

УДК 543.068.3 + 621.039.73

© И. В. Мирошниченко, Л. Н. Москвин

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ СРЕД НА ПРИНЦИПАХ ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОГО АНАЛИЗА

Работа посвящена вопросам контроля химического состава жидких радиоактивных отходов (ЖРО), образующихся в результате эксплуатации ядерных энергетических установок (ЯЭУ) транспортного назначения. Представлены результаты обследования хранилищ ЖРО, выполненные с целью оценки присутствия в них химических примесей. Предложены методические решения по автоматизации анализа водных сред на принципах проточных методов анализа. В работе приведены аналитические возможности фотометрических методов проточно-инжекционного анализа, разработанных и используемых для проведения химического контроля ЖРО.

Кл. сл.: жидкие радиоактивные отходы, аналитический контроль, проточно-инжекционный анализ

ВВЕДЕНИЕ

Функционирование объектов атомной энергетики неизбежно сопровождается образованием жидких радиоактивных сред, начиная с теплоносителей первых 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. В случае теплоносителей это — корректирующие добавки, обеспечивающие снижение коррозионной агрессивности, и продукты коррозии конструкционных материалов первых контуров. В случае ЖРО, одним из компонентов которых на объектах атомной энергетики являются протечки теплоносителей, наряду с типичными для них примесями перечень последних дополняется компонентами дезактивирующих растворов и трапных вод. Образование ЖРО происходит не только в период эксплуатации объектов атомной энергетики, но и их ремонта, а в случае ядерных энергетических установок транспортного назначения — в период вывода из эксплуатации и утилизации атомных подводных лодок, надводных кораблей ВМФ и ледокольного флота.

Обследование хранилищ позволило установить, что основной солевой состав ЖРО, поступающих на хранение и переработку при эксплуатации, ремонте (включая перезарядку активной зоны) и утилизации ядерных энергетических установок (ЯЭУ), формируется из

– теплоносителя первого контура с величиной рН 10–11 и относительно высокими концентрациями гидразина и аммиака;

– растворов систем биологической защиты и нейтрализованных дезактивирующих растворов, содержащих натриевые соли азотистой кислоты, соли щавелевой и фосфорной кислот, трилон Б и поверхностно-активные вещества, являющиеся компонентами моющих средств;

– трапных вод, в состав которых наряду с компонентами моющих средств, входят нефтепродукты;

– протечек морской воды со всем спектром присущих ей химических компонентов.

Соотношение компонентов в ЖРО существенно варьируется. При этом диапазон солесодержания в отходах составляет от 0.5 до 15 г/дм³. Удельная активность ЖРО в обследованных емкостях временного хранения находится в диапазоне 10^{-9} – 10^{-5} Ки/дм³.

Учитывая различный состав дезактивирующих и промывочных растворов, применяемых на объектах транспортных ЯЭУ (ТЯЭУ), примесный состав ЖРО и содержание в них отдельных компонентов может значительно различаться, и при выборе способов их переработки и решении вопросов о возможности их сбросов наряду с оценкой радиологической опасности существует необходимость контроля содержания химических ингредиентов.

Химико-аналитический контроль жидких радиоактивных сред обоих типов преимущественно основывается на широко известных методиках фотометрического анализа [1, 2], несмотря на их ограничения применительно к объектам анализа и условиям выполнения по целому ряду характеристик. С точки зрения диапазонов определяемых концентраций контролируемых аналитов эти ме-

тодики, как правило, не вызывают каких-либо проблем. Их неадекватность проявляется в первую очередь в длительности и трудоемкости выполнения анализов в условиях непосредственного контакта оператора с радиоактивными образцами.

Целью настоящей работы являлся поиск альтернативных подходов к осуществлению химико-аналитического контроля жидких радиоактивных сред.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поиск альтернативы рутинным фотометрическим методикам анализа учитывал специфику приборной оснащённости промышленных аналитических лабораторий на объектах атомной энергетики и уровень квалификации работающего в них персонала, который хорошо владеет всем арсеналом уже упоминавшихся рутинных методик. Существенным фактором являлось и отсутствие финансовых средств на приборное переоснащение лабораторий. В этих условиях оптимальным решением явилась автоматизация существующих фотометрических методик на принципах проточных методов анализа с минимальной модернизацией имеющегося приборного оснащения базовых и заводских лабораторий. С учетом опыта автоматизации методик аналитического контроля природных вод [3] из известных методов проточного анализа предпочтение было отдано варианту проточно-инжекционного анализа (ПИА) как наиболее адекватному решению задач автоматизации анализов, выполняемых по схеме off-line.

В качестве инструментального средства достижения поставленной цели 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, 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 внешней ЭВМ 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.

Представленная на рис. 1 ПИА-приставка в равной степени обеспечила возможность автоматизации фотометрических методик анализа теплоносителей 1-х контуров ЯЭУ и ЖРО. Различия

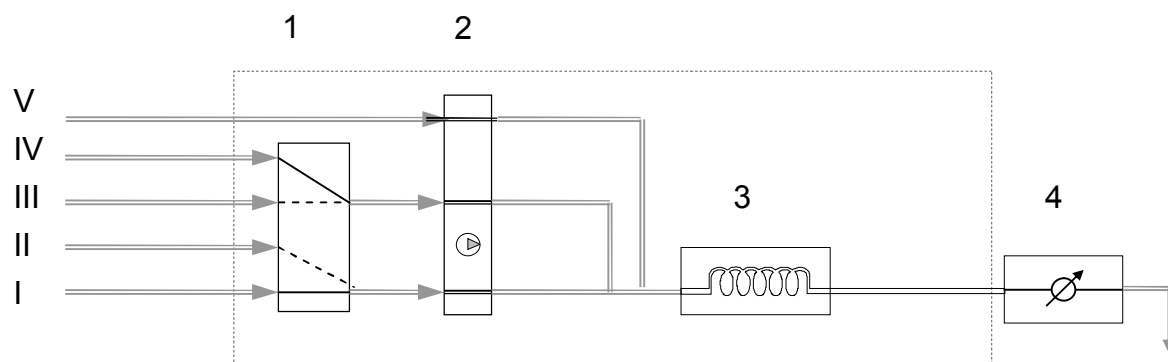


Рис. 1. Общая блок-схема ПИА-приставки для фотометра при анализе ЖРО.

Линии ввода в анализатор: I — проба/стандартный раствор; II — дистиллированная вода; III–V — растворы реагентов. 1 — кран-переключатель потоков; 2 — перистальтический насос; 3 — реакционная спираль; 4 — фотометр с проточной кюветой

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-ионы [4]. 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 используется двухступенчатая фильтрация. В конструкцию сменного фильтр-патрона, устанавливаемого в приставке на линии подачи пробы, входит предколонка со слоем титанового порошка, удаляющая крупные частицы размером более 0.5–1.0 мм. Очистка пробы от мелкодисперсных частиц размером до 10 мкм происходит на фильтре, изготовленном 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 двухступенчатого фильтра. Принципиальная схема проточной диализной

ячейки представлена на рис. 2.

Эффективная площадь мембраны в ячейке, составляющая 30 см², выбрана на основании результатов предварительных исследований эффективности массообмена между ее отдающей и принимающей камерами. Влияние гидродинамических условий процесса диализа на эффективность массопереноса контролируемых примесей через мембрану исследовано в диапазоне объемной скорости растворов от 0.5 до 10 см³/мин. Установлено, что при включении проточного диализатора в гидравлическую схему проточно-инжекционного анализатора удается 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.

Для разработки методик химико-аналитического контроля ЖРО, учитывая непостоянство их состава, потребовались дополнительные исследования с целью определения диапазонов содержания в них наиболее типичных компонентов, наличие которых требует постоянного аналитического контроля. Уже упоминавшиеся исследования, выполненные во временных хранилищах ЖРО, позволили получить необходимые данные (табл. 1).

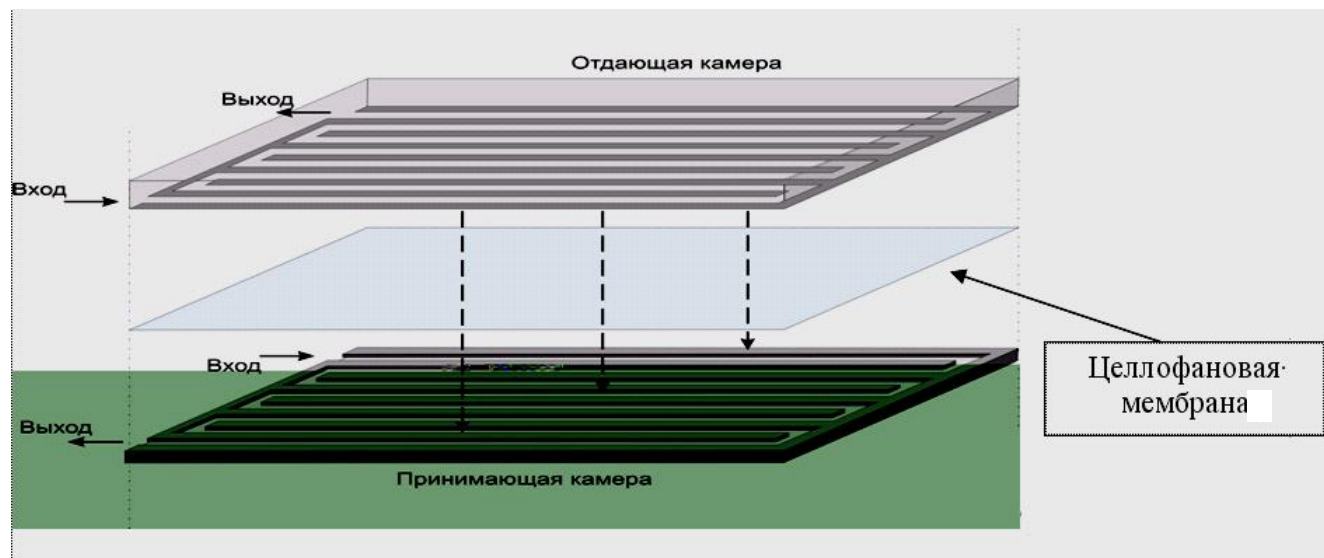


Рис. 2. Схема проточной диализной ячейки

Табл. 1. Диапазон содержаний химических примесей в ЖРО, находившихся во временных хранилищах (1996–2002 гг.)

Показатель	Хлориды	Сульфаты	АПАВ	Гидразин	Аммиак	Нефте-продукты	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 определенной степени нитраты;

II. Микрокомпоненты — железо, медь, хром, уран, 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 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 [2]. В большинстве случаев, за исключением методик определения нефтепродуктов и АПАВ, для их адаптации к условиям ПИА использована общая гидравлическая схема, приведенная на рис. 1, 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 через принимающую камеру направлялся поток диализата из пробы, в который непосредственно вводились растворы фотометрических реагентов.

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 консервации и 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-диметиламинобензальдегидом. В результате образуется диметиламинобензальдегид, превращающийся в кислой среде в соединение с хиноидной структурой, имеющее желтовато-оранжевую окраску ($\epsilon = 5.9 \cdot 10^4$ при $\lambda = 550$ нм) [5].

Для реализации вышеуказанной фотометрической методики в условиях проточного анализа ЖРО применялась унифицированная гидравлическая схема ПИА, представленная на рис. 1, дополненная, как уже указано выше, фильтром и диализатором на линии подачи пробы. В поток диализата с перешедшим в него аналитом последовательно инжестировались 0.1 М HCl и 0.1 % водно-этанольный раствор п-диметиламинобензальдегида. Содержание этилового спирта в растворе реагента составляет 20–25 %. Фотометрирование окрашенной зоны аналита производится в проточной кювете, встроенной в фотометр, при длине волны 540 ± 5 нм. На заключительном этапе анализа система отмывается этанолом и дистиллированной водой для исключения загрязнения окон проточной кюветы.

Анализу пробы предшествует определение "базовой" линии и проверка градуировки. Для этого по линии подачи пробы последовательно пропускается дистиллированная вода для отмывки каналов анализатора с одновременной регистрацией "базовой" линии и стандартные растворы с известной концентрацией гидразина, в которые инжестировается раствор реагента.

Табл. 2. Разработанные методики ПИА ЖРО и их характеристики

№ п/п	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-сульфоуксусная кислота)	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

Учитывая универсальность гидравлической схемы в отношении методик анализа с фотометрическим детектированием, отличия проточного анализа в случае методик определения других аналитов, перечисленных в табл. 1, определяются составами растворов применяемых реагентов. Сказанное в равной мере относится к турбидиметрическим методикам определения хлоридов и сульфитов. В табл. 2 приведены составы растворов реагентов, используемых для определения аналитов, присутствующих в ЖРО, с указанием длин волн, при которых осуществлялось детектирование, и диапазонов определяемых концентраций аналитов, которые обеспечивают соответствующие методики.

Приведенные в табл. 2 аналитические характеристики методик соответствуют условиям выполнения анализа с установленным на линии ввода пробы диализатором. 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 [6]. Схема хроматомембранного экстрактора приведена на рис. 3.

В этом случае схема проточной приставки, приведенной на рис. 1, дополнялась линией подачи экстрагента, подключаемой к входу органической фазы в экстрактор.

Правильность результатов анализа, получаемых по всем разработанным методикам, проверялась 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 мин, что обеспечивает среднюю продолжительность одного анализа 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 наряду с автоматизацией

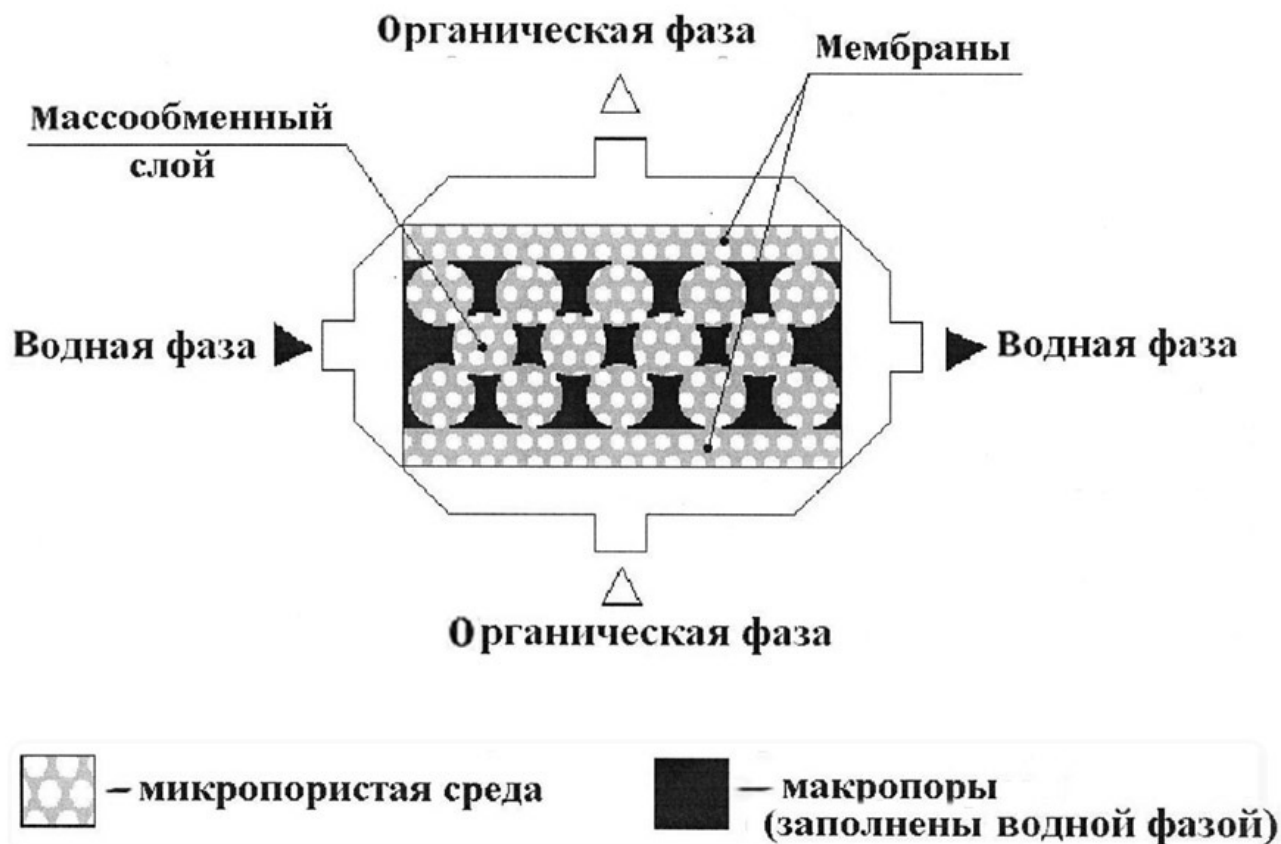


Рис. 3. Схема хроматомембранного экстрактора

аналитических процедур существенно снизило дозовые нагрузки на персонал при контроле высокоактивных проб.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. РД.5.ИМЯН.037-88. Руководящий документ. Методики анализа воды и водных сред судовых ядерных энергетических установок. ЦНИИ им. А.Н. Крылова, 1988.
2. Руководство по контролю радиоактивных отходов РКО-94. 1 ЦНИИ МО РФ, 1995.
3. Москвин А.Л., Москвин Л.Н. Вода и водные среды: химический анализ "on line", проблемы и решения // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 2. С. 155–164.
4. Мирошниченко И.В., Пыхтеев О.Ю., Москвин Л.Н. Методика проточно-инжекционного турбидиметрического определения хлорид- и сульфатионов в водных теплоносителях атомных энергетических установок // Заводская лаборатория. 2011. № 3. С. 3–7.
5. Марченко З., Бальцезжак М. Методы спектрофотометрии в УФ и в видимой областях в неорганиче-

ском анализе (пер. с польск.). М.: БИНОМ, 2007. 711 с.

6. Москвин Л.Н., Москвин А.Л. Разделение и концентрирование в химическом анализе // Российский химический журнал. 2005. Т. 49, № 2. С. 11–15.

Научно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова, г. Сосновый Бор, Ленинградская обл. (Мирошниченко И.В.)

Санкт-Петербургский государственный университет (Москвин Л.Н.)

Контакты: Москвин Леонид Николаевич,
moskvinln@yandex.ru

Материал поступил в редакцию 9.03.2011.

IMPROVEMENT OF CHEMICAL-ANALYTICAL CONTROL OF LIQUID RADIOACTIVE MEDIA ON PRINCIPLES FLOW-INJECTION ANALYSIS

I. V. Miroshnichenko¹, L. N. Moskvina²

¹*Alexandrov Research Institute of Technology, Sosnovy Bor, Leningrad Region*

²*Saint-Petersburg State University*

This work is devoted to monitoring chemical composition of liquid radioactive waste (LRW), resulting from the operation of nuclear power plants (NPP) for transport purposes. The results of LRW storages examination performed to assess the presence of chemical impurities in them are presented. The methodical solutions for the analysis automatization of aquatic environments on the principles of flow analysis methods are suggested. The paper presents the analytical possibilities of the photometric methods of flow-injection analysis, developed and used for carrying out of the chemical control of liquid radioactive waste.

Keywords: liquid radioactive wastes, analytical control, flow-injection analysis