на ионы щелочных металлов, из которых наибольшее практическое применение нашёл электрод с натриевой функцией. Особенно большие успехи в области ионометрии были достигнуты в 60–70-е годы 20-го века, когда появился целый ряд электродов с твердыми и жидкими мембранами для селективного определения более двух десятков ионов. Из перечисленных электродов для анализа водного теплоносителя наиболее широкое применение нашли стеклянные электроды с водородной и натриевой функциями. Приемлемыми характеристиками обладают также электроды, с помощью которых возможно определение ионов NH_4^+ и K^+ , входящих в состав корректирующих добавок в теплоносители. Использование других ион-селективных мембранных электродов скорее можно рассматривать пока только в теоретическом плане. Так, имеющиеся электроды с жидкой мембраной для определения ионов кальция обладают линейной электродной функцией в пределах 1–400 мг/л, чего явно недостаточно для целей контроля «солей жесткости». Для фторид-селективного электрода с твердой мембраной на основе монокристалла LaF_3 область

линейности сохраняется приблизительно до 0.2 мг/л, т. е. до $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ М, а при проведении измерений в потоке при высоких скоростях последнего [10] удалось снизить значение границ диапазона определяемых концентраций до $1 \cdot 10^{-7}$ М [10]. Несмотря на кажущуюся простоту прямой потенциометрии при решении задач химико-технологического контроля в атомной энергетике на принципах этого метода возникают специфические методические проблемы. Особого внимания заслуживают методики потенциометрического определения рН и концентрации ионов Na^+ и Cl^- .

Измерение рН. Величина рН является параметром, значение которого обязательно входит в требования по качеству водного теплоносителя. Важность этого показателя обусловлена существенным влиянием концентрации ионов водорода на протекание коррозионных процессов. Теоретические вопросы определения рН водных растворов с анализом возможных погрешностей и способов их устранения, а также отдельные рекомендации по выполнению измерений достаточно подробно изложены в [11].

Для нейтральных ВХР рН нормируется в диапазоне 5–8 и при этом не оговариваются условия измерений этого показателя. В тоже время при контроле off line за счет растворения CO_2 из воздуха рН воды сдвигается в кислую область, в связи с чем значения рН воды, находящейся в равновесии с атмосферным воздухом, находятся в интервале 5.6–5.8. М поэтому величина рН, измеренного по схеме off line, не имеет ничего общего с истинным значением концентрации протонов в контролируемой воде, за исключением тех редких ситуаций, когда значение рН становится ниже 5.6. Более того, при пробоборборном лабораторном контроле практически не удается заметить отклонения рН за пределы нормируемых значений в щелочную область.

На достоверность измерения рН, как показателя качества воды, влияют и другие объективные факторы. В практике рН-метрии градуировку стеклянного электрода осуществляют по стандартным буферным растворам с высокой ионной силой. Возможность использования таких градуировочных зависимостей при измерении рН воды высокой чистоты, где практически нет ионных составляющих, не является однозначной. Кроме того, большое омическое сопротивление воды высокой чистоты приводит к существенному

влиянию на результаты измерений внешних электрических наводок. Все это заставляет с известной долей осторожности относиться к значениям рН, определяемым в такой воде.

Дополнительные методические осложнения появляются и при измерении рН в потоке контролируемой среды. Здесь необходимо отметить, по крайней мере, две проблемы, от решения которых зависит надежность и достоверность получаемых данных. Первая связана с разработкой приемлемого метода градуировки проточной потенциометрической ячейки, учитывающего особенности проводимых измерений. Наиболее простым способом градуировки, на первый взгляд, представляется периодическое измерение рН анализируемого раствора с помощью лабораторного рН-метра с последующей подстройкой проточного датчика. О ненадежности таких измерений рН нейтральных или близких к нейтральным растворов с малой ионной силой в отобранных пробах уже говорилось выше. Более строгим решением является градуировка стеклянных электродов в рабочих условиях в динамическом режиме с помощью стандартных растворов, генерируемых непосредственно в проточной системе. Один из возможных вариантов получения стандартных растворов с малой ионной силой с выполнением указанных требований сводится к следующему. Ряд колонок заполняется смесью катионо- и анионообменной смол, соответственно в H^+ и OH^- -формах при их объёмных соотношениях, например, от 10 : 1 до 1 : 10. При последовательном пропускании через такие колонки дистиллированной воды на выходе из них можно получить набор стандартных водных растворов со значениями рН в диапазоне от 5 до 8. При этом эти растворы можно непосредственно, без контакта с атмосферой, подавать на вход измерительной проточной ячейки.

При любых потенциометрических измерениях, включая определение рН, в проточных системах не менее важной является проблема выбора электрода сравнения, не вносящего загрязнений в анализируемый раствор. Возможны два пути её решения: разработка и создание «идеального» электрода сравнения либо применение дифференциальной системы измерения рН с использованием двух стеклянных электродов. В качестве варианта первого подхода для контроля рН в качестве электродов сравнения наибольшее применение нашли хлорсеребряные электроды, связанные с индикаторными электродами

герметичными солевыми мостиками [12]. Такие же герметизированные системы используют и в промышленных проточных датчиках, хотя точность и воспроизводимость результатов измерений с их помощью рН растворов с малой ионной силой оставляет желать лучшего. Более перспективным для измерения рН в водном теплоносителе является применение двух стеклянных электродов, расположенных в двух параллельных потоках [12] или в одном потоке последовательно. Одна из возможных схем построения проточного потенциометрического датчика с двумя идентичными стеклянными электродами показана на рис. 1.3.

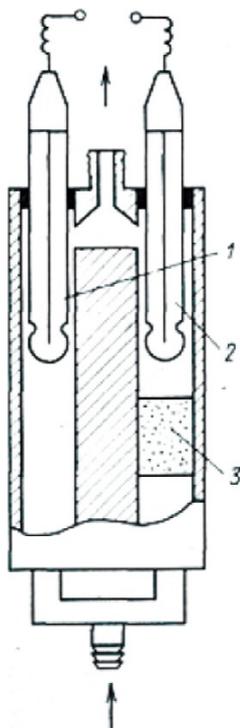


Рис. 1.3. Схема потенциометрической ячейки для непрерывного контроля рН:
1 — индикаторный стеклянный электрод; 2 — стеклянный электрод сравнения;
3 — смешанный слой катионита и анионита.

Постоянный потенциал второго электрода обеспечивается подачей на него анализируемой водной среды после её прохождения

через ионообменный фильтр смешанного действия. Как показали испытания такого датчика, линейный характер зависимости регистрируемой ЭДС от pH раствора сохраняется в интервале 4–11 (рис. 1.4), что перекрывает диапазон нормируемых значений для большинства потоков водных теплоносителей. Единственная сложность применения датчиков с двумя стеклянными электродами связана с необходимостью использования специальных вторичных измерительных приборов с двумя симметричными высокоомными входами.

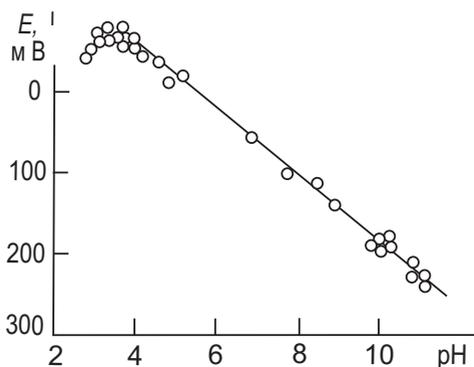


Рис. 1.4. Зависимость ЭДС ячейки от pH контролируемого раствора.

Определение концентрации ионов натрия. Особенность применения стеклянных электродов с натриевой функцией в ядерной энергетике определяется необходимостью контролировать очень низкие концентрации ионов Na^+ , порядка 1–10 мкг/л ($5 \cdot 10^{-8}$ – $5 \cdot 10^{-7}$ М). Отсюда возникает целый комплекс проблем, первая из которых обусловлена недостаточной селективностью электродов к ионам натрия по отношению к ионам водорода, вторая — широким распространением в природе солей натрия и практическим отсутствием лабораторных методов получения воды с содержанием ионов натрия на уровне единиц микрограмм, о чем уже говорилось выше при обсуждении проблемы «эталонной воды».

Коэффициент селективности для существующих разновидностей стеклянных электродов с Na^+ -функцией может колебаться в пределах 10–300. Откуда следует, что для исключения мешающего влияния H^+ -ионов при определении концентрации ионов натрия

необходимо корректировать рН растворов до значения на 3 единицы больше, чем $pNa = -\lg c_{Na^+}$, где c_{Na^+} — молярная концентрации ионов натрия в анализируемом растворе. Отсюда следует, что если в водном теплоносителе содержание натрия составляет $5 \cdot 10^{-8}$ моль/л ($pNa = 7.3$), то для надежного определения такой концентрации необходимо довести рН пробы, по крайней мере, до 10.3. Наиболее часто такую корректировку пробы проводят с помощью растворов аммиака, хотя для обеспечения минимальных пределов обнаружения на уровне 2–3 мкг/л для корректировки рН желательнее использовать первичные или вторичные амины. Это обусловлено тем, что последние оказывают меньшее влияние на потенциал натрий-селективных электродов, чем ионы аммония.

Широкая распространенность солей Na не только предъявляет повышенные требования к самой процедуре выполнения анализа, но и ограничивает применение материалов и реактивов, обычно, используемых в лабораторной практике. Даже кратковременный контакт раствора со стеклом может привести к значительному загрязнению раствора ионами Na^+ . Следует особенно тщательно промывать любые измерительные ячейки и посуду, применяемые в процессе проведения анализа. Существенные количества натрия могут быть внесены в стандартный или анализируемый раствор вместе с корректирующей щелочной добавкой. Поэтому последнюю рекомендуется вводить с помощью потока воздуха, прошедшего предварительно через раствор аммиака или жидкого амина. Жесткие требования к условиям определения микроколичеств ионов Na^+ существенно ограничивают саму возможность контроля его концентрации по схеме off line. Единственно надежный способ определения следовых количеств натрия в теплоносителе обеспечивается использованием проточных ячеек, сводящих к минимуму риск загрязнения анализируемых растворов. Именно по этому пути идет создание промышленных приборов для контроля за содержанием микроколичеств Na^+ . При разработке приборов для непрерывного определения Na^+ в потоке приходится решать весь комплекс сопутствующих методических проблем. В первую очередь — это автоматическое дозирование корректирующих щелочных добавок и, как и в случае рН-метрии, выбор электрода сравнения. Копирование схемы проточного измерения рН с помощью двух стеклянных электродов в данном случае требует

ещё более сложных способов генерирования стандартных растворов в потоке: использования автоматических дозаторов растворов или использование в качестве дозаторов диализных ячеек.

Определение концентрации хлорид-ионов. Большое внимание к проблеме определения концентрации хлорид-ионов в водном теплоносителе обусловлено многими обстоятельствами. Самым существенным является тот факт, что хлориды инициируют коррозионное растрескивание нержавеющей стали под напряжением. Чем меньше их концентрация в теплоносителе, тем *меньше* вероятность коррозионного разрушения конструкционных материалов. Кроме того, контроль за содержанием хлорид-ионов позволяет на наиболее ранних этапах устанавливать нарушения в работе систем водоподготовки и конденсатоочистки.

Проблема определения предельно низких концентраций хлорид-ионов в водных теплоносителях оказалась одной из самых сложных при разработке методов химического контроля в атомной энергетике, которая решалась параллельно с её развитием. Применяемые в практике технологического контроля на ЯЭУ прямые потенциометрические методы определения микроконцентраций хлорид-ионов основаны на двух принципах, отличных от применяемых для определения рН и концентрации ионов Na^+ . Основная проблема заключается в том, что мембранные ИСЭ с хлоридной функцией обладают низкой чувствительностью и не обеспечивают аналитический контроль на регламентированных уровнях концентраций, установленных в атомной энергетике. Оба упомянутых выше принципа основаны на использовании нетрадиционных ИСЭ. Наибольшее распространение и в СССР, и за рубежом нашел метод, впервые предложенный В. В. Бардиным [14], основанный на использовании в качестве индикаторных электродов второго рода Ag/AgCl .

Принцип прямой потенциометрии с использованием в качестве индикаторного ИСЭ электродов второго рода основан на наличии прямой пропорциональной зависимости потенциалов подобных электродов от концентрации хлорид-ионов в области их микроконцентраций. К числу объективно присущих этому методу недостатков относится наличие систематической погрешности, определяемой наличием примесей хлорид-ионов в воде, на которой готовятся стандартные растворы для градуировки измерительных ячеек.

Систематическая погрешность рассматриваемого метода становится особенно значимой, когда необходимо контролировать наиболее чистые потоки водного теплоносителя, содержание хлорид-ионов в которых соизмеримо или даже меньше, чем в «эталонной» воде. Последнее характерно, например, для случая контроля питательной воды в конденсатно-питательном тракте реакторов РБМК.

Помимо принципиальных сложностей, связанных с неопределенностью содержания хлорид-ионов в «эталонной» воде, метод не лишен и других недостатков. Крутизна электродной характеристики, определяющая чувствительность метода незначительна и существенно зависит от температуры.

Влияние температуры проявляется двояко. Увеличение температуры, с одной стороны, увеличивает угол наклона, так как увеличивается нернстовский множитель. С другой стороны, тоже изменение температуры приводит к увеличению произведения растворимости AgCl , являющегося компонентом электрода второго рода, что уменьшает крутизну электродной характеристики. В конечном итоге второй эффект оказывается более сильным и увеличение температуры приводит к снижению чувствительности метода. Как показывает теоретический расчет для Ag/AgCl -электрода при снижении температуры от 25 до 10 °C крутизна градуировочной зависимости должна увеличиться от 0.027 до 0.053 мВ на мкг/л. Экспериментально найденное значение угла наклона для Ag/AgCl -электрода составляет 0.035 мВ на мкг/л при 1 °C. Более высокая чувствительность метода достигается при использовании в качестве индикаторного электрода на основе ртути — $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$. При 5 °C угол наклона градуировочной зависимости для этого электрода составляет 0.3 мВ на мкг/л.

Сильное влияние температуры на крутизну электродной характеристики вызывает необходимость термостатировать анализируемые растворы с высокой точностью $\pm 0.1^\circ$, что в условиях промышленного использования метода, где колебания температуры анализируемой среды могут составлять десятки градусов, является сложной задачей. Малая крутизна электродной характеристики приводит к тому, что отношение полезного сигнала к «шуму» невелико, а, следовательно, предъявляются высокие требования к стабилизации условий проведения градуировки и анализа (помимо температуры, поддержание постоянной ионной силы и скорости подачи раствора на электроды).

Существенным фактором являются электрические наводки. К недостаткам метода относится также ограниченный ресурс работы электродов, которые растворяются в соответствии с произведением растворимости и прошедшим объемом анализируемых и стандартных растворов. Несмотря на очевидные технические сложности и отмеченные недостатки за рубежом было налажено серийное производство приборов, функционирующих на рассмотренном принципе определения микроконцентраций хлорид-ионов. Подобные попытки предпринимались и в нашей стране, но они оказались безрезультатными, если не считать кустарные авторские разработки измерительных ячеек.

Длительное время подобным потенциостатическим датчикам не было альтернативы, и все конкретные методические и аппаратурные разработки были направлены по пути улучшения их аналитических характеристик, несмотря на целый ряд отмеченных недостатков. Позднее автором этой главы было сделано открытие нового принципа функционирования ИСЭ и предложен новый тип ионоселективных электродов с обменной функцией по иону, специфически адсорбируемому на поверхности металла [15]. Пористые металлические серебряные электроды (ПМСЭ) оказались наиболее чувствительными детекторами хлорид-ионов в области микроконцентраций.

Несмотря на то, что в последние годы предпочтение в решении задач определения ионов в водных средах и, в частности, в теплоносителях ЯЭУ отдано методу ионной хроматографии, которому будет посвящена специальная глава, метод прямой потенциометрии остаётся наиболее привлекательным для решения проблемы непрерывного контроля концентрации хлорид-ионов в потоке, где до сих пор нет альтернативы ПМСЭ.

Пористый металлический серебряный электрод представляет собой капиллярно-пористую водонепроницаемую систему, состоящую из инертного материала и активного компонента. Инертным связующим материалом, обеспечивающим необходимую пористость и механическую прочность электродам, служит пористый политетрафторэтилен. Активным компонентом электродов — мелкодисперсный порошок элементарного серебра, равномерно диспергированный в инертной матрице в количестве, обеспечивающем металлическую проводимость композиционного материала, из которого изготовлен электрод.

Механизм функционирования ПМСЭ основан на специфической адсорбции хлорид-ионов на поверхности серебра. Именно это предопределяет уникальные свойства ПМСЭ как хлоридселективного электрода нового типа. Благодаря особому механизму потенциалообразования, наблюдается существенное отличие в функциональной зависимости потенциала ПМСЭ от концентрации хлорид-ионов по сравнению с любыми другими традиционными хлоридселективными электродами.

Изменение потенциала ПМСЭ от концентрации хлорид-ионов может быть аппроксимировано двумя прямыми, подчиняющимися логарифмической функциональной зависимости и охватывающими области концентраций $1 \cdot 10^{-7}$ – $3 \cdot 10^{-4}$ и $3 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-1}$ моль/л КСl. С помощью ПМСЭ можно проводить прямое потенциометрическое определение хлорид-ионов от 1 мкг/л и вплоть до молярных концентраций. Уравнение, связывающее потенциал ПМСЭ и концентрацию хлорид-ионов: $E = E_0 - k \lg c$, где коэффициент k изменяет свою величину в зависимости от диапазона измеряемых концентраций. В области микроконцентраций (1–100) мкг/л $k \approx 60$ мВ/рСl. В области высоких концентраций величина k снижается до 30 мВ/рСl.

Влияние состава раствора на потенциал ПМСЭ проявляется в том случае, когда в растворе присутствуют ионы, специфически адсорбирующиеся на поверхности серебра. К ним относятся иодиды, бромиды, цианиды, сульфиды, т.е. анионы, мешающие функционированию всех известных хлорселективных электродов. Присутствие указанных анионов в заметных количествах в водном теплоносителе маловероятно. В теплоносителях ЯЭУ могут присутствовать поверхностно-активные вещества органического происхождения. Учитывая, что эти соединения адсорбируются на поверхности серебра в большей степени, чем хлорид-ионы, необходимо исключить их попадание на индикаторный электрод. Для этого достаточно перед индикаторным ПМСЭ установить такой же пористый металлический серебряный электрод в качестве фильтра. В результате все примеси, влияющие на работу ПМСЭ, удерживаются на предвключённом фильтре.

На потенциал ПМСЭ также влияет изменение рН раствора. При его увеличении выше 8 потенциал электрода изменяется приблизительно на 25–30 мВ/рН, что, по-видимому, связано с преимущественной адсорбцией на поверхности серебра гидроксид-ионов. При

снижении рН раствора ниже 5 изменение потенциала ПМСЭ составляет около 15–20 мВ на единицу рН. В растворах, рН которых лежит в пределах 5–8, влияние концентрации ионов водорода на потенциал электрода менее существенно. Тем не менее, для проведения точных измерений необходимо исключить влияние рН. Для этого перед проведением измерений достаточно в анализируемую пробу теплоносителя ввести ацетатный буферный раствор.

Необычен характер влияния на крутизну ионной функции ПМСЭ температуры. На зависимостях углов наклона градуировочной прямой от температуры наблюдаются две области: от 5 до 20 °С и от 40 до 70 °С, где крутизна ионной функции электрода сохраняется практически неизменной. Это особенно важно в практике измерения концентрации хлорид-ионов в водных теплоносителях. Во-первых, не требуется точно поддерживать температуру в указанных областях ее изменения. Во-вторых, с учетом конкретного объекта анализа — водного теплоносителя и условий его проведения — технологического контроля проще стабилизировать температуру анализируемой среды на уровне 40–50 °С, чем 5–10 °С, как этого требует метод с применением электродов второго рода. Это особенно важно при использовании метода для непрерывного автоматического контроля. Можно отметить еще одно преимущество ПМСЭ по сравнению с электродами второго рода — это ресурс работы. Активным компонентом электрода является металлическое серебро, растворимость которого в воде ничтожно мала. Полученные данные позволяют утверждать, что в наиболее чистых потоках водного теплоносителя время непрерывной работы ПМСЭ в режиме автоматических измерений концентрации хлорид-ионов составляет не менее 10 000 ч.

Предложенный прямой потенциометрический метод был положен в основу при разработке лабораторных и автоматических хлоридометров. Первые могут быть использованы для анализа практически любых водных сред, существующих на ЯЭУ, тогда как целевое назначение вторых — контроль наиболее чистых потоков водного теплоносителя on line.

Как в лабораторном, так и в автоматическом хлоридометрах измерение проводят с помощью проточных ячеек оригинальных конструкций (рис. 1.5), имеющих незначительные различия.

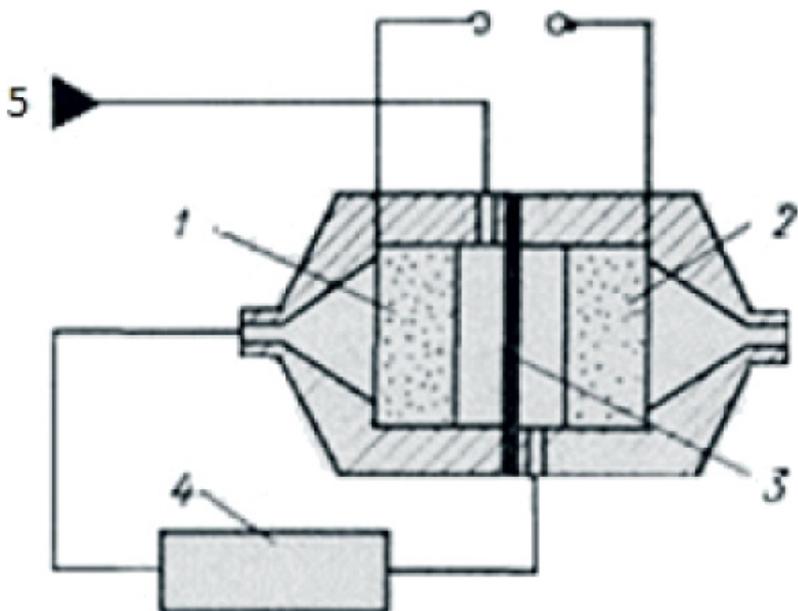


Рис. 1.5. Схема проточной потенциометрической ячейки для определения концентрации хлорид-ионов в составе автоматического хлоридомера: 1.2—ПМСЭ; 3—ионнообменная мембрана; 4—соединительный канал; 5—ионнообменный фильтр со смешанной загрузкой; 6—ввод пробы.

В обоих случаях ячейки включают в себя два последовательно расположенных идентичных ПМСЭ, электрический контакт между которыми осуществляется через ионнообменную мембрану, а гидравлический — через соединительные каналы, различающиеся в зависимости от типа хлоридомера: в лабораторном — с помощью «линии задержки», в автоматическом через слой фильтра смешанного действия, заполненный смолами АВ-17-8чс и КУ-2-8чс в соотношении 1 : 1. В лабораторном хлоридомере соединительным каналом служит линия задержки потока раствора, который омывает ПМСЭ, функцию которой выполняет намотанный на катушку отрезок ПТФЭ-трубки с внутренним диаметром 2 мм. Используемая конструкция «линии задержки» исключает перемешивание протекающего через нее раствора. Регистрируемый при этом аналитический сигнал имеет вид, представленный на рис. 1.6

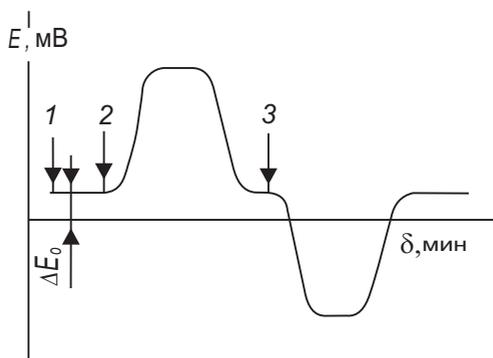


Рис. 1.6. Изменение ЭДС ячейки с «линией задержки» во времени при пропускании растворов с различной концентрацией хлорид-ионов:

1— C_0 , 2— C_x , 3— C_0 .

При подаче на вход ячейки раствора фонового электролита с концентрацией хлорид-ионов C_0 в течение времени, превышающего для прохождения раствора через оба электрода и «линию задержки», устанавливается постоянное значение ЭДС ячейки, равное разности потенциалов ПМСЭ 1 и ПМСЭ 2 при прохождении через них раствора одного состава. Этот момент времени соответствует цифре 1 на рис. 1.6. При подаче в ячейку анализируемого раствора с отличающейся концентрацией хлорид-ионов от раствора фоновой электролита в момент времени 2 потенциал ПМСЭ 1 начнёт изменяться до выхода на постоянное значение, соответствующее концентрации хлоридов в поступающем на вход ячейки анализируемом растворе C_x при сохранении неизменности концентрации хлорид-ионов C_0 в объеме ПМСЭ 2, который при этом будет выполнять функцию электрода сравнения. Он достигнет постоянного значения после полного вытеснения фоновой раствора из электродного пространства ПМСЭ 1 анализируемым. Это произойдет в момент времени 3, а далее анализируемым раствором фоновой из линии задержки и порового пространства ПМСЭ 2, величина ЭДС ячейки снова выйдет на исходное значение, соответствующее нахождению в поровом пространстве ПМСЭ обоих растворов с одинаковой концентрацией хлоридов (момент времени 4). При замене на входе в ячейку анализируемого раствора на фоновый измерительный прибор зафиксирует «волну», асимметричную первой момента времени 5.

Градуировочная зависимость для подобной ячейки может быть построена по постоянным значениям ЭДС, соответствующих плато на «гребнях» этих волн, фиксируемых при смене фонового раствора на стандартный с заданной концентрацией хлорид-ионов. Пример градуировочной характеристики для электрохимической ячейки лабораторного хлоридомера приведена на рис. 1.7. (кривая 1).

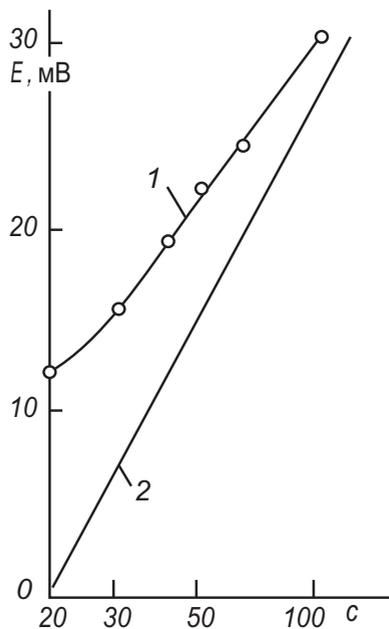


Рис. 1.7. Градуировочная характеристика ячейки с двумя последовательно установленными ПМСЭ, соединенными «линией задержки»: 1 — без учёта остаточных хлорид-ионов; 2 — с учётом остаточных хлорид-ионов.

Отсутствие линейной зависимости между измеренными значениями ЭДС и логарифмом концентрации введенных хлорид-ионов в случае кривой 1 на рис. 1.7 в рассматриваемом диапазоне концентраций связано с присутствием в исходной воде, используемой для приготовления фонового раствора, «остаточных» хлоридов. В рассматриваемом конкретном случае концентрация «остаточных» хлорид-ионов, найденная методом электроосмотического концентрирования [16], оказалась равной 20 ± 2 мкг/л. С учётом истинной

концентрации хлорид-ионов в стандартных растворах (фоновое содержание + концентрация введённых хлорид-ионов) градуировочная зависимость оказывается линейной (кривая 2), соответствующей истинным характеристикам электродной системы. Тот же принцип использования ПМСЭ 2 в качестве электрода сравнения реализуется и в варианте хлоридомера для автоматического контроля on line.

Как уже отмечалось выше, в этом случае в измерительной ячейке автоматического хлоридомера гидравлическое соединение между индикаторным и стандартным ПМСЭ осуществляется через ионообменный фильтр смешанного действия. Наличие последнего элемента в гидравлической схеме обеспечивает стабилизацию состава раствора, попадающего на второй ПМСЭ, и, следовательно, стабилизацию его потенциала при изменении концентрации хлорид-ионов в стандартных или анализируемых растворах.

1.3. Методы многокомпонентного анализа

1.3.1. Ионная хроматография и исходные предпосылки ее применения в атомной энергетике

Под неопределённым названием этой главы подразумеваются методы, позволяющие определять одновременно несколько показателей качества водных сред. Из них наиболее адекватными задачам аналитического контроля на объектах атомной энергетики являются методы ионной хроматографии (ИХ) и капиллярного электрофореза (КЭ), позволяющие определять компонентный состав и содержание индивидуальных компонентов, находящихся в водных средах в ионных формах. Появление этих методов позволило совершить качественный скачок в методическом и инструментальном обеспечении химико-технологического контроля на объектах атомной энергетики. Первым из вышеназванных методов в 1975 году был предложен метод ИХ [17], который явился новым гибридным методом, сочетающим метод ионообменно-хроматографического разделения веществ с их детектированием в потоке элюента преимущественно самым простым и легкодоступным кондуктометрическим методом, рассмотренным выше. В подобном сочетании ионообменная хроматография обеспечила методу селективность, кондуктометрия — возможность количественного определения отдельных компонентов исходной

смеси ионов в объекте анализа при максимальной простоте аналитических процедур.

За сравнительно короткий период своего развития метод ИХ получил широкое распространение в аналитической практике благодаря целому ряду достоинств, в том числе: возможности определения большого числа ионов в одной пробе, высокой чувствительности, селективности и экспрессности анализа, малых объемов проб, необходимых для выполнения анализов, возможности полной автоматизации и работы в режиме on line. Во многих случаях дополнительным преимуществом является практически полное отсутствие необходимости в пробоподготовке.

Перечисленные достоинства ИХ привлекли к ней внимание в тепловой и особенно в атомной энергетике, как к универсальному решению проблемы определения микроконцентраций ионных примесей в водных средах. В атомной энергетике ИХ применяется с 1988 года [18]. В 1988 году американский исследовательский энергетический институт (EPRI) с участием крупнейших энергетических компаний на основании опыта эксплуатирующих организаций подготовил руководство по аналитическому контролю водно-химического режима вторых контуров реакторов с водой под давлением [19]. Согласно этому руководству, для большинства контролируемых параметров было рекомендовано использовать ИХ, по меньшей мере, в качестве альтернативного метода по отношению к ранее применявшимся методам, преимущественно ориентированным на раздельное определение. Начиная с этого момента, ИХ применяется практически на всех зарубежных АЭС.

Сдерживающим фактором на пути широкого применения ионной хроматографии в отечественной энергетике долгое время являлась высокая стоимость импортного ионохроматографического оборудования (40–100 тыс. \$ в зависимости от комплектации). Первые отечественные ионные хроматографы были выпущены Дзержинским ОКБА «Цвет» только в 1985 году. Но уже в конце восьмидесятых годов хроматографы «Цвет-3006» были установлены на Кольской, Балаковской и Нововоронежской АЭС. С их помощью специалистами ВНИИНМ им. Бочвара был разработан ряд методик ионохроматографического контроля на АЭС, в том числе для определения хлорид- и сульфат- ионов в технологических

средах первого [20] и второго [21] контуров АЭС с ВВЭР. Однако относительно невысокая надежность работы этих хроматографов, связанная с техническим несовершенством их отдельных элементов (насосы высокого давления, краны-дозаторы, аналитические колонки, подавительные колонки и т.д.) вызвали определенный скептицизм среди персонала станций относительно возможности эффективного использования ИХ на АЭС. Долгое время на отечественных АЭС к ИХ относились как к методу анализа, использование которого в производственных условиях крайне затруднительно.

Параллельно с ВНИИНМ с конца 80-х годов работы по адаптации метода ИХ к решению задач аналитического контроля в атомной энергетике начались в НИТИ им. А. П. Александрова. Оснащение аналитической лаборатории института ионными хроматографами позволило уже через год обеспечить ионохроматографический контроль технологических водных сред стандовых ЯЭУ института. Сказался большой опыт сотрудников «Отдела химико-технологических исследований» НИТИ в области химико-аналитического контроля на ЯЭУ. Исходя из понимания принципов метода и объектов аналитического контроля одновременно группа специалистов НИТИ смогла сформулировать специфические требования к ионным хроматографам, предназначенным для технологического контроля в атомной энергетике и подготовить техническое задание на разработку специализированного под задачи атомной энергетике ионного хроматографа.

В 1997 году по техническому заданию НИТИ фирмой «Аквилон» (г. Москва) был изготовлен ионный хроматограф «Стайер А» для анализа высокочистых сред АЭС. Разработка этой модели проводилась с учетом анализа имевшегося к данному моменту опыта эксплуатации на АЭС ионных хроматографов «Цвет-3006», а также с учётом собственных разработок НИТИ и фирмы «Аквилон». Проведенные испытания показали достаточно высокую надежность разработанного хроматографа и, после его внесения в госреестр средств измерений РФ, он был рекомендован для использования на атомных электростанциях. В настоящее время на объектах атомной энергетики России эксплуатируется около 100 ионных хроматографов, в том числе более 60 — отечественных ионных хроматографов «Стайер А».

Работы по совершенствованию ионохроматографического анализа применительно к решению задач технологического контроля водных сред в атомной энергетике проводилось как в направлении методических аспектов анализа (разработка методов предварительного концентрирования, приемов ввода проб большого объема), так и разработки специализированных аксессуаров к ионным хроматографам (модернизация систем подавления, разработка генераторов элюента).

1.3.2. Методические приёмы снижения нижней границы диапазона определяемых концентраций в ИХ

В простейшем случае определение микроконцентраций ионных примесей в высокочистых водных средах методом ионной хроматографии обеспечивается предварительным ионообменным концентрированием аналитов. В этом случае в классическую гидравлическую схему ионного хроматографа, включающую элюентный насос высокого давления, кран-дозатор, аналитическую колонку, систему подавления фоновой проводимости элюента и кондуктометрический детектор вместо дозирующей петли устанавливается концентрирующая колонка, заполненная соответствующей анионообменной смолой. Как правило, в качестве концентрирующей используют колонку, заполненную тем же сорбентом, что и аналитическая колонка. При этом количество сорбента в концентрирующей колонке составляет (5–20)% от его количества в аналитической колонке (рис. 1.8.). На первой стадии анализа (рис. 1.8.*a*) аналиты из исходной пробы сорбируются на концентрирующей колонке при прокачивании через последнюю заданного объема анализируемой пробы. После окончания концентрирования и переключения крана-дозатора (рис. 1.8*б*) концентрат аналитов потоком элюента переносится в аналитическую колонку с последующим их разделением и детектированием. Такая процедура анализа позволяет существенно снизить нижнюю границу диапазонов определяемых концентраций аналитов. Так, по сравнению с обычной схемой анализа (петлевое нанесение пробы объемом 50 мкл в хроматограф) предварительное концентрирование из 10 мл пробы снижает нижнюю границу определяемых концентраций в 50 раз.

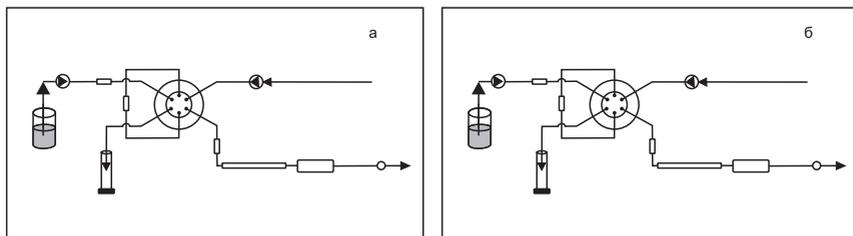


Рис. 1.8. Гидравлическая схема ИХ-анализа с предварительным ионообменным концентрированием аналитов.

Главное условие для стадии концентрирования—обеспечение полноты или, по крайней мере, воспроизводимости процесса концентрирования, то есть постоянства коэффициента концентрирования в процессе работы концентрирующей колонки (КК) во всём диапазоне определяемых концентраций ионов.

Основная проблема, с которой приходится сталкиваться при проведении ионохроматографического анализа с предварительным концентрированием—это сильное смещение базовой линии в начале хроматограммы в отрицательную сторону, так называемая «водяная яма». Её появление связано с прохождением через кондуктометрический детектор достаточно большого объема воды, очищенной от сконцентрированных ионов вытесняемого элюентом из свободного объема концентрирующей колонки. Отсюда и название «водяная яма». В большинстве случаев регистрируемая при этом электропроводность существенно отличается от электропроводности элюента, что соответственно, и приводит к изменению уровня базовой линии. В результате затрудняется, а в отдельных случаях становится невозможным определение слабоудерживаемых аналитов, среди анионов, это фторид- и хлорид-ионы, а также ионы низших карбоновых кислот. В рамках разработки методического обеспечения ионохроматографического анализа для АЭС в НИТИ были проведены работы по совершенствованию метода ИХ-анализа с предварительным ионообменным концентрированием [23]. При этом использовалась гидравлическая схема анализа, аналогичная приведенной на рисунке 1.8. Заданный объем пробы наносили на КК, далее, без поворота крана-переключателя потоков небольшой, точно известный объем элюента прокачивали через КК в направлении нанесения пробы.

Такая промывка служила для частичного восстановления равновесия между сорбентом в КК и ионами элюента. Затем следовала операция перенесения определяемых ионов с концентрирующей колонки на аналитическую согласно (рис. 1.8б).

Как видно из результатов ионохроматографического анализа модельной смеси (рис. 1.9), объём промывного раствора сказывается на высоте фторидного и даже хлоридного пиков. Достаточно отдаленный сульфатный пик остается неизменным. Высоты фторидного и хлоридного пиков растут с увеличением объема промывки и стремятся к постоянной величине, соответствующей введенному количеству фторид- и хлорид-ионов (рис. 1.9в, 1.9з). Чрезмерный объем промывки приводит к полной потере анализируемых ионов (рис. 1.9д, 1.9е).

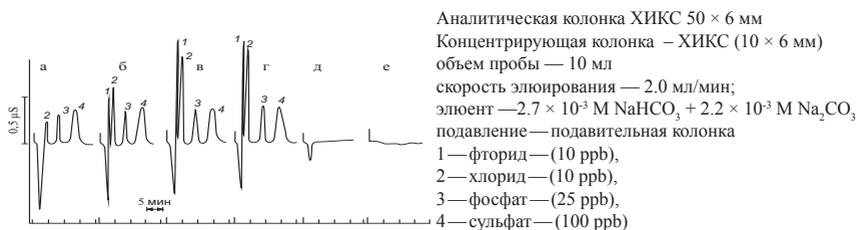


Рис. 1.9. Влияние объема промежуточной промывки концентрирующей колонки на высоты пиков определяемых анионов. Объемы элюента для промывки КК: а — промывка не осуществлялась, б — 550 мкл, в — 920 мкл, з — 990 мкл, д — 1040 мкл, е — 1100 мкл.

Предложенная процедуры промывки после концентрирования была использована для устранения мешающего влияния борной кислоты при разработке методики определения анионов в теплоносителе 1-го контура реакторов ВВЭР [22]. Значительно позже [23] этот прием был положен в основу методических рекомендаций фирмы Dionex при определении анионного состава примесей в теплоносителях 1-х контуров АЭС с ВВЭР.

Общим недостатком методик анализа с предварительным концентрированием на предвключенной КК является существенное увеличение времени анализа. Время проведения концентрирования из 10–20 мл пробы (реальные объемы, используемые при проведении анализа) с учетом необходимости промывки гидравлической линии

концентрирования составляет 15–30 минут, что фактически сравнимо с общим временем выполнения ИХ-анализа.

Ещё одним существенным недостатком предложенной схемы анализа является отсутствие четких критериев стабильности работы КК. В результате её возможных загрязнений доля удерживания определяемых ионов концентрирующей колонкой в процессе эксплуатации может снижаться, и как следствие, приводить к занижению результатов анализа. Эти искажения могут быть выявлены в процессах контроля качества результатов измерений, периодически проводимых в соответствии с требованиями используемой методики анализа. Однако однозначно связать неудовлетворительные результаты контрольных процедур с работой КК не всегда представляется возможным. Тем более что само выполнение контрольных процедур также требует достаточно большого времени. Тем не менее, метод с предварительным ионообменным концентрированием остается незаменимым при анализе анионного и катионного состава высокочистой воды с содержанием ионных компонентов на уровне сотых долей ppb.

В качестве альтернативы ионообменному концентрированию нами был предложен уже упоминавшийся выше метод предварительного электроосмотического концентрирования.

На параметры электроосмотического концентрирования практически не влияет присутствие в растворе недиссоциированных или малодиссоциированных соединений. Поэтому оно может быть применено для концентрирования заряженных форм примесей, в том числе и коллоидных, из водных растворов малодиссоциированных соединений (этиленгликоль, глюкоза, пероксид водорода и борная кислота) [24].

Результаты исследований легли в основу разработки устройств и методик электроосмотического и электрофильтрационного концентрирования анионных и катионных форм элементов из крайне разбавленных растворов с коэффициентами концентрирования 10^2 – 10^3 [25]. При этом основной задачей разработки являлось создание устройства, в котором процесс концентрирования, стадии отбора проб и ввода концентрата в анализатор осуществлялись бы в автоматическом режиме. Геометрия мембранного элемента подбиралась экспериментально из условия минимального разбавления концентрата при его переносе в петлю ионного хроматографа. Разработанная

конструкция устройства позволила осуществлять процесс концентрирования в режиме *on line* и достигать коэффициентов концентрирования 50–500. На рис. 1.10 приведена схема электрохимической ячейки концентратора с пористой трубчатой мембраной.

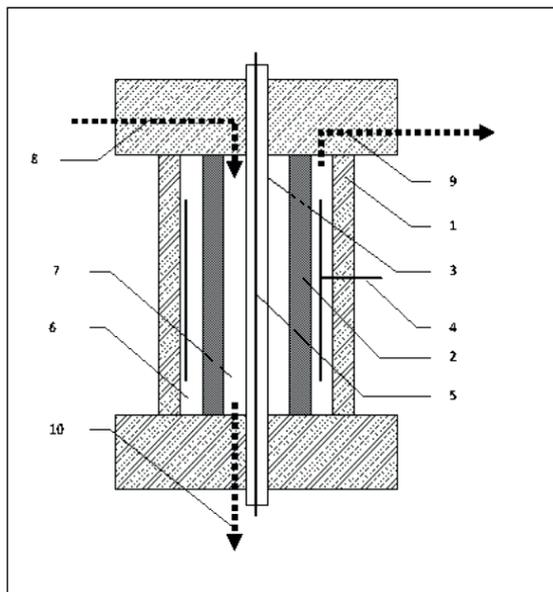


Рис. 1.10 Схема электроосмотического концентратора. 1 — корпус ячейки; 2 — трубчатая пористая мембрана из политетрафторэтилена; 3 — катионообменная трубка; 4 — цилиндрический катод; 5 — анод; 6 — катодная камера; 7 — анодная камера; 8 — ввод пробы; 9 — слив фильтрата; 10 — слив концентрата. Прямой ввод проб большого объема.

Достаточно эффективный и простой метод электроосмотического концентрирования широкого применения в ионной хроматографии пока не нашел. Точно также потерял свое первоначальное значение метод анализа с предварительным ионообменным концентрированием. Этому способствовало появление новых сорбентов для ионной (анионной) хроматографии с повышенным коэффициентом емкости слабоудерживаемых анионов и устойчивых в гидроксидных элюентах (рН более 13). Это позволило усовершенствовать метод прямого ввода пробы, существенно снизив нижнюю границу диапазона определяемых концентраций.

Наряду с предварительным концентрированием одним из общеметодических путей совершенствования ионохроматографического анализа является использование проб большого объема. Специальные исследования по выяснению влияния объема вводимой пробы на результаты ИХ-определения анионов при использовании различных аналитических колонок позволили оптимизировать условия выполнения анализов по этой схеме [26].

Для этого использовалась обычная гидравлическая схема ионохроматографического анализа, в которой вместо стандартной петли объемом 20–50 мкл устанавливалась петля большего объема до 2000 мкл и более. Негативные явления, обычно сопровождающие использование такого методического приема во многом тождественны тем, что имеют место при выполнении анализа с предвключённой концентрирующей колонкой, роль которой в данном случае выполняет верхняя (головная) часть аналитической колонки. Суть их заключается в следующем. При нанесении пробы большого объема аналитическая колонка в течение достаточно длительного времени (1 минута и более, в зависимости от скорости элюента и объема пробы) находится в контакте с высокочистой водой, что нарушает ионообменное равновесие сорбента с используемым элюентом. В аналитической колонке в результате происходит и соответствующее изменение электропроводности элюата на выходе из аналитической колонки. Возврат к равновесному состоянию в системе сорбент-элюент после вновь установившегося контакта сорбента с элюентом может занимать несколько минут, а появление на хроматограмме пиков слабоудерживаемых компонентов происходит до установления стабильной базовой линии.

В качестве иллюстрации на рис. 1.11. приведены хроматограммы растворов смеси фторид- и хлорид-анионов с концентрацией по 25 мкг/л при введении в колонку различных объемов пробы. Это позволило сделать предположение о допустимости увеличения объема вводимой пробы в эту колонку, с сохранением при этом пиков легкоудерживаемых анионов.

Несмотря на существенное увеличение площади водяного пика, фторид-ионы отчетливо детектируются даже при объеме пробы 2000 мкл. При этом увеличение объема пробы приводит к пропорциональному увеличению площади пиков.

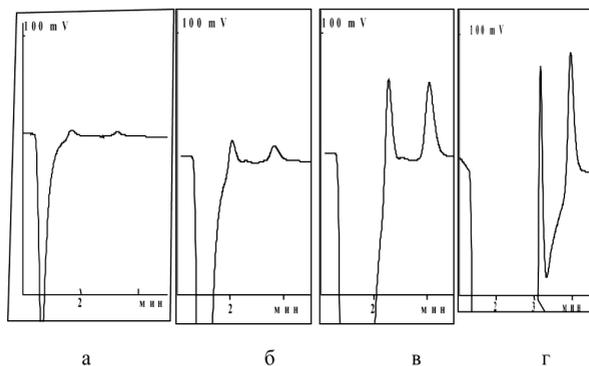


Рис 1.11. Хроматограммы смеси фторид- и хлорид-ионов с концентрациями по 25 мкг/л. Колонка «Аквилайн А1, 4.6 × 150 мм». Объем нанесения: *a*— 50 мкл; *б*—200 мкл; *в*— 600 мкл; *г*—2000 мкл. Элюент— $1.7 \cdot 10^{-3} \text{M NaHCO}_3 + 1.8 \cdot 10^{-3} \text{M Na}_2\text{CO}_3$

На рис. 1.12. приведены зависимости отношения сигнал—шум детектора от объема нанесенной пробы на колонку Аквилайн А1 для различных анионов (концентрации анионов в пробе— по 20 мкг/л). На основании этих данных может быть сделана оценка нижних границ диапазонов определяемых концентраций анионов. Так, для хлорид- и сульфат-ионов при объеме введенной пробы 600 мкл и шуме детектора 0.2 mV эти границы равны соответственно 2 и 10 мкг/л.

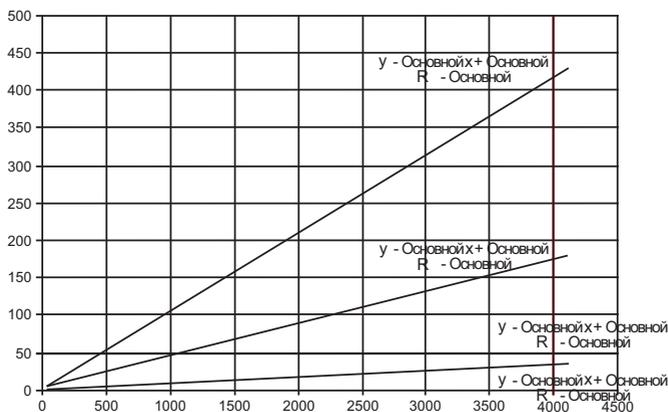


Рис. 1.12. Зависимость отношения сигнал/шум от объема пробы, нанесенной на колонку (условия см. рис. 1.11).

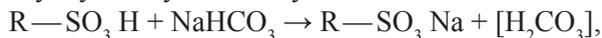
В результате проведенных исследований была разработана и аттестована методика измерений содержания анионов в высокочистых водных средах АЭС с прямым вводом проб большого объема [26]. В течение нескольких лет эта методика использовалась на российских АЭС. Дальнейшего прогресса в области анализа микроконцентраций с введением проб большого объема удалось достичь с появлением новых аналитических колонок с сорбентами, устойчиво работающими с гидроксидным элюентом при рН больше 13.

1.3.3. Совершенствование аксессуаров ионных хроматографов

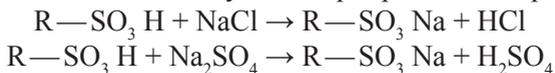
1.3.3.1. Системы подавления фоновой электропроводности элюента

Основная функция системы подавления состоит в уменьшении фоновой проводимости элюата с одновременным переводом аналитов в формы, обеспечивающие наибольшую электропроводность раствора.

В простейшем варианте система подавления представляет собой хроматографическую (подавительную) колонку, заполненную ионообменной смолой с функциональными группами, заряженными одноименно с определяемыми ионами. При этом существенными факторами являются высокая обменная ёмкость ионитов, используемых для заполнения подавительных колонок и их ионная форма. Противоионы, компенсирующие заряд функциональных групп, должны обладать максимальными электрическими подвижностями. В случае катионитов — это H^+ -форма. Роль подавительной колонки можно проследить на примере анализа раствора смеси анионов, например, хлорид- и сульфатионов. После разделения этих анионов на аналитической колонке с использованием в качестве элюента, например, бикарбоната натрия, элюат перед подачей в кондуктометрический детектор пропускают через подавительную колонку, заполненную катионообменной смолой в H^+ -форме. В результате ионного обмена ионы натрия, обеспечивающие высокую электропроводность элюента обмениваются на протоны катионита, образуя в элюате слабо диссоциированную угольную кислоту:



что приводит к существенному снижению его электропроводности. В тех же условиях в зонах элюата, содержащих хлорид- и сульфат-ионы, вместо их натриевых солей образуются соответствующие кислоты, обеспечивающие большую электропроводность растворов:



В результате в кондуктометрический детектор поступают зоны элюата, содержащие сильные кислоты с высокой электрической проводимостью на фоне слабодиссоциированной угольной кислоты, что существенно повышает чувствительность детектирования (увеличение соотношения сигнал/шум).

Такой вариант ионной хроматографии исторически вошёл в аналитическую практику под названием двухколоночная ионная хроматография или более строго — ионная хроматография с подавлением фоновой проводимости элюента.

Недостаток подобной схемы — ограниченная обменная емкость, что приводит к необходимости их периодической замены и регенерации. Рядом фирм разработаны устройства, обеспечивающие автоматическую регенерацию подавительных колонок. Для этого в гидравлическую линию хроматографа устанавливается, по меньшей мере, две подавительные колонки. С помощью автоматического крана переключателя потока отработавшая подавительная колонка отключается и вводится в линию регенерации, а регенерированная колонка снова устанавливается в линию анализа.

В качестве альтернативы Фритцем [27] предложен вариант, так называемой, одноколоночной ионной хроматографии. Ее принципиальное отличие заключается в использовании в аналитических колонках ионообменных смол с минимальной ионообменной емкостью. Это позволяет использовать для элюирования «менее сильные» элюенты, обладающие существенно меньшей фоновой проводимостью, такие как растворы бифталата калия, бензоата калия и т.д. В результате кондуктометрическое детектирование оказалось достаточно чувствительным без предварительного снижения фоновой проводимости элюента. Расчеты показывают [28], что при прочих равных условиях пределы обнаружения в одноколоночной хроматографии примерно в 5–10 раз хуже, чем в двухколоночной. Тем не менее, во многих случаях одноколоночная хроматография обеспечивает достаточную

чувствительность для анализа водных сред с высокими концентрациями анализов (доли ppm и более) [27].

Существенный прогресс в развитии двухколоночной хроматографии связан с созданием новых систем подавления, обеспечивающих непрерывное снижение фоновой проводимости элюата. В первых версиях таких систем используется процесс доннановского диализа через ионообменные мембраны. В отличие от обычного диализа, движущей силой которого является концентрационный градиент, в доннановском диализе движущей силой процесса переноса противоионов является разность доннановских потенциалов, возникающих на границе раздела фаз со стороны отдающего и принимающего растворов [29, с. 140]. Подбирая состав принимающего раствора, так называемого реверсивного электролита, можно создать условия для переноса каких-либо ионов против градиента концентрации, тем самым добиваясь их концентрирования в принимающем растворе или удаления из отдающего раствора.

В качестве подавительного устройства непрерывного действия предложено использовать ионообменные мембраны в форме полых волокон [30]. Так, при проведении анионного анализа используются катионообменные полые волокна. При протекании элюента через полуволоконный капилляр, погруженный в раствор кислоты, происходит ионный обмен катионов элюента (соли слабых кислот, гидроксид натрия), на ионы гидроксония внешнего раствора, в результате чего происходит снижение электропроводности элюата, рисунок 1.13.

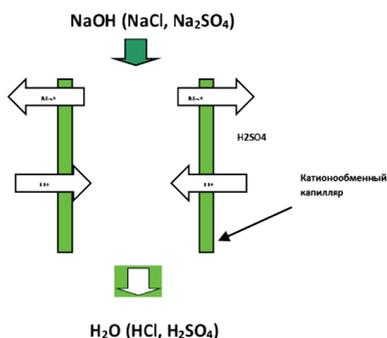


Рис. 1.13. Схема функционирования подавительного устройства, изготовленного из полуволоконной мембраны.

Применительно к решению задач ИХ-анализа в атомной энергетике были разработаны мембранные подавительные устройства из ионообменного полого волокна ТФ-4СК на основе перфорированного сульфополимера с катионообменными свойствами производства ОАО «Пластполимер» (Санкт Петербург). Внутренний диаметр трубки— (0.65–0.75) мм, толщина стенок (0.12–0.15) мм. Подобные размеры половолоконных мембран позволяют включать изготовленные из них подавительные устройства непосредственно в гидравлические схемы ионных хроматографов перед кондуктометрическим детектором.

Размывание пиков на хроматограмме при использовании половолконного подавителя существенно меньше, чем в случае применения подавительной колонки. Его технические характеристики приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2. Технические характеристики капиллярного подавителя

Суммарный «мертвый» объем не более, мкл	150
Длина ионообменного волокна, см	110
Регенерирующий раствор, концентрация	0.01–0.1M H ₂ SO ₄
Диапазон рабочих расходов элюента, см ³ /мин	0.5–2.2
Допустимое давление в гидравлической линии после подавителя, атм, не более	5
Удельная электропроводность стандартной карбонат/бикарбонатной подвижной фазы после подавления (1.7 ммоль NaHCO ₃ / 1.8 ммоль Na ₂ CO ₃), мкСм/см, не более	25
Объем прокачиваемого стандартного карбонат/бикарбонатного элюента до сменырегенерирующего раствора, при его объеме 1000 см ³	5

Достоинством половолоконной мембранной схемы процесса подавления является отсутствие необходимости в постоянном протоке регенерирующего раствора, а соответственно и в дополнительном побудителе расхода. Для непрерывного подавления фоновой проводимости элюента достаточно погружения полого волокна в емкость с регенерирующим раствором серной кислоты и периодическая (раз в 3–5 суток) замена раствора.

Подобный подавитель длиной 110 см при скоростях элюента 1.0–2.0 мл/мин способен эффективно подавлять электропроводность элюентов с концентрацией до 20 мэkv/л ионов щелочных металлов, что полностью перекрывает диапазон составов элюентов, для большинства применяющихся аналитических колонок.

Для снижения фоновой проводимости кислотных элюентов (ионохроматографический анализ ионов щелочных и щелочноземельных металлов, ионов аммония) из-за отсутствия адекватных полых волокон мембранный подавитель был реализован в виде щелевой мембранной конструкции со свободным объемом 100 мкл [31].

На рисунках 1.14 и 1.15 приведены хроматограммы смеси катионов натрия, калия и аммония, полученные без подавления (рис. 1.14) и с подавлением (рис. 1.15) фоновой проводимости элюента с помощью щелевого диализатора.

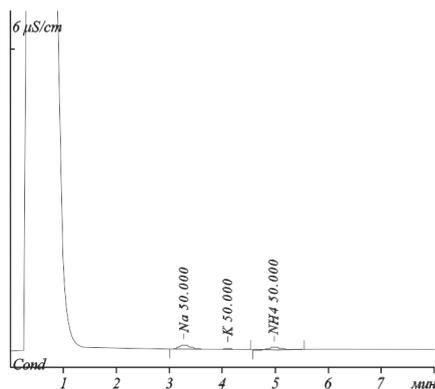


Рис.1.14. Хроматограмма, полученная без подавления фоновой электропроводности.

Колонка CP1 4.6×30 mm; элюент 2мМ HNO₃, V=1 мл/мин; объем петли –360 мкл. Стандарт: калий, натрий, аммоний по 50 мкг/л

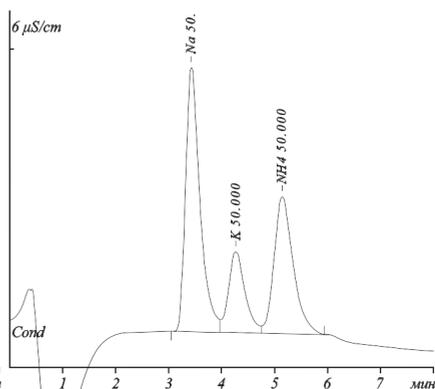


Рис.1.15. Хроматограмма, полученная в условиях подавления фоновой электропроводности с помощью щелевого диализатора.

Состав регенерирующего раствора— 0.02 М NaOH, скорость потока— 1.0 мл/мин. Условия выполнения анализа см. рис. 1.14.

Как можно видеть из рисунков, в случае анализа с подавлением фоновой электропроводности элюата наблюдается значительное (более чем в 50 раз) увеличение высот и площадей пиков, что заметно повышает чувствительность метода.

Следующий шаг в развитии систем подавления—применение для удаления «мешающих» ионных форм элементов электродиализа через ионообменные мембраны. Преимущества «электромембранного» варианта— возможность реализации принципа, так называемого,

«безреагентной» ионной хроматографии. Использование для удаления ионных форм примесей электродиализа позволяет отказаться от регенерирующих растворов серной кислоты (подавление при анализе анионов) или растворов гидроксидов (подавление при анализе катионов щелочных и щелочноземельных металлов).

Преимуществом щелевых электродиализаторов для ионной хроматографии является минимизация объема элюентной камеры, в которой происходит удаление мешающих ионов.

Его преимущество проявляется при автоматизации ИХ-анализа. Но при прочих равных условиях уровень базовой линии при использовании химического подавления ниже, чем при использовании электродиализного подавления. Вероятнее всего это связано с тем, что процесс электродиализного удаления ионных форм элементов из элюента связан с достаточно сильным и бессистемным изменением электрического сопротивления между электродами электродиализного подавителя. Это происходит из-за достаточно интенсивного газовыделения между мембранами и электродами. В результате при работе электродиализатора в режиме стабилизации тока происходят пульсации напряжения электрического поля, и, как следствие, возникают достаточно высокие «шумовые» эффекты на базовой линии кондуктометрического детектора.

Для устранения шумовых эффектов связанных с нестабильностью напряжения на мембранах, при реализации электродиализного подавления фоновой проводимости элюента нами были предложены мембранно-электродные блоки [33]. Такой элемент представляет собой ионообменную мембрану, одна из поверхностей которой покрыта пористым электропроводящим слоем платины. Электропроводящий слой металла выполняет функцию инертного катода или анода, а его пористость обеспечивает возможность ионного переноса через границу мембрана/электрод/раствор. Мембранно-электродные блоки такого типа с двухсторонним покрытием мембраны металлом широко используются при реализации топливных элементов с твердым электролитом (катионообменная мембрана). Один из вариантов изготовления односторонних мембранно-электродных блоков заключается в осуществлении контакта поверхности мембраны с раствором комплексов никеля и платины с их последующим восстановлением на поверхности мембраны до металлов. Последующее

избирательное растворение никеля азотной кислотой приводит к образованию на поверхности мембраны пористого электропроводящего слоя платины.

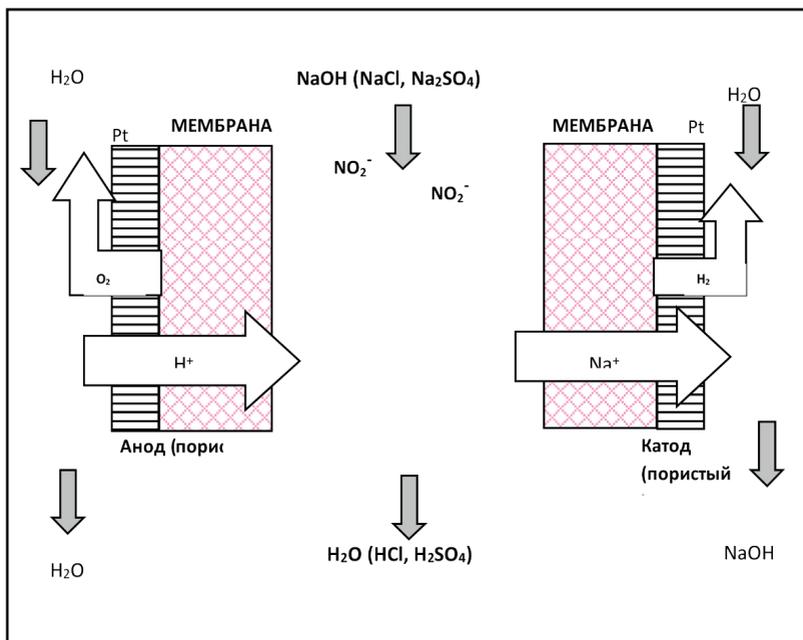


Рис. 1.16. Схема ионного переноса через мембранно-электродный блок. (Электродиализное удаление ионов натрия из гидроксидного элюента).

При наложении электрического поля на электродиализатор с мембранно-электродными блоками ионный перенос осуществляется через мембрану и поры в электропроводящем слое по следующей схеме (рис. 1.16). В подобной системе электролизное выделение газов происходит на внешней поверхности электропроводящего слоя. Вольтамперные характеристики такого устройства становятся более стабильными, что приводит к стабилизации базовой линии.

Электродиализные подаватели с мембранно-электродными блоками [34] были использованы для проведения анионного анализа технологических сред на ряде станций (Ленинградская, Ростовская АЭС). Внешний вид электродиализного блока щелевого мембранного подавателя представлен на рисунке 1.17.

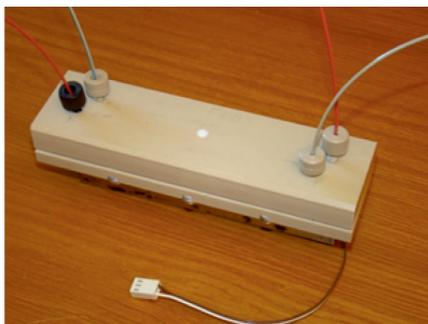


Рис.1.17. Внешний вид щелевого мембранного электродиализного подавителя.

1.3.3.2. Генераторы щелочного элюента

Повсеместное использование в анионном ИХ-анализе в качестве элюентов растворов смеси карбонат/бикарбонат натрия связано с тем, что элюирующая сила и селективность такой смеси определяется соотношением концентраций этих двух соединений. Варьированием соотношения карбонат/бикарбонат в элюенте создаются условия для разделения множества неорганических и органических анионов. Угольная кислота (продукт реакции подавления) достаточно слабо диссоциирует, в результате фоновая проводимость элюата сравнительно низка и составляет величину на уровне 20–25 мкСм/см, но это не предел. В случае использования в качестве элюента для разделения анионов гидроксида натрия после подавления детектирование анионов осуществляется на фоне чистой воды, то есть на существенно меньшем фоне. В результате соотношение пик/фоновый сигнал растет, что приводит к соответствующему росту чувствительности метода. Гидроксидный элюент обладает меньшей элюирующей силой по сравнению с карбонат-бикарбонатным, но это не является препятствием при определении слабоудерживаемых анионов. Основным недостатком гидроксидных элюентов является интенсивное поглощение ими углекислого газа из воздуха. При этом малейшее присутствие карбонат-ионов в гидроксидном элюенте приводит к резкому изменению его элюирующей силы. Широкое использование гидроксидного элюента стало возможным после создания систем, позволяющих генерировать растворы гидроксидов, не содержащие примесей карбонатов.

Простейшим вариантом получения гидроксидного элюента непосредственно в линии ионного хроматографа является диализ в деионизованную воду из концентрированного раствора гидроксида щелочного металла. Успешное решение проблемы генерирования гидроксидного элюента найдено с помощью катионообменных полых волокон из перфторированных сульфополимеров, аналогичных использованным при изготовлении мембранных подавителей [35].

Генератор элюента (ГЭ) представляет собой трубку ТФ-4СК с внешним диаметром 1.0 мм и толщиной стенок 0.15 мм, изготовленную из перфторированного сульфополимера. Трубка погружена в герметичную емкость, заполненную раствором NaOH с концентрацией 1–5 моль/л. Конструкция устройства позволяет плавно менять площадь контакта поверхности трубки с раствором гидроксида натрия. Подобный генератор элюента устанавливается в гидравлическую линию хроматографа перед элюентным насосом. На вход генератора подается деионизованная вода. Для удаления остаточного углекислого газа из воды перед генератором помещается колонка 6×200 мм, заполненная анионитом АВ-17–8с в ОН-форме. Суммарный диализный поток, определяющий концентрацию элюента, зависит от коэффициентов диффузии катионов в фазе мембраны, ее толщины и площади контакта с концентрированным раствором гидроксида. Разработанное устройство позволяет генерировать элюент с концентрацией гидроксида натрия от 0.5 до 60 мМ/л, что соответствует оптимальному диапазону концентраций гидроксидного элюента. Изменение температуры раствора на 5 °С приводит к изменению концентрации генерируемого элюента не более чем на 5 %, поэтому при проведении хроматографического анализа нет необходимости в термостатировании генератора элюента.

Преимущества применения подобного генератора элюента отчетливо проявляются при анализе сложных смесей, слабоудерживаемых анионов, таких как формиат- и ацетат-ионы. При использовании стандартного элюента эти анионы на колонке ХИКС 100 × 4 мм вымываются одним пиком с фторид-ионами. Изменение площади контакта диализной трубки с концентрированным раствором NaOH в процессе элюирования позволяет осуществлять градиентное элюирование [36].

Применение разработанного диализного генератора гидроксидного элюента обеспечивает лучшее разрешение пиков слабоудержи-

ваемых анионов, чем в случае стандартного карбонатно-бикарбонатного элюента.

Наряду с диализной схемой генерации гидроксидного элюента предложен ряд вариантов электродиализных генераторов. В частности в [37] предложен способ генерации гидроксидного элюента непосредственно в гидравлической линии хроматографа. Для этого обессоленная вода элюентным насосом хроматографа направляется в камеру генерации элюента электродиализной ячейки. В этой ячейке концентрат гидроксида калия отделен от камеры генерации элюента катионообменной мембраной. В камере с концентрированным раствором гидроксида калия размещается анод, в камере генерации элюента — катод. При наложении электрического поля катионы из анодной камеры мигрируют в катодную камеру, где генерируется гидроксидный элюент. Концентрация гидроксида калия определяется величиной силы тока в электродиализной ячейке и скоростью потока воды через ячейку. При изменении во времени тока по задаваемой программе электродиализное устройство позволяет реализовывать градиентное элюирование без использования специальных градиентных насосов, что упрощает автоматизацию процесса выполнения анализа.

Ячейка генерации элюента устанавливается в линии высокого давления хроматографа. Работа ячейки при давлениях до 140 атм. обеспечивается достаточно большой толщиной ионообменных мембран (до 1–2 мм) и специальными поддерживающими мембрану элементами конструкции электродиализатора. Недостатком предложенной конструкции генератора является выделение газообразного водорода в фазу элюента. Для устранения мешающего влияния выделяющегося газа на последующее хроматографическое разделение и детектирование после ячейки генератора элюента в гидравлической линии хроматографа устанавливается мембранный дегазатор.

Другая конструкция электродиализного генератора щелочного элюента была предложена в работе [38]. В отличие от рассмотренного выше, в последней конструкции генератора элюента катод отделен от камеры генерации элюента биполярной мембраной, что снимает проблему газообразования в элюенте. Однако подобный генератор предназначен для работы в линии низкого давления и размещается перед элюирующим насосом. В результате хроматографический насос постоянно работает в достаточно агрессивной среде (гидроксиды щелочных

элементов с концентрацией до 0.1 моль/л). Кроме того при таком расположении генератора элюента (в линии низкого давления) затруднена организация градиентного элюирования из-за достаточно большого объема коммуникаций, в том числе внутреннего объема насоса, демпфера давления между генератором и аналитической колонкой.

В качестве альтернативы предложена схема генерации элюента с использованием мембранно-электродных блоков [39]. В этом устройстве элюент генерируется в линии высокого давления хроматографа, причем выделения электролизных газов в фазу элюента не происходит. На рис. 1.18 приведена схема разработанного генератора элюента.

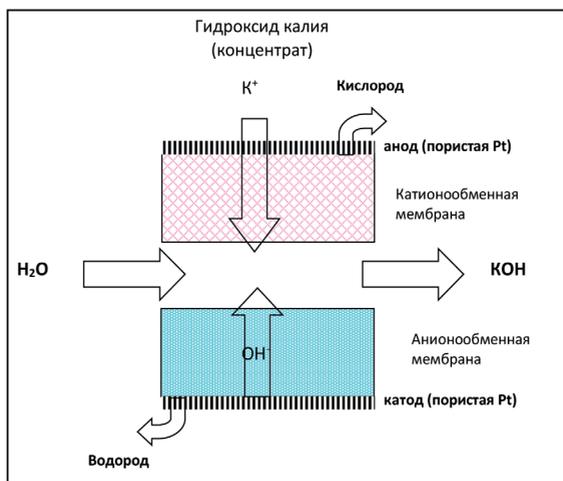


Рис. 1.18. Схема генератора элюента с мембранно-электродными блоками.

Экспериментально установлено, что этот генератор элюента способен работать при давлениях в линии после генератора по крайней мере до 140 атм., что достаточно для его использования в сочетании со всеми известными аналитическими колонками для ионной хроматографии. При этом после включения в цепи тока за время менее 1 минуты концентрация элюента достигает 90–95 % от требуемой. При выключении тока за время 2–3 минуты концентрация элюента снижается более чем в 10 раз. Быстрый выход концентрации элюента на заданные концентрации открывает о возможности реализации градиентного элюирования при изменении такого легко регулируемого параметра, как сила тока в цепи [44] (рис. 1.19).

Эту мысль подтверждает приведённая на рисунке 1.19 зависимость концентрации гидроксидного элюента от силы тока в генераторе при постоянной скорости потока.

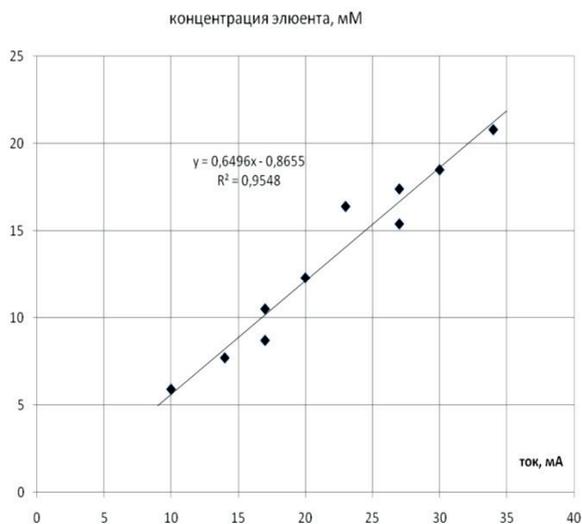


Рис. 1.19. Зависимость концентрации генерируемого элюента от силы тока при скорости потока деионизованной воды 1.1 мл/мин.

Можно видеть, что концентрация щелочного элюента на выходе из ГЭ прямо пропорциональна величине силы тока. В настоящее время разработанный электродиализный генератор гидроксидного элюента (рис. 1.20) выпускается по заказу заинтересованных организаций и находит применение для аналитического контроля на АЭС.



Рис. 1.20. Внешний вид электродиализного генератора элюента.

1.3.4. Методики определения ионного состава технологических сред АЭС

1.3.4.1. Общие подходы к усовершенствованию методик ИХ-анализа

Описанные выше методические приемы и аксессуары к ионным хроматографам (подавители, генераторы элюента) были использованы при разработке комплекса методик анализа технологических сред АЭС [40–42]. При этом разработка методического обеспечения базировалась на нескольких принципах.

Во-первых, методики анализа должны быть по возможности реализованы на базе произвольного ионохроматографического оборудования без привязки к анализаторам тех или иных фирм. Это оставляет потребителям свободу выбора поставщиков оборудования и облегчает его замену при необходимости.

Во-вторых, методики должны обеспечивать максимально возможное упрощение процедуры анализа, с минимизацией числа ручных операций. В этом случае снижаются требования к квалификации персонала и до минимума снижается вероятность случайных ошибок аналитического персонала, что повышает надежность результатов анализов.

В-третьих, должны быть предусмотрены метрологически обоснованные упрощенные процедуры градуировки хроматографа в области микроконцентраций.

Ниже обсуждаются разработанные методики анализа, используемые на АЭС и их особенности.

1.3.4.2. Определение концентрации анионных примесей в воде высокой чистоты

Разработанная и аттестованная методика выполнения измерений (МВИ) концентрации анионных форм примесей обеспечивает аналитический контроль за содержанием фторид-, хлорид-, нитрат-, нитрит- и сульфат-ионов в воде высокой чистоты, в том числе в подпиточной воде 1 и 2 контуров АЭС с ВВЭР, в водных средах КМПЦ АЭС с РБМК и 2-х контуров АЭС с ВВЭР.

Методика определения анионов в высокочистой воде является наиболее востребованной на АЭС. За период использования эта

методика в наибольшей степени подвергалась усовершенствованиям в связи с важностью результатов анализа, получаемых с ее помощью на АЭС. В таблице 1.3 перечислены этапы эволюция этой методики по мере совершенствования техники и методических приемов ионохроматографического анализа.

Таблица 1.3. Эволюция методики определения анионов в ВВЧ

Год, Аналитическая Колонка	Методические и технические усовершенствования	Нижняя граница диапазона определяемых концентраций
1995, ХИКС,	Предварительное концентрирование, карбонат/бикарбонатный элюент, подавительная колонка	5 ppb
1998, IonStar, Аквилайн А1	Предварительное концентрирование, карбонат/бикарбонатный элюент половолоконный мембранный подавитель	2 ppb
2001, Аквилайн А1	Прямой ввод большого объема, карбонат/бикарбонатный элюент, половолоконный мембранный подавитель	1 ppb
2003, IC Sep AN2	Предварительное концентрирование, карбонат/бикарбонатный элюент, половолоконный мембранный подавитель	0.5 ppb
2007, IC Sep AN2	Прямой ввод большого объема, щелочной элюент (ручное приготовление), электромембранный подавитель	0.5 ppb
2011, IC Sep AN2	Прямой ввод большого объема, генератор щелочного элюента, электромембранный подавитель	0.5 ppb

С появлением возможности надежного определения микроконцентраций сульфат-ионов ионохроматографическим методом содержание сульфат-ионов введено в качестве нормируемого параметра в воде 2-х контуров АЭС с ВВЭР и в воде КМЩЦ АЭС с РБМК.

Главным следствием ионохроматографического определения анионов в водных средах на уровне ppb является реализация контроля качества технологических водных сред на уровнях концентраций, обеспечивающих возможность выявления нарушений водно-химического режима (ВХР) на ранних стадиях. Одной из иллюстраций этой мысли является пример из опыта аналитического контроля на Ленинградской АЭС. Контроль качества питательной воды после третьей конденсатоочистки АЭС (таблица 1.4) показал [43], что вода после

одного из фильтров смешанного действия (ФСД) более низкого качества по сравнению с остальными. Кроме того, в воде после этого фильтра был обнаружен дополнительный пик, идентифицированный как пик оксалат-ионов.

Таблица 1.4. Результаты анализа технологических проб третьей конденсатоочистки ЛАЭС [50].

Проба	Содержание анионов, мкг/л			Примечание. Дополнительно обнаружено
	хлорид	нитрит	сульфат	
ОКТ 3 (сумма потоков ФСД)	< 0.5	1	меньше 0.5	–
ФСД 32	< 0.5	1	меньше 0.5	–
ФСД 33	< 0.5	1	меньше 0.5	–
ФСД 34	< 0.5	< 1	меньше 0.5	–
ФСД 35	1	4	1	оксалат 30 мкг/л
ФСД 36	< 0.5	1	меньше 0.5	–

Повышенное содержание анионов после этого фильтра, а также наличие оксалат-ионов свидетельствует о снижении качества ионообменной загрузки фильтра из-за возможной деструкции смолы. Как было установлено в дальнейшем, ионообменные смолы в ФСД-35 находились в эксплуатации более 15 лет, в то время как в остальных фильтрах — менее 6 лет. На основании полученных данных ионообменная загрузка ФСД-35 была выведена из эксплуатации.

Вторым следствием внедрения методик ИХ-определения анионов в водных средах АЭС явилась возможность выявления ухудшения, проявляющаяся в появлении ненормируемых примесей, что иллюстрируют нижеприведенные данные, полученные на ЛАЭС, а также результаты ионохроматографического анионного анализа водных сред 2-х контуров (парогенератор и солевые отсеки ПГ) разных российских АЭС, на которых нами проводилось внедрение методик [34] (табл. 1.5).

Интересно отметить тот факт, что в технологических средах Кольской АЭС были обнаружены фторид- и фосфатионы, что, вероятнее всего, связано с особенностями состава природных вод в районе Кольской АЭС, как следствие их контакта с фтор- и фосфатсодержащими горными породами.

Таблица 1.5. Результаты анализа технологических сред II контура АЭС с ВВЭР.

АЭС	Проба	Концентрация анионов, мкг/л				Примечание
		ацетат	формиат	хлорид	сульфат	
Кольская	4ПГ1	165	25	4	12	Обнаружены фторид- и фосфатионы с концентрациями 2–3 мкг/л
	4ПГ2	120	20	6	8	
	4ПГ3	100	20	5	8	
	4ПГ4	160	40	5	12	
	4ПГ5	140	20	6	10	
	4ПГ6	100	30	6	9	
Нововоронежская	3ПГ1	–		20	65	
	3 ПГ2	–		22	80	
	3ПГ3	–		15	60	
	3ПГ4	–		3	12	
	5ПГ1СО	–		12	110	
	5ПГ2 СО	-		14	110	
Калининская	2ПГ1СО	10	<10	40	140	
	2ПГ2СО	140	<10	25	170	
	2ПГ3СО	100	<10	35	130	
Балаковская	1ПГ1СО	-	-	14	80	
	1ПГ2СО	-	-	15	70	

1.3.4.3. Определение анионов в теплоносителе I контура АЭС с ВВЭР

В соответствии с нормативными документами, в первом контуре АЭС с ВВЭР нормируемыми показателями является суммарное содержание хлорид- и фторидионов, диагностическими — содержание нитрат- и сульфатионов.

Специфика необходимой для контроля теплоносителя 1-го контура ВВЭР измерения анионов на фоне матричного макрокомпонента (борная кислота до 16 г/л). В присутствии большого содержания борной кислоты для анионного анализа был испытан тетраборатный элюент. В этом случае аналитическая колонка в равновесии с элюентом находится в смешанной боратно-гидроксидной форме

и присутствие в пробе борной кислоты не должно оказывать небольшого влияния на характер хроматограмм.

На рисунке 1.21 приведен пример хроматограммы стандарта из 5 анионов с концентрациями по 200 мкг/л с добавкой в пробу борной кислоты (8 г/л) при элюировании тетраборатным элюентом. Недостатком использования тетраборатного элюента является весьма большое время удерживания сульфатионов. Уменьшение времени удерживания сульфатионов возможно при увеличении концентрации тетрабората натрия в элюенте. Однако в этом случае наблюдается существенное увеличение уровня базовой линии после подавления и, соответственно, повышение нижних границ диапазона определяемых концентраций анионов.

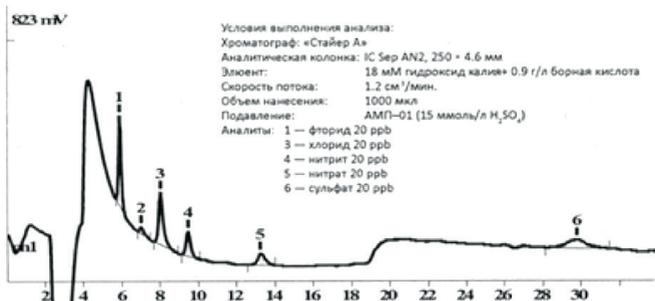


Рис.1.21. Хроматограмма стандарта с добавкой в пробу борной кислоты.

Компромиссным решением явился гидроксидный элюент с добавкой борной кислоты: 018 М гидроксид натрия + 0,9 г/дм³ борной кислоты. При этом присутствие борной кислоты в пробе в исследованном диапазоне концентраций (до 8 г/л) не влияет на результаты анализа. Пример хроматограммы, полученной с таким элюентом, приведен на рисунке 1.22.

Пики фторид- и хлорид-ионов выходят при использовании этого элюента на склоне пика борной кислоты. Однако в аттестованном диапазоне концентраций — от 10 мкг/л это не мешает их определению. В разработанной МВИ градуировка хроматографа осуществляется по стандартным растворам анионов, не содержащих борной кислоты. Это является достаточно важным, т.к. введение борной кислоты в стандарты приводит к неконтролируемому вводу примесей

анионов, содержащихся в исходной борной кислоте. Это подтверждается результатами анализа растворов борной кислоты квалификации «хч», приготовленной на обессоленной воде. Содержание хлорид- и сульфатионов в этом растворе варьировалось в диапазонах (4–10 мкг/л) и (20–30 мкг/л).

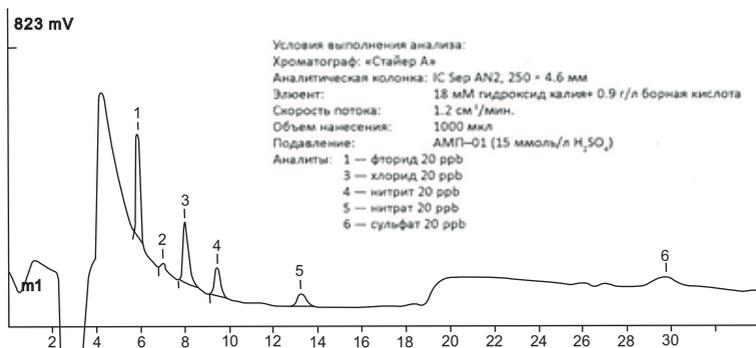


Рис. 1.22. Хроматограмма стандарта с добавкой в гидроксидный элюент борной кислоты 4 г/дм³.

1.3.4.4. Определение ионов щелочных металлов в теплоносителе 1 контура АЭС с ВВЭР

В первом контуре АЭС с ВВЭР бор в виде борной кислоты используется в качестве поглотителя нейтронов. Мягкое регулирование реактивности активной зоны реактора осуществляется за счет поддержания в теплоносителе переменной концентрации борной кислоты. Для её нейтрализации и поддержания нормируемых значений рН теплоносителя в нём в течение всей топливной кампании поддерживается определённая суммарная молярная концентрация ионов щелочных металлов (калия, лития и натрия), вводимых в теплоноситель в форме гидроксидов.

Для определения нормируемого показателя «сумма щелочных металлов» в первом контуре АЭС с ВВЭР долгое время использовались методики их пламенно-фотометрического (ПФ) определения. Сильное взаимное влияние определяемых ионов, что существенно усложняло задачу их определения, не говоря уже о нежелательном радиационном факторе испарения высокорadioактивных проб при выполнении анализов.

Нами была разработана ИХ-методика определения в 1 контуре ионов натрия, калия и лития. Особенностью методики является открывающаяся при этом дополнительная возможность одновременного определения содержания ионов аммония, также являющихся нормируемым показателем ВХР 1 контура. На рисунке 1.23 приведена хроматограмма реальной пробы теплоносителя 1 контура Кольской АЭС.

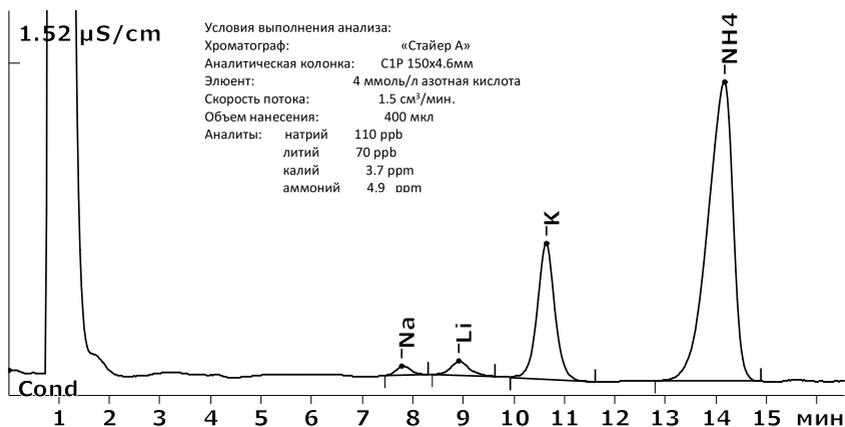


Рис. 1.23. Хроматограмма пробы теплоносителя 1 контура ПСВ01 (Кольская АЭС).

Эффективность разработанной методики подтверждена ионохроматографическим анализом прошла проверку при проведении испытаний опытного образца пламенно-фотометрического анализатора ФПА-01, разработанного по заказу концерна Росэнергоатом для анализа теплоносителей первых контуров АЭС с ВВЭР и этой методики [52]. Испытания осуществлялись методом добавок измеряемых компонентов (литий, натрий, калий) в диапазоне концентраций от 0.02 до 0.2 мг/л в модельные растворы, имитирующие теплоноситель первого контура. Исследовано влияние борной кислоты в диапазоне концентраций 2–8 г/л, избытка калия (до 12 мг/л) на определение ионов лития, натрия и калия.

Как можно видеть из рисунков 1.24 и 1.25, наблюдается хорошая сходимость результатов определения ионов лития до 100 ppb и натрия, калия до 50 ppb методами ПФ и ИХ. При определении более высоких концентраций щелочных металлов методом пламенной

фотометрии с использованием ФПА-01 наблюдались существенные отклонения получаемых результатов от истинных. Эти отклонения связаны, вероятнее всего, с взаимным влиянием содержащихся в пробе щелочных металлов на результаты анализа. В результате проведенных сравнительных испытаний двух альтернативных методов анализа ионная хроматография была признана более эффективной и принята в качестве основного метода контроля суммы щелочных металлов — нормируемого показателя водно-химического режима на АЭС с ВВЭР.

1.3.4.5. Определение морфолина, моноэтаноламина в теплоносителях 2-х контуров ВВЭР

С введением на отечественных атомных электростанциях водно-химических режимов вторых контуров с корректирующими добавками морфолина (МФ) или моноэтаноламина (МА) возникла задача их аналитического контроля в водных технологических средах. И если для определения морфолина существуют методики фотометрического определения, то для моноэтаноламина практически не было методик его определения, удовлетворяющих требованиям АЭС, вплоть до разработки КЭ-методик, о которых будет сказано в дальнейшем.

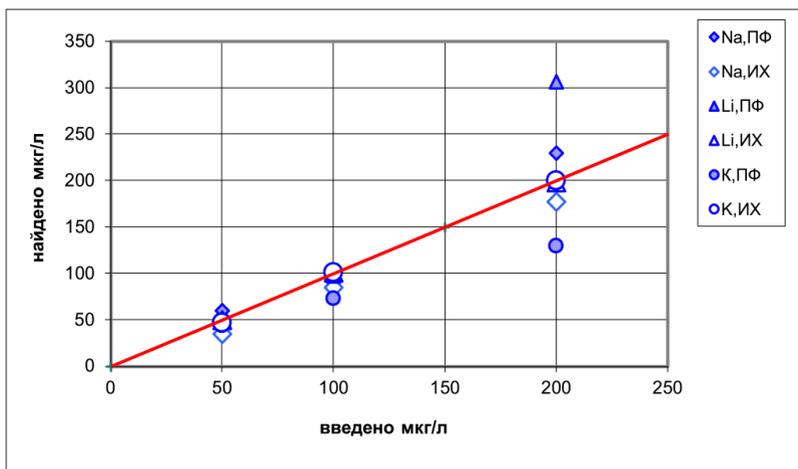


Рис. 1.24. Результат определения нормируемых аналитов при последовательном дозировании добавок по 50, 100 и 150 мкг/л каждого в раствор борной кислоты с концентрацией 4 г/л стандарта.

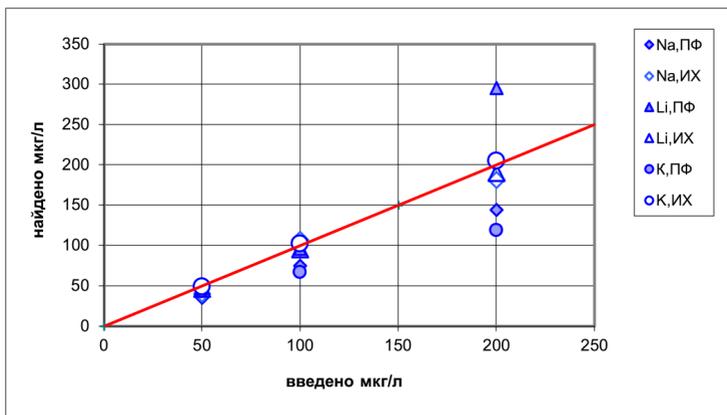


Рис. 1.25. Результаты определения Na, Li и K в растворах борной кислоты с концентрацией 8 г/л при последовательном введении добавок по 50, 100 и 150 мкг/л каждого аналита.

В их варианте определения катионов щелочных металлов на АЭС используется аналитическая колонка Аквилайн С1Р (150×4.6 мм). Поэтому была проверена возможность использования этой колонки для решения поставленной задачи определения аминов. Было установлено, что в стандартных условиях определения щелочных элементов (прямое кондуктометрическое детектирование без подавления, элюент—2 ММоль/л азотная кислота, скорость элюирования 1.5 мл/мин). Полученная хроматограмма приведена на рис. 1.26.



Условия выполнения анализа:
Хроматограф: «Стайер А»
Аналитическая колонка: С1Р 30х4.6мм
Элюент: 2 ммоль/л азотная кислота
Скорость потока: 1.5 см³/мин.
Объем нанесения: 1400 мкл
Аналиты: натрий 40 ppb
 литий 40 ppb
 калий 40 ppb
 аммоний 40 ppb
 моноэтаноламин 300 ppb

Рис. 1.26. Хроматограмма стандартного раствора щелочных металлов и моноэтаноламина.

Время выхода МА составляет 9–10 минут, что вполне приемлемо с точки зрения времени проведения анализа.

Для аналитического определения морфолина выбрана колонка “Shodex” IC YS-50 125×4.6 мм, применяющаяся на АЭС для одновременного определения ионов щелочных и щелочноземельных металлов. На основании проведенных исследований были выбраны оптимальные условия одновременного определения морфолина и ионов аммония: элюент—2 ммоль/л азотная кислота, объем нанесения—1000 мкл, детектирование—кондуктометрическое без подавления. Время выхода морфолина—7 минут. Диапазон определяемых концентраций 0.2–10.0 мг/л. На рис. 1.27 приведен пример одновременного определения МФ и аммония.

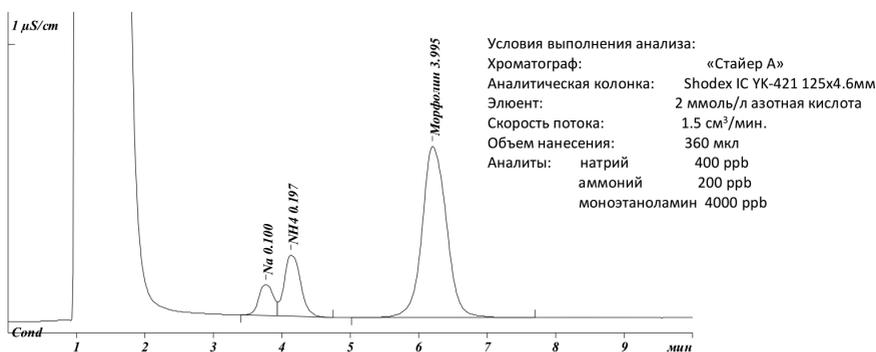


Рис. 1.27. Хроматограмма морфолина и ионов аммония.

1.3.4.6. Контроль содержания коррозионно агрессивных примесей органических веществ

Помимо нормируемых ионных примесей с точки зрения инициирования коррозии конструкционных материалов серьезную опасность для объектов атомной энергетики представляют примесные хлор- и серосодержащие органические соединения, которые поступают в технологические среды АЭС в качестве продуктов деструкции ионитов. Под влиянием термических и радиационных факторов эти соединения разрушаются с образованием хлорид- и сульфат-ионов и становятся дополнительным источником поступления этих анионов в теплоноситель. В результате содержание хлорид- и сульфат-ионов в технологических средах может

существенно превышать значения, рассчитываемые на основании результатов анализа питательной воды. В свое время это обстоятельство вызвало ряд повреждений прямоточных парогенераторов в Германии при переводе энергоблоков с артезианского водоснабжения на речную воду. Результаты ряда экспериментов по определению хлорид-ионов, входящих в состав примесных органических соединений обобщены в работе [44].

Для определения содержания коррозионно-агрессивных органических примесей нами разработана методика, основанная на полном окислении примесных органических соединений в анализируемых пробах в условиях жесткого УФ-окисления в присутствии диоксида титана [45]. Сравнение результатов ионохроматографического анализа до и после УФ-окисления позволяет оценить содержание коррозионно-агрессивных органических примесей по эквивалентному ему приросту концентраций ионных примесей в анализируемых пробах после окисления.

На примере модельных растворов были определены условия полного окисления до диоксида углерода ряда органических соединений. Проведенные исследования позволили разработать специализированную приставку к ионному хроматографу, в которой автоматизированы процедуры пробоподготовки. На рисунке 1.28 приведена гидравлическая схема приставки к ионному хроматографу, предназначенной для определения примесей коррозионно-агрессивных органических веществ [46].

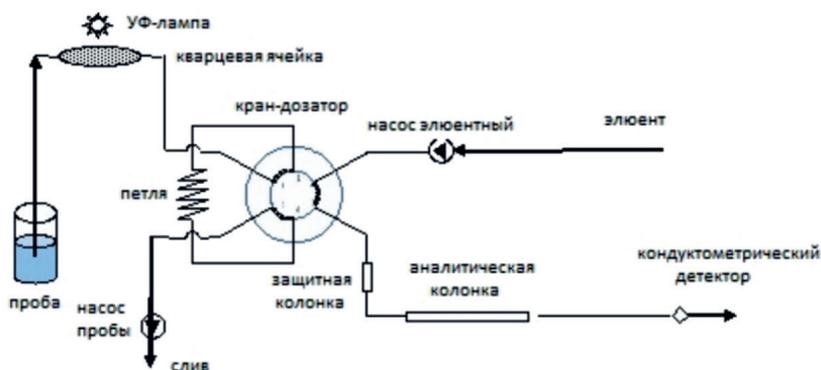


Рис. 1.28. Гидравлическая блок-схема приставки к ионному хроматографу.

Результаты экспериментов, выполненных на Калининской АЭС, по определению прироста содержания сульфат- и хлоридионов в технологических средах за счёт присутствующих в них органических примесей приведены в табл. 1.6.

Таблица 1.6. Результаты определения прироста содержания хлорид- и сульфат- ионов в водных средах за счёт присутствия в них органических примесей (По результатам исследований на Калининской АЭС [47]).

Проба	Отбор	Концентрация анионов в пробе, мкг/л			
		хлориды		Сульфаты	
		Исходная	После УФ	Исходная	После УФ
После ФСД	25.06	1	2.5	1	15
После ХВО	25.06	< 0.5	3	0.6	9
	27.06	< 0.5	2	1.2	8
До СВО-5	27.06	13	46	260	360
После СВО-5	27.06	12	16	2	10
2 ПГ 1	26.06	11	12	60	50
2 ПГ1СО	25.06	40	80	140	240
	26.06	25	53	300	400

Во всех проанализированных средах обнаружено присутствие органических хлор- и серосодержащих соединений. Получаемая в результате проведенных исследований информация о возможном приросте содержания хлорид- и сульфатионов показывает потенциально достижимые уровни их концентраций в результате полной деструкции органических примесей. В условиях реальной эксплуатации полная деструкция может и не происходить. Тем не менее, получаемые данные могут использоваться в качестве дополнительной информации для прогнозирования возможных нарушений водно-химических режимов.

1.3.4.7. Определение ионохроматографическим методом общего органического углерода

Содержание общего органического углерода (ООУ) адекватно отражает загрязненность высокоочищенной воды органическими

примесями. Для контроля ООУ на АЭС используются анализаторы общего органического углерода, принцип действия которых основан на полном окислении примесных органических соединений до углекислого газа с его последующим ИК — определением в газовой фазе.

С целью унификации методов аналитического контроля на АЭС нами разработана ИХ-методика определения общего органического углерода [56], основанная на ион-экслюзионном определении растворенного в воде углекислого газа, образующегося в результате полного разложения растворенных органических примесей при УФ облучении пробы [48]. Для определения общего органического углерода в анализируемой пробе определяют суммарное содержание карбонат-ионов и растворенного углекислого газа до и после УФ облучения пробы.

Диапазон определяемых концентраций в пересчете на общий органический углерод составляет 20–1000 мкг/дм³. Время анализа, включая стадию УФ-облучения, составляет 20 мин. Для снижения предела определения до 5 мкг/дм³ необходимо предпринимать особые предосторожности для исключения контакта пробы с атмосферным воздухом. Показатель точности определения общего органического углерода разработанным методом составляет 25 % для содержания ООУ до 200 мкг/дм³ и 12 % — свыше 200 мкг/дм³.

В табл. 1.7 приведены результаты определения в пробах воды общего органического углерода двумя методами — разработанным ионохроматографическим и с использованием анализатора общего углерода Shimadzu TOC Vp. Данные таблицы свидетельствуют о хорошей сходимости результатов.

Таблица 1.7. Анализ на содержание ООУ водных технологических сред Калининской АЭС

Проба	Концентрация ООУ, мг/л		$(C_1 - C_2) / C_1, \%$
	C_1 , анализатор Shimadzu	C_2 , ионный хроматограф	
Исходная вода ХВО	17.6	17.0	3.4
ХВО осветлитель,	10.0	9.0	10

ФСД-5 БОУ	0.13	0.10	23
КЭН-1	0.17	0.13	24
ХОВ пом.429/3	0.3	0.24	20
ПГ-4 сол.отсек	0.17	0.16	6

1.3.5. Ионохроматографический анализ в потоке

1.3.5.1. Принципиальные подходы к решению проблемы

В настоящее время ионохроматографический анализ на отечественных АЭС осуществляется с использованием лабораторных приборов. В последнее время все чаще поднимается вопрос об использовании на АЭС хроматографов в режиме *on line*, т. е. об установке хроматографов непосредственно на пробоотборных линиях. Преследуемая цель — повышение надежности результатов определения микроконцентраций ионов за счет полного устранения трудоемких ручных операций пробоотбора и пробоподготовки. Кроме того, в случае анализа *on line* радиоактивных сред обеспечивается снижение дозовых нагрузок на персонал при проведении анализов.

Для анализа в режиме *on line* высокочистых неактивных сред в настоящее время наиболее адаптирован ионохроматографический анализатор «Интеграл» фирмы Dionex. Помимо стандартных ионохроматографических модулей в его состав дополнительно включены два блока — блок отбора проб и блок пробоподготовки. Блок пробоотбора представляет собой многоходовой кран — переключатель потоков, к которому подведены линии анализируемых потоков. Блок пробоотбора обеспечивает, по задаваемой программе, последовательную подачу в блок пробоподготовки одного из анализируемых потоков.

Блок пробоподготовки ионохроматографического анализатора представляет собой набор элементов для автоматизации пробоподготовки в классическом варианте — высокоточный дозирующий насос, емкость с мешалкой для приготовления растворов пробы (разбавление, введение добавки стандарта и т. д.), приготовление градуировочных растворов, набор необходимых кранов

и клапанов переключения потоков. Все стандартные процедуры пробоподготовки проводятся автоматически по соответствующей программе.

1.3.5.2. Системы непрерывного контроля радиоактивных сред

Специфическая проблемы возникает при создании на принципах ИХ автоматизированных систем контроля радиоактивных сред. Этой проблемой является обеспечение радиационной безопасности оператора и технического персонала, обслуживающего систему. Ее оригинальное решение найдено в НИТИ им. А. П. Александрова для решения исследовательских задач на наземных стендах прототипах транспортных ЯЭУ. Система для непрерывного контроля *on line* радиоактивных частиц разработана на базе ионного хроматографа «Стайер». Автоматизированная система включает специализированный двухканальный ионный хроматограф для анализа в режиме *on line* высокочистых радиоактивных водных сред (анионный и катионный анализ). При создании системы реализован принципиально новый подход к выбору схемы анализа [49]. Схема разработанного ИХ-анализатора приведена на рис.1.29.

С целью обеспечения радиационной безопасности персонала все элементы жидкостного тракта хроматографа, контактирующие с радиоактивной средой, сконструированы в едином герметичном блоке и установлены в помещении ограниченного доступа (рис. 1.30). К этим элементам относятся кондуктометрические детекторы, защитные и аналитические колонки, автоматические краны-переключатели потоков, системы подавления.

С учетом обеспечения радиационной безопасности разработана и система пробоотбора и пробоподготовки, размещенная в защитном боксе. Она изготовлена—на базе шприцевого модуля PSD/8 фирмы Гамильтон, включающего автоматический прецизионный шприцевой насос вместимостью 25 см³ с 8-и портовым краном переключателем потоков, систему проточных емкостей, заполняемых анализируемой средой и клапанов. Управление блоком пробоотбора осуществляется с компьютера оператора ионохроматографического анализа.

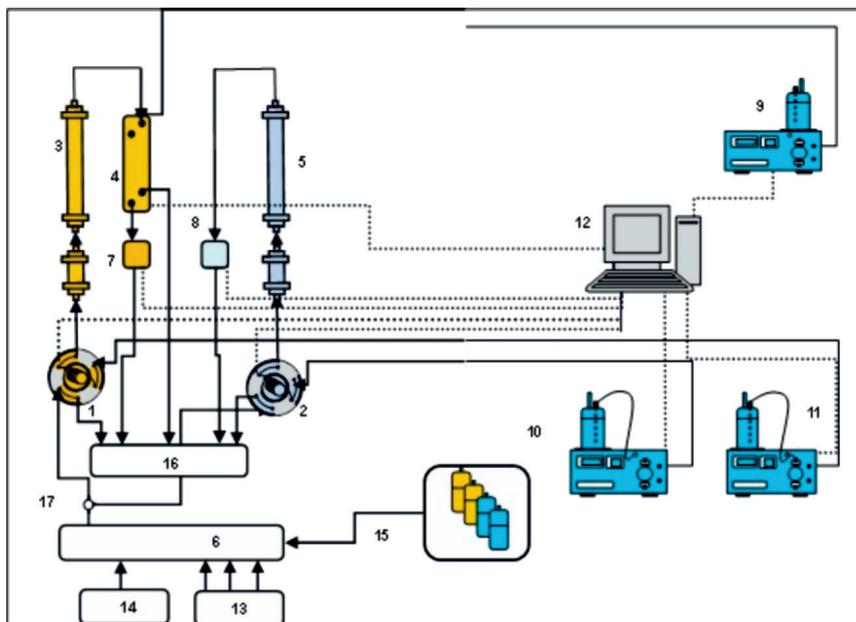


Рис. 1.29. Гидравлическая схема ионохроматографического измерительного канала.

1—автоматический кран переключатель потоков с установленным в нем петлевым дозатором объемом 1000 мкл; 2—автоматический кран переключатель потоков с установленным в нем петлевым дозатором объемом 400 мкл; 3—разделительная колонка для анионов Transgenomic AN2SC250×4.6 мм; 4—микромембранная система подавления проводимости элюента; 5—разделительная колонка для катионов “Shodex” IC YS-50 125×4.6 мм; 6—узел шприцевого (прямого) ввода анализируемой пробы, состоящий из шприцевого насоса и автоматического 6-позиционного крана; 7, 8—кондуктометрические детекторы CD—510 (2 шт.); 9–11—насосы высокого давления серии II со встроенными демпфером потока и блоком измерения давления (3 шт.): 9—для подачи регенерирующего раствора в подаватель, 10—для подачи элюента для анализа катионов, 11—для подачи элюента для анализа анионов; 12—компьютер с системой сбора и обработки хроматографической информации и программой управления шприцевым насосом; 13—пробоотборные емкости, подключенные к системе пробоотбора от систем проточно-плотного контейнера (3 шт.); линии подачи: 14—ВВЧ; 15—градуировочные растворы; 16—слив; 17—делитель потоков

Блок пробоподготовки обеспечивает по заданной программе промывку линий ионохроматографического канала, ввод в хроматограф

градуировочных растворов, анализируемых проб из трех пробоотборных линий, выведенных в защитном боксе.



Рис. 1.30. Аналитический блок ионохроматографического анализатора, размещенный в помещении ограниченного доступа.

Остальные элементы — хроматографические насосы, блоки электрического питания, емкости с растворами, компьютер — расположены в обычном лабораторном помещении. Такой подход к реализации автоматизированной схемы анализа радиоактивных сред является наиболее адекватным решаемой задаче. Гидравлические линии, связывающие аналитический модуль и хроматографические насосы, снабжены клапанами, исключающими возможность протекания жидких сред из защитного бокса наружу.

Ионохроматографическая автоматизированная система аналитического контроля on line обеспечивает определение аналитов в анионных и катионных формах в диапазоне их концентраций и с погрешностями, приведенными в таблице 1.8.

Таблица 1.8. Диапазоны определяемых концентраций и показатели точности определения ионохроматографической системы анализа радиоактивных водных сред on line, разработанной в НИТИ им. А. П. Александрова

Ион	Диапазон измерения, мкг/л	Показатель точности \pm $\delta, \%$
Фторид- хлорид-, нитрат-, нитрит-, сульфат-, оксалат-	от 0.5 (оксалаты от 1.0) до 10 вкл.	50
	От 10 до 30 вкл.	40
	От 30 до 100 вкл.	35
Натрий, калий, кальций, магний	От 5 до 20 вкл.	50
	От 20 до 100 вкл.	40
Аммоний	От 100 до 1000 вкл.	25
	От 1000 до 5000 вкл.	15

1.3.6. Капиллярный электрофорез как возможная альтернатива ИХ

С небольшим временным отставанием от ИХ появился второй многокомпонентный метод определения ионных примесей в водных средах капиллярный электрофорез (КЭ), одним из первых объектов для которого явились водные среды в тепловой и атомной энергетике, а определяемыми аналитами в первую очередь хлорид- и сульфат-ионы [50].

При близкой к ИХ чувствительности метод КЭ обладает перед ней рядом преимуществ, таких как большая экспрессность, более низкая стоимость приборов и минимальная генерация ЖРО при анализе радиоактивных сред. Среди множества вариантов схем осуществления КЭ, детально рассмотренных в [51] при определении микроконцентраций анионов в пробах с низкой электропроводностью, таких как очищенная вода, как правило, используют электрокинетический (ЭК) ввод пробы, который часто рассматривают как попутный способ on line концентрирования («ввод пробы с усилением поля» field-amplified sample injection, FASi), позволяющий достигать факторов концентрирования на уровне 1000 [52]. Основным относительным недостатком КЭ по сравнению с ИХ является более низкая чувствительность, но этот недостаток преодолевается при использовании детально рассмотренных в [51] методов on line концентрирования. Так нам [53] удалось найти условия КЭ-определения хлорид- и сульфат-ионов

с диапазонами определяемых концентраций 1–50 мкг/л, что находится на том же уровне, как и в случае ИХ.

Иллюстрацией сказанного являются результаты определения этих ионов в ВВЧ, разного уровня чистоты (табл. 1.9).

Таблица 1.9. Результаты (мкг/л) определения хлорид- и сульфатионов в образцах воды. (n=5, P=0.95).

Объект анализа	Cl ⁻		SO ₄ ²⁻	
	Введено	Найдено	Введено	Найдено
Бидистиллированная вода	0 5.0±0.1	0.9±0.3 5.9±0.4	0 5.0±0.1	0.8±0.3 6.0±0.5
Деионизованная вода	0 5.0±0.1	2.8±0.4 7.7±0.4	0 5.0±0.1	3.8±0.9 8.7±1.0
Дистиллированная вода	0 5.0±0.1	9.7±0.8 15±0.9	0 5.0±0.1	7.1±0.6 12.1±0.8

К числу преимуществ КЭ перед ИХ является более высокая эффективность разделения. На принципах КЭ разработана в частности методика востребованная в атомной энергетике, разделения и определения изотопов лития [54]. Кроме того, для нужд последней разработаны методики определения аминов.

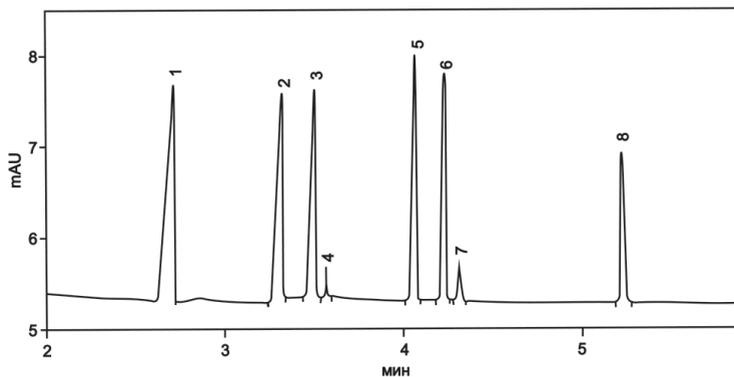


Рис. 1.31. Электрофореграмма модельной смеси корректирующих добавок в теплоносителе. 1—аммоний (10 мг/л); 2—гидразин (10 мг/л); 3—диметиламин (10 мг/л); 4—натрий (0.1 мг/л); 5—этанолламин (10 мг/л); 6—морфолин (10 мг/л); 7—литий (0.1 мг/л); триэтанолламин (10 мг/л).

Значимых успехов в создании автоматизированных систем контроля на принципах КЭ пока не достигнуто. Здесь наиболее предпочтительными оказываются проточные методы [56].

1.4. Автоматизация химико-аналитического контроля технологических сред ЯЭУ на принципах проточных методов анализа

1.4.1. Общие подходы к автоматизации химико-аналитического контроля водных сред ЯЭУ

Функционирование объектов атомной энергетики неизбежно сопровождается образованием жидких радиоактивных сред, начиная с теплоносителей 1-х контуров и заканчивая жидкими радиоактивными отходами (ЖРО). При этом во всех случаях существует необходимость постоянно контролировать не только радионуклидный, но и химический состав входящих в них ингредиентов. При осуществлении химико-аналитического контроля жидких радиоактивных сред возникает проблема обеспечения радиационной безопасности аналитического персонала. Решением этой проблемы является автоматизация аналитических процедур, выполняемых персоналом, обслуживающим ЯЭУ.

В проблеме автоматизации химического анализа есть два аспекта: автоматизация аналитических процедур при традиционной схеме лабораторного анализа off line, относящаяся к случаю автоматизации аналитических приборов. Второй аспект проблемы — комплексная автоматизация аналитического контроля, включая стадии пробоотбора и пробоподготовки, обработки, сбора и представления результатов, подразумевающая создание систем аналитического контроля, функционирующих по схеме on line.

В предыдущей главе в качестве решения проблемы снижения дозовых нагрузок на аналитический персонал при выполнении анализов теплоносителей 1-х контуров рассматривалась организация аналитического контроля on line с использованием метода ионной хроматографии. Подобный подход, несомненно, имеет право на существование, но ионная хроматография в принципе не может решить все проблемы аналитического контроля в атомной энергетике.

Остаются не решаемыми задачи определения коллоидных и взвешенных форм продуктов коррозии конструкционных материалов и урана, как продукта размыва топливных композиций. Кроме того, анализ *on line* не всегда возможен из соображений радиационной безопасности ЯЭУ в целом, требования которой запрещают любую разгерметизацию 1-х контуров ЯЭУ, а непрерывный пробоотбор теплоносителей 1-х контуров может рассматриваться как их контролируемая разгерметизация. Поэтому полностью отказаться от выполнения анализов *off line* практически невозможно. А в этом варианте анализа теплоносителей 1-х контуров сами ионные хроматографы становятся источниками радиационной опасности. При работе ЯЭУ на энергетических уровнях мощности активность теплоносителей 1-х контуров определяется преимущественно радионуклидами йода, которые практически необратимо сорбируются анионитами. Поэтому происходит их концентрирование на аналитических колонках для разделения анионов и последние становятся источниками повышенного радиационного фона на рабочих местах аналитиков.

При решении проблемы автоматизации средств выполнения химического анализа возможны два принципиально различных подхода. Первый, который условно можно назвать робототехническим, подразумевает создание механических устройств, которые копируют бы действия химика-аналитика при проведении анализов тем или иным методом. Например, копируют операции дозирования проб и растворов реагентов, их смешивания, заполнения измерительной кюветы или отбора аликвоты и ее непосредственного ввода в анализатор, проведение измерений аналитического сигнала и т.п. Второй принцип вместо прямого копирования действий оператора подразумевает их имитацию в условиях, наиболее легко поддающихся автоматическому регулированию. Воплощением этого принципа является проведение анализа непосредственно в потоке контролируемой среды или в потоке раствора-носителя, в который вводится аликвота пробы, т.е. переход к так называемым проточным методам анализа.

Первая из разновидностей проточных методов — непрерывный проточный анализ (НПА) разрабатывался с ориентацией на создание автоматизированных систем контроля *on line* [57]. Схема НПА в наиболее общем случае предполагает объединение непрерывно подаваемых насосами потоков пробы и растворов реагентов, способных образовывать

с аналитами регистрируемые проточным детектором аналитические формы, а в частном, более редком случае, осуществлять непосредственное детектирование аналитов по проявляемым ими характеристическим свойствам, таким как цвет или способность к люминесценции.

Достоинством НПА является возможность получения непрерывной информации о содержании аналитов в пробе в масштабе времени близком к реальному. Отставание от реального времени практически равно сумме времени доставки пробы от объекта анализа до проточного детектора и времени образования аналитом аналитической формы с вводимым в систему реагентом. Это достоинство является существенным в довольно редком случае наблюдения за процессами с непредсказуемыми спонтанными изменениями состава пробы, когда важно не пропустить ни одну флуктуацию состава контролируемой среды. Типичным примером является контроль за водными сбросами и воздушными выбросами промышленных предприятий, к числу которых относятся и объекты атомной энергетики. В то же время НПА имеет целый ряд ограничений. Во-первых, схема НПА исключает возможность проверки правильности показаний детектора в процессе выполнения анализа. Во-вторых, непрерывная схема требует большого расхода пробы и растворов реагентов, которые могут быть оправданы только важностью информации, получаемой в адекватных этой схеме анализа случаях контроля потенциально опасных процессов или при крайней необходимости для получения научной информации о динамике их протекания.

С момента создания систем контроля на принципах НПА возможности проточного анализа существенно расширились в связи с появлением множества других вариантов проточных методов, начиная с проточно-инжекционного анализа (ПИА) [58], схема которого предполагает периодическое введение дискретных порций пробы в непрерывный ламинарный поток раствор носителя с предварительным или последующим вводом в него раствора реагента. Принципиальные гидравлические схемы НПА и ПИА приведены на рис. 1.32.

Главным преимуществом ПИА перед НПА при включении соответствующих анализаторов в системы контроля *on line* является возможность проверки правильности показаний проточного детектора за счет периодического ввода в анализаторы контрольных проб стандартных растворов аналитов. В тоже время анализ *on line* в проточно-

инжекционным режиме может приводить к потере информации о содержании целевого аналита в пробе в периоды между вводами проб в анализаторы.

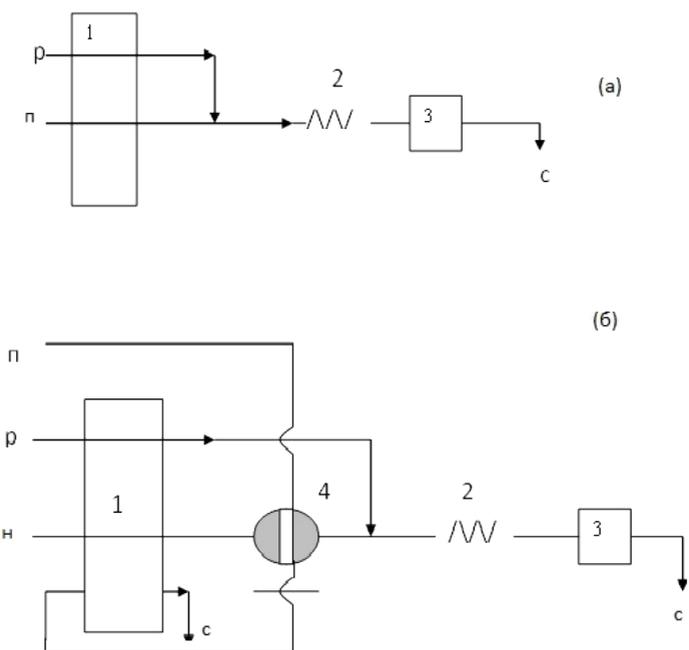


Рис. 1.32. Гидравлические схемы НПА (а) и ПИА (б). 1—перистальтический насос, 2—смесительная спираль, 3—проточный детектор, 4—кран-дозатор; линии ввода: *n*—пробы, *p*—раствора реагента, *n*—раствора-носителя; *c*—линия слива.

Для того чтобы исключить потери информации о контролируемом процессе в периоды времени между циклами ПИА, был предложен комбинированный проточный метод, объединяющий достоинства НПА и ПИА [59]. Идея комбинированного метода заключается в чередовании по заданному алгоритму режимов функционирования проточного анализатора. Чтобы исключить потерю аналитической информации даже о кратковременных флуктуациях состава пробы в период его возможных спонтанных изменений, анализатор основную часть времени функционирует в режиме НПА. Для проверки правильности показаний детектора в период неизменных показаний

детектора анализатор переключается в режим ПИА с периодической подачей на вход стандартных растворов. При этом появляется возможность проверить положение базовой линии детектора и значение его отклика на определенную концентрацию аналита. Идею комбинированной схемы анализа иллюстрирует форма аналитического сигнала, регистрируемого при чередовании режимов НПА и ПИА (Рис. 1.33).

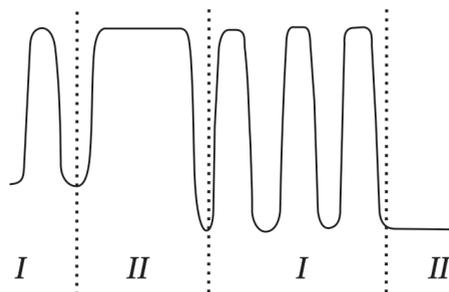


Рис 1.33. Форма аналитического сигнала, регистрируемого при последовательной работе проточного анализатора в режимах ПИА (I) и НПА (II) при подаче в него пробы постоянного состава.

Общим недостатком комбинированного варианта с ПИА, как и собственно НПА, является большой расход растворов реагентов. Этот недостаток удалось преодолеть в предложенном нами методе циклического инъекционного анализа (ЦИА) [60], который предполагает строгое воспроизведение всех стадий анализа, характерных для стационарных методик: отбор аликвоты пробы; пробоподготовку, включающую при необходимости концентрирование или конверсию аналита в другую химическую форму; добавление к раствору аналита растворов реагентов; перемешивание растворов до установления равновесия в системе; термостатирование (при необходимости); паузу для достижения максимально значения аналитического сигнала (при необходимости) и измерение аналитического сигнала. В определенном смысле ЦИА может рассматриваться как возврат к первоначальной схеме автоматизации химического анализа, основанной на воспроизведении ручных операций, выполняемых химиками-аналитиками с помощью роботов, но с использованием опыта, накопленного в процессе развития проточных методов анализа, предполагающих

отказ от сложных и недостаточно надежных механических устройств автоматизации химического анализа по «робототехнической» схеме в пользу использования методологии проточного анализа.

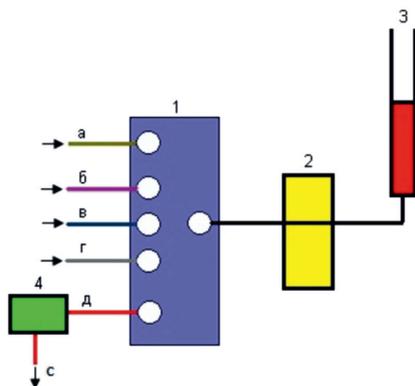


Рис. 1.34. Схема ЦИА: 1 — кран-переключатель (а, б, в, г, д — каналы пробы, раствора реагента, газа, дистиллированной воды или промывного раствора, раствора аналитической формы, соответственно); 2 — реверсивный насос; 3 — реакционная емкость; 4 — проточный детектор; с — сброс.

Представленная на рис. 1.34 простейшая гидравлическая схема ЦИА, применяемая в случае автоматизации методик, не требующих сложной пробоподготовки. На приведенной схеме один из входов крана-переключателя соединяется с атмосферой или с баллоном, наполненным инертным газом, что обеспечивает возможность интенсивного перемешивания смеси пробы с раствором реагента в реакционной емкости барботируемым газом. На первой стадии циклического инжекционного анализа по приведенной схеме в реакционную емкость (РЕ) (3) с помощью реверсивного перистальтического насоса (2) сначала поступает определенный объем пробы (а), затем подается аликвота раствора реагента (б), предусмотренного методикой анализа. После этого в реакционную емкость направляется поток воздуха (при необходимости инертного газа) (в), обеспечивающий интенсивное перемешивание растворов в реакционной емкости. Далее содержимое реакционной емкости (3) прокачивается с помощью реверсивного насоса (2) через проточный детектор (4), где измеряется сигнал, соответствующий концентрации аналита в пробе, после чего анализируемый раствор направляется на сброс (с). По аналогичной

схеме предварительно или в заключение измеряется сигнал детектора, соответствующий его «нулевой» или «базовой» линии.

Для этого на начальном или на заключительном этапе (промывка коммуникаций системы) с помощью реверсивного насоса (2) через кран-переключатель (1) в реакционную емкость (3) подается поток дистиллированной воды (z) или специальный промывной раствор. После этого раствор из реакционной емкости (3) следует через детектор (4) на сброс (e).

В более сложном случае методик анализа, включающих операции пробоподготовки на специальных устройствах, таких как сорбционные колонки, экстракторы или редукторы для перевода аналита в другую химическую форму, например, кадмиевые редукторы для восстановления нитрат-ионов в нитрит-ионы, необходима вторая унифицированная схема ЦИА (рис. 1.35). В этой схеме все подобные устройства объединены под собирательным понятием «вспомогательные устройства пробоподготовки (ВУП)». Кроме того, в гидравлическую схему включена вспомогательная емкость (BE) той же конфигурации, что и PE. Она подключается к одному из входных каналов МХК через применяемое в методике анализа ВУП.

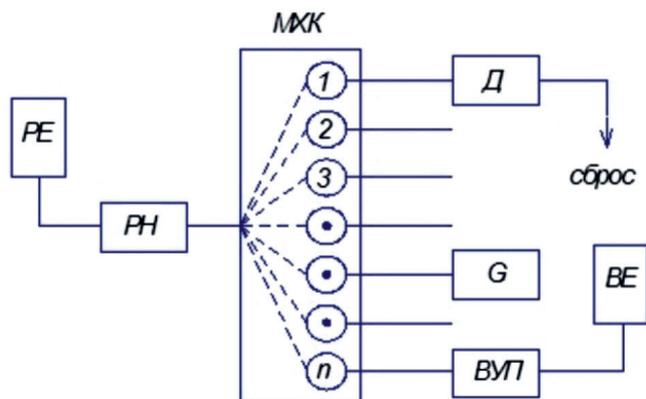


Рис. 1.35. Гидравлическая схема ЦИА для методик со сложной пробоподготовкой: МХК—многоходовой кран; PH—реверсивный насос; Д—проточный детектор; PE—реакционная емкость; 1, 2, 3... n—входные каналы МХК; BE—вспомогательная емкость; ВУП—вспомогательное устройство пробоподготовки, G—соединение с атмосферой или с баллоном с инертным газом.

При проведении анализов по этой схеме на первой стадии каждого цикла анализа в РЕ сначала поступают проба и раствор реагента, обеспечивающего создания условий для последующего концентрирования аналита или его химических превращений в ВУП, например, буферного раствора для создания требуемого значения рН в случае сорбционного концентрирования аналитов или создания оптимальных условий для функционирования редутора. Далее осуществляется их перемешивание в РЕ потоком газа и после переключения МХК осуществляется прокачка раствора из РЕ через ВУП во вспомогательную емкость (ВЕ). После этого из ВЕ реверсивным насосом раствор возвращается в РЕ. Далее возможны два варианта. При сорбционном концентрировании раствор из РЕ идет на сброс, а по другому каналу МХК в освобожденную РЕ подается элюент для десорбции аналита, направляемый через МХК в сорбционную колонку, выполняющую в данном случае функцию ВУП, а из нее в ВЕ и снова в РЕ. Затем в РЕ последовательно дозируются заданные объемы растворов реагентов, необходимых для образования аналитической формы аналита в элюате, и поток газа для перемешивания. Заключительной стадией является перекачивание раствора из РЕ в проточный детектор с измерением аналитического сигнала по схеме остановленного потока или в проточном режиме.

Во втором варианте, соответствующем случаю химических превращений аналита в редуторе, вернувшийся в РЕ из ВУП раствор непосредственно является пробой с сохранением последовательности всех операций ее анализа по первой из рассматриваемых схем.

Помимо унификации гидравлических схем для непосредственного анализа жидких проб, общая схема ЦИА позволяет анализировать жидкие пробы с газоэкстракционным выделением аналитов и газообразные пробы с их барботажным жидкостноадсорбционным выделением в РЕ непосредственно в растворы соответствующего состава, в дальнейшем анализируемые по стандартным методикам.

1.4.2. Аксессуары для автоматизации методик анализа off line

Как и автоматизированная система контроля on line на принципах ИХ в атомной энергетике по тем же причинам не применимы аналогичные системы на принципах проточных методов. Предпочтение приходится отдать созданию средств и методического обеспечения

для контроля off line в автоматизированном варианте. При выборе аналитических методов для конечного определения во внимание принимаются следующие моменты.

На начальном этапе в атомной энергетике, как и в тепловой химический контроль преимущественно базировался на рутинных фотометрических методиках анализа. Причем, как и в случае стационарных объектов атомной энергетики [61], так и транспортных [62], эти методики требуют минимальных затрат для их адаптации к условиям выполнения анализа в потоке. Во-вторых, современные атомноспектральные методы, как правило, включают стадию испарения пробы, что крайне нежелательно при проведении анализов радиоактивных сред. Но даже в случае простейших фотометрических методик необходимы специальные технические средства для выполнения анализов в потоке. Ввиду отсутствия таковых на начальном этапе внедрения методологии проточного анализа в атомной энергетике были разработаны приставки к лабораторным приборам для выполнения анализов в стационарных условиях.

Приставка к фотоколориметру КФК-3 для ПИА [63].

В качестве инструментального средства для проточного фотометрического анализа была разработана автоматизированная проточно-инжекционная приставка к серийно выпускаемым фотометрам КФК-3, являющимся обязательным атрибутом приборного оснащения базовых и заводских лабораторий, обеспечивающих аналитический контроль жидких радиоактивных сред. Для компоновки гидравлических схем под конкретные методики анализа приставка, блок-схема которой представлена на рис. 1.36, включает переключатель потоков на 4 входа и 2 выхода, трехканальный перистальтический насос с регулируемым расходом до 10 мл/мин и проточную кювету, встроенную в кюветное отделение фотометра. Объем проточной кюветы составляет 50 мкл с длиной оптического пути 30 мм. Коммутация элементов гидравлической схемы осуществляется с помощью полиэтиленовых трубок внутренним диаметром 1.0 мм. Управление приставкой и обработка результатов производится от внешнего компьютера или с использованием внутреннего микропроцессора. Детектирование аналитического сигнала выполняется на фотоприемнике измерительной схемы фотометра. С учетом возможностей, заложенных в используемом фотометре, в зависимости от конкретной методики анализа с его

помощью обеспечивается детектирование в спектральном диапазоне 320–900 нм.

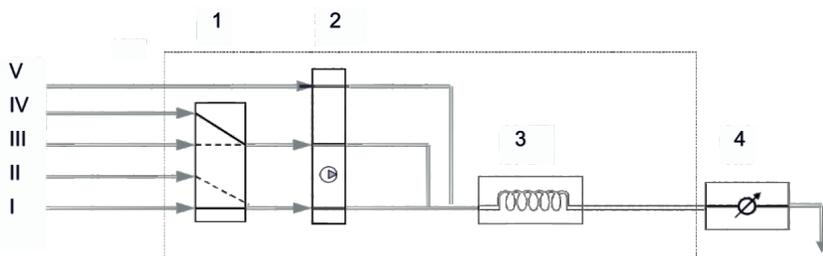


Рис. 1.36. Блок-схема ПИА-приставки к КФК-3. Линия ввода в анализатор: *I*—проба/стандартный раствор; *II*—дистиллированная вода; *III–IV*—растворы реагентов. *1*—кран-переключатель потоков; *2*—перистальтический насос; *3*—реакционная спираль; *4*—фотометр с проточной кюветой.

Внешний вид проточно-инжекционного анализатора, скомпонованного из разработанной приставки и фотоколориметра КФК-3, приведен на рис. 1.37.

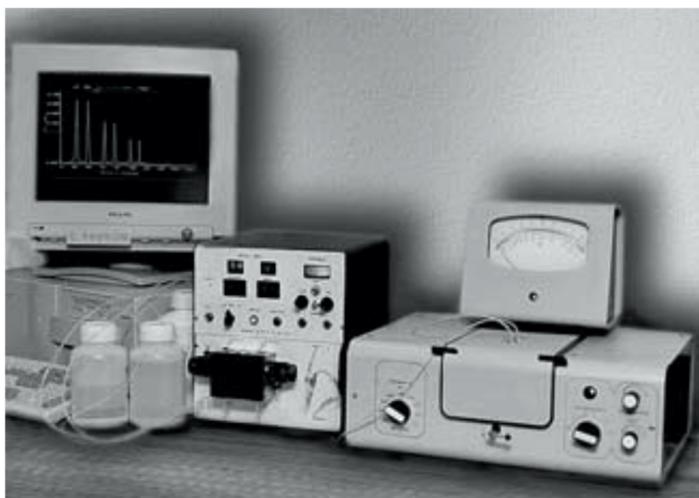


Рис. 1.37. Проточно-инжекционный анализатор, скомпонованный из ПИА-приставки и фотометра КФК-3.

Представленный на рис. 1.37 проточный анализатор в равной степени обеспечивает возможность автоматизации фотометрических

методик анализа теплоносителей 1-х контуров ЯЭУ и ЖРО. Различия проявляются только в сервисных средствах их дополнительного оснащения. В случае теплоносителей это — сорбционные колонки с ионитами для предварительного концентрирования аналитов, присутствующих в них в микроконцентрациях, таких как хлорид- и сульфат-ионы. При анализе ЖРО, учитывая их специфику, как объектов анализа, проявляющуюся в наличии в них нефтепродуктов, поверхностно-активных веществ и взвесей продуктов коррозии, требуется более сложная пробоподготовка.

При анализе проб, содержащих взвешенные частицы различной степени дисперсности, для защиты проточной системы приставки от загрязнений используются фильтры, изготовленные из пористого титана.

Проблема очистки пробы от коллоидных частиц решается методом диализа через целлофановые мембраны. Проточная диализная ячейка лабиринтного типа объемом 10 см³ с противоточной подачей отдающего и принимающего растворов устанавливается на линии подачи пробы непосредственно после механического фильтра. Принципиальная схема проточной диализной ячейки представлена на рис. 1.38.

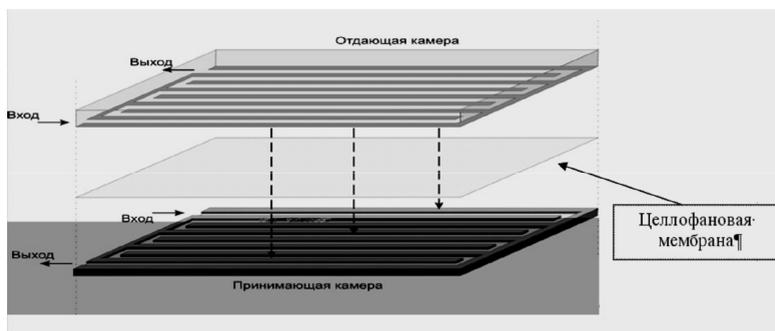


Рис. 1.38. Схема проточной диализной ячейки.

Эффективная площадь мембраны в ячейке, составляющая 30 см², выбрана на основании результатов предварительных исследований эффективности массообмена между ее отдающей и принимающей камерами. Установлено, что при включении проточного диализатора в гидравлическую схему проточно-инжекционного анализатора, удастся обеспечить содержание ионных форм аналитов в принимающей камере на уровне от 10 до 20 % от их начальной

концентрации в пробе ЖРО. С целью оперативной проверки эффективности переноса контролируемых примесей периодически производится подача в отдающую камеру диализной ячейки стандартных растворов.

1.4.3. Методики проточного анализа для химико-аналитического контроля на ЯЭУ

1.4.3.1. Определение хлорид- и сульфат-ионов в теплоносителе I контура

Методики определения хлорид- и сульфатионов в водных теплоносителях ориентированы на применение в условиях базовых лабораторий атомного флота, где помимо отсутствия сложной и дорогостоящей аналитической техники персонал не подготовлен для использования методик на принципах ИХ и КЭ. С целью унификации за основу были взяты турбидиметрические методики, широко применявшиеся в тепловой энергетике. Необходимое снижение нижних границ диапазонов определяемых концентраций достигнуто за счет оптимизации условий образования аналитических форм определяемых ионов [63] и включения в методики стадии ионообменного концентрирования аналитов. Последнее позволило решить проблему градуировки анализаторов в области микрограммовых концентраций контролируемых анионов, исключив проблемы, связанные с «эталонной водой», о которых говорилось выше.

При построении градуировочной зависимости для проточно-инжекционного определения хлорид- и сульфатионов с предварительным концентрированием использовались стандартные растворы с концентрациями SO_4^{2-} и Cl^- 100 мкг/л соответственно уменьшенным объемом нанесения на концентрирующую колонку. Использование относительно концентрированных стандартных растворов является единственно приемлемым способом градуировки в условиях технической невозможности приготовления адекватных стандартных образцов, так как диапазон определяемых концентраций обоих анионов находится на уровне их фоновых содержаний в воде высокой чистоты, получаемой любым из препаративных методов получения воды высокой чистоты и в частности общепринятым методом ионообменной деионизации.

По той же причине невозможности приготовления стандартных растворов с необходимыми значениями концентрации хлорид- и сульфат-ионов на микрограммовом уровне затруднена оценка метрологических характеристик разработанных методик по стандартным процедурам. Поэтому экспериментальная проверка разработанных методик определения хлорид- и сульфатионов проводилась на реальных пробах теплоносителей с использованием в качестве реперной ИХ-методики (Табл. 1.10).

Таблица 1.10. Результаты измерений концентрации хлоридов с использованием различных методик анализа

Концентрация хлорид-ионов	Ионная хроматография Цвет-3006М	Проточно-инжекционный анализ ПИА-приставка
Среднее, мкг/л	3.9	4.1
Медиана, мкг/л	3.8	4.0
Стандартное отклонение, мкг/л	1.1	0.98
Доверительный интервал $\pm \Delta x$	0.7	0.6

1.4.3.2. Определение урана методом ЦИА

К числу нормируемых примесей в теплоносителях 1-х контуров ЯЭУ и в воде бассейнов выдержки ОТВС относится концентрация урана

Основной причиной поступления урана в теплоноситель на начальной стадии эксплуатации реактора являются поверхностные загрязнения им оболочек твэлов при их изготовлении. Кроме того, в процессе выработки ресурса активной зоны возрастает вероятность возникновения в оболочках твэлов микродефектов, приводящих к их разгерметизации с последующим размывом топливной композиции и попаданием урана в теплоноситель. При этом фиксируемые значения концентрации урана в теплоносителе находятся в диапазоне $10^{-8} \div 10^{-6}$ г/л [64]. Указанная нижняя граница концентрации урана в теплоносителе соответствует величине его объемной активности $\sim 3 \cdot 10^{-14}$ Ки/л ($1 \text{ Ки } ^{238}\text{U} = 3 \cdot 10^6 \text{ г}$), что на три-четыре порядка ниже предела обнаружения существующих методик альфа-спектрометрического определения урана. Поэтому для определения микроконцентрации урана в водных средах более предпочтительными оказываются не ядерно-физические,

а химические методы анализа, обладающие большей чувствительностью и экспрессностью. В частности, описан лазерно-люминесцентный метод определения микроколичеств урана в природных водах с пределом обнаружения $C_{\min} = 2 \cdot 10^{-8}$ г/л [65]. Из числа широко распространенных и доступных методов наиболее чувствительными являются люминесцентный [66] и спектрофотометрический [67].

В тоже время возможность определения урана люминесцентным методом в значительной степени ограничивается присутствием в пробах тушащих люминесценцию примесей, таких как Cr, Fe, Ni, Cl⁻, HCO₃⁻, а также многочисленных органических соединений в концентрациях, сопоставимых с концентрациями самого урана, а в большинстве случаев превышающих их.

В рамках наиболее доступного спектрофотометрического метода максимальную чувствительность и селективность обеспечивает методика определения урана с использованием фотометрического хелатообразующего реагента арсеназо III [68]. Предпочтительная для фотометрического определения урана методика основана на реакции арсеназо III с ураном (IV) с образованием устойчивого в кислой среде комплекса с максимумом поглощения при $\lambda = 670$ нм. Последняя методика была взята за основу при разработке её автоматизированного проточного аналога.

При этом предпочтение отдано методу циклического инъекционного анализа (ЦИА) [60]. Помимо возможности сохранения чувствительности автоматизируемых стационарных методик, — за счет схемы регистрации аналитического сигнала, ЦИА расширяет возможности включения в схемы анализа операций предварительного концентрирования. Для концентрирования урана используют его выделение на диоксиде марганца.

В качестве приборного средства выполнения анализа вместо ПИ-анализатора на базе разработанной приставки и КФК-3 использовался универсальный отечественный проточный анализатор «ПИА«КОН-С» производства ООО «Росаналит» с фотометрическим детектором. Объём проточной кюветы составлял 300 мкл при длине поглощающего слоя 20 мм. Предел абсолютной погрешности анализатора при измерении коэффициента пропускания равен 1.5 %.

Для упрощения адаптации к условиям проточного анализа стадии сорбционного концентрирования урана на диоксиде марганца

последний синтезировался непосредственно в проточной системе. Чтобы минимизировать гидравлическое сопротивление слоя свежеобразованного неорганического сорбента, сорбционное концентрирование осуществлялось в пористой политетрафторэтиленовой матрице, подобной используемой в монолитных блочных сорбентах [69].

Схема проточной ячейки для концентрирования, в которой формируется слой синтезируемого диоксида марганца, представлена на рис. 1.39. Подобная конструкция ячейки для концентрирования обеспечивает минимальное гидравлическое сопротивление, благодаря чему пропускание анализируемого раствора через ячейку обеспечивается перистальтическим насосом с низким рабочим давлением (менее 0.1 МПа).

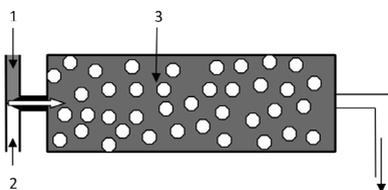


Рис. 1.39. Схема проточной ячейки для концентрирования урана в потоке на гидратированном диоксиде марганца: 1, 2—каналы подачи растворов KMnO_4 и аскорбиновой кислоты, соответственно; 3—бипористая политетрафторэтиленовая матрица

Для повышения чувствительности определения урана за счёт его восстановления до урана (IV) в гидравлическую схему был включён редуктор Джонса с гранулированным цинком. Окончательная методика анализа включает следующую последовательность операций.

Первой операцией являлся синтез $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в виде суспензии, образующейся при смешении при комнатной температуре равных объемов (3 мл + 3 мл) эквимольных $1 \cdot 10^{-3}$ М растворов KMnO_4 и аскорбиновой кислоты. Далее раствор с суспензией фильтровался через бипористую матрицу ячейки для концентрирования, а подготовленная таким образом ячейка использовалась для концентрирования урана в форме уранил-ионов. В предварительных экспериментах с контролем концентрации урана в растворах по люминесцентной методике его определения было установлено, что уран (VI) при концентрациях до 5 мкг/л количественно выделяется в объеме

гидратированного диоксида марганца, удерживаемого в ячейке для концентрирования, вплоть до объемов пробы, равных 200 мл. Перевод сконцентрированного урана в раствор обеспечивался растворением оксида марганца, находящегося в порах матрицы, в $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ растворе аскорбиновой кислоты.

Элюат в объемном соотношении 1 : 3 смешивался с 3M раствором соляной кислоты и пропусклся через редуктор Джонса с гранулированным цинком для восстановления урана (VI) до урана (IV). В фильтрат из редуктора вводился фотометрический реагент—0.01 % водный раствор арсеназо III и после выдержки раствора в течении 3 минут он фотометрировался при $\lambda = 670 \text{ nm}$.

Для адаптации выбранной схемы анализа к условиям автоматизированного определения урана в потоке была использована гидравлическая схема ЦИА, приведённая на рис. 1.40.

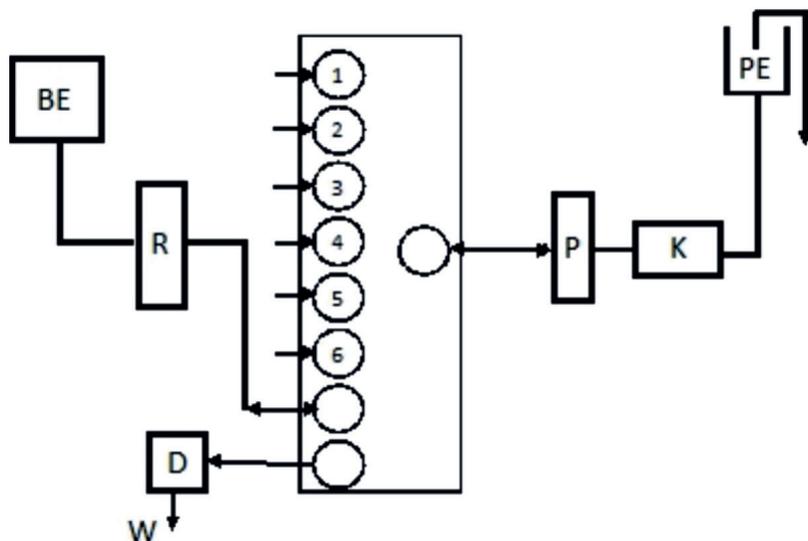


Рис. 1.40. Гидравлическая схема ЦИА для проточного определения урана. 1–6—соответственно линии подачи пробы, воды, раствора 0.01 % арсеназо III, раствора 3M HCl, раствора $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ аскорбиновой кислоты, раствора $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ перманганата калия, P—перистальтический насос; K—проточная ячейка для концентрирования урана; PE, BE—реакционная и вспомогательная емкости, соответственно; R—редуктор Джонса; D—проточный фотометрический детектор; W—линия сброса отработанного анализа.

Согласно этой схеме в реакционную емкость поочередно дозировали по 3 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М растворов перманганата калия и аскорбиновой кислоты. Образовавшаяся в реакционной емкости суспензия $MnO_2 \cdot nH_2O$ путем реверса насоса направлялась в ячейку для концентрирования. Затем проба, содержащая уран (VI) объемом от 100 до 200 мл пропусклась через ячейку для концентрирования при расходе пробы до 10 мл/мин. После завершения этапа концентрирования урана через ячейку пропусклось 2 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора аскорбиновой кислоты со скоростью 0.5 мл/мин. В предварительном эксперименте по результатам люминесцентного определения урана в растворе на выходе из ячейки было установлено, что выбранные условия обеспечивают полноту растворения сорбента в ячейке. Раствор из ячейки для концентрирования направлялся в реакционную емкость. Далее в реакционную емкость подавали 0.5 мл 3М HCl и полученный раствор с помощью реверса насоса направляли через редуктор Джонса во вспомогательную емкость. Полученный раствор, содержащий уран (IV), вновь направлялся в реакционную емкость, в которую далее вводили 2 мл 0.01 % раствора арсеназо III в 1 М HCl. Перед перекачкой раствора из ВЕ в РЕ, последняя промывалась 1 М HCl, подаваемой через многоходовой кран по отдельной линии. Для завершения реакции образования комплекса урана (IV) с арсеназо III раствор в РЕ перед его перекачкой в фотометрическую ячейку выдерживался в течение 3 мин.

Разработанная методика проверена на модельных растворах урана (VI). Установлено, что она обеспечивает нижнюю границу диапазона его определяемых концентраций 2 мкг/л при объеме пробы 200 мл и времени одного анализа 15 минут. Методика ЦИ-определения урана явилась первой иллюстрацией уникальных возможностей ЦИА для автоматизации сложных многостадийных методик.

1.4.3.3. ПИ-определение примесного состава ЖРО

Для разработки методик химико-аналитического контроля ЖРО, учитывая непостоянство их состава, потребовались дополнительные исследования с целью определения диапазонов содержания в них наиболее типичных компонентов, содержание которых требует постоянного аналитического контроля. Исследования, выполненные во временных хранилищах ЖРО баз ТОФ, позволили получить необходимые данные (табл. 1.11).

Таблица 1.11. Диапазоны содержаний химических примесей в ЖРО, находившихся во временных хранилищах баз ТОФ (1996–2002 гг.).

Показатель	Хлориды	Сульфаты	АПАВ	Гидразин	Аммиак	Нефтепродукты	Взвеси	Фосфаты
Диапазон содержаний, мг/дм ³	0.1–10000	0.1—800	0.1–10.0	0.1—5.0	0.3–10.0	0.2–25.0	10–2000	5.0—50.0
Показатель	Нитраты	Нитриты	Железо	Марганец	Хром	Свинец	Медь	Цинк
Диапазон содержаний, мг/дм ³	0.1–200.0	0.05–4.0	0.5–20.0	0.1—5.0	0.1–300	0.005–0.5	0.05–1.00	0.05–3.50

Из обнаруженных в ЖРО примесей можно условно выделить две основные группы аналитов, содержание которых колеблется в достаточно широких пределах:

I. Макрокомпоненты, определяющие солевой состав матрицы — хлориды, сульфаты и в определённой степени нитраты;

II. Микрокомпоненты — железо, медь, хром, гидразин, АПАВ, нефтепродукты, нитриты, фосфаты, аммиак.

Содержание в ЖРО первой группы аналитов существенно с точки зрения выбора технологий их переработки, включая последующее отверждение концентратов. Компоненты второй группы определяют экологическую опасность ЖРО в соответствии со своей индивидуальной токсичностью.

Приведенные в табл. 1.11 данные о содержании в ЖРО примесей послужили исходными требованиями к диапазонам определяемых концентраций перечисленных в ней аналитов при разработке методик их проточно-инжекционного определения. При определении требований к нижним границам диапазонов определяемых концентраций дополнительно учитывались ПДК этих аналитов в очищенных сбросных водах. В качестве рутинных аналогов разрабатываемых методик преимущественно использовали методики, рекомендованные для контроля ЖРО в базовых лабораториях [62]. В большинстве случаев, за исключением методик определения нефтепродуктов и АПАВ, для их адаптации к условиям ПИА использована общая гидравлическая схема, приведенная на рис. 1.41, дополненная двухступенчатым фильтром и диализной ячейкой, последовательно установленными на линии

подачи пробы. При этом диализная ячейка включалась в линию подачи пробы входом и выходом отдающей камеры, а диализат из пробы, получаемый в принимающей камере, направлялся на вход ПИ-анализатора, где в него вводились растворы фотометрических реагентов.

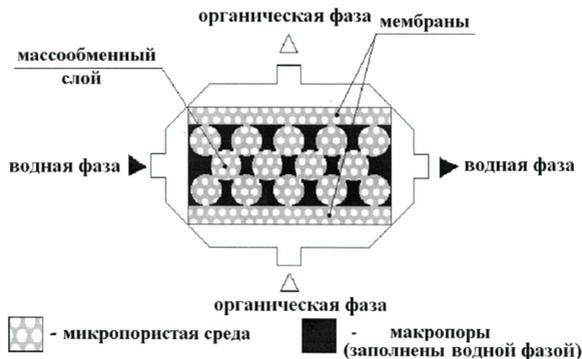


Рис. 1.41. Схема хроматомембранного экстрактора

Иллюстрацией общего подхода к адаптации рутинных методик анализа к условиям ПИА является методика определения в ЖРО гидразина. Наличие гидразина в ЖРО определяется его использованием при их консервации для защиты от стояночной коррозии внутриконтурного оборудования ЯЭУ. Наиболее распространенной для фотометрического определения гидразина является методика, в основе которой лежит специфическая реакция взаимодействия гидразина с п-диметиламино-бензальдегидом. В результате образуется диметиламинобензальазин, превращающийся в кислой среде в соединение с хиноидной структурой, имеющее желтовато-оранжевую окраску ($\epsilon = 5.9 \cdot 10^4$ при $\lambda = 550$ нм).

Для реализации вышеуказанной фотометрической методики для автоматизированного проточного анализа ЖРО в поток диализата с перешедшим в него аналитом последовательно инжестрировались 0.1М HCl и 0.1% водно-этанольный раствор п-диметиламинобензальдегида. Содержание этилового спирта в растворе реагента составляло 20–25%. Фотометрирование окрашенной зоны аналита производилось при длине волны 540 ± 5 нм. На заключительном этапе анализа система отмывалась этанолом и дистиллированной водой для предотвращения загрязнения окон проточной кюветы.

Аналізу пробы предшествует фиксация «базовой» линии и проверка градуировки. Для этого по линии подачи пробы последовательно пропускается дистиллированная вода для отмычки каналов анализатора с одновременной регистрацией «базовой» линии и стандартные растворы с известной концентрацией гидразина, в которые инжeksiруется раствор реагента.

Учитывая универсальность гидравлической схемы в отношении методик анализа с фотометрическим детектированием, отличия проточного анализа в случае методик определения других аналитов, перечисленных в табл. 1.11, определяются составами растворов применяемых реагентов. Сказанное в равной мере относится к турбидиметрическим методикам определения хлоридов и сульфатов.

Приведенные в табл. 1.12 аналитические характеристики разработанных методик соответствуют условиям выполнения анализа с установленным на линии ввода пробы диализатором.

Таблица 1.12. Разработанные методики ПИА ЖРО и их характеристики

1	Аналит	Раствор фотометрического (турбидиметрического) реагента, вводимого в пробу	Детектирование при длинах волн, нм	Диапазон определяемых концентраций аналитов, мг/дм ³
1	Хлориды	AgNO ₃	400	0.1–10.0
2	Сульфаты	Ba(NO ₃) ₂	400	0.1–10.0
3	Гидразин	п-диметиламинобензальдегид	540	0.1–10
4	Аммиак	Реактив Несслера (тетрайодомеркурат калия)	400	0.3–10
5	Нитриты	Реактив Грисса (сульфаниловая кислота + 1-нафтиламин-7-сульфокислота)	520	0.5–10
6	Нитраты	Реактив Грисса (восстановление на Cd-редукторе до NO ₂ ⁻)	520	1.0–30
7	Фосфаты	Молибдованадат аммония	400	0.5–10
8	Железо (II)	1.10-фенантролин	520	0.5–5.0
9	Медь (II)	Купризон (бис-циклогексанон-оксалил дигидразон)	600	0.1–5.0
10	Хром (VI)	1.5—дифенилкарбазид	540	0.1–5.0

Для адаптации к условиям ПИА методик экстракционно-фотометрического определения нефтепродуктов и АПАВ гидравлическая схема анализа была дополнена проточным экстрактором, в качестве которого использовались хроматомембранные ячейки [70]. Схема хроматомембранного экстрактора приведена на рис. 1.41. В этом случае схема проточной приставки, приведенной на рис. 1.41, дополнялась линией подачи экстрагента, подключаемой к входу органической фазы в экстрактор.

Правильность результатов анализа, получаемых по всем разработанным методикам проверена по методу «введено-найдено». Среднеквадратическое отклонение случайной составляющей погрешности результатов анализа во всех случаях не превышало 25 %. Экспериментально установленные оптимальные объемные скорости подачи пробы и растворов реагентов составляют 1 ± 0.2 мл/мин при времени формирования аналитического сигнала в проточной системе 3–4 минуты, что обеспечивает среднюю продолжительность одного аналитопределения около 5 мин.

Разработанный комплекс методик ПИА обеспечивает определение основных химических показателей ЖРО на объектах атомной энергетики. Экспериментальная проверка разработанных методик проведена на различных типах ЖРО во временных хранилищах на Северном и Тихоокеанском флотах. При этом объем пробы, необходимый для выполнения проточного анализа, значительно меньше требуемого для стандартных фотометрических методик, что за счёт автоматизации аналитических процедур существенно снизило дозовые нагрузки на персонал при контроле высокоактивных проб.

1.5. Анализ газов, растворенных в водных средах ЯЭУ

1.5.1. Жидкостно-газовая хроматография — новый метод анализа газов, растворенных в водных средах

Несмотря на множество известных вариантов хроматографии, реализованных к началу 80-х годов 20-го века, на тот момент времени трудно было представить осуществимость хроматографического процесса со стационарной газовой фазой. До этого времени практически даже не возникал вопрос: возможно ли с физико-химических

позиций обращение фаз в газожидкостной хроматографии, то есть, может ли газовая фаза выполнять роль стационарной фазы и, соответственно, имеет ли право на существование жидкостно-газовая хроматография (ЖГХ).

Открытие этого метода произошло, как это часто бывает, случайно [71]. В процессе поиска методов анализа газов, растворенных в водных теплоносителях, был замечен необычный эффект: при пропускании воды, насыщенной растворенными газами, через колонку с пористым политетрафторэтиленом (ПТФЭ), предварительно продутую газом-носителем, в первых порциях фильтрата, значительно превосходящих свободный объем колонки, не обнаруживались исходные газообразные примеси, растворенные в воде. Причем характер изменения концентраций присутствовавших в их исходном растворе газов в фильтрате в зависимости от объема пропущенной воды соответствовал закономерностям фронтального хроматографического процесса (рис. 1.42)

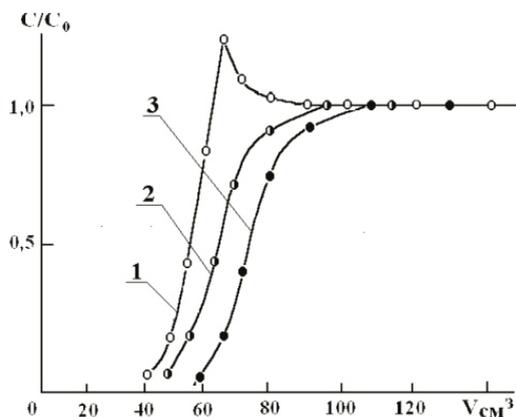


Рис. 1.42. Зависимость отношения концентраций растворенных в воде газов на выходе (C) и на входе (C_0) колонки, заполненной пористым политетрафторэтиленом и продутой аргоном. Свободный объем колонки 8 см^3 . 1 — кислород; 2 — водород; 3 — азот.

Были проверены три гипотезы, которые могли бы объяснить эффект удерживания на колонке с ПТФЭ растворенных в воде газов. Первая гипотеза предполагала адсорбционное удерживание газов на ПТФЭ,

вторая—удерживание за счет распределения в системе жидкость—жидкость, и третья—распределение в системе жидкость—газ.

Экспериментальная проверка всех высказанных гипотез показала несостоятельность двух первых гипотез. Оставалась третья, свидетельствовавшая о том, что мы столкнулись с принципиально новым хроматографическим процессом—жидкостно-газовой хроматографией ЖГХ. Подтверждением этого явился тот факт, что параметры удерживания различных газов на ЖГХ-колонке коррелируют с их растворимостью в воде (Табл. 1.13). Можно видеть, что чем меньше растворимость газа в воде и тем больше его коэффициент распределения между стационарной газовой и подвижной водной фазой и, соответственно, тем больше объем удерживания.

Таблица 1.13. Объемы удерживания (V_R) водорода, кислорода и азота из водных растворов на колонке с политетрафторэтиленом в зависимости от температуры (t) колонки.

$T, ^\circ\text{C}$	Коэффициент растворимости в воде, мл/л			V_R, cm^3		
	H_2	O_2	N_2	H_2	O_2	N_2
20	–	31.0	15.4	–	56	71
30	17.0	26.1	13.4	68	59	76
40	–	23.1	11.8	–	62	80
60	16.0	19.5	10.2	70	65	85
80	–	17.6	9.6	–	67	87
100	–	17.2	9.5	–	68	88

Через год после выхода нашей статьи об открытии ЖГХ с экспериментальным доказательством возможности осуществления подобного процесса появилась статья известных американских хроматографистов Гиддингса и Майерса с предсказанием этого метода на основании теоретических соображений [73]. По их мнению, основным условием, при котором в системе жидкость—газ газовая фаза может выступать в качестве стационарной, является несмачиваемость твердофазного носителя жидкостью. В этом случае жидкость в основном должна занимать пространство между частицами носителя, в то время как его поры заняты газовой фазой. Авторы высказали предположения, что новый метод по ряду объективных причин должен превосходить

другие варианты жидкостной хроматографии по эффективности. Сильное удерживание растворенных газов за счет их преимущественного распределения в стационарную газовую фазу позволило бы отказаться от использования низких температур или специальных адсорбентов для удерживания низкомолекулярных соединений в хроматографической колонке. Относительно большие различия коэффициентов распределения ряда важных с аналитической точки зрения пар газов, например, азота и кислорода, создают необходимые предпосылки для их быстрого разделения. И, наконец, исключительно большая скоростью диффузии разделяемых веществ в стационарной газовой фазе, где она примерно в 105 раз выше, чем в жидкостях, могла бы, по мнению авторов, явиться причиной самой высокой среди других вариантов жидкостной хроматографии эффективности. Однако для этого необходимо, чтобы стационарная газовая фаза находилась в изолированных друг от друга порах носителя, во избежание продольного диффузионного размывания зон разделяемых компонентов.

Предсказание американских коллег о высокой эффективности ЖГХ нашло подтверждение в наших экспериментах. Полученные зависимости высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ) от скорости потока элюента имеют тот же характер, что и для традиционных видов жидкостной хроматографии (рис. 1.43).

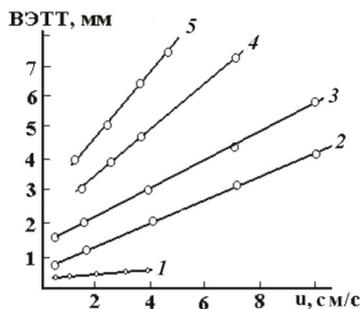


Рис. 1.43. Зависимость ВЭТТ кислорода от линейной скорости потока водного элюента: 1—силасорб C_{18} (5–10 мкм); 2—порапак QS (0.14–0.17 мм); 3—хромосорб 101 (0.14–0.17 мм); 4—полисорб-1 (0.1–0.16 мм); 5—полисорб-1 (0.25–0, 32 мм).

Вместе с тем значения ВЭТТ в сопоставимых условиях оказываются в 3–4 раза меньше, а именно 1–2 мм на колонке с размерами

частиц 150–200 мкм при скорости элюирования до 3 см/с, что хорошо согласуется с теоретическими предсказаниями. Отсутствие дополнительного размытия зон разделяемых компонентов при низких (менее 0.5 см/с) скоростях потока элюента свидетельствует о пренебрежимо малом влиянии продольной диффузии в стационарной газовой фазе, на основании чего можно заключить, что газовая фаза находится в отдельных, изолированных друг от друга порах носителя.

1.5.2. Аналитические возможности ЖГХ

Высокая эффективность массообмена и достаточно сильно различающиеся коэффициенты распределения между водной и газовой фазой для большинства постоянных газов позволяют проводить их экспрессное ЖГХ разделение при использовании коротких колонок и относительно невысоких давлениях водного элюента. Высокую разделительную способность ЖГХ иллюстрируют хроматограммы, приведенные на рис. 1.44.

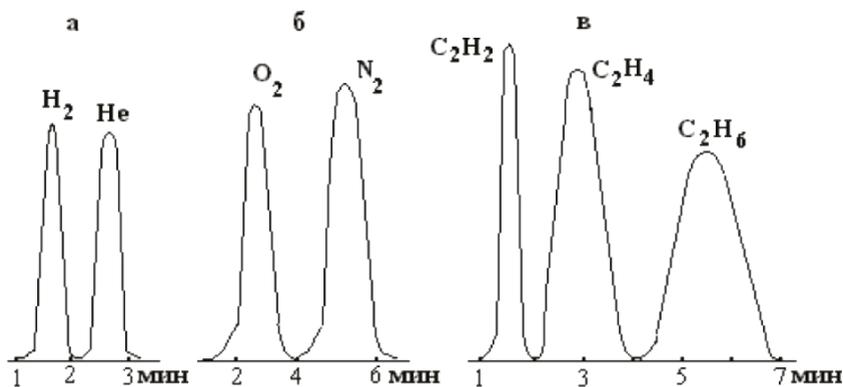


Рис. 1.44. Хроматограммы разделения растворенных в воде неполярных газов методом ЖГХ. *а* — колонка 10×0.3 см, силасорб C_{18} (5–10 мкм), входное давление водного элюента (P) 9.5 МПа, расход элюента (W) $2.5 \text{ см}^3/\text{мин}$; *б* — колонка 25×0.6 см, порapak QS (0.14–0.17 мм), $P = 0.2$ МПа, $W = 20 \text{ см}^3/\text{мин}$; *в* — колонка 12×0.6 см, полисорб –1 (0.10–0.16 мм), $P = 0.32$ МПа, $W = 20$.

Однако перспективы широкого практического применения элюентного варианта ЖГХ ограничены и по числу определяемых компонентов, и по возможностям их детектирования. Как показал анализ литературных данных, круг веществ, которые в системе жидкость —

газ распределяются преимущественно в газовую фазу ($K_{GL} > 1$), весьма невелик. В случае водных растворов—это постоянные газы и наиболее неполярные органические соединения—алканы и алкены. В случае органических жидкостей число подобных веществ еще меньше. К тому же единственно приемлемый для детектирования растворенных в жидкости газов рефрактометрический детектор обладает относительно низкой чувствительностью, не достаточной для решения большинства аналитических задач.

С учетом отмеченных ограничений с точки зрения практического применения большой интерес представляет схема анализа, основанная на сочетании фронтального варианта ЖГХ, как метода суммарного извлечения газообразных веществ из анализируемой жидкой в газовую фазу, с последующим газохроматографическим определением аналитов (рис. 1.45).

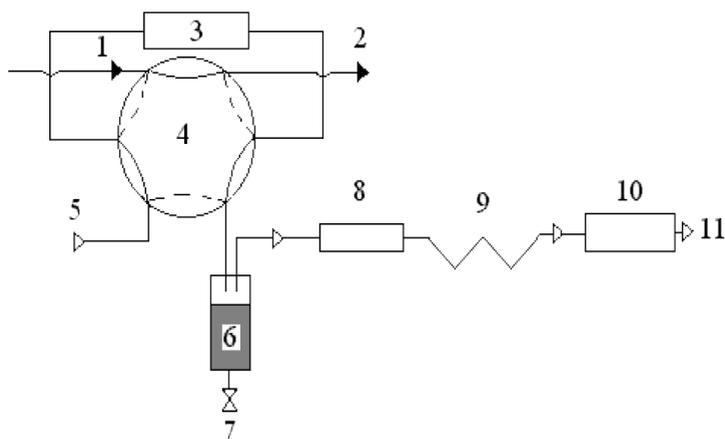


Рис. 1.45. Схема установки для анализа летучих веществ, растворенных в воде, с использованием фронтального варианта ЖГХ: 1 и 2—вход и выход пробы; 3—ЖГХ колонка; 4—кран-дозатор; 5—вход газа-носителя; 6—влажготделительный сосуд; 7—кран; 8—осушитель; 9—газохроматографическая колонка; 10—детектор; 11—выход газа-носителя.

На первой стадии анализа по этой схеме осуществляется пропускание пробы жидкости через ЖГХ колонку (кран-дозатор находится в положении, обозначенном пунктирными линиями), а на второй стадии (кран-дозатор переводят в положение, обозначенное сплошными линиями) колонку продувают потоком газа-носителя,

который переносит выделенные из пробы легколетучие компоненты через влагоотделительный сосуд и осушитель в аналитическую газохроматографическую колонку, а затем в детектор. Подобная схема анализа может использоваться и для определения растворенных в воде веществ, способных к образованию газообразных производных в результате химических превращений, например, пероксида водорода и карбонат-ионов.

Хроматографический принцип осуществления межфазного распределения в системе жидкость—газ позволяет в случае ЖГХ проводить выделение газообразных веществ в 3–4 раза меньший объем газа-экстрагента, чем при традиционном барботировании, и тем самым пропорционально снижать пределы обнаружения аналитов. В табл. 1.14 приведены характеристики методик газохроматографического определения газов, растворенных в воде, с использованием подобной схемы анализа, включая достигаемые при этом пределы обнаружения аналитов C_{\min} :

$$C_{\min} = C_{\lim} \gamma / K_{GL} \quad (1)$$

где C_{\min} —предел обнаружения аналита; C_{\lim} —предел детектирования данного аналита используемым газохроматографическим детектором; γ —фактор разбавления, обусловленный стадиями переноса аналитов из ЖГХ колонки в газовый хроматограф и газохроматографического разделения.

Таблица 1.14. Характеристики газохроматографических методик определения растворенных в воде газов с использованием фронтального варианта ЖГХ. ДТП—детектор по теплопроводности; ДИП—детектор ионизационно-пламенный. V_0 —объем пробы; V_k —объем ЖГХ колонки; t —продолжительность стадии ЖГХ извлечения; C_{\min} —предел обнаружения

Определяемый Компонент	Детектор	Газ-носитель	V_0 , мл	V_k , Мл	t , с	C_{\min} , мкг/л
Гелий	ДТП	Аргон	15	2.5	20	0.06
Водород	ДТП	Аргон	15	2.5	20	0.04
Кислород	ДТП	Гелий	10	3.0	15	3
Азот	ДТП	Гелий	10	3.0	15	5
Диоксид углерода	ДТП	Гелий	2.0	2.0	6	20

Метан	ДИП	Азот	5	3.0	10	0.02
Этан	ДИП	Азот	5	3.0	10	0.03
Этилен	ДИП	Азот	5	3.0	10	0.04
Ацетилен	ДИП	Азот	5	2.0	5	0.1

Таким образом, при ориентации на интересы атомной энергетики ЖГХ представляет интерес для контроля газов, растворенных в водных средах [73]. Дополнительного снижения на 1–2 порядка пределов обнаружения аналитов по сравнению со значениями, приведенными в табл. 1.14, можно достигнуть двумя путями: за счет увеличения коэффициентов распределения аналитов в системе жидкость—газ и за счет оптимизации условий процесса ЖГХ извлечения и последующего переноса извлеченных компонентов в газовый хроматограф. Первый способ реализуется при использовании известного эффекта «высаливания» и за счет превращения аналитов в производные с более высокими коэффициентами распределения K_{GL} . Примером может служить гидрирование непредельных углеводородов с образованием соответствующих алканов, которое легко протекает при комнатной температуре непосредственно в ЖГХ колонке, заполненной полимерным носителем с нанесенным катализатором гидрирования (Pt) и предварительно продутый водородом.

1.6. Определение фазового состава твердофазных форм ПК сталей

1.6.1. Обоснование выбора метода анализа

Основным конструкционным материалом ЯЭУ являются стали, поэтому в водных средах, контактирующих с поверхностями реакторного оборудования неизбежно образуются и постепенно накапливаются ПК, основным компонентом которых является железо. Конечными продуктами химических превращений в растворенное состояние ПК являются твердофазные соединения, фазовый состав которых несет полезную информацию о предыстории их образования и, соответственно, о качестве поддержания в соответствующих контурах ЯЭУ водно-химических режимов. Из существующих методов фазового анализа соединений железа наиболее информативным является Мессбауэровская спектроскопия (МС).

С момента открытия в 1957 году Р. Мёссбауэром явления резонансной ядерной флуоресценции гамма-излучения [120] Мессбауэровская спектроскопия (МС) постепенно переходит из разряда экзотических физических методов исследования в разряд обычных аналитических методов со своей методологией и наиболее адекватными объектами анализа, к числу которых относятся ПК на основе железа.

В основе метода мессбауэровской спектроскопии лежит безотдачное резонансное поглощение гамма-квантов ядрами определенного изотопа, находящегося в исследуемом веществе. Источник гамма-квантов представляет собой вещество, в котором находятся ядра мессбауэровского изотопа в возбужденном состоянии. Они излучают гамма-кванты с энергией E_0 при переходе в основное состояние. Это излучение, попадая в объект исследования, содержащий аналогичные ядра (но в основном состоянии), переводит их в возбужденное состояние, т.е. резонансно поглощается. Очень малая ширина ядерных уровней, лежащая в пределах 10^{-10} – 10^{-15} от величины энергии ядерного перехода, определяет чрезвычайно высокую разрешающую способность мессбауэровской спектроскопии по энергии, которая намного превосходит разрешающую способность любых других физических методов. Аналитическая информативность мессбауэровской спектроскопии определяется тем, ядро мессбауэровского атома является высокочувствительных зондом, энергия ядерных подуровней которого изменяется в зависимости от электронного окружения ядра, а также от внутренних и внешних электрических и магнитных полей. Подробное описание физических принципов МС, техники регистрации МС-спектров и описание того, какую информацию они несут, можно найти в специальных изданиях [120, 121]. Аналитические возможности МС рассмотрены в [122].

1.6.2. Аналитические возможности МС

МС находит применение для фазового анализа железосодержащих объектов во всех областях науки и промышленности, где присутствуют подобные объекты, начиная с геохимии и космохимии и заканчивая тепловой и атомной энергетикой. В последнем случае объектами исследования и химико-технологического контроля являются все существующие формы нахождения ПК в контурах ЯЭУ: взвеси в теплоносителях [77], коррозионные пленки на поверхности

оборудования [78]. В последнем случае применяется специальная разновидность метода, ориентированная на анализ поверхности. Наконец, комплексное обсуждение возможностей МС, как метода вещественного анализа, позволяющего идентифицировать все многочисленные разновидности соединений железа, входящих в состав ПК, можно найти в [79].

Более подробно возможности МС в изучении коррозионных процессов в ЯЭУ будут рассмотрены во 2-м томе, в разделе, посвященном коррозии конструкционных материалов ЯЭУ.

Литература к разделу 1 1 тома

1. *Казанова Э. П., Мамет В. А., Тяпков В. Ф.* // Атомные энергетические станции. 1979. Вып.2. С. 180–183.
2. *Мидгли Д., Торренс К.* Потенциометрический анализ воды. Пер. с англ. / под ред. С. Г. Майрановского. М.: Мир. 1980.
3. *Карпов Ю. А., Савостин А. П.* // Методы прооотбора и пробоподготовки. М.: БИНОМ, 2003, 243 с.
4. А.с. 477945 СССР, МКИ С 02в 1/82 ВЩ1о 13/02. Способ очистки воды / Л. Н. Москвин, Н. Н. Калинин, Л. А. Годон // Открытия. Изобретения. 1974. № 27.
5. *Москвин Л. Н., Москвин А. Л.* Вода и водные среды: химический анализ on line, проблемы решения // Успехи химии. 2006. № 2. С. 155–163.
6. Аналитическая химия в 3 т. Т. 3 «Химический анализ» / под ред. Л. Н. Москвина. М.: Издательский центр «Академия». 2010. 368 с.
7. Российская метрологическая энциклопедия / под ред. Ю. В. Тарбеева. СПб: «Лики России» № . 2001. 839 с.
8. *Будников Г. К., Майстренко В. Н., Вяселев М. Р.* Основы современного электрохимического анализа. М.: БИНОМ. 2003. 592 с.
9. *Корыта И., Штулик К.* Ионоселективные электроды. Пер с нем. под ред. О. М. Петрухина. М.: Мир. 1989. 272 с.
10. *Москвин Л. Н., Зеймаль А. Е.* Потенциометрическое определение микроконцентраций фторид-ионов в потоке с помощью лантанфторидного электрода // Журн. аналит. хим. 1989. Т. 44. № 2. С. 232–237.
11. *Бейтс Р.* Определение рН. Теория и практика. Пер с англ. под ред. Б. П. Никольского, М. М. Шульца. Л.: Химия. 1972.
12. *Кацмман К.* Работа с ионселективными электродами. Пер с нем. под ред. О. М. Петрухина. М.: Мир, 1980.
13. *Москвин Л. Н., Красноперов В. М., Фокина Р. Г.* и др. // Атомная энергия. 1975. Т. 38. № 3. С. 143–145.
14. *Бардин В. В., Шартуков О. Ф., Толстоусов В. Н.* // Журнал аналит. химии. 1972. Т. 27. № 1. С. 61–64.
15. *Москвин Л. Н., Вилков Н. Я., Красноперов В. М.* и др. // Теплоэнергетика. 1979. № 9. С. 36–40.

16. Москвин Л. Н., Калинин Н. Н., Годон Л. А. // Атомная энергия. 1974. Т. 36. № 3. С. 36–40.
17. Small H., Stevens T. S., Bauman W. C., Anal. Chem., 1975, v.47, № 10, p.1801.
18. Simmons S. S., Cutler F. M., On-line Monitoring with Laboratory Instruments at FossilPlants. Second IC Symposium For the Power Industry. New Orleans, May 1991. p. 235.
19. Blomgren J. P., Brobst G. E., Carr W. C. PWR secondary water chemistry guidelines Revision 2, EPRI, NR6239, 1988
20. Картюк А. Д., Андропова Г. Ф., Вахрушева М. В., 1991, Теплоэнергетика. № 7, С. 9.
21. Полетаева И. А., Вахрушева М. В., Картюк А. Д. 1992, Заводская лаборатория, Т. 58. № 2. С. 8.
22. Епимахова Л. В., Воронина Н. В. 1997, Ж. Аналитической химии, Т. 52. № 7, С. 737
23. IC Anions Borated Water. Application Note 185. Product Information Bulletin, Dionex, Sunnyvale, CA, 2008
24. Москвин Л. Н., Калинин Н. Н., Гусев Б. А. Электроосмотическое концентрирование радиоэлементов из водных растворов малодиссоциированных соединений // Радиохимия. 1980. Т. 22. № 1. С. 79–83.
25. Москвин Л. Н., Гурский В. С., Епимахова Л. В. Журнал аналитической химии, 1992, т. 47, № 7, с. 126–12685.
26. Гурский В. С., Харитоновна Е. Ю., Журнал аналитической химии, 2000, т. 55, № 10, с. 1086–1090.
27. Фритц Дж., Гьерде Д., Поланд К. Ионная хроматография, М., Мир, 1984, 216 с.
28. Wiess J. Ion chromatography. Weinheim-New York-Basel-Cambridge-Токуо, VCH, 1995.
29. Хванг С. Е., Каммермаейер К., Мембранные процессы разделения, М., Химия, 1981.
30. Stillian J., Slingsby R., Presentation Pittsburgh Conference 1985, New Orleans, LA, USA.
31. Гурский В. С., Воронина Н. В., Тимофеев С. В. Заводская лаборатория, 1996, № 5, с. 15.
32. Eluent Suppressjrs for Ion Chromatography. Product Information Bulletin, Dionex, Sunnyvale, CA, 2001.

33. *Гурский В. С., Харитонов Е. Ю.*, Всероссийская конференция «Электрохимия мембран», Краснодар, 2005, Тезисы докладов, с. 24.
34. *Гурский В. С., Приданцев А. А., Шаталов И. А.* Патент РФ № 2229326, В01D15/08, 2003 г.
35. *Гурский В. С., Годон Л. А., Тимофеев С. В.*, Int. Congr. Anal. Chem., Moscow, June 15–21, 1997, Abstr., Vol.1, E42. Moscow, 1997.
36. *Гурский В. С., Годон Л. А., Тимофеев С. В.*, Ж. Заводская лаборатория, т. 63, № 12, с. 11–13.
37. *Liu Y., Avdalovic N., Pohl C.*, e.a. Am.Lab., 1998, November, p.48C.
38. *Обрезков.* Всероссийская конференция «Электрохимия мембран», Краснодар, 2005, тезисы докладов, с. 28.
39. *Гурский В. С., Приданцев А. А., Шаталов И. А.* Патент РФ № 2229325, В01D15/08, 2003 г.
40. *Гурский В. С.* II научно-техническое совещание «Атомэнергоаналитика-2003» Сосновый Бор, 2003, тезисы докладов, с. 8.
41. *Гурский В. С., Харитонов Е. Ю., Воробьева И. С.* 7-е международное научно-техническое совещание «Вводно-химический режим АЭС», Москва, 2006, тезисы докладов, с. 45
42. *Гурский В. С.* Сборник материалов шестого научно-технического совещания «Проблемы и перспективы химического и радиохимического контроля в атомной энергетике (Атомэнергоаналитика-2011)». — 13–15 сентября 2011 года, г. Сосновый Бор. — Сборник докладов. — СПб.: ВВМ, 2011, с.330–333.
43. *Гурский В. С., Востров И.А., Приданцев А. А.* I Всероссийская конференция «Аналитические приборы», 18–21 июня 2002 г., тезисы докладов, СПб, 2002, С. 23.
44. *Крицкий В. Г.* Проблемы коррозии и водно-химических режимов АЭС. СПб., СИНТО, 1996, с. 146.
45. *Гурский В. С., Воробьева И. С.*, Ж. Заводская лаборатория, т. 66, № 8, с. 14.
46. *Гурский В. С., Воробьева И. С.* Всероссийская конференция «Аналитические приборы», Санкт-Петербург 2005, тезисы докладов, с. 85.
47. *Гурский В. С., Воробьева И. С., Тялков В. Ф.* Теплоэнергетика. 2003. Т. 50. № 6. С. 502–506.

48. *Гурский В. С., Воробьева И. С.* Всероссийская конференция по аналитической химии «Аналитика России», Москва, 2004, сборник тезисов докладов, с. 286.
49. *Гурский В. С., Харитонов Е. Ю., Воробьева И. С., Зверев А. А., Кирпиков Д. В., Костин М. М.* Сборник материалов шестого научно-технического совещания «Проблемы и перспективы химического и радиохимического контроля в атомной энергетике (Атомэнергоаналитика-2011)». — 13–15 сентября 2011 года, г. Сосновый Бор. — Сборник докладов. — СПб.: ВВМ, 2011, 334–337.
50. *Lewis R. E., Ahuia E. S., Foley* // *Analyst*. 1998. V. 123. P. 1465
51. Проблемы аналитической химии. Т. 18. Капиллярный электрофорез. Под ред. проф. Л. А. Карцовой. 2014. М.: Наука. 444 с.
52. *Карцова Л. А., Бессонова Е. А.* Методы on-line концентрирования в капиллярном электрофорезе // *Журн. анал. Хим.* 2009. Т. 64. № 4. С. 340–351.
53. *Москвин Л. Н., Епимахов В. Н., Еремин Н. Н., Мирошников В. С., Мирошникова В. П., Мельников В. А.* Экспрессный хроматографический радиохимический анализ радионуклидов в сбросных и природных водах. // В сб. Вопросы атомной науки и техники. 1980. Вып. 1(3). Серия–радиохимия, С. 3–10.
54. Методические рекомендации по санитарному контролю за содержанием радиоактивных веществ в объектах внешней среды / под ред. А. Н. Мареев и А. С. Зыковой. М.: МЗСССР. 1980. 89 с.
55. *Епимахов В. Н., Мысик С. Г., Четвериков В. В.* — Способ контроля радионуклидов йода в водном теплоносителе АЭУ. // Патент РФ № 2225648, 2003. Б.И. № 7.
56. *Москвин Л. Н., Епимахов В. Н., Четвериков В. В., Олейник М. С., Мысик С. Г.* Радиохимический контроль водных и воздушных сред в атомной энергетике // *Радиохимия*. 2011. Т. 53, № 1. С.
57. *Москвин Л. Н., Епимахов В. Н., Четвериков В. В.* Совершенствование способа контроля радионуклидов йода в газовых выбросах объектов атомной энергетике // *Радиохимия*. 2018. Т. 60. № 3. С. 265–268.
58. *Flynn W. W.* // *Analyt. Chim. Acta*. V. 43, 12. 1968. P. 212–227.

59. *Ампелогова Н. И.* // Радиохимия полония. М.: Атомиздат. 1976.
60. *Moskvin L. N., Yepimakhov V. N., Amosova O. A.* Determination of polonium in aqueous media using metalcontaining membrans. J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters. 1993. 175(6). P. 455–466.
61. *Niese U., Niese S.* Determination of Actinide Nuclides in Water Samples from the Primary Circuit of a Reasearch Reactor // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1985. V.91. P. 17–24.
62. *Якунин М. И., Дубасов Ю. В.* // Радиохимия. 1986. Т. XXVIII. Вып. 2. С. 271–276.
63. Сборник методик по радиохимическому анализу и радиометрическим измерениям. М.: ВИ. 1985. С. 68–80.
64. *Крот Н. Н., Бессонов А. А., Гелис А. В.* Соосаждение трансурановых элементов из щелочных растворов методом возникающих реагентов. II Соосаждение Pu (VI, V) с $Mn(OH)_2$. // Радиохимия. Т. 40. № 6. 1998. С. 555–557.
65. *Wei Y., Kumagai M., Takashima Y. A.* Rapid Elution Method of Tetravalent Plutonium from Anion Exchanger // J. Nuclear Science and Technology. Vol. 36. № 3. 1999. P. 304–306.
66. *Милютин В. В., Тананаев И. Г.* Сорбция нептуния (VI, V) и плутония (VI) на неорганических сорбентах из нейтральных и щелочных сред // Радиохимия. Т. 33. № 3. 1993. С. 70–75.
67. *Myasoedov B. F., Lebedev I. A.* // C.R.C. Critical Reviews in Analytical Chemistry. 1985. V.15. 4. P347–394.
68. *Jushi S. R.* Lanthanum Fluoride Coprecipitation Technique for the Preparation of Actinides for alfa-particle Spectrometry // Radioanal. and Nucl. Chem. V. 90/2. 1985. P. 409–414.
69. *Yepimakhov V. N., Glushkov S. V.* Determination of U, Pu, Am and Cm in water coolant of nuclear power plants using membranes impregnated with hydrated manganese dioxide. // J. Padijanalitical and Nuclear Chemistry. 1998. Vol. 232, Nos 1–2. P. 163–166.
70. *Амосов М. М., Стрельникова А. Е., Хамьянов Л. П.* Методика измерения активности теплоносителя I контура с применением ионообменных тканей. // В сб. докладов. Проблемы радиационного контроля на АЭС. 1981. С. 24–31.
71. *Chan C.-C., Liu P.-C., Weng P.-S.* A Rapid Method Determination of Radionuclides in Reactor Coolant by Ion Exchange Membranes. // J. Radioanal. Chem. Letters 95. 2. 1985. P. 81–92.

72. M. Csajka. Simultantous Radiochemical Seperation of Fractions of Radioisotopes of Primary Nuclear Reactor Coolant Waters. // J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles. Vo.122. № .2. 1988. P. 333–340.
73. Москвин Л.Н., Леонтьев Г.Г., Некрестьянов С.Н. «Оперативный контроль радиоактивности аэрозолей в выбросах АЭС по реперным изотопам» в Сб.: Атомные электрические станции. М.: Энергатаомиздат. 1983. Вып.5. С. 199–202.
74. Москвин Л.Н., Леонтьев Г.Г., Некрестьянов С.Н., Еперин А.П., Щербина В.Г., Мохначев А.Г. «Экспериментальное обоснование нового метода контроля радиоактивных аэрозолей в выбросах АЭС с РМБК // Атомная энергия. 1982. Т. 53. Вып.6. С. 376–378.
75. Леонтьев Г.Г., Москвин Л.Н., Некрестьянов С.Н., Корнев Ю.К., Маркушев В.М., Щербина В.Г. «Высокоинформативный метод контроля радиоактивных аэрозолей в выбросах АЭС по реперным изотопам» В сборнике докладов конференции «Системы и средства радиационного контроля на АЭС». 1984 г. 16–18 октября. М., С. 310–330.
76. Леонтьев Г.Г., Некрестьянов С.Н., Москвин Л.Н., Рязанцев Е.П., Фишевский В.К., Маркушев В.М. «Образование радиоактивных аэрозолей при утечке теплоносителя реактора» // атомная энергия. 1983. Т. 55, вып.2. С. 85–88.
77. Леонтьев Г.Г., Некрестьянов С.Н. «Способ контроля радионуклидов в газообразных средах по реперному изотопу» А.С. № 1123390. 1984.
78. Москвин Л.Н., Леонтьев Г.Г., Некрестьянов С.Н. «Способ контроля радионуклидов в аэрозольных выбросах» А.С. № 1123390. 1984.
79. Леонтьев Г.Г., Некрестьянов С.Н. «Способ контроля радионуклидов в газообразных средах по реперному изотопу» А.С. № 1151102. 1984.
80. Леонтьев Г.Г., Некрестьянов С.Н. «Способ контроля радионуклидов в газообразных выбросах по реперному изотопу» А.С. № 1266324. 1986.
81. Леонтьев Г.Г., Москвин Л.Н., Некрестьянов С.Н., Корнев Ю.К. «Реперный метод радиационного контроля аэрозольных выбросов» Сборник докладов VII совещания по радио-

метрическим и радиохимическим методам контроля выбросов и сбросов. Л. 1982.

82. *Руженцова Н. Н., Сомова Р. В., Теверовский Е. И.* и др. // Атомная энергия. 1985. Т. 59. Вып. 5, С. 373–375. [1–59]. Hou, P. Roos, Anal. Chim. Acta. 2008. V. 608, P. 105.]
83. *Moskvin L. N., Moskvin A. L.* Chromatomembrane methods—Novel Automatization possibilities of substances separation process // Lab. Robotics and Automatization. 1998. V. 10. P. 3–13
84. Hou, P. Roos / Anal. Chim. Acta. 2008. V. 608, P. 105.
85. *Мирошниченко И. В., Москвин Л. Н., Пыхтеев О. Ю., Костин М. М., Маркизов М. С.* Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4: Физика. Химия. 2012. № 2. С. 96–100.
86. *Egorov O. B., O'Hara M. J., Farmer O. T., Grate J. W., Analyst* (Cambridge, UK). 2001. V.126, P. 1594.]
87. *Smith M. R., Wyse E. J., Koppelaar D. W.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 160 (1992) 341.
88. *Furman W. B., Walker W. H. C.* Continuous flow analysis: Theory And Practice. New York: Dekker, 1976. 352 p.
89. *Valcarcel M., Luque de Castro M. D.* Flow Injection analysis. Principles and application. Ellis Norwood: Coochester, 1987;
90. *Ruzicka J., Hansen E. Y.* Flow Injection analysis. 2nd ed. J. Wiley. N.Y. 1988.
91. *Кузнецов В. В.* «Проточно-инжекционный анализ // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 11. С. 56)
92. *Yamila Fajardo, Jessica Avivar, Laura Ferrer, Enrique Gomez, Montserrat Casas, Victor Cerda* / Automation of radiochemical analysis by applying flow techniques to environmental samples // Trends of Analytical Chemistry, 2010. Vol.29, № 11. P. 1399–1407],
93. *Епимахов В. Н., Леонтьев Г. Г., Мельников В. А., Некрестянов С. Н.* / Разработка полуавтоматической системы комплексного контроля радионуклидов в водных сбросах АЭС // Радиационная безопасность и защита АЭС, вып.5, М., Атомиздат, 1981, С. 232–239
94. *Hollenbach M., Grohs J., Mamich S., Kroft M., Denoyer E. R., J. Anal. At. Spectrom.* 1994. V.9, P. 927.
95. *Fajardo Y., Go'mez E., Garcias F., Cerda V., Casas M., Talanta* 71 (2007) 1172.

96. *Katz A., Seaborg G., Morss L.* (Editors), *The Chemistry of the Actinides Elements*, vols. 1 and 2, Chapman and Hall, New York, USA, 1986.
97. *Miro M., Go'mez E., Estela J. M., Casas M., Cerda V.* *Anal. Chem.* 74 (2002) 826.
98. *Horwitz E. P., Chiarizia R., Dietz M., Diamond H., Nelson D. M.,* *Anal. Chim. Acta* 281 (1993) 361.
99. *Grate J. W., Egorov O. B.* *Anal. Chem.* 1998. V.70, P. 779A.
100. *Calde's A., Go'mez E., Garcí'as F., Casas M., Cerda V.* *Radioact. Radiochem.* 1999. V.10, P. 16.]
101. *Mateos J. J., Go'mez E., Garcí'as F., Casas M., Cerda V.* *Appl. Radiat. Isot.* 2000. V.53, P. 139.]
102. *Mateos J. J., Go'mez E., Garcí'as F., Casas M., Cerda V.* *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2003. V.83, P. 515.
103. *Egorov O., O Hara M. J., Grate J. W., Ruzicka J.* *Anal. Chem.* 1999. V. 71, P. 345.]
104. *Fajardo Y., Go'mez E., Mas F., Gracias F., Cerda V., Casas M.* *Appl. Radiat. Isot.* 2004. V. 61, P. 273.]
105. *Fajardo Y., Go'mez E., Garcias F., Cerda V., Casas M.* // *Talanta*. 2007. V. 71, P. 1172.
106. *Мозжухин А. В., Москвин А. Л., Москвин Л. Н.* Циклический инъекционный анализ—новый метод проточного анализа // *Журн. Аналитической химии*. 20076. Т. 62. № 5. С. 527.
107. *Дьяков А. А., Менькин Л. И., Смышляев В. Ю.* // *Радиационная безопасность и защита АЭС*. 2009. № 13. С. 133.
108. Разработка автоматизированной подсистемы радиационного контроля (АСРК) в составе перспективной АСУ АЭС с ВВЭР-1000 / Л. В. Возианова, В. А. Иоффе, Т. К. Федченко, И. Х. Цукерман, В. А. Федоров, Г. Г. Леонтьев.—В сб. докладов III ВНТС «Разработка, внедрение и эксплуатация АСУ ТП на АЭС с ВВЭР-1000», 1988, с. 377–381.
109. *Леонтьев Г. Г., Некрестьянов С. Н., Ильин В. Г., Саранча О. Н., Орленков И. С., Арбузов Н. И., Василенко В. А., Батраков С. В., Чубаркова Л. В., Гайдук С. В.* Основные принципы организации автоматизированной системы радиационного контроля (АСРК) проектируемых АЭС нового поколения повышенной безопасности. // *Сборник трудов IV научно-технической кон-*

- ференции Ядерного Общества «Ядерная энергия и безопасность человека». — 1993. — Ч. 1. — С. 415–417.
110. *Киреев В. Ф., Леонтьев Г. Г., Некрестьянов С. Н., Василенко В. А., Батраков С. В., Черных В. П.* Выбор и обоснование состава и структуры верхнего уровня разрабатываемой АСРК АЭС нового поколения // Сборник трудов IV научно-технической конференции Ядерного Общества «Ядерная энергия и безопасность человека». — 1993. — Ч. 1. — С. 418–420.
111. *Леонтьев Г. Г., Некрестьянов С. Н., Кобеков В. В., Сосновская Е. В., Рау Д. Ф., Матвеев А. В., Дорин А. Б., Верховецкий Н. А.* Перспективы создания автоматических гамма-спектрометрических систем контроля радионуклидов в технологических средах АЭС // В сборнике докладов ВНТС «Повышение эффективности и надежности радиационного контроля на АЭС», М., 1990. Ч. II. С. 167–180.
112. *Leontiev G. G., Nekrestianov S. N.* Spectrometric Monitors as Part of automatic radiation control systems for newly designed NPPs. — 5 International Conference. «Application of semiconductor detectors in nuclear physical problems». Abstracts, Riga, 1998, p. 76–77.
113. *Василенко В. А., Леонтьев Г. Г., Черных В. П., Чубаркова Л. В.* Концепция построения интегрированной цифровой системы радиационного контроля нового поколения для АЭС // Сборник научных трудов «Технологии и системы обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. Вып. 2, Радиохимический контроль в атомной энергетике». — 2004, С. 6–13.
114. *Леонтьев Г. Г., Черных В. П., Ильин В. Г., Михалицын В. Г., Батраков С. В., Некрестьянов С. Н., Смирнов В. Д., Гайко В. Б., Киреев В. Ф., Саранча О. Н., Петров Н. М., Пыхтеев О. Ю., Чубаркова Л. В., Гайдук С. В.* Комплексная автоматизированная система радиационного контроля нового поколения с оптимизированным объемом информации для проектируемых и строящихся АЭС. // Сборник научных трудов «Технологии и системы обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. Вып. 2, Радиохимический контроль в атомной энергетике». — 2004, С. 14–24.

115. *Леонтьев Г. Г., Смирнов В. Д., Козин М. И., Чубаркова Л. В., Гайдук С. В.* // Система дистанционного радиационного контроля. Патент на изобретение РФ № 2296351.— 2007.
116. *Леонтьев Г. Г., Некрестьянов С. Н., Москвин Л. Н.* Способ контроля активности радионуклидов инертных газов на ядерных реакторах. Авторское свидетельство на изобретение № 1529952, 1989.
117. *Леонтьев Г. Г., Некрестьянов С. Н., Смирнов В. Д., Тофтун В. И.* // Способ автоматического измерения активности радионуклидов в потоке вещества и устройство для его реализации. А.С., № 1666996.— 1991.
118. *Леонтьев Г. Г., Баев М. Н., Смирнов В. Д., Киреев В. Ф., Козин М. И.* // Способ автоматического измерения активности радионуклидов в жидких средах и устройство для его реализации. Патент на изобретение РФ № 2289827.— 2006,
119. *Леонтьев Г. Г., Смирнов В. Д., Козин М. И., Гурленов В. А., Тофтун В. И., Линдунен А. И., Кислицын В. Е., Комиссаров Л. Б., Семенов М. Ю.* // Способ управления группой электромагнитных механизмов, преимущественно запорных клапанов, и устройство для его реализации. Патент на изобретение РФ № 2260222.— 2005.
120. *Вертхейм Г.* Эффект Мёссбауэра: Принципы и применения. М.: Мир. 1966.
121. Химические применения мессбауэровской спектроскопии (под ред. Гольданского В. И. и Гербера Г.). М.: Мир. 1970.
122. *Семенов В. Г., Москвин Л. Н., Ефимов А. А.* Аналитические возможности Мессбауэровской спектроскопии // Успехи химии. 2006. Т. 74. С. 71–92.

Раздел 2. Радиационный контроль на ЯЭУ, его организация и методология

2.1. ЯЭУ как объекты повышенной радиационной опасности

2.1.1. Причины радиационной опасности ЯЭУ, подходы к ее снижению и к организации радиационного контроля

Радиационная опасность объектов атомной энергетики, т.е. объектов, в составе которых находятся ядерные энергетические установки (ЯЭУ), предопределяется объективно присущими им процессами образования и накопления в их первых контурах значительных количеств радионуклидов, различного происхождения: продуктов деления (ПД) ядерного топлива и продуктов активации конструкционных материалов, самого теплоносителя и находящихся в нём примесей. Поэтому даже в условиях нормальной эксплуатации и после вывода ЯЭУ из эксплуатации объекты ядерной энергетики представляют повышенную радиационную и, соответственно, экологическую опасность [1, 2].

В настоящее время выработаны основные принципы обеспечения радиационной безопасности, которые являются универсальными для всех типов реакторных установок и определяются нормативно-регламентирующей документацией, сведения о которой можно найти в многочисленных изданиях [4–5]. Эта документация призвана детально регламентировать деятельность персонала по обеспечению радиационной безопасности объекта при нормальной эксплуатации и в случае возникновения аварийных ситуаций.

Среди основополагающих принципов обеспечения радиационной безопасности основным является принцип защиты в глубину, реализуемый в конструкциях ЯЭУ, как система из ряда последовательных физических барьеров (барьеров безопасности) на пути распространения радионуклидов из мест их образования в окружающую среду, обеспечивающих их удержание в заданных объёмах и (или) границах [7]. Система барьеров включает в себя:

1. топливную матрицу, в которой ядерное топливо находится в термостойком химически связанном состоянии;
2. оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭЛОВ), изолирующих топливную матрицу от прямого контакта с теплоносителями;
3. корпус реактора;
4. здание или транспортный объект, в котором он размещён. Наконец, современная концепция обеспечения радиационной безопасности стационарных ЯЭУ предусматривает их размещение в специальной защитной оболочке — «контайменте».

Каждый физический барьер проектируется и изготавливается с учётом непрерывно ужесточаемых требований к его надёжности [2]. Количество барьеров и их характеристики определяются в проектах ЯЭУ [6]. При обнаружении неэффективности или повреждения любого физического барьера ядерный реактор должен быть остановлен для устранения причин и восстановления работоспособности барьера [7].

Концепция барьеров безопасности полностью не исключает возможности поступления присутствующих в теплоносителях 1-х контуров радионуклидов в окружающую среду. Регламентами эксплуатации ЯЭУ предусмотрены периодические отборы проб теплоносителей. При этом пробоотборные линии выведены в вытяжные шкафы, подключённые к спецвентиляции. Поэтому при пробоотборе нельзя полностью исключить попадание радионуклидов, находящихся в газообразном состоянии, в воздушные выбросы объекта с ЯЭУ, более того, при пробоотборе возможно образование аэрозоль с капельным уносом теплоносителя со всеми находящимися в нем радионуклидами. Попадание радионуклидов в газозагрязнённые выбросы объектов атомной энергетики дополнительно происходит из лабораторных помещений, где проводятся анализы радиоактивных сред. Эти помещения дополнительно служат и источниками поступления радионуклидов в водные сбросы объектов ЯЭУ. Поэтому контроль радиационной безопасности (КРБ) на ЯЭУ предусматривает не только контроль герметичности барьеров безопасности, но и оценку уровня поступления радионуклидов за пределы объекта с ЯЭУ по предусмотренным эксплуатационной документацией каналам, в связи с чем обеспечивается строго регламентированный контроль во-

дных сбросов и газоздушных выбросов объектов атомной энергетики. Но важнейшей составляющей КРБ на ЯЭУ остается контроль герметичности барьеров безопасности. При этом в процессе эксплуатации объектов с ЯЭУ состояние барьеров может контролироваться различными методами, однако наибольшее распространение получили двухуровневые схемы КРБ, включающие измерения в точке контроля мощности радиоактивных излучений и активности определенных (реперных) радионуклидов [7]. При этом согласно основным положениям обеспечения радиационной безопасности на объектах с ЯЭУ для каждого типа установки определено соответствие между предельным состоянием барьера и удельной (объёмной) активностью реперных радионуклидов в средах за данным барьером [4, 5].

На практике указанные задачи решаются двумя системами: радиационного технологического контроля (РТК) или контроля состояния каждого защитного барьера и радиационного контроля окружающей среды или радиоэкологического мониторинга (система РКОС или АСКРО — автоматизированная система контроля радиационной обстановки), дающая интегральную оценку состояния всех защитных барьеров. Объединение этих систем в единой системе радиационного контроля (СРК) позволяет не только повысить надёжность контроля состояния барьеров, но и обеспечивает возможность оперативно реагировать на любые потенциально опасные изменения радиационной обстановки как на самих объектах, так и в зоне их воздействия [8].

С этой целью и принята двухуровневая структура систем РТК и РКОС (АСКРО), включающая: непрерывное измерение суммарной активности среды и периодический анализ её радионуклидного состава.

Главное назначение первого элемента систем заключается в оперативном получении информации о приближении к эксплуатационному пределу активности технологической и/или окружающей среды вследствие отказа барьера или барьеров. В качестве оптимального технического решения с точки зрения оперативности в этом случае осуществляется измерение мощности дозы гамма-излучения от определенного объема среды с немедленной передачей информации оперативному персоналу, ответственному за эксплуатацию ЯЭУ.

Вторая составляющая радиационного контроля носит название «радиохимического контроля» и основана на результатах анализа

в лабораторных условиях проб различных сред [10, 11]. Необходимость в радиохимическом контроле определяется двумя факторами. Во-первых, согласно существующим требованиям радиационной безопасности радиационный контроль предполагает определение содержания в контролируемых средах отдельных радионуклидов, каждый из которых имеет свой уровень радиотоксикологической опасности. Во-вторых, существующие методы оценки состояния барьеров безопасности в большинстве случаев основаны на измерениях их проницаемости для определённых, «реперных» радионуклидов.

2.1.2. Обеспечение контроля радиационной безопасности ЯЭУ

Контроль за работой ЯЭУ преимущественно складывается из последовательного контроля герметичности каждого из существующих барьеров безопасности. При этом существует ряд близких по смыслу терминов, но в то же время имеющих свой специфический смысл. Обобщающее понятие радиационный контроль имеет два смысла. С одной стороны, под этим термином понимается контроль радиационной опасности тех или иных объектов для человека, а с другой, контроль, осуществляемый методами непосредственной регистрации радиоактивных излучений. При этом радиационный контроль в первом из названных смыслов включает в себя инструментальный контроль мощности радиоактивных излучений и контроль радиохимическими методами радионуклидного состава содержащих их радиоактивных сред. Необходимость в радиохимическом контроле вызвана тем, что, несмотря на существенные успехи, достигнутые в методологии регистрации ядерных излучений для идентификации и определения активности отдельных радионуклидов недостаточно существующих средств регистрации ядерных излучений. Необходимы методы радиохимического анализа. На основании результатов радиохимического анализа контролируемых сред параллельно решаются взаимосвязанные задачи технологического и экологического радиационного контроля.

Радиохимический контроль дополнительно может быть разделен на эксплуатационный (штатный) и исследовательский, каждый из которых решает свои задачи. Принципиально важное отличие одного от другого заключается в том, что рамки первого строго регламен-

тированы нормативными документами (перечнем и допустимыми величинами удельной и (или) объёмной активностей реперных радионуклидов), а объем второго определяется программами исследовательских работ на ЯЭУ и проводится с целью получения детальной информации о радиационном состоянии технологических сред ЯЭУ и окружающей среды.

В обоих случаях проведения радиохимического контроля важнейшими средами при его проведении на объектах атомной энергетики (здесь и далее подразумеваются энергетические ядерные реакторы с водным теплоносителем) являются теплоносители первых контуров ЯЭУ. Связано это с тем, что активность в этих средах, как уже отмечалось выше, реперных радионуклидов характеризует состояние главных защитных барьеров, т.е. герметичность оболочек ТВЭЛов и герметичность оборудования первого контура. При этом радионуклиды могут поступать в помещения ЯЭУ и далее в окружающую среду в двух различных формах — газовой и аэрозольной. Поэтому существующие нормы радиационной безопасности ограничивают выбросы радионуклидов ЯЭУ в атмосферу в этих формах, а при организации контроля требуется использование соответствующих методик радиохимических анализов и радиометрических измерений [11].

Обязательным условием организации радиохимического контроля является предварительное обоснование наиболее представительных режимов работы ЯЭУ при отборе проб технологических сред, т.е. таких режимов, которые могут рассматриваться как тестовые для проверки состояния определённого защитного барьера на работающем и остановленном реакторе.

2.2. Барьеры безопасности в ЯЭУ и контроль их герметичности

2.2.1. Тепловыделяющие элементы

Как уже было отмечено выше, первыми барьерами безопасности на пути распространения радионуклидов, образующихся в результате деления ядерного топлива, является материал топливной композиции и оболочки, в которую он заключен. То и другое в совокупности образуют тепловыделяющий элемент (ТВЭЛ), который является

главным конструкционным элементом активных зон гетерогенных реакторов, поскольку именно в виде твэлов ядерное топливо находится в реакторе. В общем случае топливная композиция представляет собой термостойкое химическое соединение урана в индивидуальном виде или в виде смеси со связующими добавками. Как правило, твэлы объединяются в отдельные тепловыделяющие сборки (ТВС) или топливные кассеты (ТК), из которых комплектуется активная зона, и в составе которых производится загрузка и выгрузка твэлов из реактора [12, 13].

Типы твэлов определяются типом и назначением реактора, параметрами теплоносителя, а при их классификации используют различные признаки. Один из основных признаков классификации твэлов — вид топливной композиции. Наиболее широкое распространение получили: твэлы с керамическим топливом на основе UO_2 и с дисперсионным — на основе сплава $U-Al-Si$ [14, 15]. По геометрическому признаку (поперечному сечению) твэлы бывают: стрержневыми, поперечное сечение которых может представлять собой круг, квадрат, крест и т.п.; пластинчатыми; кольцевыми; шаровыми и т.д. Передача тепла от сердечника твэла оболочке и далее теплоносителю может осуществляться через газ (гелий), жидкий металл (натрий) или диффузионный слой между сердечником и оболочкой [13, 15]. Столь большое разнообразие типов твэлов, не говоря уже об их количестве в активной зоне, которое может достигать нескольких десятков тысяч штук, обусловлено необходимостью выполнения одного из основных требований к конструкциям активных зон ЯЭУ: обеспечение максимальной поверхности теплопередачи в единице объема активной зоны, что достигается максимальным отношением периметра твэла к его поперечному сечению [12].

Второе основное требование к твэлам — сохранение работоспособности в течение заданного промежутка времени (кампании активной зоны) или периода энерговыработки. Понятие «работоспособность» или работоспособное состояние означает такое его состояние, при котором он соответствует определенным показателям, выход за допустимые пределы которых приводит к частичному (снижение рабочих параметров) или полному (остановка) отказу реактора [2]. Применительно к твэлам такими показателями являются тепловая мощность, зависящая от количества в них топлива, и уровень актив-

ности теплоносителя, определяемый герметичностью оболочек твэлов — наиболее важного защитного барьера на пути распространения высокоактивных и токсичных нуклидов (продуктов деления, актинидов) во внешнюю среду [1]. На практике подавляющее большинство случаев отказа твэлов связано с разгерметизацией их оболочек, поэтому, когда говорят о работоспособности твэла, обычно подразумевают именно последний показатель.

По своей природе отказы твэлов, вследствие разгерметизации их оболочек, бывают внезапные (разовые, единичные) и постепенные (износосвые). Первые из них обычно происходят в начальный период эксплуатации реакторной установки с новым типом твэлов, и вызваны, главным образом, дефектами изготовления, сборки и монтажа, недостаточным контролем качества материалов и технологий, ошибками персонала, т. н. «человеческий фактор». Внезапный отказ твэла, как правило, приводит к полному отказу реактора, хотя это и не является обязательным следствием. Постепенный отказ твэлов является результатом длительного изменения основных характеристик материала оболочки из-за старения и изменения условий их функционирования. В порядке возрастания потенциальной опасности к числу основных причин подобных отказов относятся [14, 16–19]:

- отложения на оболочках продуктов коррозии, содержащихся в теплоносителе;
- различные виды локальной коррозии, включая эрозионную или фреттинг-коррозию;
- превышение предела прочности материала оболочки под действием напряжений, обусловленных накоплением продуктов деления в топливе (дисперсионные твэлы с диффузионным слоем) или от давления теплоносителя при разрыве топливного стержня (твэлы с газовым объемом).

Как следует из перечня причин отказа твэлов, их работоспособность в составе активной зоны определяется тремя факторами: конструкцией, качеством изготовления и режимом эксплуатации. Взаимосвязь этих факторов требует комплексного рассмотрения вопросов физики реактора, теплообмена, материаловедения, химии, которые должны быть тесно связаны с проблемами безопасности, рационального использования ядерного топлива и топливного цикла в целом. При разработке твэла конструкторские решения часто противоречат

друг другу, а выбранные конструкции твэлов являются, прежде всего, результатом компромиссов. За всю историю реакторных технологий практически не удавалось сразу создать идеальный твэл, исключая отказы при заданном ресурсе работы. Выбор окончательной конструкции твэла очень длительный (порядка 10 и более лет) и дорогостоящий процесс, включающий большое число различных стадий [13, 14]: математическое моделирование; вне реакторные и реакторные эксперименты с образцами конструкционных материалов; модельные вне реакторные и реакторные эксперименты с макетами твэла; разработка технологического процесса изготовления твэла, ТВС или ТК. Последняя и наиболее ответственная стадия связана с ресурсными испытаниями новой активной зоны или массива новых ТВС (ТК), достаточного для статистического обоснования работоспособности активной зоны в целом.

Ресурсные испытания проводятся по специальной программе, предусматривающей значимое превышение числа переходных режимов работы реактора, включая пуски и остановки над проектными значениями. В процессе ресурсных испытаний осуществляется несколько видов контроля состояния твэлов, наибольший удельный вес среди которых имеет контроль герметичности оболочек (КГО) [14, 15]. После завершения испытаний проводятся материаловедческие исследования твэлов из специально отобранных ТВС или ТК в защитных камерах для получения детальной информации о тех изменениях конструкции, свойств и структуры материалов твэла, которые произошли в процессе ресурсных испытаний [14, 20]. По совокупности результатов ресурсных испытаний проводится определенное усовершенствование конструкции твэла, а поскольку современные тенденции развития ядерной энергетики направлены на увеличение продолжительности кампании активных зон, процесс их усовершенствования в плане повышения работоспособности твэлов можно считать непрерывным.

2.2.2. Общие закономерности, причины и следствия отказов твэлов

Накопленный опыт эксплуатации различных типов активных зон позволил установить общие закономерности отказа твэлов вследствие разгерметизации их оболочек [2, 14, 21]. Зависимость числа разгер-

метизированных твэлов от энерговыработки зоны (W) или времени работы реактора на мощности (t_p) обычно имеет вид U-образной кривой (рис. 2.1). Приведённую кривую можно рассматривать как характеристику безотказной работы твэлов, показателем которой служит интенсивность отказов $I(W)$ или $I(t_p)$ — численно равные вероятности того, что твэл, проработавший безотказно до энерговыработки (W_1) или времени (t_1), разгерметизируется при определенной энерговыработке (W_2) или времени эксплуатации (t_2).

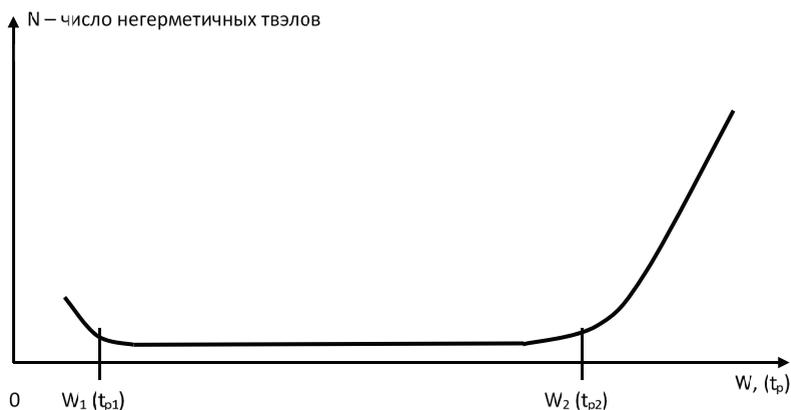


Рис. 2.1. Зависимость числа отказов твэлов от энерговыработки или времени работы реактора на мощности.

Из приведенной на рисунке 2.1 зависимости следует, что интервал времени работы твэла в составе активной зоны может быть разбит на три характерные области:

- а) $(0-W_1)$ — область ранних отказов или период приработки, когда число отказов твэлов определяется приработочными отказами, которые являются следствиями недостаточной отработки технологии изготовления твэлов данного типа. Эта область типична для начального периода развития реакторных технологий или ресурсных испытаний новых типов твэлов на современном этапе.
- б) (W_1-W_2) — область нормальной эксплуатации, когда при достаточно больших энерговыработках наблюдаются единичные отказы твэлов по упоминавшимся выше причинам.

- в) ($W > W_2$) — область превышения пределов работоспособности твэлов, в которой происходит их износый отказ по одному или нескольким механизмам. Причем, каждый из них имеет собственную физическую сущность, т. е. характеризуется своим особым статистическим распределением частоты отказов от W или t_p .

Как правило, разгерметизация твэлов в области нормальной эксплуатации и на начальной стадии износного отказа твэлов не приводит к полному отказу реактора, однако вопрос о допустимом максимально возможном числе отказавших (негерметичных) твэлов тесно связан с экономическими факторами и проблемами радиационной безопасности при эксплуатации ЯЭУ. В совокупности они должны решаться в соответствии с принципом ALARA, согласно которому должно обеспечиваться поддержание активности продуктов деления в теплоносителе на «разумно низком уровне» [23]. В целом, экономические потери вследствие разгерметизации твэлов определяются не только ограничениями по режимам работы реактора, но и увеличением продолжительности планово-профилактических работ за счет дополнительных дозовых нагрузок на ремонтный персонал или необходимости проведения дезактивации первого контура, утилизации образовавшихся радиоактивных отходов, трудностей хранения, транспортировки и переработки РАО и отработанного топлива. Дифференцированно по некоторым статьям эти потери с дополнительными затратами оцениваются (в тыс. долларов) следующим образом [24]:

- снижение мощности реактора — 5000/сутки;
- специальный («щадящий») режим остановки реактора — 1000–3000;
- потери за счет уменьшения выгорания топлива — 200–600.

Неопределенными в данном случае остаются статьи расходов, связанные с возрастанием дозовых нагрузок на персонал, обработкой и удалением радиоактивных отходов, неоптимальным вариантом перегрузки зоны и т. д. В тоже время, по оценкам специалистов США, затраты, связанные только с утилизацией негерметичных твэлов составляют ~ 70 млн. долларов в год [25].

Указанные потери относятся к наиболее распространенному типу твэлов — стержневым твэлам с топливом на основе спеченных табле-

ток UO_2 в оболочках из циркониевого сплава [12–14]. Для этих твэлов нормальная эксплуатация активной зоны без остановок и снижения мощности допускается при наличии 0.1–0.2 % твэлов, потерявших герметичность оболочки [14, 22, 23]. Оптимальным, согласно принципу ALARA, считается значение числа отказавших твэлов в процессе кампании активной зоны 0.01–0.02 %, поскольку предъявление более жестких требований к работоспособности твэлов приводит к резкому росту затрат на их разработку и изготовление, а также необходимости ввода ограничений на переходные режимы работы реактора [24, 25].

Установленные в нормативных документах эксплуатационные пределы повреждения твэлов или предел безопасной эксплуатации с поврежденными твэлами [23], выраженные в относительном числе негерметичных твэлов, в том числе с различной степенью негерметичности, создают серьезные трудности в их практическом использовании, поскольку достоверные методы их определения не установлены и, в чем можно согласиться с автором работы [26], вряд ли будут разработаны. Причина этого заключается в крайне низкой надежности расчетных моделей, использующих в качестве входной информации экспериментальные значения равновесных уровней удельных активностей в теплоносителе достаточно большого количества различных по физико-химическим свойствам продуктов деления, вышедших из негерметичного твэла [27, 28]. Основная трудность при разработке любой модели выхода продуктов деления из твэла в теплоноситель заключается в невозможности проверки адекватности математического описания реальным физическим процессам образования нуклидов в топливе, их переноса в область дефекта оболочки твэла и поступления из этой области в теплоноситель. Если проанализировать все предложенные на сегодняшний день модели, можно констатировать, что наиболее далеким от адекватности в любой из них является математическое описание процессов переноса продуктов деления в область дефекта, и их выхода через дефект в теплоноситель [27]. При этом необходимо учитывать зависимость выхода различных нуклидов от множества факторов: мощности реактора и характера ее изменения; структуры топлива; величины и местонахождения дефекта в оболочке твэла, а также местоположения самого твэла в активной зоне; химических форм существования («степени летучести» [14]) продуктов деления в твэле и закономерностей их

распределения в системах первого контура. Кроме того, при любом подходе к определению числа негерметичных твэлов по реперным радионуклидам всегда существуют проблемы фиксации различий выхода продуктов деления из крупного дефекта или из серии мелких дефектов и регистрации первого или первых отказов твэлов, если выход продуктов деления не приводит к существенному превышению их фоновой активности в теплоносителе, обусловленную поверхностным загрязнением оболочек твэлов топливом в процессе изготовления и (или) остаточным загрязнением топливом поверхностей внутриконтурного оборудования при работе с негерметичными твэлами в предыдущих кампаниях реактора.

2.2.3. Контроль герметичности оболочек твэлов

Принципиально задача идентификации ТВС (ТК) с негерметичными твэлами (или твэлом) на работающем реакторе решена для реакторов канального типа [13] и может быть решена для реакторов корпусного типа, если использовать т. н. метод «меченных твэлов». Один из вариантов этого метода основан на вводе в твэл данной сборки определенного количества смеси стабильных изотопов Хе и Кг («газовая маркировка» твэла) с последующим масс-спектрометрическим определением изотопного состава этих элементов в технологических средах первого контура [29]. Однако применимость таких методов весьма ограничена, поскольку требует разработки специальных технологий изготовления твэлов, что при массовом производстве приводит к их существенному удорожанию, а кроме того, усложняется и удорожается аналитический контроль герметичности оболочек твэлов.

Вместе с тем, если исходить из требований обеспечения радиационной безопасности при эксплуатации ЯЭУ, то наиболее важным является не число негерметичных твэлов, а объективная информация об уровнях активности радионуклидов в теплоносителе и на поверхностях оборудования первого контура, а также прогноз возможного роста активности теплоносителя при развитии негерметичности твэлов. Формально это следует и из основных положений обеспечения ядерной и радиационной безопасности как на стационарных энергоблоках (АЭС), так и на корабельных ЯЭУ [4, 5]. Согласно этих положений, для каждого типа реакторной установки (здесь и далее

подразумеваются энергетические ядерные реакторы с водным теплоносителем), должно быть установлено соответствие между предельным числом отказов твэлов и удельной активностью в теплоносителе определенных (реперных) продуктов деления. Исключение составляют ЯЭУ транспортного назначения, где перегрузка отдельных ТВС зоны экономически нецелесообразна и пределы по числу негерметичных твэлов вообще не устанавливаются, а регламентируется предельно допустимая активность в теплоносителях 1-х контуров реперных радионуклидов.

В качестве таких радионуклидов, что вполне оправдано с методической точки зрения, используются либо суммарная удельная активность ^{131}I – ^{135}I — $a_T(\Sigma\text{I})$, либо удельная активность одного изотоба йода — чаще всего $a_T(^{131}\text{I})$. Одновременно отмечается, что измерение удельной активности реперных нуклидов в теплоносителе должно проводиться при работе реактора в определенном режиме: на одном стационарном уровне мощности; при максимальном расходе теплоносителя через фильтры (фильтр) очистки; в течение времени, достаточного для достижения равновесных уровней активностей реперных нуклидов в теплоносителе. Учитывая важность регламентов определения активности реперных радионуклидов в теплоносителях, проблемам их выбора будет посвящён специальный подраздел.

На зарубежных АЭС остановка энергоблока, поиск и замена ТВС (ТК) с негерметичными твэлами проводится при достижении величины $a_T(^{131}\text{I}) = (10^{-6} - 10^{-5}) \text{ Ку/кг}$ [30], для отечественных водо-водяных реакторов (ВВР), независимо от назначения, установлена предельная величина суммарной удельной активности нуклидов йода $a_T(\Sigma\text{I}) \leq (3.0 - 5.0) \cdot 10^{-3} \text{ Ку/кг}$ [22, 31]. Выбор в качестве критерия оценки состояния реактора вместо предельного числа отказов твэлов предельной активности реперных нуклидов в теплоносителе, во-первых, позволяет упростить решение задачи КГО твэлов, поскольку может использоваться широкий ассортимент различных методов измерений активности технологических сред, а во-вторых, приводит к автоматическому самосогласованию требований, предъявляемых нормативными документами к системам радиационного технологического контроля на ЯЭУ [32, 33].

В частности, исходя из двухуровневой структуры систем радиационного контроля, можно утверждать, что для реакторов корпусного

типа с водным теплоносителем наиболее целесообразна соответствующая структура систем КГО твэлов [10, 34]:

- непрерывное измерение активности теплоносителя первого контура или аппаратурный технологический контроль;
- периодический радиохимический анализ проб теплоносителя первого контура или радиохимический контроль.

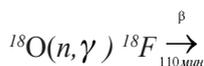
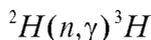
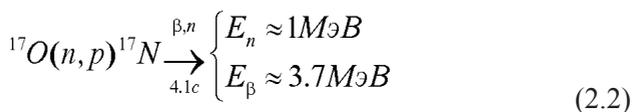
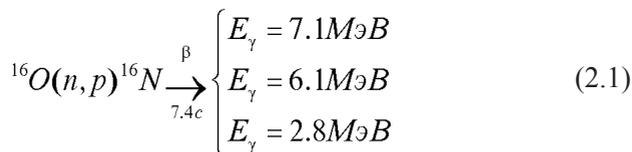
Главная функция первого элемента системы заключается в оперативном получении информации о приближении к эксплуатационному пределу активности теплоносителя вследствие частичного или полного отказа твэлов. Как отмечалось ранее, оптимальным техническим решением этой задачи является измерение мощности дозы гамма-излучения от определенного объема теплоносителя первого контура. Для уменьшения фоновой активности соответствующий блок детектирования, как правило, устанавливают после фильтра очистки теплоносителя для регистрации газообразных продуктов деления (ГПД).

Вторую составляющую системы, в зависимости от числа измеряемых радионуклидов, принято разделять на «полный» и «сокращенный» радиохимический анализ, которые выполняются при эксплуатационном и исследовательском контроле, соответственно. Особую важность результаты исследовательского КГО приобретают при ресурсных испытаниях новых активных зон или массива новых твэлов, достаточного для статистически достоверного обоснования надежности активной зоны реактора в целом. В этом случае требуется решать ряд специфических задач, обычно не входящих в объем штатного контроля. Эти задачи включают, возможно раннюю регистрацию разгерметизации оболочек твэлов, определение характера разгерметизации (массовый или единичный отказ) и оценку кинетики развития негерметичности твэлов, установление особенностей выхода различных радиационно-опасных радионуклидов из твэлов данного типа при работе реактора на мощности и в стояночных режимах, обоснование пределов безопасной эксплуатации ЯЭУ при разгерметизации твэлов данного типа.

2.2.4. Радионуклидный состав примесей в водных теплоносителях 1-х контуров ЯЭУ

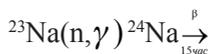
С точки зрения ядерно-физических процессов, теплоноситель и находящиеся в нем примеси в области потоков нейтронного и гам-

ма излучений активной зоны, представляют собой ядра-мишени, на которых могут происходить различные ядерные реакции с образованием радиоактивных нуклидов [10]. Основную массу облучаемых ядер водного теплоносителя представляют ядра различных изотопов водорода и кислорода, на которых возможны следующие ядерные реакции:



Первые две реакции, хотя и имеют небольшие сечения, поскольку идут на быстрых нейтронах, являются основным фактором, определяющим активность водного теплоносителя на работающем реакторе, т.н. «кислородная активность». Эта активность при работе реактора на мощности определяет уровень гамма излучения от оборудования 1-го контура, находящегося вне активной зоны реактора. Основной вклад в активность вносит радионуклид ${}^{16}\text{N}$, уровень удельной активности которого в теплоносителе составляет порядка $A \approx 10^{-1}$ Ки/кг. Данное значение активности, как правило, используется при расчётах толщины защиты оборудования первого контура и фактически определяет предельное значение активности теплоносителя первого контура.

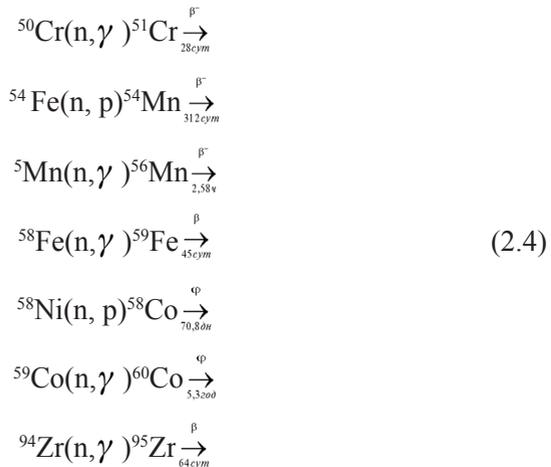
Кроме «кислородной активности» в группу «собственной» активности теплоносителя входят радионуклиды, образованные в результате ядерных реакций на ядрах микропримесей, находящихся в теплоносителе. Масса подобных ядер в теплоносителе достигает десятков мкг/кг. Основными из этих реакций являются:





Удельная активность нуклидов этой группы в теплоносителе находится на уровнях $A_{\text{уд}} \approx 10^{-4} \div 10^{-6}$ Ки/кг.

Вторая группа примесей образует так называемую «коррозионную составляющую активности теплоносителя» и включает радионуклиды, образующиеся в результате активации продуктов коррозии конструкционных материалов оборудования 1-го контура, по следующим ядерным реакциям:



Поведение этих нуклидов, относящихся к категории активированных продуктов коррозии (АПК), в контуре требует специального рассмотрения, которое будет дано во 2-м томе этой монографии. Его основная специфика проявляется в том, что подавляющая часть радионуклидов этой группы сорбируется на поверхностях внутриконтурного оборудования и определяет дозовые поля излучения после вывода ЯЭУ из действия. При работе реактора на мощности удельная активность данных нуклидов в теплоносителе $A \approx 10^{-9} - 10^{-6}$ Ки/кг, на поверхностях же уровень активности может достигать $A \approx 10^{-6}$ Ки/см². Результаты радиохимических анализов распределения активированных продуктов коррозии в первых контурах в процессе эксплуатации ЯЭУ служат основой при изучении процессов и верификации расчётных программ массопереноса ПК в контуре [35].

Третья составляющая общей активности теплоносителя обусловлена продуктами деления (ПД) урана, попадающего в 1-й контур на начальном этапе эксплуатации активных зон за счёт технологических загрязнений внешних поверхностей оболочек твэлов топливной композицией. Эти загрязнения обычно составляют $\approx 10^{-10}$ г/см² по ²³⁵U. В дальнейшем ПД дополнительно поступают в теплоноситель из твэлов при разгерметизации их оболочек. В случае герметичных оболочек твэлов и минимальном уровне поверхностного загрязнения контура ураном величина равновесной удельной активности отдельных продуктов деления в теплоносителе работающего реактора с включённой системой очистки теплоносителя находится на уровне $A \approx (10^{-9} - 10^{-5})$ Ки/кг. При разгерметизации оболочек твэлов она может возрастать практически до любого значения (авария с расплавлением твэлов).

На практике оценка «радиационного состояния или просто состояния активной зоны по повреждаемости твэлов», как правило, производится по уровням удельной активности в теплоносителе реперных продуктов деления. В качестве реперных величин, как уже было отмечено выше, выбрана или удельная активность суммы радионуклидов (¹³¹I–¹³⁵I) йода — $A(\Sigma I)$, или удельная активность одного изотопа йода — чаще всего $A(^{131}I)$. С учётом большого разнообразия методик количественных оценок дефектов твэлов число возможных реперов существенно шире и может включать определение ^{85, 85m, 87, 88}Kr, ^{91, 92}Sr, ^{139, 140}Ba, ^{131, 133, 135}I, ^{133, 135, 138}Xe, ^{134, 137, 138}Cs, суммы альфаизлучателей — $\Sigma(\alpha)$, ²³⁹Np и т. д. [10, 27, 28, 30].

Наконец, существует ещё одна — четвёртая составляющая активности теплоносителя, связанная с появлением в нём аномальной (неожиданной, нетипичной по концентрации и/или изотопному составу) примеси. Подобные факты относятся к крайне редким, случайным событиям и связаны с:

- грубыми промахами проектантов (например, высокие концентрации меди и, соответственно, удельной активности ⁶⁴Si в теплоносителе циркуляционного контура реактора РБМК вследствие использования мельхиоровых сплавов);
- нарушениями технологий при изготовлении или монтаже оборудования (например, появление в теплоносителе радионуклидов ^{152, 154}Eu, ¹⁶⁰Tb, ^{153, 159}Gd при потере герметичности

оболочек стержней выгорающего поглотителя. С аналогичными причинами связано появление в теплоносителе радионуклида ^{72}Ga , симбатно росту в нём массовой концентрации алюминия, связанного с разгерметизацией оболочек измерительных каналов и поступлением в теплоноситель минеральной изоляции — оксида алюминия и содержащегося в нём в качестве примеси галлия);

- ошибками персонала, приводящими, например, к попаданию в первый контур морской воды [31] или такой труднообъяснимой примеси, как ртуть [35].

Появление в теплоносителе радионуклидов последней группы однозначно связано с нештатными ситуациями и в отдельных случаях требует немедленного вывода ЯЭУ из действия. Вместе с тем, большинство подобных событий сопровождается появлением в теплоносителе относительно небольших количеств аномальной примеси, которые не приводят к изменению нормируемых показателей качества теплоносителя и, следовательно, не требуют принятия оперативных решений, а тем более останова реактора. В этом случае согласно положениям «культуры безопасности на ЯЭУ», появление аномальной примеси в теплоносителе следует считать потенциально опасной ситуацией до тех пор, пока не будут получены строгие доказательства её безопасности и определен предельно-допустимый уровень её концентрации [37].

Имеющиеся к настоящему времени литературные данные позволяют отметить, что общие закономерности поведения в первом контуре перечисленных выше радионуклидов, однозначно связаны с их химическими свойствами [31, 38]. В условиях обычно применяемых щелочных и нейтральных водно-химических режимов теплоносителей продукты активации собственных примесей теплоносителя, таких как F, Cl и Na, и т.н. «летучие» продукты деления (ЛПД), например, радионуклиды йода, цезия и рубидия, существуют в ионной форме. При этом в пределах погрешности используемых методов анализа практически не наблюдается адсорбции радионуклидов этой группы на поверхностях внутриконтурного оборудования, что обеспечивает их представительность в качестве реперных радионуклидов –индикаторов различных процессов, приводящих к их появлению в теплоносителях 1-х контуров ЯЭУ. В частности, радионуклид

^{135}I является наиболее представительным индикатором развития, а ^{131}I — появления негерметичности оболочек твэлов. Исключением из общего правила является адсорбция указанных радионуклидов на поверхностях вследствие эффекта «хайд-аут», буквально — «укрытие примесей», который проявляется в реакторах кипящего типа [39].

Для активированных продуктов коррозии и нелетучих продуктов деления (НПД) характерно присутствие в теплоносителе в форме коллоидных частиц и взвесей, наиболее вероятными значениями постоянных осаждения которых на внутренних поверхностях контура считаются $K_o \approx 5.0 \text{ ч}^{-1}$ и смыва — $K_c \cong 1 \cdot 10^{-4} \text{ ч}^{-1}$. Причем в пределах погрешности определения эти константы практически одинаковы для всех материалов, не зависят от ВХР теплоносителя (щелочной или нейтральный) и агрегатного состояния теплоносителя (вода или паро-водяная смесь). Важным следствием является тот факт, что при таких значениях постоянных в теплоносителе во взвешенном состоянии обычно находится не более 0.02 % от общего количества АПК в контуре. В то время как более чем 90 % их активности содержится в «рыхлых» отложениях на внутриконтурных поверхностях.

2.2.5. Регламенты радиохимического контроля теплоносителя 1-го контура при контроле герметичности оболочек твэлов

Информативность присутствия в теплоносителе тех или иных радионуклидов о состоянии и качественных характеристиках дефектов оболочек твэлов определяется не только природой радионуклидов, но и закономерностями изменения уровней их активности в теплоносителях в зависимости от режимов работы ЯЭУ [34, 38]. Поэтому при организации контроля герметичности оболочек твэлов, особенно в случае проведения исследовательского контроля, возникают дополнительные специфические проблемы, связанные с необходимостью повышения информативности выбранных критериев диагностики. Основополагающим подходом к выбору этих критериев является обоснование наиболее представительных регламентов отбора проб теплоносителя в таких режимах работы ЯЭУ, которые могут рассматриваться как тестовые, т.е. наиболее информативные для решения задач диагностики состояния активности зоны. Эти тестовые (стационарные и/или переходные) режимы работы реактора, должны

органически вписываться в установленный график работы реактора независимо от того ЯЭУ эксплуатируется по прямому назначению или на ней проводятся специальные ресурсные испытания твэлов. Выбор тестовых режимов и временного регламента контроля базируется на результатах экспериментальных исследований закономерностей формирования активности реперных нуклидов в водных теплоносителях ЯЭУ различного типа и назначения [31, 34, 38, 39].

Исходной предпосылкой выбора регламентов определения удельной активности реперных радионуклидов в теплоносителе (A_1) является характер её изменения в зависимости от режимов работы реактора, представленный на рисунке 2.2 [38, 40]. Символами t_1 , t_2 и т. д. на рисунке обозначены контрольные точки отбора проб теплоносителя для определения активности реперных нуклидов.

Равновесные уровни активности нуклидов в теплоносителе (A_0) при стационарных режимах работы реактора (область I на рис. 2.2) характеризуются равенством скоростей поступления и вывода нуклидов из теплоносителя, которое обычно достигается через время $(t_p)_3 = 5 \cdot 0.693/l_0$, где l_0 — обобщенная постоянная вывода данного радионуклида из теплоносителя. Поэтому в случае необходимости определения равновесного уровня активности реперных нуклидов в теплоносителе строгих ограничений на временной регламент отбора проб нет, достаточно провести отбор проб теплоносителя через время $t > t_p$.

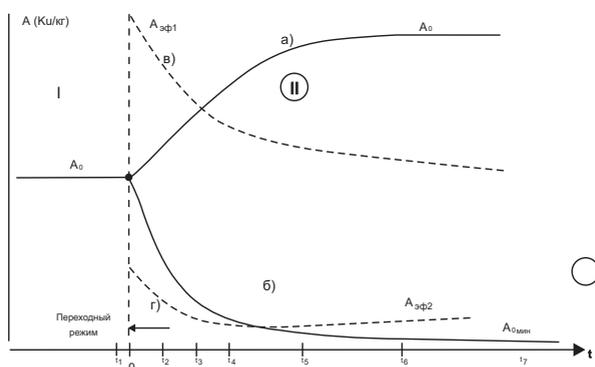


Рис. 2.2 Характер изменения активности реперных нуклидов в теплоносителе после переходного режима работы реактора.

Переходные режимы работы ЯЭУ (область II на рис. 2.2) могут быть как достаточно быстрыми (изменения или маневр мощностью реактора, включение-отключение фильтра очистки теплоносителя, подпитка контура аммиаком, гидразин-гидратом или борной кислотой), так и медленными (останов или ввод ЯЭУ в действие, гидроопрессовка контура, ввод в контур дезактивирующих растворов).

Соответствующие изменения активности реперных нуклидов в теплоносителе после переходного режима также могут быть относительно медленными, кривые а), б) и г) или быстрыми — в) на том же рисунке. При этом кривые а) и б) являются малоинформативными, поскольку по физическому смыслу представляют крайние случаи изменения активности реперных радионуклидов в теплоносителе. Кривая а) с равновесным уровнем активности $A_{0\max}$ соответствует переходу реактора на более высокий стационарный уровень мощности, кривая б) с равновесным уровнем активности $A_{0\min}$ — на более низкий стационарный уровень мощности, при подключенном фильтре очистки теплоносителя.

Кривые же в) и г) являются типичными для переходных режимов работы реактора, связанных с изменением теплогидравлических или физико-химических параметров теплоносителя и, как следствие, вызывающих дополнительное поступление в теплоноситель реперных радионуклидов из негерметичных твэлов и/или за счёт сброса «рыхлых» отложений с поверхностей, с последующим их осаждением и выводом на фильтре очистки. Данные эффекты, которые могут происходить как на работающем, так и остановленном реакторе, представляют наибольший интерес при выборе различных способов радиационного технологического контроля, так как они обеспечивают максимальную информативность, при правильной организации контроля, максимальна [34, 38, 41].

Кривая в) относится к случаю максимального проявления эффекта «всплеска» активности ($A_{эф1}$), который существенно превышает фоновый уровень (A_0) и в течение интервала времени $t = [0—t_3]$ позволяет достоверно оценивать состояние объекта контроля.

Наибольший же интерес с точки зрения возможности регистрации небольших изменений состояния объектов контроля, прежде всего раннего обнаружения негерметичности оболочек твэлов, представляет кривая г), когда после переходного режима, связанного со

значительным уменьшением мощности реактора, амплитуда «всплеска» активности реперных радионуклидов-продуктов деления ($A_{эф2}$), поступающих в теплоноситель, существенно меньше величины их фоновой активности (A_0) в теплоносителе. Однако, за счет достаточно быстрого вывода на фильтре очистки фоновой составляющей активности реперных нуклидов, при сохранении повышенной скорости их выхода из негерметичных твэлов (или твэла) вследствие предшествующей работы реактора на высоком уровне мощности, через время t_5 после окончания переходного режима уровень фоновой активности оказывается меньше активности, определяемой скоростью поступления реперных нуклидов из твэлов, что и обеспечивает возможность регистрации негерметичности оболочек [42].

Теоретически, при переходном режиме—останов реактора после длительной работы на номинальном уровне мощности (P_n), возможно достижение любой заданной чувствительности контроля, вплоть до регистрации « единичного дефекта» твэла. Результаты исследований, выполненные на петлевых установках реактора МР ИАЭ им. И. В. Курчатова и головном энергоблоке ЛАЭС с реактором РБМК, которые принято считать пионерскими при решении задач КГО твэлов в переходных режимах работы реактора, полностью подтвердили это [38].

Исходя из высказанных предпосылок были разработаны регламенты реализации различных способов КГО твэлов для конкретных типов ЯЭУ, обеспечивающие максимальную чувствительность. Схемы контроля, с указанием чувствительности используемых способов, приведены в таблице 2.1. [38, 40].

Таблица 2.1. Способы КГО твэлов, разработанные и использовавшиеся на стендовых ЯЭУ при ресурсных испытаниях новых активных зон

№ п/п	Тестовый режим работы ЯЭУ	Регламент контроля (периодичность отбора проб теплоносителя, объем измерений)	Чувствительность К (ед.), соответствующая равновесным условиям
1	Стационарный уровень мощности. Фильтр очистки подключен. Длительность работы— не менее 10 ч.	Периодический. Не реже 1 раза в 2 недели отбор пробы теплоносителя. Полный радиохимический анализ радионуклидного состава пробы. Реперные нуклиды— ^{131}I , ^{133}I , ^{135}I .	$3 \cdot 10^{-1}$

2	Изменение мощности или маневр мощност-тью реактора на $\Delta P \geq \pm 50\%$ Рн. Фильтр очистки подключен.	Эпизодический. Через каждые 5% энерговыработки. Отбор проб теплоносителя за 1 час и через 1–2 часа после переходного режима. Реперные нуклиды — ^{131}I , ^{133}I , ^{135}I .	$(5-1) \cdot 10^{-2}$
3	Гидропрессовка контура.	По графику эксплуатации ЯЭУ. Отбор проб теплоносителя за 1 час до подъема давления в контуре и через 1 час после сброса давления. Реперные нуклиды — ^{131}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs .	$10^{-2}-10^{-3}$
4	Переход на уровень мощности $P = (1-2)\%$ Рн. или останов реактора. Фильтр очистки подключен.	По графику проверки нейтронно-физических характеристик активной зоны и ресурсных испытаний. Отбор проб теплоносителя за 1 час до перехода и через 1, 2, 4, 8, 16, 24 и 48 часов после перехода. Реперные нуклиды — ^{131}I , ^{133}I , ^{135}I . После достоверной регистрации негерметичности число отборов проб может быть сокращено.	$10^{-2}-10^{-3}$
5	Расхоженный реактор. Температура теплоносителя 40–100°C. Фильтр очистки подключен при выводе фоновой активности.	По графику эксплуатации ЯЭУ. Через 1–30 суток после останова реактора. Отбор проб теплоносителя по специальному регламенту в периоды очистки и настоя теплоносителя. Реперные нуклиды — ^{131}I , $^{134,137}\text{Cs}$.	$10^{-4}-10^{-5}$

Чувствительность способов характеризуется коэффициентом K , равным отношению равновесных уровней активности продуктов деления в теплоносителе, поступивших в него из негерметичного твэла (или твэлов), к равновесным уровням активности тех же нуклидов, поступающих из поверхностных загрязнений топливной композицией оборудования, находящегося в зоне среднего нейтронного потока реактора.

В общем случае удельная активность A нуклида в теплоносителе представляет сумму:

$$A = A_{\phi} + A_{\tau}, \quad (2.4)$$

где A_{ϕ} — удельная активность нуклида в теплоносителе за счет выхода из поверхностных загрязнений или фоновая активность; A_{τ} — удельная активность нуклида в теплоносителе за счет его выхода из твэла (твэлов).

Очевидно, что регистрация негерметичного твэла возможна только в том случае, если:

$$A_{\tau} > A_{\phi}. \quad (2.5)$$

Таким образом, в равновесных условиях при достаточно небольшой негерметичности оболочек твэлов, когда $A_T < A_{\phi}$, величина отношения $A_T/A_{\phi} = K$ (ед.) < 1 определяет чувствительность способа КГО твэлов, т.е. его способность регистрировать минимальную негерметичность твэлов.

Обычно величина поверхностного загрязнения лежит в диапазоне $m(^{235}\text{U}) = (0.001-0.1)$ г, что соответствует равновесным уровням фоновой удельной активности в теплоносителе продуктов деления, указанных в таблице 1.1., порядка $A_{\phi} \cong (10^{-8}-10^{-5})$ Ки/кг. Минимальная же величина равновесной активности A_r , которая соответствует появлению одной среднестатистической трещины (единичного дефекта) оболочки твэла, находится на уровне $A_r \cong 10^{-10}$ Ки/кг [15, 38]. Таким образом, решение задачи регистрации начала разгерметизации твэлов (ранняя диагностика состояния оболочек твэлов) требует использования способов КГО твэлов с чувствительностью $K \approx 10^{-5}$ ед.

В реальных условиях эксплуатации ЯЭУ при проведении эксплуатационного КГО твэлов по равновесным уровням активности нуклидов в теплоносителе чувствительность способов по различным реперным радионуклидам $K = 5 \cdot 10^{-1}$ ед., т.е. они позволяют регистрировать одновременную разгерметизацию достаточно большого числа твэлов, когда активности реперных нуклидов в теплоносителе, за счёт выхода из этих твэлов, достоверно превышают погрешности измерений (которые, как правило, составляют 10% и более) фоновых значений активностей тех же нуклидов, [11, 45]. Переход к более чувствительным способам («ранней диагностике») возможен только в условиях повышения скорости выхода нуклидов из данного дефекта твэла, приводящей к увеличению A_r , либо за счет снижения уровня фоновой активности теплоносителя A_{ϕ} . Первое может быть реализовано в переходных режимах работы реактора.

В качестве иллюстрации на рисунке 2.3 приведена зависимость «чистого» выхода, т.е. величины A_T или $A_{\phi 1}$, согласно обозначениям на кривой г) (рис. 2.2), радионуклида 131-йода, полученная при реализации способа № 4 (см. таблицу 1.1) на начальной стадии разгерметизации твэлов одной из стендовых установок. Чувствительность способа в данном случае оценивается на уровне $K \cong 1 \cdot 10^{-3}$ ед.

Аналогичный способ КГО твэлов по радионуклидам криптона и при останове реактора впервые был апробирован на головном энер-

гоблоке с реактором РБМК (ЛАЭС—1976 г) [45]. Результаты контроля показали относительно низкую надежность твэлов, поскольку микродефекты в оболочках появились уже при первом выводе ЯЭУ из действия для планово-профилактического ремонта.

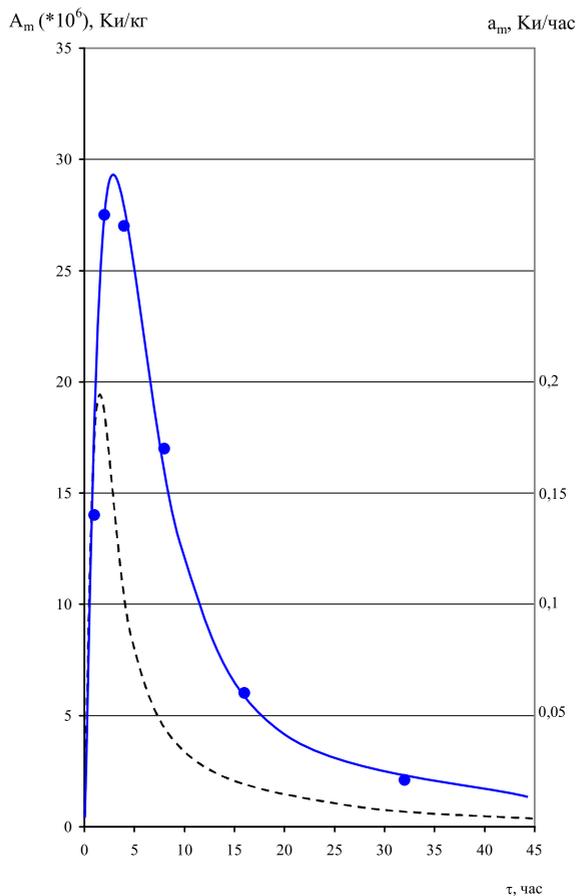


Рис. 2.3 Изменение удельной активности в теплоносителе A_T (сплошная линия) и скорости поступления в теплоноситель (пунктирная линия) радионуклида ^{131}I за счет выхода из твэлов при переходе со стационарного уровня мощности $P = 80\% P_n$ на стационарный уровень мощности $P = 1\% P_n$

На рисунке 2.4 приведены зависимости, характеризующие возможность применения способа контроля «единичного дефекта твэла» на остановленном реакторе [46].

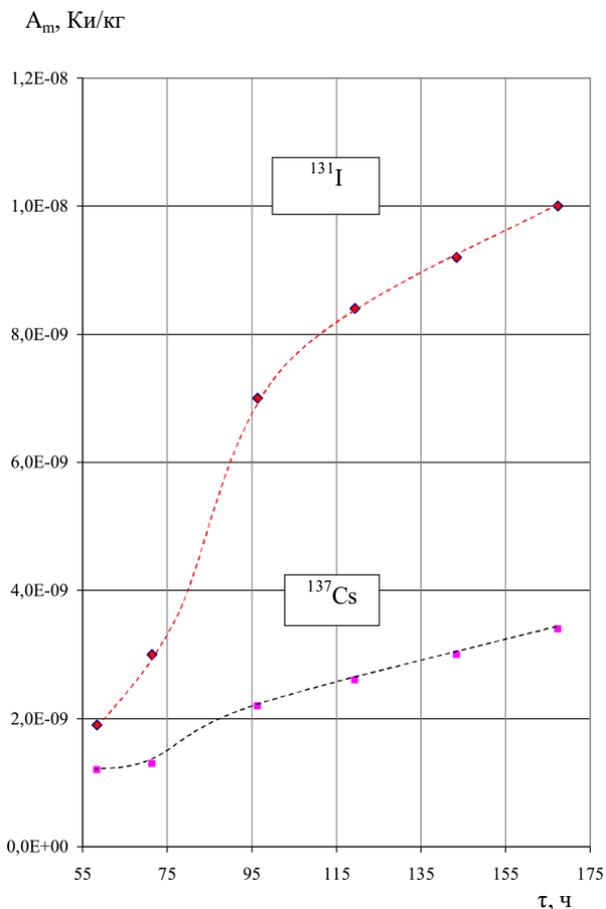


Рис. 2.4. Выход радионуклидов 131-йода и 137-цезия из негерметичных твэлов в теплоноситель остановленного реактора.

Перечисленные в таблице 2.1. способы КГО твэлов позволяют решать не только частные задачи оценки их состояния при определенной энерговыработке (W), но и открывают возможность прогнозирования развития негерметичности оболочек твэлов в процессе кампании активной зоны. Результаты реализации приведенных в таблице способов КГО твэлов в процессе ресурсных испытаний новых активных зон с твэлами различных типов, продолжительность которых составила от 5 до 10 лет, позволила получить зависимости изменения равновесных уровней удельных активностей реперных

нуклидов в теплоносителе от энерговыработки установки, совокупность которых представляет собой базовую характеристику активной зоны по повреждаемости твэлов данного типа [38, 40].

2.2.6. Контроль герметичности 1-го контура

Появление неплотности (дефекта) теплообменного оборудования первого контура приводит к протечке теплоносителя и, как следствие, поступлению различных по физико-химическим свойствам и механизму образования радионуклидов в среду вторичных контуров. Поэтому контроль герметичности первого контура и определение количества наиболее радиационно-опасных радионуклидов, поступивших во вторичный контур в случае протечки первичного теплоносителя, является второй по значимости задачей, решаемой при радиохимическом контроле на ЯЭУ. Количество или активность радионуклидов в среде вторичного контура определяется величиной дефекта и их удельной активностью в теплоносителе первого, особенностями переноса примесей теплоносителя через дефект и их поведением во вторичном контуре [1, 9].

В общем случае, расчет величины протечки первичного теплоносителя по i -му радионуклиду — $G(i)$ проводится согласно уравнению (2.6) [44]:

$$\frac{da_2}{dt} = \frac{G(i) \cdot a_1}{M_2} - \nu a_2 + f(a_2) \quad (2.6)$$

где a_1 , a_2 — удельная активность нуклида в теплоносителе первого контура и среде вторичного контура, соответственно;

M_2 — масса среды во вторичном контуре;

$\nu = \lambda + \nu_o + \nu_\phi + \nu_r$ — обобщенная постоянная вывода нуклида из среды вторичного контура за счет распада (λ), осаждения на поверхностях (ν_o), работы фильтра очистки (ν_ϕ) и дегазации (ν_r);

$f(a_2)$ — фоновая составляющая удельной активности радионуклида за счет активации соответствующего стабильного радионуклида, присутствующего в качестве примеси в водной среде вторичного контура и/или образованного в результате распада материнских ядер, поступивших с теплоносителем первого контура.

В равновесных условиях величина протечки теплоносителя рассчитывается по упрощенной формуле:

$$G(i) = \frac{M_2}{a_1} \cdot [a_2 v - f(a_2)] \quad (2.7)$$

Сравнительный анализ значений G , рассчитанных по различным нуклидам и при различных режимах работы реактора, позволяет получить необходимый объем информации для оценки их информативности при контроле протечек. Под информативностью здесь понимается:

- достоверность определения величины протечки и причины её образования;
- чувствительность, т.е. минимальная величина протечки, которая может быть достоверно зарегистрирована по данному реперному радионуклиду за определенное время;
- представительность радионуклида для отслеживания динамики изменения протечки (развития дефектов) и ее характерных особенностей.

Оценка информативности по всем перечисленным критериям различных радионуклидов, обычно присутствующих в водных теплоносителях первых контуров, проводилась на основе анализа результатов радиохимического контроля последовательно образовавшихся неплотностей двух теплообменников вспомогательного контура охлаждения блоков очистки и расхолаживания стендовой установки с реактором водо-водяного типа. В качестве исходных данных служили результаты полных радиохимических анализов проб теплоносителя первого контура и охлаждающей воды, отбираемых как при различных стационарных режимах, так и после переходных режимов работы реактора. Анализы выполнялись по общепринятой в настоящее время на отечественных объектах атомной энергетики методике экспрессного хроматографического радиохимического анализа [11, 45].

На рисунке 2.5. в виде номограмм представлены обобщенные результаты измерения величины протечки (максимальная величина указана числами над каждым столбцом) по наиболее представительным, с точки зрения достоверности определения постоянных выводов нуклидов из охлаждающей воды, радионуклидам ^{135}I , ^{88}Kr и ^{187}W [46]. Погрешность определения величины протечки по этим радионуклидам не превышала 10 % во всем диапазоне отношений удельных активностей нуклидов в охлаждающей воде и в теплоносителе, указан-

ных на оси ординат. Величина протечки, приведенная для каждого этапа испытаний, является усредненной величиной по результатам нескольких анализов: на этапах 1, 3, 6, 8 указанная величина протечки является средней, как минимум, по 10 измерениям; на этапах 4, 5 — по 5 измерениям.

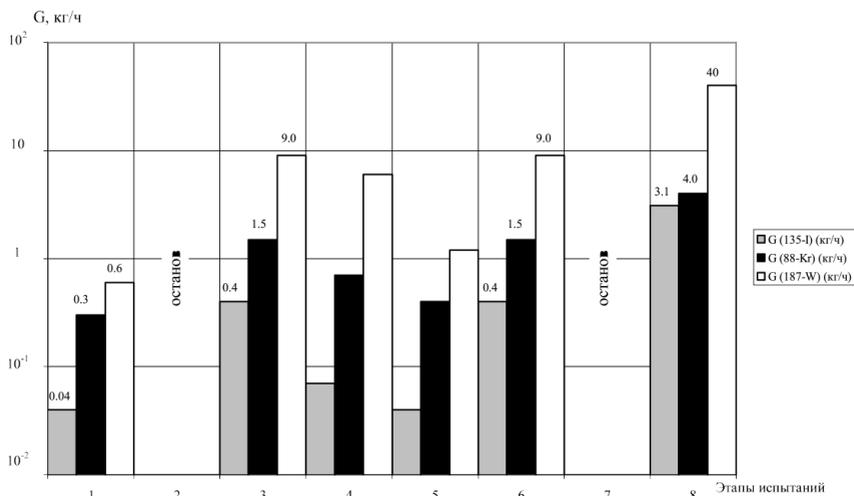


Рис. 2.5. Кинетика развития и поведения протечки (G) теплоносителя I–III контур

На оси абсцисс приведена условная нумерация этапов испытаний ЯЭУ. На этапах 1, 3–6, 8 реактор работал на мощности $P = (10–100) \% P_n$ при средней температуре теплоносителя $T_{cp} = 300^\circ\text{C}$ и длительности работы от нескольких десятков суток до ~ 0.5 года. Этап 4 ($T_{cp} = 280^\circ\text{C}$) и этап 5 ($T_{cp} = 250^\circ\text{C}$) иллюстрируют при прочих равных условиях влияние на величину протечки средней температуры теплоносителя. При остановках реактора — этапы 2.7 температура теплоносителя составляла $T_{cp} \approx 40^\circ\text{C}$.

Сравнение полученных значений величин протечки позволяет заметить существенные различия в величинах протечек, рассчитанных по результатам измерений удельных активностей различных радионуклидов. Во-первых, наблюдаются аномально высокие значения протечек, рассчитанные по радионуклиду ^{187}W — $G(^{187}\text{W})$. Этот результат представляет особый интерес не с точки зрения высокой чувствительности определения величины

протечки. Он явился предпосылкой для объяснения механизма возникновения протечки. Поскольку присутствие вольфрама и, соответственно, продукта его активации ^{187}W в теплоносителе первого контура обусловлено только протеканием коррозионных процессов в сварных соединениях, наиболее вероятная причина наблюдаемой аномалии — появление усталостных трещин в сварных соединениях теплообменников. Поэтому прохождение теплоносителя через дефект приводит к его дополнительному обогащению ^{187}W за счет эрозионных процессов в самом дефекте и, как следствие, к кажущемуся увеличению протечки. Последующие материаловедческие исследования дефектных теплообменников полностью подтвердили это предположение. Этот результат явился ещё одним подтверждением высокой информативности радиохимических методов при технологическом контроле ЯЭУ и целесообразности определения в технологических средах всех присутствующих в них радионуклидов, а не только регламентированных радионуклидов-реперов.

Во-вторых, имеет место существенное различие величин протечки на ранней стадии развития дефекта, рассчитанных по газообразным продуктам деления — $G(^{88}\text{Kr})$ и радионуклидам йода — $G(^{135}\text{I})$. Это различие наблюдается в диапазоне протечек $G(\text{г}) = 0.04\text{--}4.0$ кг/час, когда поступление теплоносителя в охлаждающую воду, согласно законам термодинамики [51], происходит в виде парогазовой среды. При этом радионуклиды, присутствующие в теплоносителе в ионной форме (радионуклиды йода, цезия, натрия и т.д.) начинают концентрироваться за счет адсорбции на поверхностях материала в области дефекта, как проявление уже упоминавшегося эффекта «хайд-аут» [39]. Экспериментальным подтверждением этого эффекта служат данные по резкому увеличению активности указанных радионуклидов в охлаждающей воде после различных переходных режимов работы реактора, особенно при остановках и расхолаживании реактора, которые приводят к смыву отложений.

К другим особенностям появления и развития протечек теплоносителя первого контура во вторичные контура относятся:

- а) Величина изначально измеренной протечки (неплотности) была одинаковой с погрешностью $\delta G \cong 30\%$, независимо от используемого в качестве репера нуклида;

- б) Длительная работа реактора на различных стационарных уровнях мощности не приводит к изменению величины протечки;
- в) Потенциально опасными в плане развития дефекта являются режимы ввода и вывода ЯЭУ из действия. Именно после таких режимов было зарегистрировано существенное увеличение протечек (этапы № 2–3 и № 7–8);
- г) На величину протечки и, соответственно, поступление во вторичный контур различных радионуклидов влияет температура теплоносителя (этапы №№ 3–6). Поэтому при необходимости длительной эксплуатации ЯЭУ с неплотностью теплообменного оборудования целесообразно работать при пониженных параметрах теплоносителя;
- д) При величине протечки $G \geq 4$ кг/час эффект «хайд-аут» практически нивелируется и расчет протечки может проводиться по любым радионуклидам — продуктам деления, присутствующим в теплоносителе в нейтральной или ионной форме. Точность определения протечки по данным радиохимического анализа в последнем случае была подтверждена показаниями штатного уровнемера первого контура.

При исследовании негерметичности 1-го контура наиболее информативные результаты о содержании в теплоносителях 187-W были получены в рамках исследовательского радиохимического контроля, так как нормативными требованиями его определение не предусмотрено. Это даёт основание утверждать, что для получения максимальной информации о причинах образования и развития дефекта теплообменного оборудования необходимо использовать данные радиохимического анализа теплоносителя и среды вторичного контура по содержанию в них продуктов деления и активации в возможно полном объёме. Если же ограничиваться только рамками эксплуатационного контроля, то наиболее представительные результаты для оценки величины протечки гарантируются при использовании в качестве реперов газообразных продуктов деления.

2.3. Экспрессный радиохимический анализ (ЭРА)

2.3.1. Предпосылки разработки методов ЭРА

Приведенные в подразделах 2.1 и 2.2.4 сведения о радионуклидном составе водных технологических сред ЯЭУ, образующихся при их эксплуатации, и проблемах обеспечения радиационной безопасности объектов атомной энергетики явились исходной предпосылкой для совершенствования существующих и разработки новых методов радиохимического анализа.

На начальном этапе развития атомной энергетики для радиохимического анализа любых водных сред, начиная с теплоносителей первых контуров ЯЭУ и заканчивая сбросными водами, применялись методики, основанные на классической схеме радиохимического анализа, включавшей целый комплекс длительных рутинных процедур выделения радионуклидов и приготовления источников для измерения их радиоактивности. Ограничения в возможностях классических методов радиохимического анализа связаны с ограниченными возможностями существовавших на тот момент времени средств регистрации ядерных излучений, а соответственно и методов идентификации радионуклидов. Основными критериями идентификации служили химические свойства изотопных носителей, на которых выделялись радионуклиды, и периоды полураспада последних. Для определения содержания выделенных на носителях радионуклидов измерялась β -активность приготовленных препаратов. При этом недостаточная характеристичность β -излучения не позволяла оценить их радиохимическую чистоту, а соответственно и оценить возможные влияния сопутствующих примесей. Закономерным следствием столь сложной схемы являлось отсутствие средств автоматизации радиохимического анализа и ограничения в возможностях получения оперативной информации о радиационной обстановке на контролируемых объектах.

Оперативность получения информации является обязательным требованием, как для технологического, так и для экологического радиационного контроля, т.к. независимо от конкретно решаемых задач при выполнении радиохимических анализов на объектах ядерной энергетики важное значение имеет время, затрачиваемое на получе-

ние конечного результата. Оперативный контроль позволяет сделать своевременную оценку энерговыработки, состояния оборудования, миграции радионуклидов, радиационной и экологической обстановки, как на самом объекте, так и в зоне его расположения. Кроме того экспрессность выполнения анализов в случае высокоактивных сред обеспечивает снижение дозовых нагрузок на персонал, выполняющий радиохимические анализы.

В поиске альтернативных схем радиохимического анализа решающую роль сыграло создание измерительной аппаратуры, обладающей высокой разрешающей способностью. В первую очередь полупроводниковых γ -спектрометров с Ge (Li) детекторами.

Поскольку подавляющее большинство радионуклидов обладает характеристическим γ -излучением, появилась возможность их идентификации и определения активности по результатам регистрации спектров γ -излучения. Но и в этом случае для минимизации взаимного влияния радионуклидов сохранилась необходимость их предварительного разделения и (или) выделения и концентрирования. В сложившейся ситуации возникла идея экспрессного радиохимического анализа, сущность которой заключалась в том, что для идентификации и определения активности отдельных радионуклидов по их γ -спектрам достаточным является разделение радионуклидов на группы с соизмеримыми уровнями активности радионуклидов в составе каждой группы и их концентрирование по отношению к радионуклидам с более высокой активностью. В конечном итоге идея метода сводится к тому, что для радиохимического анализа с γ -спектрометрической регистрацией радионуклидов можно ограничиться групповым выделением и концентрированием радионуклидов. Эта идея впервые была реализована в методе экспрессного хроматографического радиохимического анализа (ЭХРА) [47, 48].

2.3.2. Экспрессный хроматографический радиохимический анализ

2.3.2.1. Принципы ЭХРА и общая схема его проведения

Первой попыткой практического воплощения идеи экспрессного радиохимического анализа, основанного на сочетании селективного

выделения и концентрирования радионуклидов с γ -спектрометрическим определением их активности, явился вышеупомянутый метод (ЭХРА). При его создании автор руководствовался следующими постулатами:

1 — для избирательного выделения и концентрирования радионуклидов из жидких и газообразных сред необходимы сорбенты и экстрагенты, обеспечивающие максимально высокие коэффициенты распределения и коэффициенты селективности выделяемых радионуклидов по отношению к сопутствующим примесям;

2 — какими бы высокими коэффициентами распределения и коэффициентами селективности ни характеризовалась та или иная экстракционная или сорбционная системы, обеспечение полноты выделения и разделения гарантируют только хроматографические условия межфазного распределения, т.е. выделение радионуклидов должно осуществляться в хроматографических условиях;

3 — выделение радионуклидов из нескольких параллельных проб приводит к увеличению продолжительности анализа и является одним из источников погрешностей, а при анализе теплоносителя первого контура вызывает необходимость переработки больших объёмов высокоактивных сред, что увеличивает дозовые нагрузки на персонал, выполняющий радиохимические анализы;

4 — стадии десорбции или реэкстракции выделенных радионуклидов являются необходимыми только в случае определения радионуклидов, не имеющих γ -излучения, так как источниками γ -излучения для определения активности выделенных γ -излучающих радионуклидов могут служить сами сорбаты и экстракты;

5 — выделение радионуклидов в режиме экстракционной или ионообменной хроматографии при коэффициентах распределения и скоростях фильтрации, гарантирующих отсутствие их «проскока» через хроматографическую колонку, исключает необходимость определения «химического выхода» радионуклидов в процессе выделения, так как условиями выделения, выбранными в процессе разработки методики, гарантируется полнота их выделения;

6 — использование монолитных сорбентов и придание сорбентам, находящимся в хроматографической колонке, фиксированной геометрической формы и размеров, сохраняющихся в процессе выделения радионуклидов и при последующих манипуляциях извлечения

сорбентов из хроматографической колонки и проведения γ -спектрометрических измерений активности выделенных на них радионуклидов, исключает необходимость в специальной стадии приготовления источников для измерений активности выделенных радионуклидов, такими источниками могут служить сами сорбенты, извлеченные из колонки.

Чтобы в общей схеме анализа совместить операции группового выделения радионуклидов и приготовления источников радиоактивных излучений для измерения их активности потребовались специальные блочные сорбенты [49], явившиеся предвестниками ныне широко используемых в хроматографии монокристаллических сорбентов [50, 51].

Общим решением, предложенным для синтеза блочных сорбентов, явилось введение сорбционного модификатора в пористую полимерную матрицу. В качестве материала матриц были испытаны различные полимеры, из которых по совокупности химических и механических свойств, а также пористой структуры, предпочтение отдано политетрафторэтилену. К настоящему времени разработаны и производятся блочные сорбенты, ориентированные на решение всего комплекса задач радиохимического анализа водных технологических сред ЯЭУ, сбросных и природных вод, перечисленные в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Блочные сорбенты для ЭХРА

Сорбционно-активный компонент или экстрагент и условное обозначение сорбента	Выделяемые радионуклиды
Отсутствует, механический фильтр (МФ)	Коллоидные и взвешенные формы ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{106}Ru , ^{144}Ce , ^{95}Zr , ^{96}Nb , ^{239}Np и т.п.
Триоктиламин, (ТОА)	^{18}F , ^{51}Cr , ^{99}Mo , $^{131-135}\text{I}$, ^{187}W
Ди-2-этилгексилортофосфорная кислота (Д2ЭГФК)	Ионные формы ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn , $^{90,91,92}\text{Sr}$, $^{139,140}\text{Ba}$, ^{140}La , ^{144}Ce
Сурьмяная кристаллическая кислота (СКК)	^{24}Na , ^{90}Sr , $^{139,140}\text{Ba}$
Ферроцианид калия, кобальта (ФЦ)	Ионные формы ^{60}Co , $^{134,137,138}\text{Cs}$
Сульфид железа (СЖ)	Ионные формы ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn
Мелкодисперсное серебро (С)	$^{131-135}\text{I}$
Сульфат бария-кальция (СБК)	^{90}Sr , $^{139,140}\text{Ba}$,
Диоксид циркония (ДЦ)	^{18}F , ^{99}Mo , ^{187}W

Создание блочных монолитных сорбентов, модифицированных неорганическими ионообменниками и органическими экстрагентами, селективными к определённым группам радионуклидов, обеспечило реализацию пунктов 2.4, 5 и 6 исходных постулатов, положенных в основу метода ЭХРА. Окончательная схема анализа на принципах этого метода свелась к ряду простейших операций:

- Заполнения хроматографической колонки блочными монолитными сорбентами стандартизированной формы и размеров, расположенными в определенной последовательности, соответствующей объекту анализа с точки зрения соотношения активностей, находящихся в нем радионуклидов в порядке снижения их удельной активности.
- Введения в пробу анализируемой среды корректирующего раствора с целью стабилизации радионуклидов в определённых химических формах и создания необходимых условий для их избирательного выделения на соответствующих сорбентах.
- Фильтрации заданного объёма анализируемого раствора через хроматографическую колонку с системой последовательно расположенных в определенной последовательности сорбентов.
- Промывки системы сорбентов в хроматографической колонке раствором, аналогичным по составу исходному, но не содержащему радионуклидов.
- Продувки колонки воздухом для вытеснения водного раствора из её свободного объёма.
- Выгрузки сорбентов из хроматографической колонки в измерительные кюветы.

При этом по сравнению с классической схемой радиохимического анализа из него исключены потерявшие смысл операции: введения в анализируемую среду носителей, определения химического выхода радионуклидов и приготовления источников для измерения их радиоактивности.

Порядок расположения сорбентов в колонке, отвечающий специфике объекта анализа, предполагает выделение радионуклидов в последовательности уменьшения их удельной активности в анализируемой среде. Выполнение этого условия делает незначительными эффекты случайных остаточных загрязнений вышерасположенных

по направлению фильтрации пробы сорбентов несорбируемыми ими по прямому назначению радионуклидами, выделяемыми на нижеследующих слоях сорбентов.

Как уже отмечалось выше, число и комбинации сорбентов различных типов из приведённых в табл. 2.2, и порядок их расположения в колонках определяются спецификой радионуклидного состава анализируемых сред и решаемой задачей:

- В случае комплексного анализа теплоносителей 1-х контуров ЯЭУ в колонке последовательно сверху вниз устанавливаются сорбенты: МФ, ТОА, Д2ЭГФК и ФМА или ФЦ;
- Для контроля герметичности теплообменного оборудования ЯЭУ применяются: ДЦ, Д2ЭГФК, С и ФМА;
- Для контроля влажности пара в реакторах кипящего типа: ФМА и СКК;
- Для контроля водных сбросов АЭС: СКК, ФЦ и ТОА;
- Для контроля ЖРО — МФ, СЖ, ФЦ и СБК.

Назначение сорбентов каждого типа будет рассмотрено при описании соответствующих методик анализа. Во всех случаях откорректированная по составу проба анализируемой среды фильтруется через систему из последовательно установленных в хроматографической колонке (ХК) блочных сорбентов (рис. 2.6).

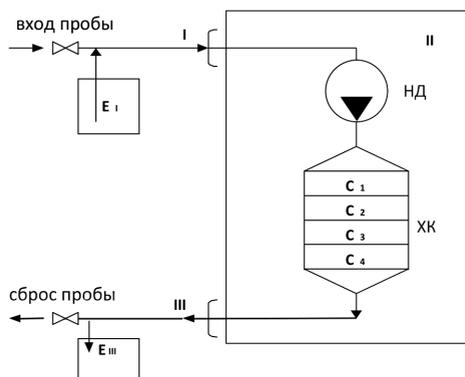


Рис. 2.6. Схема установки для выполнения радиохимического анализа «Уран-07» по методу ЭХРА с выделением радионуклидов на блочных сорбентах. I—ввод пробы по линии пробоотбора или из пробоотборной емкости E_I; II—линия сброса; ХК—хроматографическая колонка с блочными сорбентами С1—С4; НД—перистальтический насос-дозатор; E_{II}—дренажная емкость.

Для решения большинства перечисленных выше задач используются блочные монолитные сорбенты диаметром 24 мм и высотой 20 мм. Эти размеры гарантируют полноту выделения соответствующих радионуклидов из проб, объемом до 2-х литров. Этого объема вполне достаточно для достижения требуемых нижних границ диапазонов определяемых концентраций радионуклидов во всех решаемых задачах. Увеличение размеров сорбентов требуется в случае анализа низкоактивных сред, таких как сбросные воды, о чём будет сказано при описании соответствующей методики.

Приведённый порядок расположения сорбентов в каждом случае гарантирует достаточную для γ -спектрометрического определения выделенных на них целевых радионуклидов «радиохимическую чистоту» получаемых препаратов. При этом их «радиохимической чистоты», достаточно для определения выделенных радионуклидов не только на γ -спектрометре с Ge(Li)-детектором, обладающим высоким разрешением линий в регистрируемых γ -спектрах, но и на обычном сцинтилляционном γ -спектрометре. Выше сформулированные подходы к выбору сорбентов и порядка их расположения в хроматографических колонках иллюстрируются на примерах методик, описанных в следующих подразделах.

2.3.2.2. Методика ЭХРА теплоносителей 1-х контуров ЯЭУ

Первой и важнейшей для объектов атомной энергетики явилась методика ЭХРА для комплексного определения радионуклидов в теплоносителях 1-х контуров ЯЭУ. В этом случае механический фильтр (МФ), изготовленный из политетрафторэтилена, обеспечивает фильтрационное выделение АПК, преимущественно находящихся во взвешенном состоянии, активность которых при герметичных оболочках твэл, как правило, превышает активность радионуклидов-продуктов деления (ПД). Поэтому их выделение на первом по направлению фильтрации пробы сорбенте исключает загрязнение радионуклидами АПК нижерасположенных сорбентов. Эффективность выделения АПК на фильтрах из пористого политетрафторэтилена обеспечивается не только ситовым эффектом, но и электростатическим взаимодействием частиц продуктов коррозии на основе оксидов железа (III), имеющих в водных растворах положительный заряд по-

верхности, с отрицательно заряженной в водных растворах поверхностью политетрафторэтилена. Следующие по порядку в колонке сорбенты по структуре аналогичны МФ, но отличаются введенными в них сорбционно-активными модификаторами: селективными к определенным группам радионуклидов экстрагентами или неорганическими сорбентами, аббревиатуры названий которых приведены в табл. 2.2.

ТОА обеспечивает количественное выделение радионуклидов йода, определяющих активность присутствующих в теплоносителе ПД, что исключает загрязнение ими расположенных далее сорбентов: Д2ЭГФК используется для выделения радионуклидов стронция и бария, ФМА или ФЦ— для выделения цезия. Те и другие имеют более низкие уровни активности в теплоносителях 1-х контуров по сравнению с радионуклидами йода.

Для выделения перечисленных радионуклидов из пробы теплоносителей 1-х контуров ЯЭУ на соответствующих сорбентах необходима корректировка его состава добавкой сульфитно-ацетатного буферного раствора, который решает две задачи. Во-первых, стабилизирует все вероятные формы существования радионуклидов йода в форме I^- , количественно извлекаемой ТОА. Во-вторых, обеспечивает подкисление пробы до $pH=3$, при котором радионуклиды цезия фильтруются через сорбент Д2ЭГФК без поглощения, удерживаясь на ФМА или ФЦ, в то время как радионуклиды Sr и Ba выделяются на Д2ЭГФК.

Максимальную информативность методике ЭХРА дополнительно обеспечивает определенный регламент измерения активности радионуклидов, выделенных на блочных сорбентах, который выбирается исходя из периодов полураспада наиболее значимых радионуклидов. Как правило, достаточным является двукратное измерение активности каждого сорбента: в течение 1–3 часов и спустя 24 часа после отбора пробы. При этом обеспечиваются пределы обнаружения всех радиационно значимых радионуклидов от единиц до 109 Бк/кг.

2.3.2.3. Методика определения влажности пара на реакторах кипящего типа

В случае контроля влажности пара необходимо определить в его конденсате концентрацию ^{24}Na , по соотношениям активности которого

в паре и в теплоносителе определяется этот важный для реакторов кипящего типа показатель. При этом определение объемной радиоактивности ^{24}Na в теплоносителе, как правило, может быть выполнено прямым γ -спектрометрическим измерением радиоактивности пробы небольшого (~ 0.1 л) объема, так как равновесная радиоактивность ^{24}Na в нём составляет 10^3 – 10^5 Бк/л (10^{-5} – 10^{-7} Ки/л). Кроме того, существенным фактором является его уникальный спектр γ -излучения и тот факт, что другие радионуклиды, присутствующие в теплоносителе, обычно имеют меньшие или соизмеримые уровни радиоактивности и не препятствуют определению активности ^{24}Na .

Измерение объемной активности ^{24}Na в конденсате пара осложнено рядом причин. Во-первых, влажность пара на АЭС с кипящими реакторами обычно находится на уровне (0.01–0.001 %) и соответственно объемная активность ^{24}Na в конденсате пара составляет 0.1–1 Бк/л. Определить ^{24}Na при таком низком уровне содержания с достаточной точностью прямым измерением активности проб, используя даже их большие объемы, затруднительно. Во-вторых, пар обогащен относительно теплоносителя летучими продуктами деления (изотопы криптона, ксенона) и их дочерними радионуклидами (^{91}Sr , ^{92}Sr , ^{138}Cs). При этом энергия γ -излучения последнего близка к энергии характеристических линий γ -излучения ^{24}Na .

Определять фактическую влажность пара на РБМК в нормальных эксплуатационных условиях позволяет ЭХРА за счёт селективного концентрирования ^{24}Na из конденсата пара после предварительного выделения из него ^{138}Cs , активность которого в паре, благодаря газобразному предшественнику в цепи радиоактивного распада, обычно существенно превышает активность ^{24}Na . Отсюда и следует выбор порядка расположения сорбентов в хроматографической колонке в этом случае. ФЦ служит для отделения ^{138}Cs , а СКК для селективного выделения ^{24}Na со сколь угодно большими коэффициентами его концентрирования, обеспечивающими необходимую высокую чувствительность методики определения влажности пара [52].

2.3.2.4. Методика ЭХРА сбросных вод

В случае анализа сбросных вод по схеме ЭХРА потребовалось существенное увеличение размера сорбентов: диаметр— 80 мм, высота— 20 мм, объём ~ 100 см³, что позволило увеличить объём проб до

40 л. Схема ЭХРА в этом случае рассчитана на определение в сбросных водах всех потенциально опасных радионуклидов во всех вероятных формах их существования в этих средах. Конкретная методика анализа сбросных вод ЯЭУ предусматривает групповое концентрирование радионуклидов на системе из трёх последовательно расположенных блочных сорбентов (табл. 2.3) [53].

Таблица 2.3. Система сорбентов для выделения радионуклидов из водных сбросов ЯЭУ

Сорбент или экстрагент на пористом политетрафторэтилене	Выделяемый радионуклид
Сурьмяная кислота (СКК)	Радионуклиды, сорбированные на взвесьях и многозарядные катионные формы радионуклидов (Co, Mn, Sr и др.)
Ферроцианид кобальта-калия (ФЦ)	Радиоизотопы Cs, ионные формы Co
Триоктиламин (ТОА)	Радиоизотопы I и анионные формы радионуклидов Mo, Sr, Tc, Ru.

Первый по порядку расположения в хроматографической колонке сорбент представляет собой пористую политетрафторэтиленовую матрицу, модифицированную сурьмяной кристаллической кислотой (СКК). При этом последняя выполняет функцию сорбента-коллектора многозарядных катионных форм радионуклидов, в то время как ПТФЭ-матрица сорбента служит механическим фильтром для удержания в порах блочного сорбента радиоактивных взвесей и коллоидов. Соответственно, на сорбенте СКК происходит выделение наибольшего числа радионуклидов. При необходимости дифференцированного определения взвешенных и многозарядных катионных форм радионуклидов перед СКК в хроматографической колонке первым устанавливается специальный механический фильтр из блочного политетрафторэтилена без модификатора.

Для выделения радионуклидов, присутствующих в анионных формах, по аналогии с методикой анализа теплоносителя 1-го контура предпочтение отдано экстракционно-хроматографическому сорбенту с использованием в качестве экстрагента триоктиламина (сорбент ТОА) или смеси технических триалкиламинов (сорбент ТАА), практически не отличающейся по экстракционной способности к анионным формам радионуклидов от ТОА. В описываемой схеме для выделения

радионуклидов цезия используется сорбент ФЦ, обеспечивающий максимальные коэффициенты распределения и селективности при их выделении. При выделении радионуклидов из водных сбросов порядок установки двух последних сорбентов, как правило, не принципиален, т. к. радионуклиды йода и цезия в водных сбросах, как правило, находятся в соизмеримых концентрациях или содержание последних может даже превосходить содержание радиоiodа.

Исследования влияния кислотности среды на эффективность выделения радионуклидов из природных и сбросных вод на выбранных сорбентах показали, что СКК и ФЦ могут функционировать как сорбенты в широком диапазоне pH, в то время как ТОА и ТАА проявляют экстракционные свойства только в кислой среде. Оптимальные условия соответствуют pH = 2. При этом наряду с созданием условий для проявления анионообменных свойств ТОА в этом случае сохраняются высокие коэффициенты распределения многозарядных катионных форм радионуклидов на СКК. Кроме того, при подкислении исходного раствора до pH = 2 предотвращается сорбция радионуклидов на пробоотборной посуде из полиэтилена, стекла и нержавеющей стали, что обеспечивает большую воспроизводимость результатов анализов. В выбранной схеме выделения радионуклидов лимитирующей стадией с точки зрения динамической сорбционной ёмкости, а соответственно и допустимого объёма пробы является выделение радионуклидов йода на сорбенте с ТОА и (или) ТАА. Результаты испытания рассматриваемой методики на модельных растворах и реальных сбросных водах показали, что при использовании системы блочных сорбентов МФ, СКК, ФЦ, ТОА обеспечивается эффективное извлечение из водных растворов всей совокупности ионных, коллоидных и псевдоколлоидных форм радионуклидов. Коллоидные и псевдоколлоидные формы радионуклидов ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn , а также ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{144}Ce выделяются на механическом фильтре. Катионные формы радионуклидов преимущественно выделяются на СКК (^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn и другие). Анионные формы ^{51}Cr , ^{131}I , а также ^{99}Mo , ^{187}W , ^{106}Ru выделяются на ТОА. С учётом неоднозначности существования некоторых радионуклидов в сбросных водах в определённых химических формах они распределяются между несколькими сорбентами. Активированные продукты коррозии распределяются между МФ и СКК, причём 40 % Mn, 60 % Co и Zn и около 100 % железа

сорбируются на механическом фильтре. С учётом неоднозначности форм существования АПК в сбросных водах два блочных сорбента МФ и СКК—в методике анализа сбросных вод обычно объединены в один сорбент-коллектор. Данный приём дополнительно позволяет сократить время γ -спектрометрических измерений активности сорбентов с выделенными на них радионуклидами.

Учитывая большое число радионуклидов, выделяемых на каждом сорбенте в методике анализа сбросных вод, и многообразие форм существования в них этих радионуклидов, для идентификации последних и определения их содержания радиоактивность сорбентов в этом случае измеряется на полупроводниковом Ge(Li) γ -спектрометре. Предел обнаружения радионуклидов при объёме детектора 50 см³, равный утроенной погрешности измерения фона ($3\sigma_{\phi}$), составляет 0.1–3 Бк/л, что позволяет определять все присутствующие в воде γ -излучающие радионуклиды на нормируемых уровнях их концентраций (рис. 2.7).

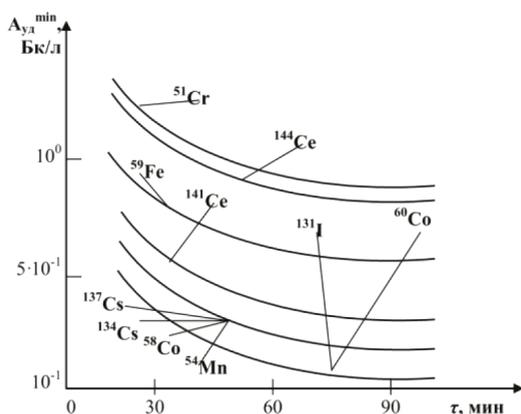


Рис. 2.7. Зависимости пределов обнаружения радионуклидов в водных сбросах АЭС от длительности измерения (объем пробы 40 л, сорбенты диаметром 80 мм, высотой 20 мм, детектор ДГДК-50А, толщина свинцовой защиты 5 см)

Испытания методики определения γ -излучающих радионуклидов, основанной на их групповом выделении, проводились на реальных сбросных водах ЛАЭС во время возникшей там аварийной ситуации с повышением активности сбросных вод в пределах установленных нормативов. Но в тоже время по стечению обстоятельств были созданы

условия, обеспечившие возможность достоверного определения радионуклидов в водных сбросах.

Проверка правильности результатов анализа сбросных вод при принципиальной невозможности адекватного эталонирования подобных объектов анализа осуществлялась сравнительным методом с использованием стандартной осадительной методики [54] и методом выпаривания проб с прямым γ -спектрометрическим измерением «сухого остатка» C_0 .

По результатам испытаний были вычислены коэффициенты, учитывающие долю радионуклидов, выделенных осадительным методом (K_1) и методом выпаривания (K_2), по отношению к активности тех же радионуклидов, выделяемых методом ЭХРА (табл. 2.4).

Таблица 2.4. Относительная полнота выделения радионуклидов в случае применения различных методик радиохимического анализа водных сбросов АЭС

№	Радионуклид	$K_1 = A_{oc}/A_{xp}$	$K_2 = A_{co}/A_{xp}$
1	^{137}Cs	0.21 ± 0.01	0.67 ± 0.30
2	^{134}Cs	0.28 ± 0.02	0.84 ± 0.40
3	^{131}I	—	0.83 ± 0.35
4	^{144}Ce	0.93 ± 0.19	0.70 ± 0.22
5	^{95}Zr	0.39 ± 0.24	0.87 ± 0.65
6	^{95}Nb	0.64 ± 0.15	1.20 ± 0.20
7	^{103}Ru	0.46 ± 0.20	0.48 ± 0.26
8	^{51}Cr	0.59 ± 0.22	0.93 ± 0.25
9	^{54}Mn	0.92 ± 0.28	1.20 ± 0.45
10	^{58}Co	0.93 ± 0.40	1.20 ± 0.20
11	^{60}Co	1.25 ± 0.11	1.16 ± 0.40
12	^{59}Fe	0.64 ± 0.42	0.83 ± 0.45

Примечание: A_{oc} — активность радионуклидов, выделенных в случае осадительной методики, A_{co} — активность радионуклидов в сухом остатке, полученном при упаривании проб, A_{xp} — активность радионуклидов, выделенных по методике ЭХРА.

Полнота выделения в данном случае является критерием правильности определения радионуклидов по той или иной методике. Как следует из таблицы 2.4, полнота выделения радионуклидов при групповом выделении по схеме ЭХРА практически всегда выше, чем

при использовании осадительной методики и удовлетворительно согласуется с результатами, полученными измерением активности сухого остатка.

Пределы обнаружения контролируемых радионуклидов по методике ЭХРА при объёме пробы 40 л и времени анализа 60 минут находятся в диапазоне 0.2–2.0 Бк/л. При этом время, затрачиваемое на выполнение анализа по этой методике составляет 1.5–2.0 часа, что значительно меньше времени определения радионуклидов по методикам, основанным на упаривании проб (3–4 суток) и на их выделении методом осаждения (24 часа). При этом минимальное число аналитических операций и их относительная простота резко снижают вероятность субъективных ошибок анализа.

2.3.2.5. Методика комплексного ЭХРА низкоактивных водных сред, включающая определение радионуклидов стронция традиционными методами

В нормальных условиях эксплуатации радиационная обстановка в водоёмах-охладителях ЯЭУ определяется накоплением долгоживущих радионуклидов активационного и осколочного происхождения. Современным радиационным нормированием в водоёмах-охладителях АЭС ограничивается предельное содержание целого ряда радионуклидов: ^{51}Cr , $^{52,54}\text{Mn}$, ^{59}Fe , $^{58,60}\text{Co}$, ^{64}Cu , ^{65}Zn , $^{89,90}\text{Sr}$, ^{95}Zr , ^{95}Nb , $^{103,106}\text{Ru}$, $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{109}Cd , $^{124,125}\text{Sb}$, $^{129,131}\text{I}$, $^{141,144}\text{Ce}$, ^{239}Pu на уровне 10^{-2} – 10 Бк/л [4]. Поэтому методика комплексного ЭХРА воды в водоёмах-охладителях АЭС должна обеспечивать возможность параллельного определения всех перечисленных радионуклидов.

Описанная в предыдущем разделе методика на принципах ЭХРА, предназначенная для анализа сбросных вод, с точки зрения повышения экспрессности явилась только частичным решением проблемы. Заложенная в ней общая схема ЭХРА, ориентированная на групповое выделение радионуклидов, приводит к получению нескольких источников излучения, требующих длительных измерений, учитывая низкий уровень активности выделенных на них радионуклидов. Подобные параллельные измерения существенно удлиняют анализ и во многом бессмысленны, так как в случае γ -спектрометрических измерений при разрешающей способности $\text{Ge}(\text{Li})$ детектора для определения всех

γ -излучающих радионуклидов достаточно одновременного измерения концентрата всех радионуклидов. Второе ограничение вышеописанной методики — невозможность определения радионуклидов, не имеющих γ -излучения и, что особенно существенно для радиационного контроля водных сбросов и природных вод в зоне воздействия ЯЭУ — невозможность определения радионуклидов стронция.

Поэтому следующим шагом в направлении совершенствования методов радиохимического анализа низкоактивных водных сред ЯЭУ явилась разработка комплексной методики, ориентированной на возможность последовательного выделения из одной пробы раствора всех γ -излучающих радионуклидов, содержание которых нормируется в воде водоемов-охладителей и в водных сбросах ЯЭУ, а после этого — выделение и определение радионуклидов $^{89,90}\text{Sr}$ в фильтрате после ЭХРА.

Чтобы минимизировать временные затраты на измерение активности выделенных радионуклидов очевидным решением явилось создание композитного сорбента, который мог бы обеспечить одновременное выделение и концентрирование всех вышеперечисленных радионуклидов, обладающих γ -излучением, но не сорбирующего радионуклиды стронция.

При выборе композитного сорбента исходили из того, что при чувствительности полупроводниковых $\text{Ge}(\text{Li})$ -детекторов типа ДГДК около $1 \cdot 10^2$ Бк для определения активности радионуклидов на нормируемых уровнях 10^{-1} Бк/л коэффициенты концентрирования должны иметь величину $\geq 1 \cdot 10^3$.

Поскольку весь круг контролируемых радионуклидов из-за существенных различий в их химических свойствах одновременно сконцентрировать в $1 \cdot 10^3$ раз на одном сорбенте практически невозможно, была выбрана необходимая для решения подобной задачи композиция сорбирующих материалов. Большинство элементов (Sr , Mn , Fe , Co , Zn , Cu , Ag , Sb), присутствие радиоизотопов которых возможно в водных средах ЯЭУ, относятся к числу халькофильных, т.е. их объединяет общее свойство образовывать трудно растворимые сульфиды. Поэтому в качестве одного из компонентов сорбента-коллектора выбраны неорганические сорбенты, содержащие сульфидные групп.

Выбор конкретного сульфидного сорбента из ряда сульфидов тяжелых металлов основывался на известной корреляции рядов се-

лективности и растворимости, имеющей место для оксигидратных и сульфидных сорбентов [60], проявляющейся в способности каждого сульфида предпочтительно сорбировать по ионообменному механизму ионы металлов, сульфиды которых образуют менее растворимые соединения, чем сам сульфидный сорбент. Исходя из этой предпосылки, наибольшей сорбционной активностью по отношению к ионам халькофильных элементов должны обладать MnS и FeS, растворимость которых существенно выше, чем растворимость сульфидов Ni, Co, Zn, Cu, Cd и других элементов, радионуклиды которых могут присутствовать в объектах анализа. Окончательное предпочтение отдано FeS, как наиболее доступному реагенту. Учитывая растворимость FeS в кислых средах, подобный выбор ограничил возможности корректировки состава анализируемых водных сред в плане включения операций их подкисления, что исключило возможность применения ТОА и ТАА для выделения анионных форм радионуклидов.

Для концентрирования радиойода и др. радионуклидов, присутствующих в водных сбросах в анионных формах, из нейтральных растворов в качестве наиболее эффективного сорбента был выбран сильноосновный анионит АВ-17-8 чс (в ОН—форме). В качестве третьего компонента композиционного сорбента, с учётом ранее полученных данных по сорбции ^{137}Cs ферроцианидом кобальта-калия, был выбран последний. Для выделения остальных радионуклидов, а именно $^{141,144}\text{Ce}$, ^{95}Zr , ^{95}Nb выбор специальных сорбентов не требуется, исходя из предположения, что 3-х компонентная система сорбентов достаточна для того, чтобы эффективно поглощать типичные для последней группы радиоизотопов гидролизованные и адсорбированные на коллоидах и взвесах формы за счет адгезии при механической фильтрации.

Окончательный состав композиционного сорбента: гранулированный ПТФЭ, модифицированный FeS (20 % FeS + 80 % ПТФЭ), ферроцианид калия-кобальта (10 % ФЦ + 90 % ПТФЭ) и анионит АВ-17-8 чс в объёмном соотношении 2 : 1 : 2.

Для последовательного выделения из одной пробы контролируемой среды всех γ -излучающих радионуклидов и отдельно — радионуклидов стронция, наряду с выбором композитного сорбента для суммарного выделения γ -излучающих радионуклидов потребовался выбор адекватного сорбента для выделения радионуклидов стронция.

Из большого числа сорбентов в разное время предлагавшихся для этой цели по совокупности таких характеристик, как ёмкость до проскока в условиях сорбции из минерализованных вод и обратимость сорбции, позволяющей легко решить проблему его десорбции, в качестве наполнителя второй колонки в комплексной методике анализа низкоактивных сред выбран сильнокислотный сульфокатионит КУ-2.

Окончательный вариант методики комплексного радиохимического анализа низкоактивных водных сред, предусматривает фильтрацию пробы через две последовательно соединённые колонки: с композитным сорбентом-коллектором и с сульфокатионитом, с последующим элюированием стронция из второй колонки раствором 2 моль/л HNO_3 . Схема установки для проведения анализа по этой методике приведена на рис. 2.8.

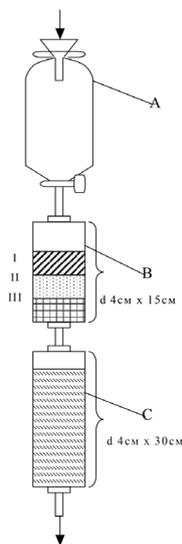


Рис. 2.8. Схема установки для комплексного определения γ -излучающих радионуклидов и ^{90}Sr в природных и сбросных водах.

A — сосуд с пробой анализируемой среды; *B* — колонка с сорбентами для выделения γ -излучающих радионуклидов: *I* — FeS ; *II* — ФЦ(Co, K); *III* — АВ-17 в OH -форме в объемном соотношении 2 : 1 : 2; *C* — колонка с сорбентом для извлечения Sr : КУ-2 в H^+ -форме.

Проверка аналитических характеристик предложенной методики проводилась на модельных растворах. Для обеспечения максимального

приближения модельных растворов к реальным пробам сбросных вод растворы радионуклидов в ионных формах вводились в определённый объём природной воды из водоёма-охладителя и подвергались циклу операций нагрева до 90 °С и охлаждения до комнатной температуры с целью их стабилизации в физико-химических формах, аналогичных присутствующим в водных сбросах ЯЭУ. В опытах использовались колонки В и С, соединённые по схеме, приведённой на рис. 2.8. Заполнение первой колонки сорбентами проводилось послойно в следующей последовательности сверху вниз: сульфид железа—ферроцианид-анионит. Анализируемая среда фильтровалась через сорбенты с расходом 2 л/ч независимо от пропускаемого объема. Концентрирование радионуклидов проводилось из проб объемом 10, 20, 30, 40 л, степень концентрирования при этом составляла соответственно $2.5 \cdot 10^2$; $5 \cdot 10^2$; $7.5 \cdot 10^2$; $1 \cdot 10^3$. После пропуска проб сорбенты в первой колонке продувались воздухом, перемешивались и помещались в измерительную кювету для γ -спектрометрического анализа их радиоактивности.

Таблица 2.5. Результаты проверки аналитических характеристик методики комплексного радиохимического анализа низкоактивных водных сред

Радионуклид	Введено в пробу A_0 , Бк/л	Найдено $\bar{A} \pm \epsilon$, Бк/л	$\bar{A} / A_0, \%$	$v, \%$
^{137}Cs	0.5 + 2	(0.5 ± 0.2) + 2	100	18
^{60}Co	6.9 + 3	(6.3 ± 1.8) + 3	91	23
^{131}I	4.2 + 1	(3.8 ± 0.8) + 1	90	8
^{51}Cr	1.6 + 3	(1.3 ± 0.3) + 3	81	10
^{54}Mn	4.0 + 2	(3.4 ± 0.7) + 2	85	17
^{65}Zn	0.9 + 2	(0.8 ± 0.2) + 2	89	20
^{106}Ru	8.1 + 1	(8.5 ± 3.3) + 1	105	31
^{144}Ce	6.5 + 1	(6.0 ± 2.0) + 1	92	25
^{59}Fe	1.8 + 1	(1.7 ± 0.2) + 1	94	9
^{95}Zr	5.7 + 1	(6.0 ± 1.5) + 1	105	20
^{95}Nb	5.0 + 1	(3.5 ± 1.2) + 1	70	28

Примечание: ϵ — доверительные границы погрешности результата анализа, вычисленные при степени надежности 0.95; v — коэффициент вариации. Во второй и третьей графах запись +n означает 10^n .

Полученные данные (табл. 2.5) показывают, что методика обеспечивает воспроизводимость результатов определения для большинства радионуклидов в пределах 20 %. В отдельных случаях (для ^{106}Ru , ^{51}Cr , ^{95}Nb) воспроизводимость находится на уровне 30 %. Значимая систематическая погрешность, обусловленная неполнотой сорбции, также не превышает 30 %. Определение ^{90}Sr производилось по дочернему радионуклиду ^{90}Y по традиционной методике с использованием изотопных носителей [51], которая включена в методику комплексного радиохимического анализа по схеме, приведённой на рис. 2.9.

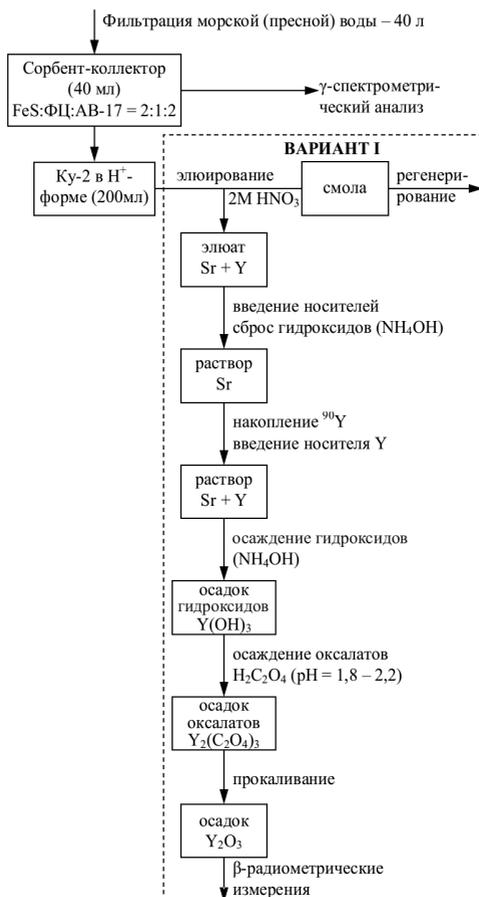


Рис. 2.9. Схема определения ^{90}Sr по методике комплексного радиохимического анализа природных вод.

Проверка работоспособности предлагаемой комплексной методики проводилась на природных водах с солесодержанием 0.1–4.5 г/л. Полученные результаты сравнивались с результатами, полученными с помощью общепринятой методики радиохимического анализа, основанной на последовательном осаждении ферроцианидов, гидроксидов и карбонатов [54]. Во всех случаях получена удовлетворительная сходимость результатов.

Разработанный вариант методики комплексного радиохимического анализа используется в системе постоянного контроля усредненных месячных проб сбросных вод на ряде отечественных АЭС.

2.3.2.6. Методики ЭХРА воздушных выбросов АЭС

Принципы ЭХРА распространяются и на решение задач радиационного контроля газообразных сред. Одной из важнейших и наиболее сложных задач радиационного контроля на объектах атомной энергетики является определение в атмосферном воздухе рабочей зоны и в воздушных выбросах радионуклидов йода. Сложность этой задачи связана с разнообразием форм существования радиойода в воздушных средах, включая присутствие радиойода в воздушных выбросах в форме йодорганических соединений, образующихся в теплоносителях 1-х контуров ЯЭУ при взаимодействии радионуклидов йода с продуктами деструкции ионообменных смол. Для решения проблемы их выделения потребовалась разработка специального сорбента—Силоксида, представляющего собой синтезированный по определенной технологии пористый гранулированный диоксид кремния, модифицированный AgNO_3 [55]. Для определения в воздухе радиойода в различных формах предложена система из трех сорбентов: МФ для выделения аэрозольной составляющей; сорбент, представляющий собой ПТФЭ, модифицированный элементарным серебром, для выделения йода в молекулярной форме и Силоксид— для выделения йод-органических соединений [56]. Объемная активность радионуклидов, как и в случае водных сред, определяется путем γ -спектрометрического анализа радиоактивности сорбентов. Методика обеспечивает достаточно высокую селективность выделения форм радиойода. Она применима при высоком содержании в воздушных выбросах инертных радиоактивных газов (ИРГ): Хе, Кг и Ар. Коэффициент селективности сорбции органического радиойода на

Силоксиде по отношению к ИРГ превышает $2 \cdot 10^5$. В зависимости от объемной активности радионуклидов йода в контролируемой среде время их выделения может составлять от 0.1 до 1000 ч при линейной скорости потока газа через систему сорбентов 0.3–0.6 м/с. Высокая эффективность сорбции достигается в широком диапазоне температур анализируемого воздуха от 1 до 200 °С и при его относительной влажности до 100 %.

2.3.3. Экспрессный сорбционно-мембранный радиохимический анализ (ЭСМРА)

2.3.3.1. Предпосылки перехода от ЭХРА к ЭСМРА

При всех уже отмечавшихся выше достоинствах ЭХРА он не решил проблему экспрессного определения α - и β -излучающих радионуклидов. Рассмотренная в предыдущем разделе комплексная методика, обеспечивающая определение ^{90}Sr , не может быть отнесена к разряду экспрессных, так как включает длительные рутинные процедуры приготовления препарата ^{90}Y .

Потребность в определении радионуклидов по их α - и β -излучению возникает по двум причинам. Во-первых, когда определяемый радионуклид по схеме радиоактивного распада не испускает γ -квантов и его активность может быть определена только по α - и (или) β -излучению. Типичными примерами этого случая является определение ^{210}Po и ^{90}Sr . Вторая причина –относительно более низкая чувствительность методов и более сложная техника регистрации γ -излучения по сравнению с α - и β -излучением при использовании γ -спектрометрии высокого разрешения с Ge(Li)-детекторами, которые в традиционном варианте охлаждения детектора жидким азотом неудобны для оснащения корабельных и береговых базовых лабораторий атомного флота.

В качестве общего решения проблемы определения радионуклидов по их α - и β -излучению предложен новый вариант экспрессного радиохимического анализа — экспрессный сорбционно-мембранный радиохимический анализ (ЭСМРА) [57]. В его основе лежат постулаты, несколько отличные от тех, которые предопределяли разработку ЭХРА:

Экспрессные методы радиохимического анализа объективно необходимы в первую очередь корабельной атомной энергетике, где воз-

возможности использования спектральных методов регистрации ядерных излучений с высоким разрешением объективно ограничены.

В основе разрабатываемого метода, как и метода ЭХРА, должна быть сохранена идея селективного индивидуального или группового выделения радионуклидов с одновременным получением источников радиоактивных излучений для определения активности выделенных радионуклидов, как основополагающий принцип экспрессного радиохимического анализа в целом.

Решение задачи может быть сведено к замене объёмных блочных сорбентов с большим самопоглощением на реакционные мембраны, обеспечивающие получение источников α - и β -излучения планарной геометрии, позволяющих снизить эффект самопоглощения. В качестве реакционных, сорбционно-активных используются пористые мембраны, модифицированные сорбентами или экстрагентами, селективными к выделяемым радионуклидам.

В отличие от сорбционных материалов, используемых при синтезе объёмных сорбентов в ЭХРА, в данном случае необходимо, чтобы они обеспечивали большие коэффициенты распределения и селективности и, соответственно, гарантировали выделение радионуклидов в тонком лобовом слое сорбционной мембраны.

Для практической реализации метода ЭМРА потребовалось создание специальных высокоселективных реакционных водопроницаемых мембран, которые могли бы обеспечивать наряду с выделением радионуклидов возможность измерения их радиоактивности по α - и β -излучению.

2.3.3.2. Выбор пористых матриц для реакционных мембран и сорбционно-активных модификаторов

Для выделения радионуклидов, присутствующих в водных средах ЯЭУ во взвешенном состоянии, в общую схему анализа помимо сорбционных мембран, селективных к определённым радионуклидам, были включены микрофльтрационные мембраны, которые призваны выполнять функцию «механических» фильтров по своему назначению аналогичных фильтрам из пористого ПТФЭ, включаемых в схему ЭХРА. В качестве такого фильтра в ЭМРА по аналогии с выделением «условно растворённых»

форм тяжёлых металлов при химическом анализе природных вод были выбраны ацетатцеллюлозные мембраны с размерами пор 0.45 мкм.

В качестве пористых матриц для синтеза сорбционных мембран были испытаны ацетатцеллюлозные, полиамидные и политетрафторэтиленовые пористые мембраны. В роли сорбционно-активных модификаторов мембран, предназначенных для селективного выделения определенных радионуклидов, теоретически могут использоваться любые высокоселективные сорбенты и экстрагенты, обеспечивающие высокие значения коэффициентов адсорбции и за счёт этого минимизирующие распределение выделяемых радионуклидов по глубине мембран. Среди сорбентов наиболее предпочтительными оказались микродиспергированные металлы в элементарном состоянии и неорганические ионообменники. Так, для выделения радиойода выбраны элементарные серебро и висмут, проявляющие способность к специфической адсорбции йодид-ионов. «Прочность» специфической адсорбции анионов на металлах коррелирует с растворимостью химических соединений, образующихся между хемисорбируемыми ионами и ионами металла-сорбента. Так как хлориды и бромиды также образуют малорастворимые соединения с серебром, при сорбции йода имеет место явление конкурирующей адсорбции, которая влияет на эффективность выделения радиойода из растворов с высоким солевым фоном, создаваемым другими галогенид-ионами. Подобный эффект заметно проявляется только при сравнительно высоких концентрациях Cl^- и Br^- -ионов, что исключено в случае анализа технологических сред ЯЭУ на основе ВВЧ.

Модифицирование мембран может производиться тремя способами:

1. Нанесением сорбционного материала из водных растворов на выбранную матрицу фильтрованием его взвеси;
2. Напылением сорбционного материала на мембрану в вакууме;
3. Введением сорбционного материала в исходную смесь при синтезе полимера и изготовлении мембраны.

Сравнение эффективности сорбции радионуклидов на мембранах, различающихся способами их модифицирования сорбентами, показали предпочтительность первого из вышеупомянутых способов модифицирования, как по простоте и доступности самой технологии

модифицирования, так и по сорбционным свойствам получаемых мембран. Реакционные мембраны, полученные введением сорбционного материала в полимерную матрицу при изготовлении матрицы мембраны (способ 3), обладают наихудшими характеристиками, предположительно в связи с тем, что в данном случае активные центры, ответственные за адсорбцию радионуклидов, оказываются блокированными пленкой полимера. Немногим лучшие характеристики имеют мембраны, полученные напылением сорбционного материала на матрицу в вакууме. Исследования на примере выделения ^{210}Po из водных и газовых сред на мембранах, полученных по данной технологии, показало, что полнота выделения в этом случае не превышает 3–5 %, по сравнению с >90 % на мембранах первого типа.

Помимо природы сорбционно-активного материала на сорбционные характеристики мембран существенное влияние оказывает их пористая матрица. Матрица сорбционных мембран оказывает влияние на две их важнейшие характеристики: проницаемость для водных растворов и кинетику массообменных процессов в фазе мембраны, от которой зависит полнота выделения на мембране соответствующего радионуклида при заданной скорости фильтрации раствора и на распределение сорбатов по толщине мембраны.

Результаты сравнительных испытаний сорбционных мембран, изготовленных на различных матрицах, модифицированием микродисперсными металлами в элементарном состоянии первым из вышеупомянутых способов, по обеспечиваемой ими полноте выделения радиойода из водных растворов приведены в табл. 2.6.

Таблица 2.6. Влияние матриц на сорбционные свойства модифицированных мембран по отношению к радионуклидам йода

№	Мембраны, используемые в качестве матриц и их модификаторы	Проницаемость по воде при давлении 0,2–1,0 кПа, см/мин	Полнота выделения радиойода в форме I- Γ ($A_0 - A_\phi$)/ A_0 , %
1	Микрофильтрационная ацетатцеллюлозная мембрана типа МФАС–М-3, импрегнированная серебром	20 ± 1	89 ± 3
2	Микрофильтрационная ацетатцеллюлозная мембрана типа МФАС–М-2, импрегнированная серебром	20 ± 1	98 ± 3

3	Гидратцеллюлозная на капроне, импрегнированная серебром	1.8 ± 0.2	95 ± 4
4	Сополимер ацетилцеллюлозы с поли-2-метил-5-винилпиридином ПМВП, импрегнированная серебром	0.4 ± 0.2	82 ± 5
5	Микрофильтрационная ацетатцеллюлозная мембрана типа МФАС-М-2, импрегнированная висмутом	20 ± 1	59 ± 17
6	Полиамидная мембрана, импрегнированная серебром	20 ± 1	95 ± 3
7	Политетрафторэтиленовая мембрана, импрегнированная серебром	20 ± 1	93 ± 6

Примечание: A_0 — активность ^{131}I в исходной пробе; A_ϕ — активность ^{131}I в фильтрате

Приведённые в таблице данные свидетельствуют о том, что как серебро-, так и висмутсодержащие мембраны достаточно эффективно извлекают радиойод из водных растворов, однако в случае висмутсодержащих мембран эффективность выделения йода существенно ниже. Серебросодержащие мембраны существенно превосходят висмутовые по возможности выделения радиойода из галогенидсодержащих растворов.

В то время как висмутсодержащие мембраны можно использовать для выделения радиойода только из обессоленных сред, количественное выделение йодид-ионов на серебродержащих достигается даже из 0.5 моль/л раствора NaCl, что существенно для радиохимического анализа сильно минерализованных природных вод, таких как морская вода. Значимое уменьшение сорбции йода имеет место только в растворах KBr с концентрацией выше 0.01 моль/л, что практически исключено в реальных объектах анализа.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными по кинетике адсорбции галогенидов на серебре. Как показано в [69], галогениды на серебре сорбируются с различной скоростью. Если йодид-ионы из 10^{-3} моль/л раствора заполняют монослой за 0.23 с, то бромид- и хлорид-ионы — за 2 с и 20 ч соответственно. При этом на скорость сорбции йодид-ионов практически не оказывают влияние присутствующие в растворе ионы хлора и брома.

На основании полученных в результате испытаний данных можно заключить, что для выделения йода на мембранах, импрегнированных серебром, в качестве основы можно практически с одинаковым успе-

хом использовать различные матрицы: ацетатцеллюлозу, гидратцеллюлозу, политетрафторэтилен, полиамид, а также ацетатцеллюлозу с полиметилвинилпиридином. Не оказывает существенного влияния и материал подложек мембран: капрон и полипропилен, используемых для увеличения механической прочности мембран. Однако эти данные нельзя распространить на все типы сорбционных мембран. Так, например, было установлено, что сорбция цезия на мембранах, импрегнированных фосфоромолибдатом аммония зависит от материала матрицы. Поэтому подход к выбору матриц для синтеза сорбционных мембран должен быть индивидуальным. Универсальной характеристикой для всех типов мембран является их проницаемость для водных растворов, в значительной степени определяемая используемой матрицей.

Одним из основных условий экспрессного радиохимического анализа является совмещение операций выделения радионуклидов и приготовления источников радиоактивных излучений для измерения их активности. Поэтому помимо самой возможности выделения радионуклидов на модифицированных мембранах из водных растворов их важнейшей характеристикой является самопоглощение α - и β -излучения сорбированных на мембранах радионуклидов в фазе мембраны, чтобы гарантировать возможность определения их активности. Исходя из априорно очевидной максимальной поглощающей способности по отношению к радиоактивным излучениям мембран, модифицированных серебром, по сравнению с мембранами, содержащими другие модификаторы, в качестве объекта исследования был выбран именно этот тип мембран, а в качестве выделяемого радионуклида ^{210}Po , так как эффект самопоглощения наиболее существенно проявляется в случае α -излучения.

Эффект самопоглощения в источнике, получаемом при фильтрации пробы через модифицированную мембрану определяется: глубиной распределения выделяемого радионуклида по толщине мембраны, зависящей в свою очередь от распределения в ней осадка взвешенных частиц сорбционного материала, отфильтрованных на мембране. В качестве объекта исследования были выбраны ацетатцеллюлозные мембраны, модифицированные серебром первым из выше упоминавшихся способов. Самопоглощение α -излучения в мембранах оказалось достаточно воспроизводимым

от опыта к опыту и составило $7 \pm 5\%$. Это свидетельствует о том, что сконцентрировавшийся на мембране толщиной 100 мкм ^{210}Po распределяется равномерно в поверхностном слое, что подтверждается и результатами α -спектрометрического анализа. Сопоставление α -спектров источников, полученных выделением ^{210}Po на серебряном диске по общепринятой методике его выделения [58] и на серебросодержащей мембране показало, что полуширина пика в первом случае составляет 64 кэВ, а во втором — 84 кэВ (рис. 2.10).

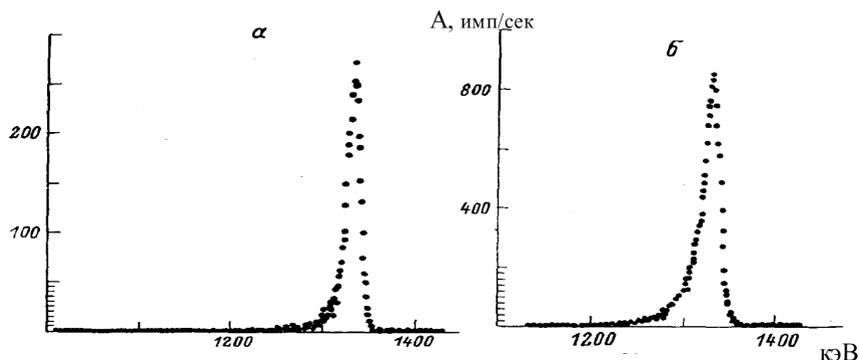


Рис. 2.10. Сравнение спектральных линий ^{210}Po при выделении на серебряных дисках (а) и серебросодержащих мембранах (б).

Наблюдаемое незначительное уширение пика в случае выделения на мембране для решения аналитических задач определения содержания полония можно считать несущественным.

Проявление эффекта самопоглощения β -излучения проверялось на тех же мембранах по результатам определения выделенных на них радионуклидов йода путём последовательного измерения активности по γ - и β -излучению одной и той же серебросодержащей мембраны после фильтрации через неё пробы, содержащей радиойод. В этом случае самопоглощение β -излучения составило пренебрежимо малую величину: менее 2%.

Полученные данные подтвердили принципиальную возможность определения радионуклидов, выделенных на модифицированных мембранах по их α - и β -излучениям, и тем самым обоснованность самой идеи ЭМРА.

2.3.3.3. Методика определения радионуклидов йода в теплоносителях 1-х контуров ЯЭУ на принципах ЭСМРА

Помимо эффективности сорбции и качества получаемых источников излучений для мембранно-сорбционного определения радионуклидов по суммарной величине активности, определяемой по α - и β -излучению важное значение имеет радиохимическая чистота получаемых препаратов, определяемая селективностью выделения определяемых радионуклидов соответствующими мембранами. Селективность выделения радиойода на серебросодержащих мембранах проверена на пробах водного теплоносителя АЭС с реактором типа РБМК. Анализируемые пробы имели следующий химический состав: солесодержащие 0.3–0.5 мг/л, содержание хлоридов менее 0.05 мг/л, рН = 5.5–6.0, суммарную объёмную активность $(3.0–8.5) \cdot 10^7$ Бк/л. Выделение радионуклидов йода проводили как в среде сульфитно-ацетатного буферного раствора, так и без него (табл. 2.7).

Таблица 2.7. Распределение радионуклидов между последовательно установленными мембранами: механическим фильтром и серебросодержащей мембраной и фильтратом пробы при их выделении из теплоносителя без корректировки химического состава пробы и в среде сульфитно-ацетатного буферного раствора

Определяемый радионуклид и его активность в пробе теплоносителя		Распределение радионуклидов между мембраной МФ, серебросодержащей мембраной и фильтратом пробы (Ф) в зависимости от присутствия в теплоносителе корректирующей добавки					
Радионуклид	$A_p, *$ Бк/л	Без коррекции			С добавкой буферного раствора		
		МФ	Ag	Ф	МФ	Ag	Ф
^{51}Cr	$3.2 \cdot 10^4$	100	–	–	100	–	–
^{91}Sr	$1.4 \cdot 10^6$	–	–	100	–	–	100
^{92}Sr	$1.2 \cdot 10^7$	–	–	100	–	–	100
^{93}Nb	$2.2 \cdot 10^3$	100	–	–	100	–	–
^{95}Zr	$8.6 \cdot 10^4$	100	–	–	100	–	–
^{97}Zr	$1.1 \cdot 10^4$	100	–	–	100	–	–

⁹⁹ Mo	4.3 · 10 ⁵	–	0.1 ± 0.05	99.9 ± 0.4	–	0.1 ± 0.05	99.8 ± 0.3
¹⁰³ Ru	4.0 · 10 ⁴	100	–	–	100	–	–
¹⁰⁶ Ru	1.1 · 10 ⁴	100	–	–	100	–	–
¹³¹ I	1.9 · 10 ⁵	–	17.3 ± 1.8	82.7 ± 1.2	–	100	–
¹³³ I	2.2 · 10 ⁶	–	19.5 ± 1.0	80.2 ± 0.9	–	100	–
¹³⁵ I	5.9 · 10 ⁶	–	20.0 ± 2.0	79.9 ± 1.6	–	100	–
¹³⁹ Ba	6.1 · 10 ⁶	–	–	100	–	–	100
¹⁴⁰ Ba	2.0 · 10 ⁵	–	–	100	–	–	100
¹⁴¹ Ce	1.2 · 10 ⁵	100	–	–	100	–	–
¹⁴³ Ce	1.0 · 10 ⁵	100	–	–	100	–	–
¹⁴⁴ Ce	1.5 · 10 ⁴	100	–	–	100	–	–
²³⁹ Np	9.7 · 10 ⁵	–	0.7 ± 0.1	99.3 ± 1.0	–	0.6 ± 0.2	99.3 ± 1.2

Примечание: * — объемная активность радионуклида в пробе, МФ — мембрана-механический фильтр, Ag — серебросодержащая мембрана, Ф — фильтр

В период испытаний теплоноситель содержал большую долю оксидных форм йода (до 80 %), чем и объясняется существенный «проскок» радионуклидов йода через Ag-мембрану при фильтрации теплоносителя без введения корректирующей добавки сульфитного буферного раствора. Наблюдаемый разброс в эффективности выделения различных радионуклидов йода в условиях отсутствия корректирующей добавки объясняется их периодами полураспада, а соответственно и временем нахождения в теплоносителе в контакте с продуктами деструкции ионообменных смол, взаимодействие с которыми влияет на спектр форм существования радиойода в нём.

Несмотря на присутствие в теплоносителе примесных радионуклидов, объемная активность которых была соизмерима или даже превышала активность радионуклидов йода (⁹⁹Mo, ²³⁹Np) достигнута высокая радиохимическая чистота получаемых на мембранах препаратов радиойода, что свидетельствует о возможности его определения по суммарной β-активности этих препаратов. Полученные результаты, включая пренебрежимо малую величину коэффициента самопоглощения β-излучения в серебросодержащих мембранах, позволили разработать методику экспрессного определения суммарной активности радионуклидов йода в водном теплоносителе ЯЭУ по их β-излучению. Эта методика по аналогии с методикой на принципах ЭХРА включает три стадии. На первой стадии в анализируемую про-

бу водится добавка сульфитно-ацетатного буферного раствора или аскорбиновой кислоты для стабилизации всех химических форм радиоioda в форме йодид ионов. Второй стадией является фильтрация анализируемого раствора через систему мембран, первая из которых представляет собой механический фильтр (мембрана типа Владипор МФА-МА № 4 с размером пор 0.45 мкм) и служит для отделения продуктов деления и активации, присутствующих в теплоносителе в форме взвесей или сорбированных на них. Вторая по порядку расположения мембрана, импрегнированная серебром (МИС), служит для выделения радионуклидов йода. Третьей стадией является измерение активности серебросодержащей мембраны на β -радиометре после её предварительной просушки продувкой системы мембран воздухом. Результаты аттестации описанной методики на стандартных растворах Na^{131}I приведены в табл. 2.8.

Таблица 2.8. Результаты аттестации методики определения радиоioda на принципах его мембранно-сорбционного выделения на стандартных растворах Na^{131}I

№	Активность ^{131}I в пробе, Бк	Активность ^{131}I на мембране, Бк
1	$(8.92 \pm 0.40) \cdot 10^4$	$(9.00 \pm 1.20) \cdot 10^4$
2	$(1.59 \pm 0.12) \cdot 10^4$	$(1.21 \pm 0.26) \cdot 10^4$
3	$(5.52 \pm 0.52) \cdot 10^3$	$(5.19 \pm 1.15) \cdot 10^4$
4	$(1.65 \pm 0.13) \cdot 10^3$	$(1.88 \pm 0.37) \cdot 10^3$
5	$(1.03 \pm 0.09) \cdot 10^1$	$(1.01 \pm 0.36) \cdot 10^1$

Активность йода в пробе определена методом γ -спектрометрии, активность йода на мембране — β -радиометрически. Нижняя граница диапазона определяемых объемных активностей ^{131}I составила 3.7 Бк/л при объеме пробы 1 л и диаметре мембраны 70 мм. При необходимости предел обнаружения может быть уменьшен путем использования низкофоновых β -радиометров и (или) путем увеличения объема пробы с пропорциональным увеличением площади мембран. Суммарная не исключаемая систематическая погрешность методики в диапазоне определяемых активностей йода ($3.7\text{--}1 \cdot 10^{10}$ Бк/л) при доверительной вероятности 0.95 равна 27%, при этом основной вклад вносит погрешность радиометра (до 25%). Время выделения радиоioda при объеме пробы 1000 мл составляет 27 мин.

Отработка и испытания методики экспрессного мембранно-сорбционного выделения радионуклидов йода проведены на пробах водных теплоносителей первых контуров ВВЭР АЭС и транспортных ЯЭУ. В первом случае испытания проводили на теплоносителях с аммиачно-калиевым водно-химическим режимом, во втором с аммиачным режимом. Контроль эффективности выделения радионуклидов йода проводили путем сравнения результатов γ -спектрометрических измерений активности радионуклидов в исходной пробе, на мембране и в фильтрате. Испытания методики контроля радионуклидов йода в пробах теплоносителей с аммиачно-калиевым водно-химическим режимом проводились на пробах теплоносителей пяти блоков Запорожской АЭС. Данные, подтверждающие удовлетворительную сходимость результатов, полученных с помощью методики ЭМРА, приведены в табл. 2.9.

Таблица 2.9. Сходимость результатов определения радионуклидов йода по методике ЭМРА в пробах теплоносителя первого контура третьего блока ЗАЭС

Радионуклиды йода	^{131}I	^{132}I	^{133}I	^{134}I	^{135}I
Среднее значение по 10 параллельным определениям, Бк/л	$1.02 \cdot 10^5$	$4.34 \cdot 10^5$	$3.73 \cdot 10^5$	$8.17 \cdot 10^5$	$5.38 \cdot 10^5$
Среднее квадратичное отклонение, Бк/л.	$8.75 \cdot 10^3$	$1.86 \cdot 10^4$	$2.01 \cdot 10^4$	$7.64 \cdot 10^4$	$2.56 \cdot 10^4$
Показатель сходимости, Бк/л (%)	$7.57 \cdot 10^3$ (7.4 %)	$1.51 \cdot 10^4$ (3.5 %)	$1.39 \cdot 10^4$ (3.7 %)	$7.26 \cdot 10^4$ (8.6 %)	$1.40 \cdot 10^4$ (2.6 %)

Еще одним преимуществом методики ЭСМРА по отношению к ЭХРА явилась большая селективность реакционных мембран, импрегнированных серебром, к радионуклидам йода оценивалась по отношению к ^{99}Mo и ^{187}W , для которых характерно присутствие в теплоносителях с щелочными ВХР в анионных формах. Коэффициенты селективности при выделении радиойода на мембранах МИС и на блочных сорбентах на основе ТОА по отношению к ^{99}Mo и ^{187}W , полученные при сравнительных испытаниях методик на АЭС с ВВЭР, приведены в табл. 2.10.

Приведённые значения коэффициентов селективности свидетельствуют, что препараты радиойода, получаемые на МИС, более чем в 800 раз чище по отношению к ^{99}Mo и более чем в 150 раз чище

по отношению к ^{187}W по сравнению с препаратами, получаемыми на ТОА, что весьма существенно при β -радиометрическом определении активности суммы радионуклидов йода, так как на начальных этапах эксплуатации активных зон активность радионуклидов Мо и W может существенно превышать активность радионуклидов йода.

Таблица 2.10. Коэффициенты селективности к радиойоду по отношению к ^{99}Mo и ^{187}W для сорбционных мембран МИС и для блочных сорбентов на основе ТОА

Сорбент	Коэффициент селективности к радиойоду по отношению к	
	^{99}Mo	^{187}W
МИС	1000	1000
ТОА	1.2	6.4

Еще большие значения коэффициентов селективности получены по отношению к другим примесным радионуклидам. Из данных, приведенных в табл. 2.7, следует, что на ТОА выделяется ^{51}Cr (20 % от общей активности ^{51}Cr в пробе) и ^{239}Np (7 % от активности ^{239}Np в пробе). Общая активность примесных радионуклидов на ТОА равна $8.7 \cdot 10^4$ Бк/л, что составляет 18.6 % от активности йода на ТОА. В то время как на МИС активность примесных радионуклидов равна $1.67 \cdot 10^3$ Бк/л, что составляет всего 0.45 % от активности выделенных на МИС радионуклидов йода.

Учитывая, что разработанная методика в первую очередь ориентирована на радиохимический контроль на ЯЭУ транспортного назначения дополнительно были проведены её испытания на водном теплоносителе с аммиачным водным режимом, характерным для транспортных ЯЭУ. Теплоноситель имел характеристики: солесодержание от 0.3 до 0.5 мг/л, рН от 10.1 до 10.3, суммарная объемная β -активность от $2.7 \cdot 10^4$ до $3.5 \cdot 10^7$ Бк/л, суммарная активность радионуклидов $^{131,135}\text{I}$ от $1.0 \cdot 10^3$ до $1.5 \cdot 10^7$ Бк/л.

Испытания проводили в условиях нормального и допустимого состояния активных зон. В первом случае активность сопутствующих радионуклидов была существенно (в 10–100 раз) выше активности радионуклидов йода. Во втором случае эти активности были соизмеримы. Результаты испытаний приведены в табл. 2.11 и 2.12.

Таблица 2.11. Результаты проверки радиохимической чистоты препаратов радиойода, получаемых при анализе теплоносителя I-го контура транспортной ЯЭУ при нормальном состоянии активной зоны

Сопутствующие радионуклиды	Удельная активность в теплоносителе, Бк/л *	Содержание примесных радионуклидов на сорбенте ($A_{\text{примеси}}/A \Sigma(I)) \cdot 100\%$	
		МИС	ТОА
^{24}Na	$2.1 \cdot 10^5$	≤ 0.05	≤ 0.05
^{18}F	$4.4 \cdot 10^5$	≤ 0.05	≤ 0.05
^{56}Mn	$1.1 \cdot 10^5$	≤ 0.05	≤ 0.05
^{187}W	$3.5 \cdot 10^5$	≤ 0.05	160
^{99}Mo	$2.9 \cdot 10^4$	≤ 0.05	12
$^{99\text{m}}\text{Tc}$	$4.4 \cdot 10^4$	0.7	35
^{91}Sr	$1.7 \cdot 10^3$	≤ 0.05	≤ 0.05
^{92}Sr	$2.6 \cdot 10^3$	≤ 0.05	≤ 0.05
^{139}Ba	$3.0 \cdot 10^3$	≤ 0.05	≤ 0.05
$\Sigma(I)$	$9.6 \cdot 10^4$	-	-

Таблица 2.12. Результаты проверки чистоты препаратов йода получаемых на МИС и на ТОА при допустимом состоянии активной зоны

Сопутствующие радионуклиды	Удельная активность в теплоносителе, Бк/л	Содержание примесных радионуклидов на сорбенте ($A_{\text{примеси}}/A \Sigma(I)) \cdot 100\%$	
		МИС	ТОА
^{187}W	$3.7 \cdot 10^5$	≤ 0.05	1
^{99}Tc	$1.1 \cdot 10^5$	≤ 0.05	0.3
^{54}Mn	$3.2 \cdot 10^3$	≤ 0.05	≤ 0.05
^{56}Mn	$9.6 \cdot 10^5$	≤ 0.05	≤ 0.05
^{99}Mo	$1.9 \cdot 10^5$	≤ 0.05	0.7
^{24}Na	$2.1 \cdot 10^6$	≤ 0.05	≤ 0.05
^{60}Co	$5.2 \cdot 10^3$	≤ 0.05	≤ 0.05
^{95}Zr	$6.7 \cdot 10^3$	≤ 0.05	≤ 0.05
^{95}Nb	$5.9 \cdot 10^3$	≤ 0.05	≤ 0.05
^{91}Sr	$3.0 \cdot 10^4$	≤ 0.05	≤ 0.05
^{140}Ba	$4.4 \cdot 10^3$	≤ 0.05	≤ 0.05
$\Sigma(I)$	$1.7 \cdot 10^7$	-	-

Приведённые результаты подтвердили выводы, сделанные на основании испытания методик на АЭС. Методика ЭМРА позволяет получать препараты йода, в отличие от методик анализа с использованием ТОА, практически не содержащие сопутствующих радионуклидов, что является гарантией правильности результатов определения активности радионуклидов йода по их β -излучению.

Методика позволяет определять радионуклиды йода в диапазоне их содержаний от 3.7 до $3.7 \cdot 10^9$ Бк/дм³. По сравнению с методикой прямого γ -спектрометрического анализа состава и активности радионуклидов в теплоносителе применение разработанной методики позволяет:

- более чем в 10 раз снизить пределы обнаружения радионуклидов йода.
- исключить необходимость повторного γ -спектрометрического анализа для точного определения активности относительно долгоживущих радионуклидов йода (¹³¹I, ¹³³I, ¹³⁵I);
- обеспечить значительно большую точность определения активности всех радионуклидов йода, погрешность определения снижается с ≈ 25 до 5 %.
- повысить оперативность анализа, так как результат получается через 1–2 часа после отбора пробы

Дополнительными преимуществами методики на принципах ЭСМРА по сравнению с методикой ЭХРА являются экономические выгоды за счёт относительной дешевизны мембранных сорбентов, сокращения количества твёрдых радиоактивных отходов и возможности применения более простых и доступных β -радиометров для определения активности радиойода.

Разработанная методика выделения радионуклидов йода на сорбционных мембранах находит применение на объектах атомной энергетики в двух вариантах, отличающихся техникой измерения радиоактивности сорбционных мембран:

1. В варианте измерения суммарной объёмной активности радионуклидов йода с использованием в качестве регистрирующей аппаратуры корабельного радиометра РКС-02С;

2. В варианте измерения объёмной активности радионуклидов йода с использованием в качестве регистрирующей аппаратуры спектрометра «Гамма-бета-1С».

Первый вариант находит применение на объектах корабельной атомной энергетики, второй — на АЭС. На рис. 2.11. представлена схема фильтродержателя ФД-70Е в составе спектрометра «Гамма-бета-1С», предназначенного для радиохимического контроля на АЭС.

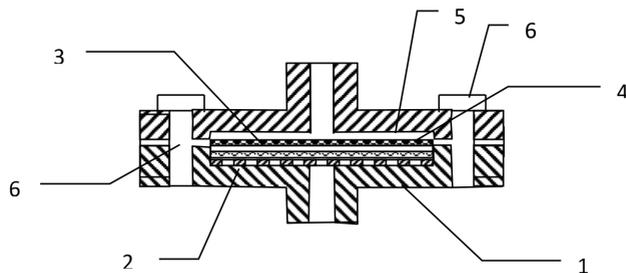


Рис. 2.11. Схема фильтродержателя ФД-70Е. 1 — нижний фланец, 2 — дренажная сетка, 3 — микрофильтрационная мембрана, 4 — мембрана МИС, 5 — верхний фланец, 6 — болты крепежные

2.3.3.4. Методика определения в водных средах ^{210}Po

С учётом многообразия форм существования ^{210}Po в растворах для преобладающей части известных методик его определения характерны длительность и многооперационность [59]. В этих методиках в большинстве случаев в качестве обязательных стадий предусматриваются: избирательное концентрирование на коллекторе-накопителе, последующее элюирование и приготовление тонкослойных источников для измерения α -активности. Из многочисленных методик определения ^{210}Po в водных средах, принципам экспрессности отвечают лишь немногие, основанные на способности ^{210}Po к спонтанному осаждению на металлах (серебре, меди, висмуте, платине, золоте), но и в этих случаях они, как правило, длительны во времени (3 часа и более) и требуют определенного температурного режима выделения (80–90 °С). Поэтому одной из перспективных областей применения ЭСМРА явилось решение задачи экспрессного определения полония.

Исходя из общности механизма выделения полония на дисках из благородных металлов и мембранах с металлосорбентами в качестве предпочтительного состава водной среды выбор был отдан соля-

нокислым растворам, применяемым в методиках его выделения на дисках из благородных металлов. Исследования влияния концентрации кислоты на полноту выделения ^{210}Po на мембранных фильтрах показали (табл. 2.13), что оптимальное содержание соляной кислоты в исходном растворе соответствует 0.1 М HCl. Увеличение проскока ^{210}Po при уменьшении концентрации соляной кислоты вероятнее всего связано с частичным переходом ^{210}Po в коллоидное состояние. Снижение полноты его выделения с ростом концентрации HCl может объясняться двумя причинами. Учитывая прочность хлоридных комплексов полония, нельзя исключать проявления конкурирующей реакции его растворения с поверхности мембраны в присутствии растворенного кислорода. С другой стороны, в этих условиях может заметно растворяться поверхностный слой сорбционной мембраны, что приводит к уменьшению её эффективной поверхности.

Таблица 2.13. Влияние концентрации HCl на полноту выделения ^{210}Po на МИС

Концентрация HCl, М	Полнота выделения, %
0.01	80 ± 9
0.1	99 ± 1
1.0	88 ± 6

Справедливость сделанных предположений подтверждают результаты исследования влияния на полноту выделения ^{210}Po на МИС присутствия в растворах даже слабого окислителя—Fe(III), а в качестве альтернативы—восстановителя (аскорбиновой кислоты) (табл. 2.14).

Таблица 2.14. Влияние Fe(III) и аскорбиновой кислоты на сорбцию ^{210}Po на МИС

Условия сорбции	Концентрация ок/red добавки, М		Полнота выделения, %
	Fe(III)	Аскорбиновая кислота	
Соляная кислота			
0.1	$1.0 \cdot 10^{-4}$	-	53
0.1	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	98
0.1	$1.0 \cdot 10^{-2}$	-	19
0.1	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$3.0 \cdot 10^{-2}$	94

Причём в случае добавок в раствор обоих реагентов одновременно концентрация аскорбиновой кислоты превышала концентрацию Fe(III), что позволяло нивелировать влияние присутствия окислителя.

На основании этих экспериментов для анализа любых водных сред, в которых могут присутствовать примеси окислителей, включая Fe(III), для обеспечения полноты выделения ^{210}Po на МИС необходимы соответствующие корректирующие добавки восстановителей, например, аскорбиновой кислоты. С учетом того, что содержание Fe(III) в ЖРО обычно не превышает 0.05 ммоль/л, аскорбиновой кислоты необходимо не менее 0.1 ммоль/л.

Для сравнительной оценки эффективности выделения ^{210}Po на МИС, медных и серебряных дисках проведены эксперименты в сопоставимых условиях, результаты которых приведены на рис. 2.12.

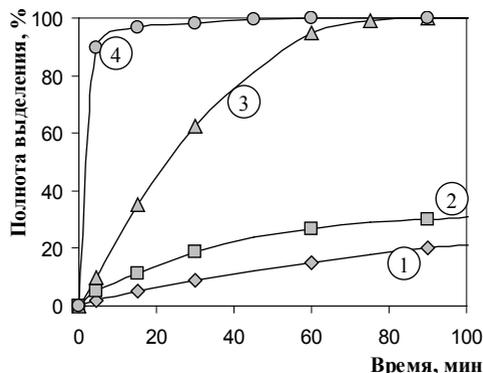


Рис. 2.12. Зависимость полноты выделения полония на медных (1) и серебряных (2,3) дисках и мембранах МИС (4) от времени контакта раствора с сорбентом при температурах 25 °C (1, 2, 4) и 90 °C (3)

По методике Флинна [58] количественное выделение ^{210}Po на серебряном диске (кривая 3) происходит за 75 минут при температуре 90 °C. При комнатной температуре, на серебряных и медных дисках за одно и то же время выделяется, соответственно, 26 % и 14 % (кривые 2 и 1). Скорость выделения ^{210}Po в процессе фильтрации через сорбционные мембраны существенно выше. В диапазоне скоростей от 0.01 до 3.0 л/час полнота выделения не ниже 98 % (кривая 4), а при увеличении скорости фильтрации до 5.0 л/час полнота выделения уменьшается всего на 2–3 %.

Для оценки предельных возможностей методики концентрирования ^{210}Po на серебросодержащих мембранах МИС были получены данные о полноте его выделения при различных объемах пробы (Табл. 2.15). Исходные растворы приготовлены на обессоленной воде с корректирующими добавками HCl до 0.1 М. Выделение проводилось при скорости фильтрации 3.0 л/час на мембранах с размером пор 1.0 мкм и диаметром 32 мм.

Таблица 2.15. Полнота выделения ^{210}Po при различных объемах анализируемой пробы при фильтрации через МИС диаметром 32 мм.

Объем пробы, л	Полнота выделения, %
0.05	99 ± 5
0.1	99 ± 5
0.5	99 ± 5
1.0	99 ± 5
2.0	98 ± 5
3.0	96 ± 5
4.0	97 ± 5
4.5	92 ± 5
5.0	83 ± 5
5.5	63 ± 5
6.0	50 ± 5

Из данных, приведённых в табл. 2.15, следует, что ^{210}Po можно количественно выделять на мембранах МИС диаметром 32 мм из проб объемом до 4.0 л. Поскольку экспериментально установлено, что присутствие в растворах щелочных и щелочноземельных элементов, являющихся основными примесями в природных водах, не влияет на сорбцию ^{210}Po МИС, установленная величина предельного объема пробы справедлива и для случая анализа природных вод.

Мешающее влияние других α -излучающих радионуклидов при определении полония в водных средах по разработанной методике было проверено на примере ^{236}Pu . Экспериментально установлено, что при выбранной схеме последовательной фильтрации пробы через две мембраны: МФ и МИС сорбционное загрязнение полученного на МИС препарата ^{210}Po плутонием не превышает 0.5 %. При этом

результат не зависит от того, проводилось ли выделение из обессоленной или минерализованной пробы.

В окончательном варианте методика экспрессного определения ^{210}Po в водных средах [60] включает следующую последовательность операций: в анализируемую пробу объемом 0.25–4.0 л добавляют соляную и аскорбиновую кислоты до концентрации 0.1 и 0.01 М, соответственно. Подготовленную таким образом пробу фильтруют с расходом 2–3 л/час через систему из двух последовательно расположенных мембран: микрофильтрационную и мембрану МИС. После фильтрации пробы мембраны промывают 30–50 мл смешанного раствора 0.1М HCl + 0.01 М аскорбиновой кислоты, высушивают, прокачивая через них сухой воздух в течение 4–5 минут и производят измерение α -активности выделенного ^{210}Po .

2.3.3.5. Методика экспрессного мембранно-сорбционного определения активности α -излучающих радионуклидов Am, Cm и Pu, в технологических средах ЯЭУ

Контроль за содержанием трансурановых элементов (ТУЭ) в водных средах осуществляется путем регистрации их α -излучения. Методы определения суммарной α -активности подразделяются на физические и радиохимические. Физические методы развиваются в направлении совершенствования принципов регистрации α -излучения и разработки адекватной им аппаратурной базы. В радиоаналитической практике, в частности, нашли применение детекторы на основе кремния, скомпенсированного литием [61] и ионизационные камеры, оснащенные цилиндрическими электродами [62]. Погружные кремневые детекторы могут быть использованы только для анализа высокоактивных проб, например, на заводах по переработке отработанного ядерного топлива. Альфа-спектрометры с ионизационными камерами используются для определения трансурановых элементов в низкоактивных пробах окружающей среды. Предел обнаружения равен приблизительно 30 мБк/л. Определение на таком уровне проводят с использованием подложек площадью 0.5 м². Основные сложности в этом случае связаны с приготовлением тонкослойных источников излучений из анализируемых проб. По утверждению авторов работы [62], такой метод не может быть рекомендован для серийных

анализов, так как указанный предел обнаружения достигается только при 10–20 часовой экспозиции. Электрохимические методы выделения ТУЭ на полированных металлических катодах (нержавеющая сталь, платина, медь и др.) считаются самими лучшими методами концентрирования и приготовления α -источников [65]. Однако для их практической реализации требуется специальная, относительно сложная аппаратура и большие временные затраты. Время подготовки и проведения электролиза при объеме пробы 8–50 мл составляет 2–7 час. Предел обнаружения при этом равен (1–2) Бк/л.

В качестве методов концентрирования для группового выделения ТУЭ наиболее часто используют соосаждение [64], а для индивидуального: ионный обмен [65], сорбцию на неорганических сорбентах [66] или экстракцию с использованием ТБФ, ТОФО, Д2ЭГФК [67]. Для упрощения методик из них иногда исключают стадию реэкстракции. Альфа-излучающие нуклиды определяют непосредственно в экстрагентах погружными детекторами или фотоэлектронными умножителями при введении экстрагента в жидкий сцинтиллятор. Эти методики определения α -излучающих радионуклидов, обладая низкими пределами обнаружения, также весьма длительны и трудоемки.

Наиболее простыми из методик определения ТУЭ являются методики, основанные на их соосаждении с неизотопными носителями. В качестве последних обычно используют гидроксиды лантана, железа, марганца, фториды лантана и кальция [68]. Для совмещения стадий концентрирования и приготовления источников для измерения, а также для упрощения метода регистрации активности выделенных радионуклидов в анализируемый раствор одновременно с носителем вводят твердый сцинтиллятор ZnS, активированный серебром, или его аналог [73].

При реализации идеи создания методики определения ТУЭ на принципах ЭСМРА главными предпосылками являлись формы их существования в технологических средах ЯЭУ и наиболее эффективные сорбенты для их выделения из растворов в этих формах. В нейтральных и слабощелочных водных растворах ТУЭ находятся в форме гидроксокомплексов или сорбированы взвесями и коллоидами. Меньшую долю от общего количества составляют ионные формы, содержание которых зависит от температуры среды, наличия солей и комплексообразователей. Исходя из вышесказанного, для определения радионуклидов ТУЭ по схеме ЭСМРА необходимо обеспечить одновременное выделение

коллоидных, взвешенных и катионных форм. Для выделения двух первых по аналогии с другими методиками ЭСМРА достаточно ацетатцеллюлозных мембран с размером пор 0.45 мкм. Для улавливания ионных форм ТУЭ на основании литературных данных [64] и результатов предварительных исследований сорбции ТУЭ на неорганических сорбентах в статических условиях в качестве сорбента-модификатора ацетатцеллюлозных мембран выбран гидроксид марганца II [69]. В дальнейшем тексте для обозначения мембран, импрегнированных гидроксидом марганца, используется аббревиатура МИГОМ.

Исходя из того, что свойства неорганических сорбентов существенно зависят от условий приготовления и хранения, предварительно была исследована полнота выделения ^{242}Pu и ^{243}Am из свежеприготовленных нейтральных растворов (рН=6) с приблизительно равным содержанием взвешенных и ионных форм ТУЭ на мембранах МИГОМ, свежеприготовленных по методике фильтрации мелкодисперсной взвеси осадка гидроксида марганца через ацетатцеллюлозную мембрану и предварительно высушенных. Результаты этих исследований приведены в табл. 2.16.

Таблица 2.16. Полнота выделения плутония и америция из нейтральных водных растворов на свежеприготовленных и сухих мембранах МИГОМ

Радионуклид	Полнота выделения, %	
	Сухая мембрана	Свежеприготовленная мембрана
^{242}Pu	70 ± 5	97 ± 5
^{243}Am	50 ± 5	98 ± 5

Примечание: условия выделения: рН = 6, температура — 20°C диаметр пор — 0.3 мкм, объем пробы — 250 мл, скорость фильтрации — 2 л/час, диаметр мембранного фильтра — 3.5 см.

На свежеприготовленных мембранах из нейтральных водных растворов радионуклиды ТУЭ выделяются практически количественно (97–98 %). На мембранах со временем старения в сухом виде более 24 часов (сухие мембраны) полнота выделения при тех же условиях уменьшается и составляет для Pu и Am, соответственно, 70 и 50 % при той же скорости фильтрации 2 л/час. Полноту выделения ТУЭ на приготовленных заранее и хранящихся до проведения анализа в су-

хом виде мембранах можно увеличить, если выделение проводить в щелочной среде (табл. 2.17).

Приведенные в табл. 2.17 данные показывают, что оптимальные условия количественного выделения ТУЭ (на примере $^{242}\text{PuIII}$) достигаются при концентрации аммиака в пробе от 12 до 120 мг/л (рН = 9–11). В этих условиях происходит практически полное выделение плутония и урана на мембране МИГОМ, независимо от условий её предварительного хранения.

Таблица 2.17. Полнота выделения ^{242}Pu на предварительно высушенных мембранах МИГОМ при различной концентрации аммиака в пробе

Концентрация аммиака, мг/л	Полнота выделения, %
0	80 ± 10
12	95 ± 5
60	99 ± 5
120	99 ± 5

Примечание: условия выделения: температура— 20°C , объем пробы—250 мл, диаметр мембраны—3.5 см, диаметр пор—0.3 мкм, скорость фильтрации 1.3 л/ч.

Еще одним существенным фактором, влияющим на полноту выделения ТУЭ на мембранах МИГОМ, является скорость фильтрации раствора (рис. 2.13).

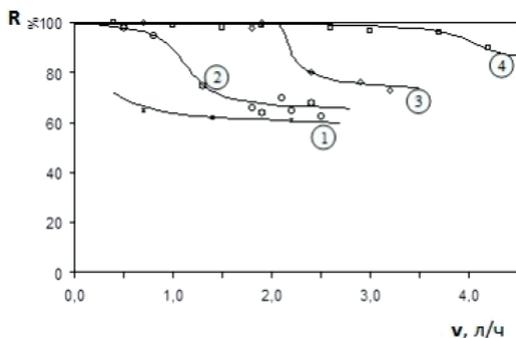


Рис. 2.13. Зависимость степени извлечения $^{242}\text{PuIII}$ на МИГОМ от скорости фильтрации из нейтральных (1–3) и аммиачных сред (4) на «сухих» (1,2,4) и свежеприготовленных мембранах (3). (Условия выделения: объем пробы—0.250 л; диаметр мембраны—35 мм; диаметр пор 0.25–0.35 мкм).

С учётом полученных данных в качестве схемы анализа была выбрана последовательная фильтрация раствора через систему мембран: механический фильтр и свежеприготовленные мембраны МИГОМ. Исследования проводились на модельных растворах ^{242}Pu и ^{243}Am с различным соотношением взвешенных и ионных форм радионуклидов, зависящих от pH раствора, при котором он предварительно выдерживался в течение суток при комнатной температуре. Параллельно проведены исследования на реальных пробах теплоносителей ЯЭУ с различными водно-химическими режимами. Полученные данные о распределении ТУЭ между мембранами представлены в табл. 2.18.

Таблица 2.18. Распределение ^{242}Pu и ^{243}Am между мембранами: механическим микрофильтром и МИГОМ

Анализируемая среда	Микрофильтра-ционная мембрана	МИГОМ
1. Модельный раствор ^{242}Pu , pH=7	54 %	46 %
2. Модельный раствор ^{242}Pu , pH=10	61 %	39 %
3. Модельный раствор ^{243}Am , pH=7	79 %	21 %
4. Проба теплоносителя с бескоррекцион-ным водным режимом, pH=6.5	62 %	38 %
5. Проба теплоносителя с аммиачным водным режимом, pH=9.5	55 %	45 %

Различия в распределении между мембранами плутония и америция можно считать незначимыми. В тех же диапазонах значений между мембранами распределяются уран и плутоний. Более важным следствием проведённых испытаний явилось доказательство полноты выделения ТУЭ на системе из двух мембран, что подтверждалось результатами анализа на их содержание фильтрата, прошедшего через обе мембраны. Этот анализ проводился по схеме предварительного осаждения оставшихся в растворе примесей ТУЭ на гидроксиде Fe III [63]. Во всех случаях их содержание в фильтрате не превышало 1 % от суммарного количества, выделенного на мембранах, что свидетельствует о возможности определения ТУЭ по результатам измерений суммарной α -активности обеих мембран. С точки зрения α -спектрометрического определения индивидуальных ТУЭ существенным фактором является качество получаемого источника α -излучения. О возможно-

сти использования мембран МИГОМ, полученных после фильтрации реальных проб теплоносителя ЯЭУ, в качестве источников α -излучения свидетельствует спектр α -излучения, приведенный на рис. 2.14.

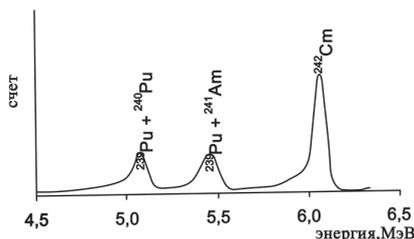


Рис. 2.14. Альфа-спектр мембраны МИГОМ, полученной после фильтрации пробы теплоносителя ЯЭУ

На приведённом спектре можно выделить пики $^{240}\text{Pu} + ^{239}\text{Pu}$ на участке с энергиями 5.05–5.16 МэВ, ^{238}Pu и ^{241}Am (5.35–5.50) и ^{242}Cm (6.05–6.20). При этом определяющий вклад в суммарную альфа-активность вносит ^{242}Cm .

Приведённые данные легли в основу методики определения ТУЭ в водных технологических средах ЯЭУ. Полученные на предварительном этапе исследований данные свидетельствуют об отсутствии в этом случае необходимости в предварительной корректировке химического состава пробы, так как в большинстве случаев они отвечают оптимальному диапазону кислотности (рН находится в диапазоне 6–10).

Для оценки метрологических характеристик разработанной методики проведена её проверка на аттестованных растворах радионуклидов. В табл. 2.19 приведены данные испытания методики на модельных растворах ^{243}Am и ^{242}Pu , аттестованных во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева.

Таблица 2.19. Результаты определения ^{242}Pu и ^{243}Am в модельных аттестованных растворах

Радионуклид	Введено в пробу A_0 , Бк/л	Найдено в пробе A_n , Бк/л	A_n/A_0 , %
^{242}Pu	17.4 ± 0.9	18.4 ± 5.9	106
	34.0 ± 1.7	33.7 ± 10.8	99
	238 ± 12	237 ± 77	100
	1260 ± 60	1250 ± 320	99
	5050	4880 ± 1260	97

^{243}Am	26.3 ± 1.3	26.3 ± 7.8	100
	130 ± 7	124 ± 10	95
	2250 ± 110	2330 ± 350	104

Предел обнаружения трансурановых элементов составил — 1.6 мБк/л. Общая погрешность измерения при доверительной вероятности 0.95 не превышает 30 %.

Аттестация методики на образцовых растворах при фиксированном значении коэффициента эффективности показала, что относительная методическая погрешность не более 10–15 %. Время выделения ТУЭ составляет 30 мин.

2.3.4. Другие варианты методов ЭРА

Приблизительно одновременно с ЭХРА был предложен вариант ЭРА, основанный на выделении радионуклидов ПД на тканевых сорбентах, импрегнированных специально подобранными сорбентами: ферроцианидами тяжёлых металлов для выделения цезия и рубидия, хроматом бария для выделения радионуклидов стронция и бария, йодидом серебра — для радионуклидов йода [70].

В качестве другого подтверждения продуктивности идеи ЭРА и ЭХРА, в Тайваньском институте ядерных исследований в 1985 г. разработан экспрессный метод выделения радионуклидов из водного теплоносителя [71] с использованием четырёх фильтров, в каждом из которых по три мембраны: префильтр, анион (SA)-, катион (SB)- и смешанная анион-катионообменная мембрана. По данным авторов, которые не находят объяснения с точки зрения типичных форм существования радионуклидов в водных средах, радионуклиды после фильтрации пробы через комплект перечисленных мембран распределялись следующим образом: на катионообменной мембране выделялись радионуклиды Zn, Co, Na, Mn, Cu, Cs, Ba, La, W и другие, на второй — анионообменной мембране выделялись радионуклиды I, а на третьей анион-катионообменной мембране Fe и Sr. Полнота выделения составляла от 95 до 98 % при pH = 6.3–6.6 при скорости фильтрации 50–200 мл/мин при концентрации радионуклидов 2–3 мкг/л. Здесь непонятно, почему, например, вольфрам оказывается на катионообменной мембране, в то время как Fe на смешанной анион-катионообменной мембране. Но это менее существенно, чем сам

факт группового выделения радионуклидов из одной пробы и доказательство преимуществ подобной схемы радиохимического анализа перед другими методами определения радионуклидов, приведенные авторами этой работы.

Из других экспрессных методов радиохимического анализа необходимо отметить метод выделения радионуклидов йода, РЗЭ и ЩЗЭ из теплоносителя первого контура на вращающихся пористых дисках с нанесенными на их поверхность йодидом серебра, оксалатом лантана и сульфатом бария-кальция из 0.05 М HCl с восстановлением всех возможных химических форм до йодид-ионов бисульфитом натрия [72]. Эта методика наиболее близка предложенному нами методу ЭХРА. Как и [70, 71] эта работа явилась подтверждением плодотворности идеи экспрессного радиохимического анализа.

2.4. Расчётно-экспериментальный реперный метод определения радионуклидов в газоаэрозольных выбросах ЯЭУ

2.4.1. Исходные предпосылки и общие принципы метода

Для определения содержания радионуклидов в газоаэрозольных выбросах атомно-энергетических объектов до создания описываемого метода использовались методы и системы, основанные на выделении аэрозолей из контролируемых газовоздушных сред на фильтрах. При этом для определения большинства долгоживущих радиологически значимых радионуклидов требуются недели, и даже месяцы непрерывного отбора проб с их концентрированием на фильтрах. Для этого есть объективные причины. Конструкции современных объектов атомной энергетики, независимо от их назначения предусматривают герметичные «барьеры безопасности», практически исключающие проникновение радионуклидов в окружающую среду. А в случае нарушения этой герметичности обеспечивается большое (в 10^4 – 10^8 раз) разбавление микроутечек радиоактивных веществ воздухом вентиляционных систем. В системах вентиляции, имеющих фильтры очистки от аэрозолей, их активность в выбросах дополнительно снижается ещё в 10 – 10^3 раз. Ни какой оперативности радиационного

контроля в этом случае нельзя гарантировать, ещё и потому, что помимо длительности пробоотбора продолжительность выполнения анализов дополнительно увеличивается за счёт того, что содержание радионуклидов на пробоотборных фильтрах в нормальных условиях эксплуатации ЯЭУ находится на очень низких уровнях, требующих длительных измерений. Обычно регламентированная длительность измерений отобранных проб составляет несколько часов. Более того, для определения радионуклидов «чистых» β - и α -излучателей требуется предварительная сложная радиохимическая обработка проб. Указанные причины до появления описываемого метода сделали практически невозможной не только полную, но даже частичную автоматизацию контроля радионуклидов в аэрозольных выбросах АЭС. Кроме того, что ещё более существенно, после введения новых более жёстких норм радиационной безопасности НРБ-99 существовавшие методики и средства радиационного контроля не могли удовлетворить требования этих норм по чувствительности.

Новые возможности определения следовых концентраций радионуклидов в газоаэрозольных выбросах ЯЭУ открыл расчётно-экспериментальный реперный метод [73]. В основу этого метода на стадии его разработки был положен ряд гипотетических предпосылок:

1. Радионуклидный состав и содержание радионуклидов в газоаэрозольных выбросах ЯЭУ определяется микроутечками теплоносителей 1-х контуров.
2. Соотношение уровней активности не образующих газообразные соединения радионуклидов, устанавливающееся в теплоносителях 1-х контуров, сохраняется неизменным и в газоаэрозольных выбросах.
3. Радионуклиды, присутствующие в теплоносителях в нелетучих ионных, молекулярных, коллоидных и взвешенных формах в жидкофазных частицах аэрозолей, образовавшихся в результате протечек теплоносителя в воздушную среду, «теряют свою химическую индивидуальность» и движутся в потоках воздушных выбросов в составе частиц аэрозолей в соответствии с законами динамики их пространственного перемещения по вентиляционным системам и в атмосфере, независимо от их радионуклидного состава.

При справедливости третьей предпосылки поведение радионуклидов в воздушных выбросах не зависит от предыстории их появления в теплоносителе 1-го контура и эта предпосылка в равной мере распространяется и на продукты деления, и на продукты активации примесей.

Исходя из перечисленных гипотетических предпосылок была высказана идея реперного метода определения радионуклидов в газоаэрозольных выбросах, сущность которой заключается в том, что для определения концентрации любого из радионуклидов в выбросах достаточно знать соотношение концентраций в теплоносителе 1-го контура этого радионуклида и любого другого, присутствующего в теплоносителе также в нелетучей форме. При этом условии в газоаэрозольных выбросах достаточно определить активность последнего радионуклида, выбрав его в качестве репера. Дополнительным условием является схема распада радионуклида-репера, обеспечивающая простоту его определения по γ -излучению, и постоянное присутствие в теплоносителях 1-х контуров и, соответственно, в газоаэрозольных выбросах в легко определяемых концентрациях. Зная объёмную активность радионуклида-репера в теплоносителе $(A_R)_T$ и в воздушных выбросах $(A_R)_B$, можно рассчитать коэффициент разбавления R объёма теплоносителя, поступающего в единицу времени в воздух, выбрасываемый из объекта через вентиляционную систему. В объёме воздуха, проходящего за единицу времени через эту вентиляционную систему:

$$R = (A_R)_T / (A_R)_B, \quad (2.10)$$

где индексы Т и В соответствуют теплоносителю и воздушным выбросам.

При условии справедливости высказанных выше предпосылок величина данного коэффициента, названного R -фактором, должна быть одинаковой для всех нелетучих радионуклидов, присутствующих в теплоносителе, а соответственно активность любого i -го радионуклида в выбросах может быть рассчитана по уравнению:

$$(A_i)_B = (A_i)_T \cdot R \quad (2.11)$$

В результате для определения активности любого нелетучего радионуклида в газоаэрозольных выбросах оказывается достаточно экспериментально определять R -фактор для данной точки пробоотбора и активность интересующего радионуклида в теплоносителе, которая обычно определяется в рамках штатного

радиохимического контроля последнего или за счёт расширения его объёма, не требующего больших затрат в случае применения методик ЭХРА или ЭСМРА.

Справедливость гипотетической схемы формирования активности аэрозольных выбросов в нормальных условиях эксплуатации АЭС при микроутечках теплоносителя была впервые подтверждена результатами экспериментальных исследований соотношения активности радионуклидов в теплоносителе КМПС АЭС с РБМК, в воздухе всех радиационно-опасных вентиляционных систем и в выбросной трубе, являющихся коммуникациями на Ленинградской АЭС [73–75].

Чтобы подтвердить справедливость приведённого выше уравнения (3) для значений активности всех радиационно значимых радионуклидов в идентичных условиях были экспериментально определены R-факторы для нуклидов: ^{24}Na , ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{58}Co , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{91}Zr , ^{95}Nb , ^{99}Mo , $^{131, 133, 135}\text{I}$, $^{134, 136, 137}\text{Cs}$, ^{140}Ba , ^{239}Np , активность которых в пробах аэрозолей, накопленных на фильтрах за время (7–60) суток, была достаточной для её сравнительного экспериментального определения. Чтобы оценить усредненный параметр разброса факторов разбавления по всем радионуклидам, была проведена статистическая обработка экспериментальных данных. Рассчитывали относительные средние квадратические отклонения (δ_{IR}) R-факторов по полученным значениям активности каждого нуклида от среднего значения. Оказалось, что значение (δ_{IR}) находятся в пределах от 13 до 33 % для всех вентиляционных систем и выбросной трубы. Для систем, где активность радионуклидов и, соответственно, точность измерений была выше, разброс значений (δ_{IR}) был меньше и находился в пределах 19–25 %. При этом тракты миграции радионуклидов резко отличались как объёмами околореакторных помещений, так и конструктивными особенностями воздухопроводов и фильтров очистки. Полученные данные подтвердили адекватность положений, лежащих в основе реперного метода определения радионуклидов в аэрозольных выбросах.

Результаты экспериментов по определению коэффициентов проскока различных радионуклидов через фильтры очистки воздушных выбросов от аэрозолей подтвердили высказанный выше гипотетический механизм их формирования, проявляющийся в «потере радионуклидами», находящимися в воздушных выбросах, их химической

индивидуальности. Относительные средние квадратические отклонения значений коэффициентов проскока отдельных радионуклидов от средних по наблюдениям находились в диапазоне от 22 до 36 %. Причем разброс данных был обусловлен, в основном, погрешностями измерения их активности в воздухе после фильтров очистки, где она была близка к величине пределов обнаружения [74, 75].

С целью подтверждения общности найденных закономерностей для других типов реакторов и получения дополнительных данных о механизме образования радиоактивных аэрозолей при утечке водного теплоносителя в воздух околореакторных помещений, были поставлены специальные эксперименты на петлевых установках ПВ, ПВО и ПВК реактора МР ИАЭ им. И. В. Курчатова [76].

Указанные установки, представляющие собой имитаторы реакторов водо-водяного типа, отличались водно-химическими режимами, степенью негерметичности оболочек твэлов и величинами протечек контура циркуляции теплоносителя. В ходе комплексных исследований определяли радионуклидный состав проб теплоносителей, проб аэрозолей, распределение активности нуклидов по аэрозолям различной дисперсности и величины их проскока через фильтры очистки. Пробы аэрозолей отбирались непосредственно из технологических помещений с оборудованием петель, из воздухопроводов, связанных с этими помещениями, а также до и после фильтров очистки.

По совокупности результатов экспериментальных определений R-факторов для всех петель было найдено взвешенное среднее значений отклонения R-факторов отдельных нуклидов от средних значений по наблюдению. Расчеты показали, что с надежностью $P = 0.95$ среднее квадратическое отклонение $\delta_i R$ находилось в пределах $18 \pm 4 \%$. Коэффициенты проскока для разных радионуклидов различались в пределах 0.15 ± 0.02 с надежностью $P = 0.95$.

С использованием каскадных импакторов было установлено, что радионуклиды распределяются по фракциям аэрозолей различной дисперсности в соответствии с логарифмически нормальным законом. При этом значения параметров распределения для всех радионуклидов можно было с приемлемой погрешностью признать совпадающими, независимо от их химической природы, что подтвердило третью исходную предпосылку, заложенную в основе реперного метода.

Сопоставление экспериментальных данных, полученных в ходе комплексных исследований на кипящих реакторах и реакторах с водой под давлением с различными водно-химическими режимами (АЭС с РБМК, петли МР), показало, что обнаруженные закономерности имеют общий характер. Причина этого — в общности механизма образования радиоактивных аэрозолей при работе ЯЭУ за счет любых «неорганизованных» или «организованных» протечек теплоносителей 1-х контуров.

Процесс формирования радиоактивных аэрозолей в выбросах АЭС, обусловленных протечками теплоносителей первых контуров, может быть представлен следующим образом. Высокая температура и давление в первом контуре приводят к тому, что при любой микропротечке теплоносителя в воздух околореакторных помещений происходит его распыление и испарение. При этом радионуклиды, не образующие газообразных соединений и присутствующие в количествах, недостаточных для образования собственной фазы, осаждаются на частицах пыли или влаги, присутствующих в воздухе или образующихся при конденсации пара, образовавшегося в процессе распыления теплоносителя. Процесс осаждения радионуклидов на частицах различной дисперсности и тем более их захват жидкими аэрозольными частицами, образовавшимися в процессе протечек, не носит избирательного характера, и дальнейшее поведение радионуклидов в воздухе полностью определяется свойствами аэрозольных частиц, независимо от их природы.

В рамках подобного механизма процессы коагуляции, конгломерации аэрозолей, или, наоборот, их диспергирования не должны отражаться на соотношениях активностей радионуклидов. Поэтому потеря любой части аэрозолей в процессе их транспортировки по помещениям, воздуховодам систем вентиляции, в том числе и при прохождении через фильтры очистки, не может повлиять на соотношения активности радионуклидов. Более того, нет оснований полагать, что установленные закономерности нарушаются и при дальнейшем переносе аэрозолей в атмосфере. Экспериментально доказано, что фракционирование радионуклидов по частицам аэрозолей различной дисперсности не происходит в зоне приземления «факела» воздушных выбросов в пределах от 0.9 до 20 км от места выброса. Оригинальность реперного метода для решения практических задач

контроля аэрозольных выбросов ЯЭУ подтверждено целым рядом авторских свидетельств [77–80].

2.4.2. Схемы практической реализации реперного метода и результаты его испытаний

На основании выявленных корреляций между соотношениями активности радионуклидов в теплоносителе и в аэрозольных выбросах АЭС, были предложены следующие алгоритмы реперного контроля [81]. Чтобы определить активность нормируемых радионуклидов в аэрозольных выбросах, достаточно измерить их активность в теплоносителе или на любом начальном участке вентиляционных систем, где она достаточно велика для надежного определения, а в точке выброса достаточно измерить активность только одного из них — радионуклида-репера и, исходя из найденной величины активности репера в теплоносителе, рассчитать R-фактор. Содержание остальных нуклидов в выбросах далее рассчитывают, используя величину их активности в теплоносителе по результатам его радиохимического анализа и величине R-фактора по уравнению (2.13).

В качестве репера может быть выбран любой радионуклид, существующий в теплоносителе и в воздухе в тех же формах, что и контролируемая группа нуклидов. Дополнительно он должен обладать относительно высокой объемной активностью, а также удобными для регистрации энергетическими характеристиками γ -излучения, позволяющими осуществлять оперативное измерение его радиоактивности в выбросах.

Исходя из высказанных соображений в качестве репера выбран постоянно присутствующий в теплоносителях 1-х контуров радионуклид ^{24}Na . Активность ^{24}Na в теплоносителях 1-х контуров работающих реакторов, как правило, сохраняется на постоянном достаточно высоком уровне в течение длительного времени. Ядерно-физические характеристики этого нуклида позволяют избирательно и оперативно контролировать его активность и в теплоносителе, и в точках выброса с помощью простой аппаратуры, например сцинтилляционных блоков детектирования.

Перечень радионуклидов, которые могут контролироваться в газоаэрозольных выбросах по предложенной схеме, был сформирован по трём критериям:

- уже упоминавшейся неспособности образовывать газообразные соединения;
- пренебрежимо малому изменению активности вследствие распада его предшественников по радиоактивной цепочке за время транспортировки к точке контроля;
- пренебрежимо малому изменению активности вследствие собственного распада.

Тем не менее даже с учётом всех перечисленных ограничений число радионуклидов, определяемых в газоаerosольных выбросах ЯЭУ реперным методом составляет более 40 (табл. 2.20).

В приведённом перечне отсутствует уран и трансурановые элементы, что связано с действующими нормами по содержанию радионуклидов в aerosольных выбросах. Основания для сомнений в возможности их определения в выбросах отсутствуют, но при разработке реперного метода авторы исходили из того, что при контроле активности aerosольных выбросов АЭС нормируется суммарное содержание α -излучателей.

Предел обнаружения конкретного нуклида в выбросах зависит от пределов его обнаружения в теплоносителе и пределов обнаружения реперного радионуклида в точках выброса. Во 2-й и 5-й графах таблицы 2.21 приведены расчетные значения пределов обнаружения для реперного метода, полученные исходя из этих соображений [87].

В расчетах принималось, что предел обнаружения ^{24}Na в выбросах при длительности концентрирования aerosолей на фильтре 7 часов (1 смена) с расходом 20 л/мин и времени измерения на стандартном спектрометре 60 минут равен 3.7 Бк/м³. Типичное значение активности ^{24}Na в теплоносителе составляет $2 \cdot 10^8$ Бк/м³. Пределы обнаружения основной группы нуклидов γ -излучателей в теплоносителе $(0.2-2) \cdot 10^{-5}$ Бк/м³; β -излучателей — ^{32}P — $2.0 \cdot 10^{-3}$, $^{89,90}\text{Sr}$ — $7.0 \cdot 10^{-3}$; суммы α -излучателей — $2.0 \cdot 10^{-2}$ Бк/м³. В 3-ей и 6-й графах для сравнения представлены лучшие результаты, достигнутые при прямом определении тех же радионуклидов в выбросах [86]. Экспериментальные значения получены при следующих условиях: длительность концентрирования — 168 часов (1 неделя); расход воздуха — 25 л/мин; детектор — с разрешением 2 кэВ по линии 1332 кэВ ^{60}Co , оборудованный защитой из свинца, толщиной 5 см; длительность экспозиции — 100 мин; критерий предела — $3\sigma_{\phi}$. При

рядовых технологических анализах реальная нижняя граница диапазона определения активности нуклидов в выбросах АЭС составляет 10^{-3} – 10^{-2} Бк/м³, что существенно выше достигнутых с помощью экспериментальной системы, использованной в вышеупомянутой работе. С учетом данных для реально действующих систем контроля аэрозольных выбросов пределы обнаружения основной группы радионуклидов реперным методом по сравнению с существовавшими аналогами снижаются на два-три порядка. Одновременно резко (более чем в 20 раз) сокращается время проведения анализа.

Таблица 2.20. Радионуклиды, определяемые в аэрозольных выбросах АЭС реперным методом, и пределы их обнаружения в сравнении с методикой прямого измерения.

Определяемые радионуклиды	Предел обнаружения, Бк/м ³		Определяемые радионуклиды	Предел обнаружения, Бк/м ³	
	Данные реперного метода	По данным [97]		Данные реперного метода	По данным [97]
²² Na	$7.5 \cdot 10^{-5}$	-	¹⁰³ Ru	$7.5 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$
²⁴ Na	$3.5 \cdot 10^{-1}$	-	¹⁰⁶ Ru	$7.5 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$
³² P	$3.5 \cdot 10^{-6}$	-	^{110m} Ag	$7.5 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$
⁴⁶ Cs	$7.5 \cdot 10^{-5}$	-	¹²⁹ Te	$7.5 \cdot 10^{-5}$	-
⁵¹ Cr	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	¹²⁹ I*	$7.5 \cdot 10^{-5}$	-
⁵⁴ Mn	$7.5 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	¹³¹ I*	$7.5 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$
⁵⁹ Fe	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$	¹³² Te	$3.5 \cdot 10^{-5}$	-
⁵⁷ Co	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	¹³³ I*	$7.5 \cdot 10^{-5}$	-
⁵⁸ Co	$7.5 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	¹³⁴ Cs	$7.5 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$
⁶⁰ Co	$7.5 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$	¹³⁵ I*	$2.0 \cdot 10^{-4}$	-
⁶⁴ Cu	$7.5 \cdot 10^{-5}$	-	¹³⁶ Cs	$7.5 \cdot 10^{-5}$	-
⁶⁵ Zn	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	¹³⁷ Cs	$7.5 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$
^{69m} Zn	$7.5 \cdot 10^{-5}$	-	¹⁴⁰ Ba	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$
⁸⁹ Sr	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$	¹⁴⁰ La	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$
⁹⁰ Sr	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$	¹⁴¹ Ce	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$7.5 \cdot 10^{-4}$
⁹¹ Sr	$1.5 \cdot 10^{-4}$	-	¹⁴³ Ce	$7.5 \cdot 10^{-5}$	-
⁹⁵ Zr	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$3.5 \cdot 10^{-3}$	¹⁴⁴ Ce	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$
⁹⁵ Nb	$7.5 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	¹⁴⁷ Nd	$1.0 \cdot 10^{-4}$	-

^{97}Zr	$2.0 \cdot 10^{-4}$	-	^{234}Np	$2.0 \cdot 10^{-4}$	-
^{99}Mo	$7.5 \cdot 10^{-5}$	-	α -излучатели	$3.5 \cdot 10^{-7}$	$3.5 \cdot 10^{-2}$

* Для каналов выброса, не имеющих фильтров очистки.

Рассмотренный вариант схемы реперного контроля применим, прежде всего, для оперативной оценки опасности выбросов, обусловленных появлением протечек теплоносителя 1-го контура. При этом в нормальных условиях активность радионуклидов в теплоносителях 1-х контуров изменяется медленно, что позволяет ограничиться оперативным контролем (в идеале — непрерывным) соотношения активности репера в точках выброса и в теплоносителе, т.е. контролем R-факторов. Активность других радионуклидов в выбросах при этом может рассчитываться автоматически с использованием данных штатного технологического контроля теплоносителя. Определение R-фактора одновременно дает возможность оперативно контролировать герметичность оборудования первого контура. При работе АЭС в переменных режимах (включая остановки на ППР), когда уровни и соотношения активности нуклидов в теплоносителе могут существенно изменяться, необходимо увеличивать периодичность их определения, что при использовании описанных в предыдущей главе экспрессных методов радиохимического анализа не представляет проблемы. К тому же значения R-факторов, как правило, для одной и той же ЯЭУ остаются постоянными в течение длительного времени.

Исходя из экспериментально доказанного отсутствия изменений радионуклидного состава выбросов при прохождении через фильтры очистки, реперный метод в равной степени применим для контроля выбросов после прохождения фильтров и для оценки эффективности их работы.

Алгоритм реперного контроля аэрозолей для каналов выброса, имеющих фильтры очистки включает следующие операции:

- измеряется активность всех контролируемых радионуклидов в воздухе до фильтров очистки, а после фильтров — только активность реперного нуклида;
- определяется коэффициент проскока репера через фильтр очистки, являющийся в данном случае R-фактором;
- рассчитываются активности всех остальных контролируемых нуклидов в выбросах путем умножения значений их активно-

сти до фильтров очистки на коэффициент проскока, полученный с использованием радионуклида-репера [81].

Из опыта эксплуатации АЭС известно, что эффективность работы воздушных фильтров изменяется медленно. Это позволяет ограничиться регулярным отбором проб аэрозолей и измерением их активности только до фильтров очистки. При этом оперативная оценка содержания радионуклидов в выбросах выполняется с использованием коэффициента проскока репера через фильтры, величина которого периодически уточняется.

Пределы обнаружения радионуклидов, контролируемых по данной схеме, зависят от пределов их обнаружения до фильтров очистки и радионуклида-репера в выбрасываемом воздухе. Наличие репера, активность которого превосходит активность остальных нуклидов (например, для АЭС с РБМК типичный уровень активности ^{24}Na на два-три порядка выше активности продуктов коррозии и на четыре-пять порядков — α -излучателей), что позволяет существенно снизить пределы обнаружения попадающих в окружающую среду наиболее радиологически значимых долгоживущих радионуклидов. В итоге могут быть достигнуты рекордные пределы их обнаружения на уровне 10^{-6} – 10^{-5} Бк/м³ при оперативности получения информации от одного до нескольких часов. Одновременно, практически без увеличения трудозатрат, увеличивается число определяемых радионуклидов, т. е. повышается информативность системы контроля в целом. Это обусловлено тем, что объемные активности радионуклидов до фильтров очистки на один — три порядка (в зависимости от эффективности очистки) выше, чем после фильтров и легко определяется экспериментально.

2.5. Автоматизация радиохимического анализа

2.5.1. Когда и зачем нужна автоматизация радиоаналитического контроля?

Согласно энциклопедическому определению «автоматизация» буквально означает комплексное применение технических средств и экономико-математических методов, полностью или частично освобождающих человека от непосредственного участия в процессах

получения энергии и материальных продуктов, а также в процессах получения, преобразования и передачи информации. Таким образом, автоматизация призвана освободить человека от непосредственного участия практически во всех сферах человеческой деятельности, исключением из которой не является и химический анализ в целом и радиохимический анализ в частности.

Отсюда традиционное понимание цели любой автоматизации — экономия средств и трудозатрат на достижение конечного результата в той или иной сфере человеческой деятельности. В частности, в случае радиохимического анализа — средств, затрачиваемых на получение данных о радионуклидном составе примесей в анализируемых объектах. Поскольку очевидно, что автоматизированные аналитические приборы более дороги, чем их обычные аналоги, прямая экономия в этом случае возможна только на численности персонала аналитических лабораторий, за счёт сокращения времени, необходимого для проведения анализов. Но и здесь экономия не однозначна. Поэтому понимание цели автоматизации в случае химического и радиохимического анализа, как способа экономии материальных ресурсов идёт от примитивного «менеджерского» понимания проблемы.

Выгоды, получаемые за счет автоматизации любого химического анализа, преимущественно являются опосредованными. В случае технологического контроля они, с одной стороны, связаны с открывающимися возможностями оптимизации технологического процесса по параметрам безопасности и производительности, а с другой, они являются следствием качественно иного уровня аналитической информации, получаемой с помощью автоматизированных средств.

При этом выгоды от автоматизации по разному проявляется при различных схемах выполнения анализов. За счёт автоматизации аналитических приборов, применяемых для выполнения массовых лабораторных анализов *off line*, резко повышается надежность и достоверность результатов, благодаря исключению или минимизации влияния на них «человеческого фактора», проявляющегося в субъективных ошибках, связанных с неправильными действиями персонала аналитических и радиохимических лабораторий. Дополнительно появляется возможность сократить вклад случайной со-

ставляющей ошибок анализа за счёт увеличения числа параллельных определений при тех же или меньших трудозатратах. В случае выполнения радиохимических анализов высокорadioактивных сред дополнительным положительным следствием автоматизации является снижение дозовых нагрузок на персонал, выполняющий эти анализы.

Несколько иные следствия даёт создание полностью автоматизированных систем радиохимического контроля (АСРК), функционирующих on line. Здесь наиболее важным следствием является получение результатов анализа в масштабе времени, близком к реальному, что позволяет своевременно вмешиваться в контролируемый процесс и тем самым исключить возникновение аварийных ситуаций. Кроме того, исключаются ошибки анализа, связанные с пробоотбором, доставкой и хранением проб. Кроме того в этом случае в ещё большей степени проявляются факторы радиационной безопасности и повышения надёжности и достоверности результатов.

Независимо от того, какая из схем радиохимического анализа автоматизируется, из четырех его обязательных стадий: пробоотбора, пробоподготовки, измерения аналитического сигнала и обработки результатов, наиболее трудными для автоматизации, как и в случае химического анализа является вторая стадия. Учитывая тот факт, что в классической схеме радиохимического анализа многочисленные рутинные пробоподготовительные процедуры являются определяющими по временным затратам и по вкладу в суммарные погрешности результатов определения радионуклидов, в первую очередь необходима автоматизация этой стадии радиохимического анализа. На сегодняшний день предложено два общих подхода к решению этой задачи. Первый — минимизация числа и упрощение пробоподготовительных процедур, который нашёл развитие в рассмотренных выше методах ЭРА. Второй подход аналогичен общему решению проблемы автоматизации химического анализа — переход от традиционной схемы выполнения анализа в статических условиях к методам проточного анализа. Учитывая сложность автоматизации любых ручных рутинных процедур, второй подход предполагает имитацию действий аналитика в специально созданных для этого условиях, более легко поддающихся автоматизации. Этими условиями является поток или непосредственно анализируемой среды или специального

раствора-носителя, в который вводятся аликвоты анализируемой среды (см. раздел 1.4).

В схемах химического проточного анализа в эти потоки дополнительно вводятся растворы реагентов, образующих с аналитами «аналитические формы», удобные для проточного фото-, флюори- или ионометрического детектирования. В случае радиохимического анализа, когда определяются радионуклиды по собственной радиоактивности, необходимость в подобной процедуре отсутствует. Поток с аналитами направляется непосредственно в проточный детектор: сцинтилляционный, когда речь идёт о γ -излучающих радионуклидах, или газовый пропорциональный счётчик для определения α - и β -излучателей. Кроме того, в случае определения радионуклидов по их α - и β -излучению возможна полная аналогия со схемами проточного химического анализа. Для их сцинтилляционного определения в поток носителя или в саму анализируемую среду вводится жидкий сцинтиллятор. Наконец, для определения долгоживущих радионуклидов, таких как U и Th с успехом применяются детектирующие системы на принципах атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой в сочетании с масс-спектрометрией (ИСП-МС) или более простой вариант проточного фотометрического анализа с введением в поток реагентов, образующих с аналитами окрашенные соединения. В этих случаях обеспечивается возможность их определения с пределами обнаружения, сопоставимыми с радиометрическим детектированием за более короткое время [83, 84]. Атомно-спектральные детектирующие системы в сочетании с проточными методами позволили создать полностью автоматизированные системы определения долгоживущих радионуклидов [85]. Например, квадрупольный ИСП-МС позволяет определять изобарические радиоизотопы, например, $^{241}\text{Pu}/^{241}\text{Au}$, $^{99}\text{Tc}/^{99}\text{Ru}$, $^{238}\text{Np}/^{238}\text{U}$ [86]. Если целью является определение общего содержания элемента (например, общего содержания урана альтернативой вышеупомянутым методам является уже упомянутая выше спектрофотометрия (в проточном варианте)), обеспечивающая необходимую чувствительность и удовлетворительную точность при минимальных затратах [84].

2.5.2. Автоматизация на принципах ЭРА

Первым техническим решением проблемы автоматизации радиохимического анализа на принципах уменьшения числа и упрощения пробоподготовительных процедур явились уже упоминавшиеся установки радиохимического анализа (УРАН). Упомянутая установка рассчитана на автоматизацию методики ЭХРА off line.

Комбинированием двух подобных установок, рассчитанных на блочные сорбенты больших размеров для анализа ЖРО и сбросных вод, удалось решить проблему непрерывного автоматизированного контроля сбросных вод АЭС (рис. 2.15) [87].

Схемой автоматизированного контроля on line предусматривается параллельная работа двух установок радиохимического анализа Уран-06У, снаряжённых блочными сорбентами диаметром 80 мм и высотой 20 мм. Первая установка обеспечивает контроль по отдельным линиям сбросов, вторая — интегральный контроль в общем сбросном трубопроводе или канале. Индекс У означает «универсальная», т.е. применяемая в автоматизированной системе установка «УРАН» аналогична по конструкции установкам для выполнения лабораторных анализов.

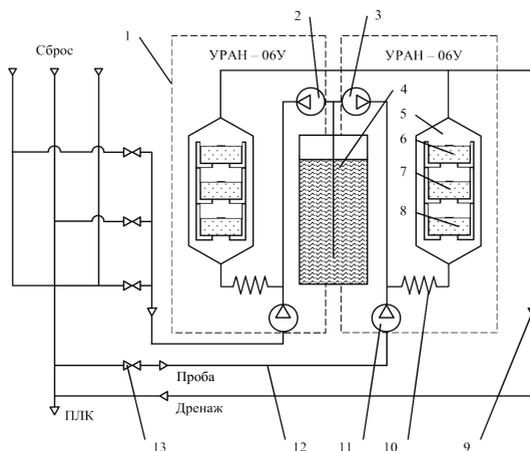


Рис. 2.15. Схема полуавтоматической системы непрерывного контроля on line радионуклидов в водных сбросах АЭС. 1 — установка радиохимического анализа, типа УРАН-06У; 2, 3, 11, 12 — перистальтические насосы-дозаторы; 4 — емкость с корректирующим раствором; 6–8 — сменные блочные сорбенты; 9 — слив; 10 — смеситель; 13 — клапаны

Одним из главных достоинств разработанной системы является исключение неконтролируемых сбросов, чего нельзя достичь с помощью методик лабораторного анализа с периодическим отбором проб.

Наиболее близким отечественным аналогом установок типа «Уран» является блок радиохимического анализа (БРХА) разработанный СНИИП [70]. Он сконструирован на принципе использования тканевых сорбентов, селективных либо к йоду, либо к цезию и обеспечивает контроль радионуклидов этих элементов.

Из зарубежных аналогов лучшими техническими характеристиками обладает устройство для автоматизированного анализа радионуклидов в водном теплоносителе ядерных реакторов, разработанное Токийским электро-энергетическим акционерным обществом совместно с фирмой Хитачи (Hitachi) [71]. Оно обеспечивает автоматическое выполнение всех операций, начиная от формирования колонок с ионообменными смолами до измерения и обработки данных с использованием полупроводниковых детекторов и ЭВМ. Основным недостатком этих устройств является ограниченная область применения: контроль только радионуклидов йода и только в теплоносителе, а также относительная сложность и высокая стоимость.

Технико-экономические показатели установок «Уран» в сравнении с лучшими отечественными и зарубежными аналогами приведены в табл. 2.21.

Как следует из приведённых в табл. 2.21 сведений, по сравнению с известными аналогами установка «Уран» с соответствующим набором сорбентов обладает наибольшей универсальностью и информативностью.

Установки «Уран-07» комплектуются блочными сорбентами (табл. 2.21). Они серийно выпускаются и поставляются в базовые радиохимические лаборатории атомного флота, а также широко применяются в судовых лабораториях для контроля радионуклидного состава ЖРО и технологических сред на вспомогательных судах флота и плавучих технических базах перезарядки реакторов. Установки УРАН-07 и методическое обеспечение к ним вошли в «Сборник методик по радиохимическому и радиометрическому контролю», являющийся руководящим документом для атомного флота [63].

Таблица 2.21. Техничко-экономические показатели средств автоматизации радиохимического анализа

Наименование показателей	Техничко-экономические показатели инструментальных средств автоматизации радиохимического анализа		
	Установка “Уран”	Блок радиохимического анализа БРХА (СНИИП)	Устройство для анализа радионуклидов (ХИТАЧИ)
Универсальность, возможность анализа высоко-, средне- и низкоактивных водных сред	обеспечивается	не обеспечивается	не обеспечивается
Возможность одновременного контроля продуктов деления и активации примесей	обеспечивается	не обеспечивается	не обеспечивается
Предел обнаружения радионуклидов: теплоноситель — 10 Бк/л водные сбросы — 10^{-2} Бк/л	обеспечивается обеспечивается	не обеспечивается не обеспечивается	обеспечивается не обеспечивается
Исключение неконтролируемого поступления радионуклидов в окружающую среду	обеспечивается	не обеспечивается	не обеспечивается
Возможность высвобождения эксплуатационного персонала и сокращения расхода материалов	обеспечивается	обеспечивается	обеспечивается

В дополнение к средствам автоматизации ЭХРА в виде установок УРАН в Научно-исследовательском технологическом институте им. А. П. Александрова разработан комплекс устройств, предназначенных для автоматизации ЭСМРА, которые существенно расширили технические возможности α - и β -радиометров. В частности, создан специальный корабельный радиометр РКС-02С, включающий блок мембранного выделения радионуклидов, схема которого была представлена ранее (рис. 2.11). Данный радиометр в настоящее время является обязательным прибором для контроля герметичности оболочек ТВЭЛ на транспортных ЯЭУ, а также для радиозэкологического контроля качества питьевой воды и атмосферного воздуха в зоне их воздействия. Интеллектуальный блок радиометра обрабатывает результаты анализов и выдает информацию в Бк/л пробы, а не в имп/с, как предыдущие версии радиометров. Для радиохимических лабораторий АЭС совместно со специализированным предприятием “Аспект” г. Дубна разработано

автоматизированное рабочее место радиохимика (АРМ РХК) на базе спектрометра «Гамма-бета-1С». Спектрометрический комплекс «Гамма-Бета-1С-НИТИ» в составе β - γ -спектрометра с программным и методическим обеспечением представляет собой автоматизированное рабочее место, обслуживаемое одним оператором (рис. 2.16).

К спектрометру прилагается специализированное программное обеспечение (Gambit, Gambit_RXL) и четыре методики выполнения измерений (МВИ) на принципах ЭХРА и ЭМРА, предназначенные для контроля состава и активности радионуклидов в технологических средах АЭС:

- выполнения измерений объемной активности радионуклидов в аэрозолях воздуха помещений и активности β -излучающих радионуклидов в пробах снимаемого поверхностного загрязнения с использованием сцинтилляционного β - γ -спектрометра «Гамма-Бета-1С»;

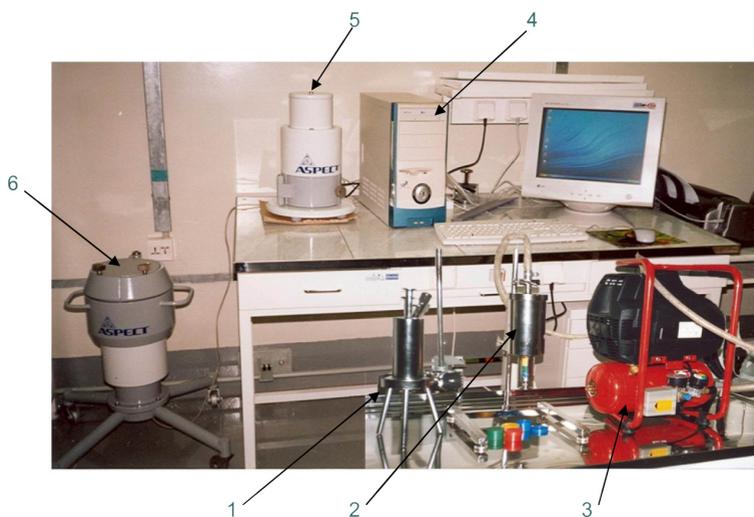


Рис.2.16 Сцинтилляционный спектрометр «Гамма-Бета-1С» с программным и методическим обеспечением НИТИ на Тяньваньской АЭС (КНР). 1—фильтродержатель ФД-70Е, 2—установка радиохимического анализа «Уран-13М», 3—компрессор, 4—компьютер с ПО Gamdit_RXL, 5—блок детектирования бета-спектрометра «Бета-1С», 6—блок детектирования гамма-спектрометра «Гамма-1С».

- выполнения измерений суммарной объёмной активности радионуклидов йода в пробах водных технологических сред АЭС на сцинтилляционном γ -спектрометре «Гамма-1С»;
- выполнения измерений объёмной активности гамма-излучающих радионуклидов в пробах водных технологических сред АЭС с использованием блочных сорбентов и γ -спектрометра «Гамма-1С»;
- выполнения измерений суммарной объёмной активности β -излучающих радионуклидов в пробах водных технологических сред АЭС на β -спектрометре «Бета-1С»

В качестве иллюстрации возможностей спектрометрического комплекса ниже приведены обработанные спектры смеси β - γ -излучателей с помощью программы Gambit (рис. 2.17). Алгоритм выполнения анализов с помощью этого комплекса предусматривает выделение радионуклидов на системе мембран по методике анализа теплоносителя 1-го контура ЯЭУ, после чего мембраны последовательно измеряются на γ - и β -спектрометрах. Результаты первых измерений приведены на рис. 2.17.

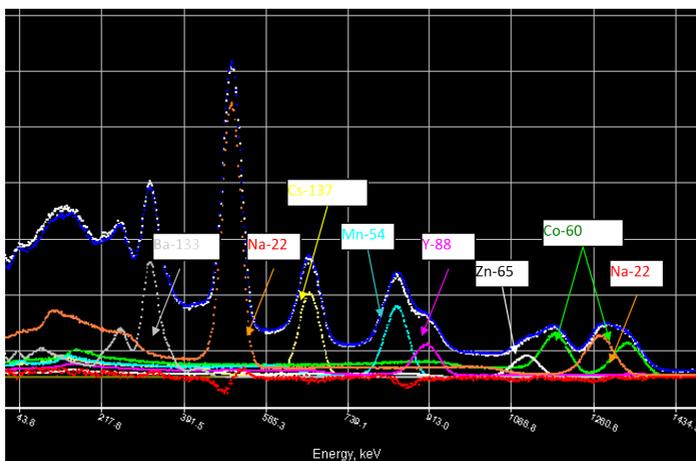


Рис. 2.17. Гамма-спектр смеси радионуклидов, выделенных из пробы теплоносителя 1-го контура ЯЭУ с ВВЭР.

Повторное измерение той же сорбционной мембраны на бета-спектрометре и программное исключение известной по результатам первого измерения активности гамма-излучателей позволяет определять активность чистого β -излучателя ^{90}Sr – ^{90}Y (рис. 2.18).

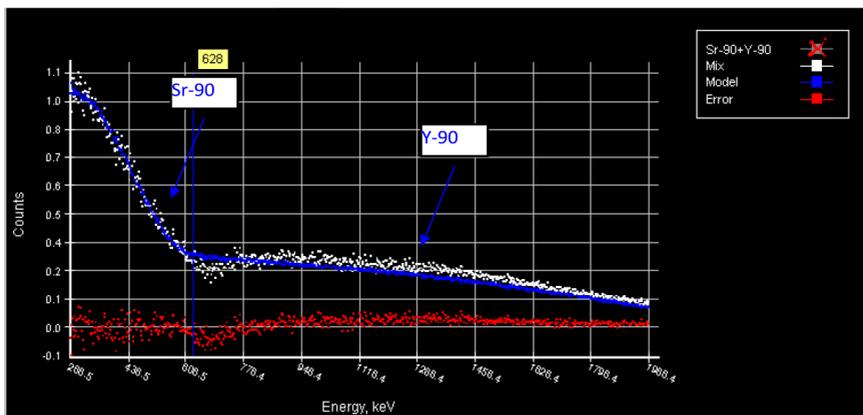


Рис. 2.18. β -спектр $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$.

2.5.3. Автоматизация радиохимического анализа на принципах проточных методов

2.5.3.1. Общие подходы

Наибольшие возможности для автоматизации как химического, так и радиохимического анализа off line открыли проточные методы (см. раздел 1.4), в которых реализуется дискретный ввод в поток раствора-носителя аликвот проб и растворов реагентов: проточно-инжекционный (ПИА), последовательный инжекционный (SIA) и их многочисленные варианты. Основным методическим принципом этих методов является «контролируемая дисперсия» зон пробы в потоке носителя, благодаря которой аналиты регистрируются проточными детекторами в форме гауссовских пиков, по амплитуде или площади которых рассчитывается концентрация аналита в пробах. Дополнительные сведения об этих методах к сказанному в разделе 1.4 можно найти в монографиях [95–97] и обзорных статьях [90, 91] преимущественно посвящённых проблемам проточного химического анализа. Среди них редким исключением является обзор [91], посвящённый автоматизации на принципах проточных методов радиохимического анализа, включая создание систем непрерывного аналитического контроля on line на принципах НПА.

2.5.3.2. Непрерывный проточный анализ водных сбросов ЯЭУ.

НПА с непосредственным радиометрическим детектированием радионуклидов в контролируемой среде в наиболее востребованных случаях радиационного контроля водных сбросов ЯЭУ обладает недостаточной чувствительностью. Эффективным решением в этом случае явилось включение в схему анализа сорбционного концентрирования определяемых радионуклидов непосредственно в потоке контролируемой среды [92]. Схема соответствующего устройства приведена на рис. 2.19.

В основу работы устройства положен процесс непрерывного избирательного концентрирования радионуклидов на специфическом сорбенте с непрерывной регистрацией гамма-излучения выделенных радионуклидов с помощью детектора, установленного вплотную к колонке с сорбентом. Для селективного концентрирования радионуклидов используются блочные монолитные сорбенты, применяемые в ЭХРА. Сорбенты заменяются при исчерпании их сорбционной ёмкости и при перегрузке детектора излучения в случае аномально больших содержаний контролируемых радионуклидов. Наконец, замена сорбентов может вызываться перенастройкой проточного анализатора с определения одного радионуклида на определение другого.

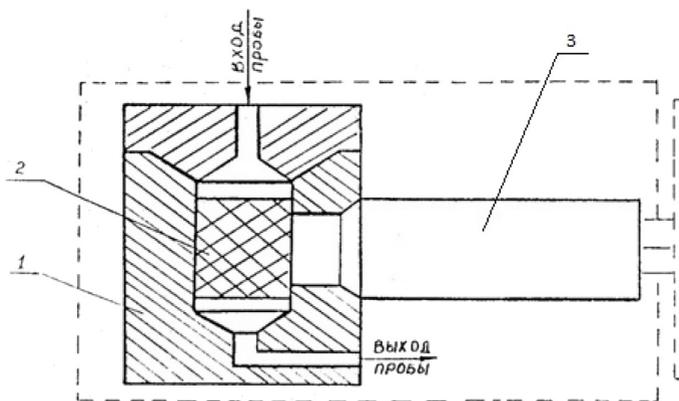


Рис. 2.19. Схема устройства для НПА водных сбросов. 1—свинцовая защита; 2— сорбционная емкость; 3— сцинтилляционный детектор.

В составе регистрирующего прибора в анализаторе используется дискриминатор, обеспечивающий регистрацию квантов γ -излучения определённой энергии, характерной для определяемого радионуклида. Данный проточный анализатор позволяет определять концентрацию заданного радионуклида в выбросах, усреднённую за период наблюдений, задаваемый оператором. Вместе с тем он позволяет зафиксировать любые аномальные флуктуации содержания этого радионуклида в сбросах по резкому возрастанию активности сорбента-концентратора.

2.5.3.3. Автоматизация радиохимического анализа на принципах ПИА и SIA

ПИА вошёл в радиохимический анализ как альтернатива классическим радиохимическим методам в приложении к решению проблем определения долгоживущих радионуклидов. Успехи в этом направлении были достигнуты за счёт гибридизации ПИ-методологии с ИСП-МС-детектированием [88], о чём уже говорилось выше. Возможности подобных систем были расширены за счет включения в них устройств предварительного выделения аналитов [86], функционирующих на принципах практически всех известных методов разделения:

- соосаждения [64];
- ионного обмена [99];
- жидкостно-жидкостной экстракции [96];
- хроматографического разделения [97];
- капиллярного электрофореза [98];
- и предложенного нами универсального хроматомембранного метода [93].

При этом основное внимание уделяется контролю загрязнённости природных вод. Так в [98] определяли U в поверхностных водах с использованием колонки с TRU-сорбентом, что позволило достичь очень низких пределов обнаружения (0.30 нг/л) при достаточно высокой производительности (10 определений в час). Известны попытки адаптации автоматизированных методик и к более сложным объектам анализа. В частности, Hollenbach с соавторами [95] разработали методику для разделения и концентрирования ультраследовых количеств U, Th и Tc в образцах почв. Во всех этих случаях

схема ПИА сочеталась on line с ICP-MS, что обеспечило полную автоматизацию. Схема анализа включала разделение, концентрирование и on line определение, значительно улучшая пределы обнаружения радиоизотопов. Несмотря на большие усилия в решении проблемы автоматизации радиохимического анализа на принципах ПИА, сложность гидравлических схем и невозможность их унификации привели к тому, что в последние годы ПИА был вытеснен другими методами проточного анализа, в первую очередь SIA. SIA явился альтернативой ПИА в первую очередь в плане унификации гидравлических схем, что упростило их адаптацию под методики определения различных аналитов и сделало методологию проточного анализа особенно привлекательной для радиохимии. В качестве иллюстрации больших потенциальных возможностей метода Grate и др. разработали на принципах SIA оптимизированную процедуру разделения актиноидов [95, 96]. Разделение основано на различиях в поведении нитратных и хлоридных комплексов актиноидов в степенях окисления III, IV и VI. On line детектирование производилось с использованием жидкостного сцинтилляционного счетчика с интегрированием в течение 6 сек.

Ещё один вариант схемы SIA был адаптирован для анализа в автономном режиме низкорadioактивных образцов окружающей среды. В [100] описана методика определения ^{226}Ra в термальных и минеральных водах. Она основана на выделении радия диоксидом марганца, осаждённым на хлопковом волокне. Тот же принцип в [98] использован для определения ^{90}Sr и ^{90}Y .

Для определения плутония, как и в случае ПИА, была реализована гибридная система SIA + ICP-MS [102]. Соответствующие методик нашли применение для анализа почвы, водорослей, морской воды.

Общим преимуществом методологии проточного анализа явилась открывшаяся возможность создания многовариантных гибридных схем анализа, позволяющих комбинировать различные проточные методы за счет дополнительных аксессуаров.

Иллюстрацией возможностей, которые открывают гибридизации различных проточных методов явился мультишприцевой проточно-инжекционный метод (МШПИА)[103], гидравлическая схема которого приведена на рис. 2.20.

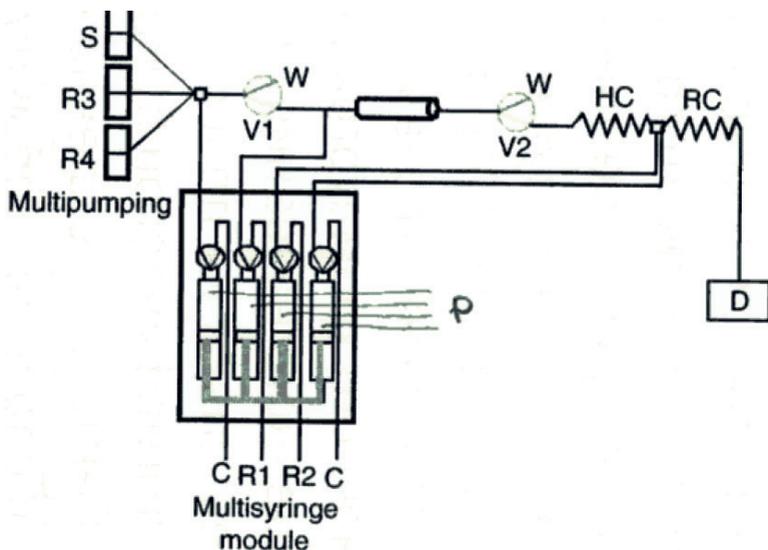


Рис. 2.20. Гидравлическая схема МШПИА. S—ввод пробы; R1, R2, R3, R4—ввод растворов реагентов; C—ввод носителя; W—сброс; V1, V2 краны; HC— удерживающая спираль; RC—реакционная спираль; P—шприцы; D—детектор.

В приведенном анализаторе сочетаются преимущества SIA и мультикоммутационного проточно-инжекционного анализа (МКПИА). В нём используется одновременно четыре шприца, поршни которых соединены с одним приводом. Модуль имеет четыре параллельно работающих бюретки, которые позволяют увеличивать частоту пробоотбора. Благодаря использованию трехходового крана, коммутирующегося с верхней частью каждого шприца, лишняя жидкость может возвращаться в резервуар, из которого она отбирается. В результате сводится к минимуму потребление пробы и растворов реагентов, уменьшается количество отходов. Связь между мультишприцевым модулем и компьютером обеспечивает постоянное, точное управление гидравлической схемой. Система имеет большую универсальность и гибкость.

Этот метод был успешно применен для радиоизотопного анализа проб окружающей среды. Fajardo и др. [104] разработали полуавтоматизированную методику выделения стронция с использованием селективной Sr-Sec твердофазной экстракции. В течение 30 мин Sr

может быть выделен и элюирован, что значительно производительнее по сравнению с рутинной методикой, применяемой в лабораториях радиационного контроля.

Та же тенденция расширения возможностей проточных методов проявилась в создании мультинасосных проточных систем (МНПС). МНПС включают в себя микронасосы, которые одновременно работают как для создания потока жидкости, так и для их коммутации, обеспечивая введение больших объёмов проб за короткий период времени. Эта двойная функция и простота электронных операций делают МНПС универсальным методом, легко сочетаемым с другими проточными методами (Например, МШПИА).

С целью получения максимального эффекта от сочетания этих технологий Fajardo и др. [105] разработали МШПИА-МНПС (мультишприцевой проточно-инжекционный анализ с мультинасосной проточной системой) для определения ^{226}Ra в различных видах вод (минеральной, водопроводной и морской). Сочетание обоих методов обеспечило возможность использования больших объёмов образца (40 мл) и увеличило производительность (4 определения в час).

Новой ступенью в проточном радиохимическом анализе явился переход от неравновесных проточных методов (НПМ), к числу которых относятся все рассмотренные выше проточные методы, к равновесным (РПМ). НПМ не могут обеспечить при автоматизации стационарных методик, основанных на образовании аналитических форм при введении в поток растворов реагентов, ПО, соизмеримые с ПО автоматизируемых стационарных методик. Подтверждением этой мысли явилась уже упоминавшаяся методика спектрофотометрического определения урана [84], разработанная на принципах наиболее эффективного РПМ—циклического инъекционного анализа (ЦИА) [106]. Эта методика ориентирована на определение урана в теплоносителях 1-х контуров ЯЭУ и в воде бассейнов выдержки ОЯТ. Для определения урана в ней использована реакция урана с арсеназо III. При её разработке авторы исходили из того, что фиксируемые значения концентрации урана в теплоносителе находятся в диапазоне 10^{-8} – 10^{-6} г/л [107]. Указанная нижняя граница концентрации урана в теплоносителе соответствует его объёмной активности $\sim 3 \cdot 10^{-14}$ Ку/л ($1\text{Ки } 238\text{U} = 3 \cdot 10^6$ г), что на три-четыре порядка ниже ПО существующих методик α -спектрометрического анализа для

радиометрического определения урана. Поэтому для определения микроконцентраций урана в водных средах более предпочтительными оказываются не ядерно-физические, а химические методы анализа, обладающие большей чувствительностью и экспрессностью.

Приведённые примеры позволяют утверждать, что проточные методы обеспечили значительный прогресс в направлении полной или частичной автоматизации методик радиохимического анализа. Кроме того, они значительно улучшили классические методики, используемые для определения радиоизотопов за счёт реализации новых автоматизированных методик разделения и концентрирования радионуклидов.

2.5.4. Автоматизированные системы радиационного контроля газоаэрозольных выбросов АЭС на принципах реперного метода

Как уже отмечалось выше, учитывая длительность и трудоёмкость традиционных методик определения радионуклидов в газоаэрозольных выбросах ЯЭУ, эти методики, как и методики анализа водных сред, основанные на классической схеме радиохимического анализа длительны и трудоемки, и практически не поддаются автоматизации. Реперный метод контроля воздушных выбросов АЭС оказался единственно возможным методическим решением для создания автоматизированных систем радиационного контроля (АСРК) газоаэрозольных выбросов АЭС на необходимом уровне чувствительности.

На принципах реперного метода разработаны АСРК, включённые в проекты АЭС нового поколения с повышенным уровнем радиационной безопасности [108]. Эти проекты основаны на использовании существующих инструментальных средств автоматизированного радиохимического контроля на принципах ЭХРА и ЭСМРА для определения содержания радионуклидов в теплоносителях 1-х контуров ЯЭУ в сочетании со специальными устройствами для концентрирования аэрозолей.

С учетом прогресса в области микропроцессорной техники и компьютерных технологий, это создало предпосылки для разработки цифровой, интегрированной по всему объему радиационного контроля АСРК на основе «интеллектуальных» измерительных каналов [108–111].

При разработке АСРК 5-го поколения, была обоснована необходимость введения в состав АСРК автоматических технологических спектрометров на основе полупроводниковых детекторов из особо чистого германия с электрической системой охлаждения, которые открыли возможность резкого повышения информативности контроля состояния защитных барьеров АЭС [112–114]. Такие спектрометры обеспечивают возможность реализовать последовательное измерение одним спектрометром (без непосредственного контакта персонала с высокоактивными средами) состава и активности радионуклидов в различных точках контроля. С использованием двух—трех спектрометров обеспечивается получение детальной информации об уровнях активности и соотношении коротко- и долгоживущих изотопов в контролируемых средах:

- теплоносителя первого контура (три—пять точек);
- воздухе гермообъема (пять—десять точек);
- воздухе технологических помещений (десять—двадцать точек);
- воздухе вентиляционных систем (три—пять точек);
- газоаэрозольных выбросах.

Указанные спектрометры по своему назначению являются многоцелевыми, обеспечивающими решение разных задач:

- обнаружения появления утечки радиоактивных веществ через защитные барьеры (оболочки твэлов, внешний контур оборудования с теплоносителем первого контура, гермооболочку), причем, на самой ранней фазе развития негерметичности;
- оперативного поиска места течи и оценки ее величины;
- оперативной оценки и прогнозирования радиационной обстановки в технологических помещениях АЭС;
- оперативной оценки и прогнозирования радиационной обстановки в окружающей среде;
- оперативной метрологической поддержки измерительных каналов, оценивающих интегральные радиационные параметры.

Кроме «интеллектуальных» измерительных каналов в состав комплекса технических средств АСРК включены «интеллектуальные» каналы управления исполнительными механизмами АСРК (электромагнитными клапанами, запорными клапанами с электроприводом, компрессорами), которые обеспечивают автоматизированный отбор контролируемых сред. Структура указанных средств управления

унифицирована со структурой средств измерения через исполнительный механизм, который связан с микропроцессорным блоком, реализующим обмен информацией непосредственно с локальной вычислительной сетью (ЛВС) АСРК с использованием унифицированного интерфейса.

Комплекс указанных «интеллектуальных» мониторов и блоков управления исполнительными механизмами позволяет конфигурировать любую структуру нижнего уровня АСРК применительно к конкретному объекту. При этом ЛВС верхнего уровня АСРК может быть построена на любых средствах, отвечающих современным требованиям поставки оборудования для АЭС.

Сформулированные выше принципиальные подходы реализованы при создании АСРК для Тяньваньской АЭС (ТАЭС) в Китае (Генеральный проектант—Санкт-Петербургский институт «АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ», Главный конструктор и Комплектный поставщик АСРК—ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова»). Впервые создана интегрированная по всему объему радиационного контроля на АЭС автоматизированная система, основанная на современных компьютерных технологиях и «интеллектуальных» средствах нижнего уровня.

В состав комплекса «интеллектуальных» средств нижнего уровня впервые в мировой практике ведены два новых типа автоматических технологических спектрометров, в которых применены полупроводниковые детекторы с высоким энергетическим разрешением. Это сделало возможным надежно определять активность радионуклидов-реперов при анализе сложных по радионуклидному составу контролируемых сред.

Первый из них—спектрометрический монитор МАРС-010-СГГ (монитор активности радионуклидов спектрометрический), предназначен для автоматического квазинепрерывного гамма-спектрометрического измерения объемной активности всех основных радионуклидов инертных радиоактивных газов (в том числе—реперов, используемых при диагностике состояния защитных барьеров): Ar-41, Kr-85m, Kr-87, Kr-88, Kr-89, Kr-90, Xe-131m, Xe-133, Xe-133m, Xe-135, Xe-135m, Xe-137, Xe-138, Xe-139.

МАРС-010-СГГ включает следующие функциональные блоки: блок подготовки контролируемой среды (БПКС), блок измерительных камер (БИК), устройство детектирования УДЕГ, спектро-

метрический технологический анализатор СТА-01 и блок управления электромагнитными клапанами БУ1. Монитор представляет собой двухуровневую измерительную систему, оснащенную своим методическим, программным, информационным и метрологическим обеспечением. Метод измерений основан на регистрации гамма-излучения радиоактивного газа, непрерывно протекающего через измерительную камеру фиксированного объема, полупроводниковым технологическим гамма-спектрометром, работающим в автоматическом режиме. Отличительной особенностью монитора МАРС-010-СГГ, обеспечивающей его высокую информативность, является использование спектрометра энергий гамма-излучения на 4096 каналов и полупроводникового детектора с высоким энергетическим разрешением (< 2 кэВ по линии $E_g=1332$ кэВ ^{60}Co) на основе кристалла из особо чистого германия (HPGe). Необходимые рабочие криогенные температуры для HPGe-детектора создаются с помощью специального электрического холодильника, работающего от обычной сети с напряжением питания 220 В.

Оригинальные методические и технические решения [111–119] обеспечили высокие функциональные характеристики монитора. С помощью одного монитора МАРС-010-СГГ обеспечивается определение состава и активности радионуклидов ИРГ как в жидких, так и в газовых средах. Рабочий диапазон монитора расширен до 10 порядков (от 3.7×10^2 Бк/м³ до 3.7×10^{12} Бк/м³). Это позволяет, с одной стороны, обнаруживать предельно малые количества радионуклидов-реперов, что важно для раннего обнаружения негерметичности защитных барьеров, с другой — контролировать высокие уровни активности ИРГ в теплоносителе и(или) системах спецгазоочистки, а также фиксировать аварийные выбросы в окружающую среду. Монитор является интеллектуальным средством измерений. Он способен адаптировать режимы своей работы: выбирать оптимальную геометрию измерения; изменять оперативность выдачи результатов контроля в зависимости от уровня радиоактивности в контролируемом объекте; работать в автономном режиме при нарушении связи с верхним уровнем АСРК, с последующей передачей накопленных результатов измерений в базу данных.

Описанный монитор является основой многоцелевой централизованной системы контроля, обеспечивающей последовательное

измерение реперных радионуклидов в любой из контролируемых сред: теплоносителе первого контура, газообразных средах АЭС, гермооболочке, воздухе технологических помещений и вентиляционных систем, а также в газоаэрозольных выбросах. Он позволяет реализовать оперативный контроль герметичности всех основных защитных барьеров: оболочек твэлов, оборудования первого контура, гермооболочки, а также эффективности фильтров спецгазоочистки. Кроме того, обеспечивает определения содержания каждого радионуклида в выбросах в окружающую природную среду.

Второй монитор—МАРС-012-СУГ предназначен для дистанционного многоточечного автоматизированного измерения состава и удельной активности гамма-излучающих радионуклидов, присутствующих в водных технологических средах АЭС (рис. 2.21).



Рис. 2.21. Технологический спектрометр МАРС-012-СУГ для автоматизированного контроля состава и активности радионуклидов в теплоносителе первого контура АЭС.

Принцип действия монитора МАРС-012-СУГ основан на его периодическом подключении к заданным точкам контроля, подаче контролируемой среды в одну из его измерительных камер, автоматическом выборе оптимальной геометрии измерения, регистрации гамма-излучения от камеры полупроводниковым технологическим спектрометром, работающим в автоматическом режиме.

Мониторы МАРС-012-СУГ унифицированы с МАРС-010-СГГ устройство детектирования гамма-излучения (УДЕГ), спектрометрический технологический анализатор (СТА-01) и комплект общего и специального программного обеспечения для автоматической работы спектрометра.

Применение этого монитора позволяет автоматизировать процесс радиационного технологического контроля в части:

- определения удельной активности реперных радионуклидов в теплоносителе первого контура, таких как: I-131, I-132, I-133, I-134, I-135, Cs-134, Cs-137, Cs-138, Co-60, Mn-56, Na-24 и др., в диапазоне от 37 до 3.7×10^6 Бк/кг.
- проведения сравнения измеренных значений удельной активности реперных нуклидов с заданными уставками;
- документирования (протоколирования) процесса контроля;
- хранения результатов контроля (в базе данных).

Также как и МАРС-010-СГГ, МАРС-012-СУГ является основой многоцелевой централизованной системы, обеспечивающей последовательное измерение реперных радионуклидов в изначально заданных точках контроля.

АСРК на вышеизложенных принципах прошла успешную апробацию на первых блоках Тяньванской АЭС, а в настоящее время включается в проекты всех перспективных и уже строящихся АЭС.

Модернизированные мониторы МАРС-010-СГГ, МАРС-012-СУГ включены в проекты АСРК 3-го и 4-го блоков Тяньваньской АЭС, 1-го и 2-го блоков Ленинградской АЭС-2. Новые комплексы верхнего уровня АСРК и управления отбором проб работают на 3-м блоке Белоярской АЭС, включены в проекты АСРК 4-го блока БАЭС, 3-го и 4-го блоков ТАЭС. Впервые разработанные радиометры-спектрометры включены в проект АСРК 4-го блока Белоярской АЭС.

Описанный выше реперный метод контроля радионуклидов в газоаэрозольных выбросах реализуется в полной мере. На основе

данных измерений технологического спектрометра МАРС-012-СУГ, контролирующего активность радионуклидов в теплоносителе первого контура, в том числе и репера — Na-24, а также данных контроля активности Na-24 в точках выброса с помощью специализированных радиометров-спектрометров МАГ-030 или МАГ-031, входящих в число средств верхнего уровня АСРК производится расчет поступления всех радиологически значимых радионуклидов в окружающую среду. При этом результаты определения активности долгоживущих радионуклидов в пробах теплоносителя методом ЭХРА, которые не могут быть измерены технологическим спектрометром МАРС-012-СУГ, позволяют периодически обновлять базы данных АСРК и использовать для оценки их поступления в атмосферу реперным методом. При этом информативность контроля по критерию: «1/ (оперативность × нижний предел обнаружения)» возрастает в 10÷10⁴ раз. Соответствующие методики выполнения измерений для каналов выброса с фильтрами очистки и без фильтров аттестованы в органах Госстандарта РФ.

Литература к разделу 2 1 тома

1. *Егоров Ю. А.* Основы радиационной безопасности атомных электростанций. — М.: Энергоиздат, 1982.
2. *Клемин А. И.* Надежность ядерных энергетических установок. М.: ЭнергATOMиздат, 1988.
3. Безопасность атомных станций. Справочник. Российско-Французское изд. ЕВФ (Франция) — Росэнергоатом (Россия). — М., 1999.
4. Общие положения обеспечения безопасности атомных станций (ОПБ-88/97). М., 2003.
5. Общие положения обеспечения ядерной и радиационной безопасности корабельных ядерных энергетических установок (ОПБ-К-98/05). М., 2005.
6. Технология обеспечения радиационной безопасности на объектах с ЯЭУ: Монография / Под общ. Ред. В. А. Василенко, — СПб: «НИЦ «Моринтех», 2010.
7. *Паранюшкин В. С., Петров В. Н.* Критерии оценки эффективности барьеров безопасности ядерных реакторов. Атомная энергия, т. 73, вып. 1, 1992, с. 51–54.
8. *Жернов В. С., Залманзон Ю. Е.* Автоматизированные системы управления контролем радиационной безопасностью. Атомные электрические станции. 1987, вып. 9, с. 119–123.
9. *Голубев Б. П.* Дозиметрия и защита от ионизирующих излучений. — М.: ЭнергоATOMиздат, 1986.
10. *Поликарпов В. И., Филонов В. С., Чубакова О. В., Юзвук Н. Н.* Контроль герметичности тепловыделяющих элементов. — М.: ГосATOMиздат, 1962.
11. *Москвин Л. Н., Гумеров М. Ф., Ефимов А. А.* и др. Методы химического и радиохимического контроля в ядерной энергетике / Под ред. Л. Н. Москвина. М.: ЭнергоATOMиздат. 1989.
12. *Емельянов И. Я., Михан В. И., Солонин В. И.* и др. Конструирование ядерных реакторов. М.: ЭнергоATOMиздат, 1982.
13. *Решетников Ф. Г., Бибилашвили Ю. К., Головнин И. С.* и др. Разработка, производство и эксплуатация тепловыделяющих элементов энергетических реакторов. М.: ЭнергоATOMиздат. 1995.

14. *Фрост Б.* Твэлы ядерных реакторов. Пер с англ. М.: Энергatomиздат, 1986.
15. *Самойлов А. Г., Капитанов А. И., Волков В. С.* Дисперсионные твэлы. Том 2. М.: Энергatomиздат, 1988.
16. Мировой опыт эксплуатации твэлов легководных реакторов // Атомная техника за рубежом. 1986. № 9. М.28.
17. *Ма Б. М.* Материалы ядерных энергетических установок. М.: Энергatomиздат, 1987.
18. *Урсу И.* Физика и технология ядерных материалов. М.: Энергatomиздат, 1988.
19. Частота и причины повреждения твэлов в энергетических реакторах. Атомная техника за рубежом. 2000. № 1. С. 22.
20. *Иванов В. Б., Бысова Б. Г., Дворецкий В. Г.* и др. Автоматизация дистанционных материаловедческих исследований в горячих лабораториях. М.: Энергatomиздат, 1986.
21. *Бахметьев А. М., Самойлов О. Б., Усынин Г. Б.* Методы оценки и обеспечения безопасности ЯЭУ. М.: Энергatomиздат, 1988.
22. *Лузанова Л. М., Мигло В. Н., Славягин П. Д.* Нормирование предельно-допустимой разгерметизации оболочек твэлов реакторов ВВР и активности продуктов деления в теплоносителе // Атомная энергия. 1993. Т. 74, № 6, С. 491.
23. Правила ядерной безопасности реакторных установок атомных станций НП-082–07. М. 2007 (вместо ПБЯРУАС-89)
24. Экономические аспекты гарантий и контроля качества при изготовлении твэлов и ТВС // Атомная техника за рубежом. 1986, № 3, С. 3.
25. *Мигло В. Н., Славягин П. Д.* Надежность и контроль герметичности твэлов, совершенствование топливного цикла // Атомная энергия. 1992. Т. 72, № 2, С. 197.
26. *Поляков В. И.* Контроль герметичности оболочек твэлов в активной зоне реакторной установки // Атомная энергия. 1997. Т. 83, № 5. С. 354.
27. *Черкашин В. А., Комаров В. И., Романцов В. П., Ткаченко В. В., Федянин Ю. А.* Влияние негерметичности твэлов на уровень загрязнения радионуклидами технологических сред // Атомные электрические станции. М.: Энергatomиздат. 1989. Вып. 10, С. 263–272.

28. *Лузанова Л. М., Мигло В. Н., Славягин П. Д.* Выход радиоактивных продуктов деления в теплоноситель первого контура работающего реактора типа ВВЭР. Атомные электрические станции. М.: Энергоатомиздат, 1987, вып. 9, с. 124–131.
29. Mc.Cormick N. J. Gas tag identification of failed fuel // Nucl. Technol. 1974В. Vol. 24, № 2, P. 149–167.
30. Идентификация негерметичности твэлов LWR // Атомная техника за рубежом. 1990. № 8. С. 3.
31. *Сандлер Н. Г., Красноперов В. М., Орленков И. С., Гусев Б. А.* Роль фильтра очистки в поддержании качества водного теплоносителя судовых ЯЭУ // Атомная энергия. 2005. Т. 99. № 5, С. 372–376.
32. Санитарные правила проектирования и эксплуатации атомных станций (СП АС-03). Минздрав России. М., 2003.
33. *Хамьянов Л. П.* Состояние и перспективы развития методов радиационно-технологического контроля на АЭС // Атомные электрические станции. 1981. Вып. 4, С. 51.
34. *Жемжуров М. Л.* Методы КГО твэлов на ядерных реакторах // Изв. АН СССР, Сер. Физ.—энерг. Наук, 1990. № 3. С. 21–30.
35. Моделирование переноса продуктов коррозии в контурах реакторов с водяным теплоносителем. Атомная техника за рубежом. 2002, № 1, с. 3.
36. Способ удаления ртути из первого контура ядерного реактора с водным теплоносителем. Патент № 2164714 от 27.03.01.
37. Культура безопасности. Серия безопасности № 75, МАГАТЭ. Вена, 1990. INSAG-4.
38. *Орленков И. С., Москвин Л. Н., Красноперов В. М.* и др. // Решение основных задач исследовательского радиохимического контроля на ЯЭУ. Сб. научных трудов «Технология и системы обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок». Радиохимический контроль и экологический мониторинг в атомной энергетике. Санкт-Петербург. Изд. Менделеев. 2004. С. 39–46.
39. *Краснов А. М., Ещуркин В. М., Шмелев В. Е.* Процессы концентрирования растворенных примесей теплоносителя («хайд-аут») на исследовательском реакторе ВК-50 // Теплоэнергетика. 2002. № 7. С. 18–23.

40. Орленков И. С., Москвин Л. Н. // Радиохимия, 2010, т. 52, № 6, с. 483–486 Берлизов
41. Берлизов А. Н., Малюк И. А., Рудык О. Ф. и др. Непрерывный контроль состояния барьеров безопасности водо-водяных реакторов методом гамма-спектроскопии высокого разрешения // Ядерная физика та энергетика. 2009. Т. 10, № 4, С. 387–394.
42. Орленков И. С., Гусев Б. А., Дегтев В. Ф. и др. Способ обнаружения единичного дефекта твэла. Патент РФ № 2169955. 1999 г. Бюллетень «Изобретения. Полезные модели» № 18. 2001 г.
43. Москвин Л. Н., Горшков А. И., Гумеров М. Ф., Орленков И. С. // Радиохимия. 1979. Т. 21, № 1. С. 104–107.
44. Иванов Е. А., Пырков И. В., Хамьянов Л. П. / Модель накопления радионуклидов в котловой воде парогенераторов АЭС // Атомная энергия. 1994. Т. 77, вып. 2, С. 58–63.
45. Орленков И. С., Москвин Л. Н. // Радиохимия, 2010, т. 52, № 6, С. 483–486.
46. Орленков И. С., Москвин Л. Н. // Радиохимия, 2010, т. 52, № 6, с. 510–512.
47. Москвин Л. Н., Мирошников В. С., Мельников В. А., Слуцкий Г. К., Леонтьев Г. Г. Определение изотопного состава воды 1 контура методом группового хроматографического разделения // Атомная Энергия. 1973. Т. 35. № 2. С. 83–90.
48. Москвин Л. Н., Мирошников В. С., Мельников В. А. Экспрессный хроматографический радиохимический анализ. // Радиохимия. 1979. Т. 21. Вып.2. С. 311.
49. Москвин Л. Н. и др., Бюллетень изобр. 1978. № 47. С. 275–233.
50. Svec F., Peters E. C., Sykora D., Yu C., Frechet J.M.J. Monolithic Stationary Phases for Capillary Electrochromatography Based on Synthetic Polymers: Designs and Applications. // J. High Resol. Chromatogr. 2000. V. 23. P. 3–18.
51. F. Svec, T. Temnikova, Z. Deyl. Monolithic Materials: Preparation, Properties and Applications. Amsterdam. Elsevier. 2003.
52. Москвин Л. Н., Мельников В. А., Цыганков Н. Я., Епимахов В. Н. Определение влажности пара на АЭС с реакторами кипящего типа методом экспрессного радиохимического анализа. // Атомная энергия. 1980. Т. 48. Вып.4.С. 246–247.

53. Москвин Л. Н., Епимахов В. Н., Еремин Н. Н. Мирошников В. С. Мирошникова В. П. Мельников В. А. Экспрессный хроматографический радиохимический анализ радионуклидов в сбросных и природных водах. // В сб. Вопросы атомной науки и техники. 1980. Вып. 1(3). Серия-радиохимия, С. 3–10.
54. Методические рекомендации по санитарному контролю за содержанием радиоактивных веществ в объектах внешней среды / под ред. А. Н. Марья и А. С. Зыковой. М.: МЗСССР. 1980. 89 с.
55. Епимахов В. Н., Мысик С. Г. Четвериков В. В. — Способ контроля радионуклидов йода в водном теплоносителе АЭУ. // Патент РФ № 2225648, 2003. Б.И. № 7.
56. Москвин Л. Н., Епимахов В. Н., Четвериков В. В., Олейник М. С., Мысик С. Г. Радиохимический контроль водных и воздушных сред в атомной энергетике // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 1. С.
57. Москвин Л. Н., Епимахов В. Н., Четвериков В. В. Совершенствование способа контроля радионуклидов йода в газовых выбросах объектов атомной энергетике // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 3. С. 265–268.
58. Flynn W. W. // *Analyt. Chim. Acta.* V. 43, 12. 1968. P. 212–227.
59. Ампелогова Н. И. // Радиохимия полония. М.: Атомиздат. 1976.
60. Moskvina L. N., Yepimakhov V. N., Amosova O. A. Determination of polonium in aqueous media using metalcontaining membranes. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters.* 1993. 175(6). P. 455–466.
61. Niese U., Niese S. Determination of Actinide Nuclides in Water Samples from the Primary Circuit of a Research Reactor // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1985. V.91. P. 17–24.
62. Якунин М. И., Дубасов Ю. В. // Радиохимия. 1986. Т. XXVIII. Вып. 2. С. 271–276.
63. Сборник методик по радиохимическому анализу и радиометрическим измерениям. М.: ВИ. 1985. С. 68–80.
64. Крот Н. Н., Бессонов А. А., Гелис А. В. Соосаждение трансураниевых элементов из щелочных растворов методом возникающих реагентов. II Соосаждение Pu (VI, V) с Mn(OH)₂. // Радиохимия. Т. 40. № 6. 1998. С. 555–557.
65. Wei Y., Kumagai M., Takashima Y. A. Rapid Elution Method of Tetravalent Plutonium from Anion Exchanger // *J. Nuclear Science and Technology.* Vol. 36. № 3. 1999. P. 304–306.

66. *Милютин В. В., Тананаев И. Г.* Сорбция нептуния (VI, V) и плутония (VI) на неорганических сорбентах из нейтральных и щелочных сред // *Радиохимия*. Т. 33. № 3. 1993. С. 70–75.
67. *Myasoedov B. F., Lebedev I. A.* // *C.R.C. Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 1985. V.15. 4. P347–394.
68. *Jushi S. R.* Lanthanum Fluoride Coprecipitation Technique for the Preparation of Actinides for alfa-particle Spectrometry // *Radioanal. and Nucl. Chem.* V. 90/2. 1985. P. 409–414.
69. *Yepimakhov V. N., Glushkov S. V.* Determination of U, Pu, Am and Cm in water coolant of nuclear power plants using membranes impregnated with hydrated manganese dioxide. // *J. Padijanalitical and Nuclear Chemistry*. 1998. Vol. 232, Nos 1–2. P. 163–166.
70. *Амосов М. М., Стрельникова А. Е., Хамьянов Л. П.* Методика измерения активности теплоносителя I контура с применением ионообменных тканей. // В сб. докладов. Проблемы радиационного контроля на АЭС. 1981. С. 24–31.
71. *Chan C. - C., Liu P. - C., Weng P. - S.* A Rapid Method Determination of Radionuclides in Reactor Coolant by Ion Exchange Membranes. // *J. Radioanal. Chem. Letters* 95. 2. 1985. P. 81–92.
72. *M. Csajka.* Simultantous Radiochemical Seperation of Fractions of Radioisotopes of Primary Nuclear Reactor Coolant Waters. // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*. Vo.122. № .2. 1988. P. 333–340.
73. *Москвин Л. Н., Леонтьев Г. Г., Некрестьянов С. Н.* «Оперативный контроль радиоактивности аэрозолей в выбросах АЭС по реперным изотопам» в Сб.: Атомные электрические станции. М.: Энергаториздат. 1983. Вып.5. С. 199–202.
74. *Москвин Л. Н., Леонтьев Г. Г., Некрестьянов С. Н., Елерин А. П., Щербина В. Г., Мохначев А. Г.* «Экспериментальное обоснование нового метода контроля радиоактивных аэрозолей в выбросах АЭС с РМБК // *Атомная энергия*. 1982. Т. 53. Вып.6. С. 376–378.
75. *Леонтьев Г. Г., Москвин Л. Н., Некрестьянов С. Н., Корнев Ю. К., Маркушев В. М., Щербина В. Г.* «Высокоинформативный метод контроля радиоактивных аэрозолей в выбросах АЭС по реперным изотопам» В сборнике докладов конференции «Системы и средства радиационного контроля на АЭС». 1984 г. 16–18 октября. М., С. 310–330.

76. *Леонтьев Г.Г., Некрестьянов С.Н., Москвин Л.Н., Рязанцев Е.П., Фишевский В.К., Маркушев В.М.* «Образование радиоактивных аэрозолей при утечке теплоносителя реактора» // атомная энергия. 1983. Т. 55, вып.2. С. 85–88.
77. *Леонтьев Г.Г., Некрестьянов С.Н.* «Способ контроля радионуклидов в газообразных средах по реперному изотопу» А.С. № 1123390. 1984.
78. *Москвин Л.Н., Леонтьев Г.Г., Некрестьянов С.Н.* «Способ контроля радионуклидов в аэрозольных выбросах» А.С. № 1123390. 1984.
79. *Леонтьев Г.Г., Некрестьянов С.Н.* «Способ контроля радионуклидов в газообразных средах по реперному изотопу» А.С. № 1151102. 1984.
80. *Леонтьев Г.Г., Некрестьянов С.Н.* «Способ контроля радионуклидов в газообразных выбросах по реперному изотопу» А.С. № 1266324. 1986.
81. *Леонтьев Г.Г., Москвин Л.Н., Некрестьянов С.Н., Корнев Ю.К.* «Реперный метод радиационного контроля аэрозольных выбросов» Сборник докладов VII совещания по радиометрическим и радиохимическим методам контроля выбросов и сбросов. Л. 1982.
82. *Руженцова Н.Н., Сомова Р.В., Теверовский Е.И.* и др. // Атомная энергия. 1985. Т. 59. Вып. 5, С. 373–375. [1–59]. Ноу, P. Roos, Anal. Chim. Acta. 2008. V. 608, P. 105.
83. *Moskvin L. N., Moskvin A. L.* Chromatomembrane methods— Novel Automatization possibilities of substances separation process // Lab. Robotics and Automatization. 1998. V. 10. P. 3–13.
84. *Ноу, P. Roos / Anal. Chim. Acta. 2008. V. 608, P. 105.*
85. *Мирошниченко И.В., Москвин Л.Н., Пыхтеев О.Ю., Костин М.М., Маркизов М.С.* Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4: Физика. Химия. 2012. № 2. С. 96–100.
86. *Egorov O. B., O'Hara M. J., Farmer O. T., Grate J. W., Analyst (Cambridge, UK). 2001. V.126, P. 1594.*
87. *Smith M. R., Wyse E. J., Koppelaar D. W. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 160 (1992) 341.*
88. *Furman W. B., Walker W. H. C.* Continuous flow analysis: Theory And Practice. New York: Dekker, 1976. 352 p.

89. *Valcarcel M., Luque de Castro M.D.* Flow Injection analysis. Principles and application. Ellis Norwood: Cocehester, 1987;
90. *Ruzicka J., Hansen E. Y.* Flow Injection analysis. 2nd ed. J. Wiley. N.Y. 1988.
91. *Кузнецов В.В.* «Проточно-инжекционный анализ // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 11. С. 56.
92. *Yamila Fajardo, Jessica Avivar, Laura Ferrer, Enrique Gomez, Montserrat Casas, Victor Cerda* / Automation of radiochemical analysis by applying flow techniques to environmental samples // Trends of Analytical Chemistry, 2010. Vol.29, № 11. P. 1399–1407,
93. *Епимахов В.Н., Леонтьев Г.Г., Мельников В.А., Некрестьянов С.Н.* / Разработка полуавтоматической системы комплексного контроля радионуклидов в водных сбросах АЭС // Радиационная безопасность и защита АЭС, вып.5, М., Атомиздат, 1981, С. 232–239
94. *Hollenbach M., Grohs J., Mamich S., Kroft M., Denoyer E.R.,* J. Anal. At. Spectrom. 1994. V.9, P. 927.
95. *Fajardo Y., Go'mez E., Garcias F., Cerda V., Casas M.,* Talanta 71 45. (2007) 1172.
96. *Katz A., Seaborg G., Morss L.* (Editors), The Chemistry of the Actinides Elements, vols. 1 and 2, Chapman and Hall, New York, USA, 1986.
97. *Miro M., Go'mez E., Estela J.M.,* Casas M., Cerda V. Anal. Chem. 74 (2002) 826.
98. *Horwitz E.P., Chiarizia R., Dietz M., Diamond H., Nelson D.M.,* Anal. Chim. Acta 281 (1993) 361.
99. *Grate J.W., Egorov O.B.* Anal. Chem. 1998. V.70, P. 779A.
100. *Calde's A., Go'mez E., Garcí'as F., Casas M., Cerda V.* Radioact. Radiochem. 1999. V.10, P. 16.]
101. *Mateos J.J., Go'mez E., Garcí'as F., Casas M., Cerda V.* Appl. Radiat. Isot. 2000. V.53, P. 139.]
102. *Mateos J.J., Go'mez E., Garcí'as F., Casas M., Cerda V.* Int. J. Environ. Anal. Chem. 2003. V.83, P. 515.
103. *Egorov O., O Hara M.J., Grate J.W., Ruzicka J.* Anal. Chem. 1999. V. 71, P. 345.]
104. *Fajardo Y., Go'mez E., Mas F., Gracias F., Cerda V., Casas M.* Appl. Radiat. Isot. 2004. V. 61, P. 273.]

105. *Fajardo Y., Go'mez E., Garcias F., Cerda V., Casas M.* // *Talanta*. 2007. V. 71, P. 1172.
106. *Мозжухин А. В., Москвин А. Л., Москвин Л. Н.* Циклический инжекционный анализ—новый метод проточного анализа // *Журн. Аналитической химии*. 20076. Т. 62. № 5. С. 527.
107. *Дьяков А. А., Менькин Л. И., Смышляев В. Ю.* // *Радиационная безопасность и защита АЭС*. 2009. № 13. С. 133.
108. Разработка автоматизированной подсистемы радиационного контроля (АСРК) в составе перспективной АСУ АЭС с ВВЭР-1000 / *Л. В. Возианова, В. А. Иоффе, Т. К. Федченко, И. Х. Цукерман, В. А. Федоров, Г. Г. Леонтьев.*—В сб. докладов III ВНТС «Разработка, внедрение и эксплуатация АСУ ТП на АЭС с ВВЭР-1000», 1988, с. 377–381.
109. *Леонтьев Г. Г., Некрестьянов С. Н., Ильин В. Г., Саранча О. Н., Орленков И. С., Арбузов Н. И., Василенко В. А., Батраков С. В., Чубаркова Л. В., Гайдук С. В.* Основные принципы организации автоматизированной системы радиационного контроля (АСРК) проектируемых АЭС нового поколения повышенной безопасности. // *Сборник трудов IV научно-технической конференции Ядерного Общества «Ядерная энергия и безопасность человека».*— 1993.—Ч. 1.—С. 415–417.
110. *Киреев В. Ф., Леонтьев Г. Г., Некрестьянов С. Н., Василенко В. А., Батраков С. В., Черных В. П.* Выбор и обоснование состава и структуры верхнего уровня разрабатываемой АСРК АЭС нового поколения // *Сборник трудов IV научно-технической конференции Ядерного Общества «Ядерная энергия и безопасность человека».*— 1993.—Ч. 1.—С. 418–420.
111. *Леонтьев Г. Г., Некрестьянов С. Н., Кобеков В. В., Сосновская Е. В., Рауд Ф., Матвеев А. В., Дорин А. Б., Верховецкий Н. А.* Перспективы создания автоматических гамма-спектрометрических систем контроля радионуклидов в технологических средах АЭС // В сборнике докладов ВНТС «Повышение эффективности и надежности радиационного контроля на АЭС», М., 1990. Ч. II. С. 167–180.
112. *Leontiev G. G., Nekrestianov S. N.* Spectrometric Monitors as Part of automatic radiation kontrol systems for newly designed NPPs.— 5 International Conference. «Application of semiconductor detec-

- tors in nuclear physical problems». Abstracts, Riga, 1998, p. 76–77.
113. *Василенко В. А., Леонтьев Г. Г., Черных В. П., Чубаркова Л. В.* Концепция построения интегрированной цифровой системы радиационного контроля нового поколения для АЭС // Сборник научных трудов «Технологии и системы обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. Вып. 2, Радиохимический контроль в атомной энергетике». — 2004, С. 6–13.
 114. *Леонтьев Г. Г., Черных В. П., Ильин В. Г., Михалицын В. Г., Батраков С. В., Некрестьянов С. Н., Смирнов В. Д., Гайко В. Б., Киреев В. Ф., Саранча О. Н., Петров Н. М., Пыхтеев О. Ю., Чубаркова Л. В., Гайдук С. В.* Комплексная автоматизированная система радиационного контроля нового поколения с оптимизированным объемом информации для проектируемых и строящихся АЭС. // Сборник научных трудов «Технологии и системы обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. Вып. 2, Радиохимический контроль в атомной энергетике». — 2004, С. 14–24.
 115. *Леонтьев Г. Г., Смирнов В. Д., Козин М. И., Чубаркова Л. В., Гайдук С. В.* // Система дистанционного радиационного контроля. Патент на изобретение РФ № 2296351. — 2007.
 116. *Леонтьев Г. Г., Некрестьянов С. Н., Москвин Л. Н.* Способ контроля активности радионуклидов инертных газов на ядерных реакторах. Авторское свидетельство на изобретение № 1529952, 1989.
 117. *Леонтьев Г. Г., Некрестьянов С. Н., Смирнов В. Д., Тофтун В. И.* // Способ автоматического измерения активности радионуклидов в потоке вещества и устройство для его реализации. А.С., № 1666996. — 1991.
 118. *Леонтьев Г. Г., Баев М. Н., Смирнов В. Д., Киреев В. Ф., Козин М. И.* // Способ автоматического измерения активности радионуклидов в жидких средах и устройство для его реализации. Патент на изобретение РФ № 2289827. — 2006.
 119. *Леонтьев Г. Г., Смирнов В. Д., Козин М. И., Гурленов В. А., Тофтун В. И., Линдунен А. И., Кислицын В. Е., Комиссаров Л. Б., Семенов М. Ю.* // Способ управления группой электромагнитных механизмов, преимущественно запорных клапанов, и устройство для его реализации. Патент на изобретение РФ № 2260222. — 2005.

Содержание

Принятые сокращения	7
Предисловие	10
Введение	14
Раздел 1. Химико-аналитический контроль на объектах атомной энергетики, его специфика и адекватные методы контроля	17
1.1. Общие проблемы организации химико-технологического контроля на объектах атомной энергетики	17
1.1.1. Объём химико-аналитического контроля и его организация	17
1.1.2. Представительность пробоотбора	19
1.1.3. Проблема «эталонной» воды и «случайных» примесей	24
1.1.4. Требования к методам химического контроля	27
1.2. Методы определения индивидуальных показателей качества водных сред	30
1.2.1. Определение удельной электропроводности	30
1.2.2. Прямое потенциометрическое определение ионных примесей	34
1.3. Методы многокомпонентного анализа	48
1.3.1. Ионная хроматография и исходные предпосылки ее применения в атомной энергетике	48
1.3.2. Методические приёмы снижения нижней границы диапазона определяемых концентраций в ИХ	51
1.3.3. Совершенствование аксессуаров ионных хроматографов	58
1.3.3.1. Системы подавления фоновой электропроводности элюента	58
1.3.3.2. Генераторы щелочного элюента	65
1.3.4. Методики определения ионного состава технологических сред АЭС	70
1.3.4.1. Общие подходы к усовершенствованию методик ИХ-анализа	70
1.3.4.2. Определение концентрации анионных примесей в воде высокой чистоты	70
1.3.4.3. Определение анионов в теплоносителе I контура АЭС с ВВЭР	73

1.3.4.4.	Определение ионов щелочных металлов в теплоносителе 1 контура АЭС с ВВЭР . . .	75
1.3.4.5.	Определение морфолина, моноэтаноламина в теплоносителях 2-х контуров ВВЭР	77
1.3.4.6.	Контроль содержания коррозионно агрессивных примесей органических веществ	79
1.3.4.7.	Определение ионохроматографическим методом общего органического углерода . .	81
1.3.5.	Ионохроматографический анализ в потоке	83
1.3.5.1.	Принципиальные подходы к решению проблемы	83
1.3.5.2.	Системы непрерывного контроля радиоактивных сред	84
1.3.6.	Капиллярный электрофорез как возможная альтернатива ИХ	87
1.4.	Автоматизация химико-аналитического контроля технологических сред ЯЭУ на принципах проточных методов анализа	89
1.4.1.	Общие подходы к автоматизации химико-аналитического контроля водных сред ЯЭУ	89
1.4.2.	Аксессуары для автоматизации методик анализа off line	96
1.4.3.	Методики проточного анализа для химико-аналитического контроля на ЯЭУ	100
1.4.3.1.	Определение хлорид- и сульфат-ионов в теплоносителе I контура	100
1.4.3.2.	Определение урана методом ЦИА	101
1.4.3.3.	ПИ-определение примесного состава ЖРО	105
1.5.	Анализ газов, растворенных в водных средах ЯЭУ	109
1.5.1.	Жидкостно-газовая хроматография — новый метод анализа газов, растворенных в водных средах	109
1.5.2.	Аналитические возможности ЖГХ	113
1.6.	Определение фазового состава твердофазных форм ПК сталей	116
1.6.1.	Обоснование выбора метода анализа	116

1.6.2. Аналитические возможности МС	117
Литература к разделу 1 1 тома	119
Раздел 2. Радиационный контроль на ЯЭУ, его организация и методология	129
2.1. ЯЭУ как объекты повышенной радиационной опасности	129
2.1.1. Причины радиационной опасности ЯЭУ, подходы к ее снижению и к организации радиационного контроля	129
2.1.2. Обеспечение контроля радиационной безопасности ЯЭУ	132
2.2. Барьеры безопасности в ЯЭУ и контроль их герметичности	133
2.2.1. Тепловыделяющие элементы	133
2.2.2. Общие закономерности, причины и следствия отказов твэлов	136
2.2.3. Контроль герметичности оболочек твэлов	140
2.2.4. Радионуклидный состав примесей в водных теплоносителях 1-х контуров ЯЭУ	142
2.2.5. Регламенты радиохимического контроля теплоносителя 1-го контура при контроле герметичности оболочек твэлов	147
2.2.6. Контроль герметичности 1-го контура.	155
2.3. Экспрессный радиохимический анализ (ЭРА)	160
2.3.1. Предпосылки разработки методов ЭРА	160
2.3.2. Экспрессный хроматографический радиохимический анализ	161
2.3.2.1. Принципы ЭХРА и общая схема его проведения	161
2.3.2.2. Методика ЭХРА теплоносителей 1-х контуров ЯЭУ	166
2.3.2.3. Методика определения влажности пара на реакторах кипящего типа	167
2.3.2.4. Методика ЭХРА сбросных вод	168
2.3.2.5. Методика комплексного ЭХРА низкоактивных водных сред, включающая определение радионуклидов стронция	

традиционными методами	173
2.3.2.6. Методики ЭХРА воздушных выбросов АЭС.	179
2.3.3. Экспрессный сорбционно-мембранный радиохимический анализ (ЭСМРА)	180
2.3.3.1. Предпосылки перехода от ЭХРА к ЭСМРА	180
2.3.3.2. Выбор пористых матриц для реакционных мембран и сорбционно-активных модификаторов	181
2.3.3.3. Методика определения радионуклидов йода в теплоносителях 1-х контуров ЯЭУ на принципах ЭСМРА	187
2.3.3.4. Методика определения в водных средах ²¹⁰ Po	194
2.3.3.5. Методика экспрессного мембранно- сорбционного определения активности α-излучающих радионуклидов Am, Cm и Pu, в технологических средах ЯЭУ.	198
2.3.4. Другие варианты методов ЭРА	204
2.4. Расчётно-экспериментальный реперный метод определения радионуклидов в газоаэрозольных выбросах ЯЭУ	205
2.4.1. Исходные предпосылки и общие принципы метода	205
2.4.2. Схемы практической реализации реперного метода и результаты его испытаний.	211
2.5. Автоматизация радиохимического анализа.	215
2.5.1. Когда и зачем нужна автоматизация радиоаналитического контроля?.	215
2.5.2. Автоматизация на принципах ЭРА.	219
2.5.3. Автоматизация радиохимического анализа на принципах проточных методов	224
2.5.3.1. Общие подходы	224
2.5.3.2. Непрерывный проточный анализ водных сбросов ЯЭУ.	225
2.5.3.3. Автоматизация радиохимического анализа на принципах ПИА и SIA.	226

2.5.4. Автоматизированные системы радиационного контроля газоаerosольных выбросов АЭС на принципах реперного метода.	230
Литература к разделу 2 1 тома	237

Научное издание

**ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ
АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ
И ИХ РЕШЕНИЯ**

**По идеям и под руководством
проф. Л. Н. Москвина**

Том 1

Химический контроль на ЯЭУ

Компьютерная верстка: *Мещерин В. В.*
Подготовка рисунков: *Чаплыгин И. А.*

ООО «ИЗДАТЕЛЬСТВО ВВМ»
VVM PUBLISHING LLC
+7-901-306-62-54
vmpub@yandex.ru
vmpub.ru

Подписано в печать 02.05.2024. Формат 60 × 84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Times. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 14,64. Тираж 66 экз. Заказ № 2223.

Отпечатано в Издательстве ВВМ.
198095, Санкт-Петербург, ул. Швецова, 41.