С.В.Киреев, С.Л.Шнырев
Московский инженерно-физический институт

УДК 535.371:546.15

РАЗРАБОТКА ОПТИЧЕСКИХ СРЕДСТВ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА ПРЕДПРИЯТИЙ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА

В рамках работ, направленных на повышение эффективности и экологически безопасного функционирования предприятий ядерного топливного цикла, проведен комплекс экспериментальных исследований флуоресценции диоксида азота, возбуждаемой излучением He-Cd-лазера. На основе проведенных исследований предложены новые методы одновременного измерения в реальном масштабе времени концентраций йода-129 и диоксида азота, оксида и диоксида азота как в технологическом процессе переработки отработанного ядерного топлива, так и в атмосферном воздухе.

The objective of investigations relates with the problem of effectiveness and ecological safety of radiochemical plants. The complex of experimental investigations of the nitrogen dioxide fluorescence exited by He-Cd laser was carried out. New high-sensitive methods of simultaneous detecting in real time of iodine-129 and nitrogen dioxide, nitric dioxide and nitrogen oxide both at technological processes of waste nuclear fuel reprocessing and in atmospheric air are proposed.

Проблема эффективного и экологически безопасного функционирования радиохимических предприятий, в том числе создания надежных и оперативных средств контроля за ходом технологических процессов переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ), приобретает особую важность в связи с принятием Государственной Думой РФ в 2001 г закона о ввозе в Россию ОЯТ для переработки и хранения (к настоящему моменту во всем мире накоплено свыше 200 тыс.т ОЯТ, причем стоимость переработки и хранения 1 кг топлива составляет более 1000 долларов). Весьма существенной составляющей проблемы является непрерывный контроль в реальном масштабе времени долгоживущего изотопа йода-129 (период полураспада 16 млн лет)* Знание содержания йода-129 именно в реальном масштабе времени обеспечивает, во-первых, оперативный контроль и управление технологическим процессом переработки радиоактивных отходов (РАО) с целью повышения его эффективности, во-вторых, вносит существенный вклад в решение проблемы создания экологически чистой технологии переработки РАО.

В настоящее время ни у нас в стране, ни за рубежом не существует высокочувствительных эффективных систем непрерывного контроля йода-129 в реальном масштабе времени, хотя в последние годы исследования в этом направлении активно ведутся в Англии, Франции, Германии и Японии.

Теоретические и экспериментальные исследования, выполненные в МИФИ в последнее время, показали, что эта задача может быть решена на основе лазерно-флуоресцентного метода. Разработана экспериментальная установка, которая прошла испытания в реальных условиях азотнокислого растворения отработанного ядерного топлива на базе НПО «Радиевый институт им. В.Г.Хлопина». Полученная при этом чувствительность регистрации йода-129 в реальном масштабе времени, находящегося непосредственно в технологической среде процесса переработки топлива, составляет 10^{10} см$^{-3}$ Полученная чувствительность является рекордной и позволяет детектировать йод-129 не только в технологической среде, но и после газоочистительных фильтров. Тем не менее, для решения экологически важной задачи мониторинга йода-129 в атмосферном воздухе необходимо на один-два

* *Козлов В.Ф.* Справочник по радиационной безопасности. М.. Энергоатомиздат, 1987.

порядка повысить чувствительность его регистрации.

Для решения данной проблемы был проведен комплекс исследований флуоресценции диоксида азота, возбуждаемой излучением He-Cd-лазера (0,44 мкм), необходимых для разработки высокочувствительной лазерной системы экологического мониторинга в реальном масштабе времени изотопа йода-129 и диоксида азота в газовых выбросах предприятий ядерного топливного цикла.

Ввиду многокомпонентного состава анализируемой газовой смеси необходимым условием при детектировании йода является обеспечение селективности его определения на фоне других компонентов смеси. На частоте используемого для детектирования йода-129 гелий-неонового лазера происходит интенсивное поглощение только диоксида азота с последующей флуоресценцией. Нами установлено, что при одинаковых концентрациях йода-129 и NO_2 отношение интенсивностей флуоресценции I_2 и NO_2 составляет приблизительно 10^4 Диоксид азота является одним из компонентов атмосферного воздуха (естественное содержание его в атмосфере 10^{10} -10^{12} $см^{-3}$). В связи с этим при решении задачи экологического мониторинга йода-129 в атмосфере на территориях, прилегающих к радиохимическим комбинатам, присутствие диоксида азота также является ограничивающим чувствительность фактором.

Чувствительность детектирования диоксида азота определяется требованиями к погрешности измерения концентрации йода. Так, при детектировании йода на уровне 10^8 $см^{-3}$ с погрешностью не более 50 % чувствительность для NO_2 должна быть 10^{12} $см^{-3}$ Для детектирования NO_2 с такой высокой чувствительностью представляется целесообразным использовать лазерно-флуоресцентный метод. Поскольку поглощение диоксида азота максимально в сине-зеленой области спектра, то в качестве источников возбуждения флуоресценции лучше всего использовать лазеры, излучающие в этом диапазоне. Это лазеры гелиево-кадмиевый (0,44 мкм), аргоновый (514,5 нм), неодимовый с преобразованием на вторую гармонику, полупроводниковые лазеры. Применение лазеров зеленого диапазона в данном случае нецелесообразно, поскольку излучение этих лазеров возбуждает флуоресценцию йода, интенсивность которой при одинаковых концентрациях I_2 и NO_2 даже больше, чем интенсивность флуоресценции NO_2. В то же время при использовании He-Cd-лазера флуоресценция йода не возбуждается. Кроме того, He-Cd-лазер экономически более выгоден. Эти обстоятельства делают перспективным использование He-Cd-лазера.

В результате экспериментов были определены коэффициенты поглощения диоксида азота на длине волны 0,44 мкм He-Cd-лазера, константы скорости процессов безызлучательной релаксации возбужденных состояний: самотушения и тушения флуоресценции рядом буферных газов. Некоторые из полученных результатов приведены в таблице.

Коэффициенты тушения и самотушения флуоресценции NO_2

Газ	$K_в 10^{16}$, $см^{-3}$	Газ	$K_в 10^{16}$, $см^{-3}$
He	0.7	O_2	1.6
Ne	0.8	H_2	1.9
N_2	1.0	NO	2.2
Ar	1.1	Xe	2.3
Воздух	1.2	NO_2	3.6

Проведенные исследования позволили оценить чувствительность детектирования диоксида азота в газах флуоресцентным методом – максимальная чувствительность составляет 10^9 $см^{-3}$ в отсутствии буфера и 10^{11} $см^{-3}$ при его наличии.

Полученная чувствительность детектирования диоксида азота почти на порядок превышает величину предельно допустимой концентрации этого вещества для жилых зон и находится на уровне фоновых концентраций NO_2 в атмосфере. Поэтому разработанная лазерно-флуоресцентная методика может использоваться для экологического мониторинга диоксида азота в атмосфере.

На основе полученных результатов была предложена методика одновременного

измерения концентраций йода-129 и диоксида азота. Поскольку установлено, что излучение He-Ne (633 нм) возбуждает только стоксову область флуоресценции NO_2, то концентрация йода-129 может быть определена при измерении интенсивности его флуоресценции в антистоксовой части спектра. При этом наличие диоксида азота в исследуемой газовой смеси никак не сказывается на точности детектирования йода-129.

Выбор того или иного метода контроля диоксида азота зависит от того, где необходимо измерять его концентрацию: в технологическом процессе переработки отработанного ядерного топлива или в атмосферном воздухе территорий, прилегающих к радиохимическим производствам. Это обусловлено существенной разницей содержаний NO_2 в этих газовых средах. Так, при контроле NO_2 в технологическом процессе переработки, где его концентрация находится в диапазоне от десятых долей процента до нескольких десятков процентов объема газовой смеси, может быть использован абсорбционный либо флуоресцентный метод на основе He-Ne-лазера (0,63 нм). В атмосферном воздухе, где концентрация диоксида азота заметно ниже, необходимо применять лазерно-флуоресцентный метод на основе He-Cd-лазера (0,44 мкм).

Техническая реализация данных методов выглядит следующим образом. При необходимости одновременного детектирования йода-129 и диоксида азота исследуемая газовая смесь поступает в две измерительные ячейки. В первой ячейке определяется концентрация $^{129}I_2$ в реальном масштабе времени, во второй – концентрация диоксида азота либо абсорбционным (в технологическом процессе), либо флуоресцентным (в атмосферном воздухе) методами также в реальном масштабе времени. Заметим, что при контроле диоксида азота абсорбционным методом нет необходимости в использовании двух ячеек.

При таком подходе чувствительность детектирования йода-129 и диоксида азота оказывается достаточной для определения их концентраций в реальном масштабе времени, во-первых, непосредственно в технологической рабочей газовой среде, во-вторых, после газоочистительных фильтров, т.е. в газовых выбросах радиохимических производств, в-третьих, в атмосферном воздухе.

Существенно, что полученные результаты позволили разработать методику непрерывного в реальном масштабе времени контроля экологически вредного вещества, поступающего в атмосферу в результате деятельности перебатывающих ОЯТ предприятий, – оксида азота (NO). Поскольку известно, что на длине волны 0,44 мкм его флуоресценция не возбуждается, для обеспечения возможности одновременного детектирования NO и NO_2 была предложена система преобразования NO в NO_2. Для этого исследуемая смесь газов перед поступлением в исследуемую ячейку прокачивается через так называемую колонну преобразования. Трубка заполняется алюминиевыми шариками, которые предварительно были помещены в раствор Cr_2O_3 и 50-процентный раствор серной кислоты и тщательно высушены. Как показали проведенные исследования, эффективность такого доокисления NO в NO_2 достаточно высока: при скорости прокачки 0,5-1 л/мин примерно 95 % NO преобразуется в NO_2.

Одновременное измерение концентраций оксида и диоксида азота происходит следующим образом. Анализируемая смесь поступает в две измерительные ячейки, в первую непосредственно, а во вторую через колонну преобразования. Флуоресценция в обеих ячейках возбуждается излучением He-Cd-лазера. Сравнивая сигнал флуоресценции, полученный от второй ячейки и несущий информацию о суммарной концентрации NO и NO_2, с сигналом флуоресценции от чистого NO_2 в первой ячейке с учетом коэффициента преобразования NO в NO_2, определяют концентрацию оксида азота.

Чувствительность детектирования оксида азота предложенным методом находится на уровне фоновых концентраций этого вещества в атмосферном воздухе.

Результаты, полученные в ходе выполнения проекта, были использованы в курсах лекций «Квантовая радиофизика», «Приме-

нение лазеров для экологии и промышленной безопасности». По результатам проекта была создана экспериментальная установка, которая используется для выполнения учебно-исследовательских работ и дипломных проектов студентов. Модернизированы две лабораторные работы, издано учебное пособие. В результате выполнения проекта подготовлена к защите докторская диссертация.

Результаты данного этапа проекта доложены на конференции «Научная сессия МИФИ-2001» (три доклада) и международной конференции «10 International Workshop On Laser Physics (LPHYS'2001)» (один доклад); в нескольких статьях.