

**РАДИОХИМИЯ**

УДК 543.422

**РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
СТРОНЦИЯ ПОСЛЕ ЕГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ИЗ ЦЕМЕНТНОЙ  
МАТРИЦЫ**

Т.И. Шурупова, И.В. Голубцов, В.И. Коробков

*(кафедра радиохимии)*

Целью настоящего исследования является разработка методики рентгенофлуоресцентного анализа стронция в многокомпонентной системе. В качестве такой системы был выбран цемент, являющийся продуктом естественного минерального сырья с песчаным наполнителем. Выбранная для исследования система содержит значительный набор химических элементов, основные из которых железо, магний, кремний, алюминий [1]. Параллельно была поставлена задача изучения степени выщелачивания введенного стронция из цементной матрицы, помещенной в водную среду.

Использование цементно-песчаной матрицы является в настоящее время одним из наиболее надежных и дешевых способов захоронения радиоактивных отходов (РАО). Этот способ основан на том, что цементно-песчаная смесь замешивается непосредственно на жидком (водном) радиоактивном отходе (ЖРО) и после затвердения цемента помещается в могильник [2]. Одним из наиболее распространенных РАО является  $^{90}\text{Sr}$  в виде водных растворов.

В процессе хранения цементный блок с РАО может вступить в контакт с водой, например если могильник расположен близко к грунтовым водам. В результате возможен процесс выщелачивания РАО, т.е. выход из цементной матрицы в окружающую среду.

Использование РФА для исследования процесса выщелачивания стронция из цемента позволяет проводить работы без радиоактивных индикаторов в обычной аналитической лаборатории, что является несомненным преимуществом.

В ряде стран проводили исследования аналогичного направления, при этом в цементную матрицу вводили различные радиоактивные изотопы. Однако проводили эти исследования с использованием цементов различных марок и в разных условиях, что приводило к несопоставимости результатов [3]. Как правило, используемые цементы производились разными фирмами и имели неодинаковые исходные параметры [4]. В настоящей работе для цементной матрицы был использован отечественный портландцемент марки 500 и наполнитель (речной песок) в соотношении 1:3 соответственно. Стронций вводили в матрицу в виде раствора карбоната. Содержание стронция (как в твердой сухой матрице, так и в водном растворе в процессе выщелачивания стронция из цемента) определяли с помощью РФА. Таким образом, РФА-метод определения стронция в присутствии основных сопутствующих элементов (железа, кремния, алюминия, магния) отрабатывался на системе, представляющей, с нашей точки зрения, отдельный практический интерес.

*Реагенты и аппаратура.* В качестве исходной соли стронция использовали карбонат  $\text{SrCO}_3$  («х.ч.» коммерческий препарат). Исходный раствор стронция ( $C_{\text{Sr}} = 50$  мг/мл) готовили растворением точной навески соли в дистиллированной воде с добавлением соляной кислоты при небольшом нагревании. Растворы с меньшей концентрацией Sr получали разбавлением исходного. При исследовании влияния ряда элементов на определение Sr готовили растворы этих элементов, в частности Fe, Mg, Al, Si, по точным навескам коммерческих препаратов («х.ч.», «ч.д.а.»). В качестве исходных компонентов сырьевой смеси для получения цементной матрицы или бетона использовали портланд-

цемент и кварцевый песок. Для определения концентрации Sr в растворах и твердых образцах использовали рентгенофлуоресцентный полуавтоматический спектрометр-анализатор «VRA-20» (ФРГ), оснащенный различными рентгеновскими трубками (W-, Cr-, Rh-) и соответствующими кюветами для жидких и твердых образцов. Условия измерения интенсивности флуоресценции  $I_{\text{фл}}$  стронция в максимуме его аналитической линии  $K_{\alpha} = 25.10$  (кристалл-анализатор, коллиматор, напряжение и ток рентгеновской трубки, детектор, время экспозиции) подбирали для каждого объекта индивидуально.

*Приготовление стандартных образцов.* Для получения растворов-стандартов с разной концентрацией стронция разбавляли соответствующим образом исходный раствор (50 мг/мл). Для получения твердых образцов бетона с известным содержанием Sr использовали сырьевую смесь, состоящую из 1 части (по объему) портландцемента и 3 частей кварцевого песка с водой. В эту смесь при перемешивании добавляли раствор с известной концентрацией Sr. После добавления всех компонентов смесь в течение определенного времени перемешивали в специальных капсулах и оставляли ее затвердевать при комнатной температуре.

*Экспериментальные данные.* Предварительные данные РФА по исследованию растворов Sr и образцов бетона со Sr показали с большой достоверностью возможность применения метода РФ-спектроскопии (РФС) для анализа подобных объектов. В частности, показано, что основные элементы, входящие в состав цемента и песка, не влияют на результаты определения Sr в твердых объектах. Такие образцы легко анализировать методом РФС, используя в качестве фонового образца бетон, не содержащий Sr, но содержащий основные сопутствующие элементы. Было изучено также влияние этих элементов на определение Sr в растворах при выщелачивании Sr. Показано, что стронций можно надежно определять в растворах в присутствии 10-кратного избытка Fe, > 10-кратного избытка Si, 6-кратного избытка Al и 5-кратного избытка Mg (для получения этих результатов использовали рентгеновскую трубку с Cr-анодом при напряжении 20 КВ, токе 15 мА, кристалл-анализатор № 2, сцинтилляционный детектор, время экспозиции 10 с).

Определение Sr в растворах или твердых объектах типа цементной матрицы, содержащих этот элемент в значительных количествах (больше 5 мг/мл в растворах или больше 5% в твердых объектах), требует введения некоторых поправок при расчете по градуировочному графику, так как зависимость  $F(I_{\text{фл}}; C_{\text{Sr}})$ , полученная на спектрометре «VRA-20», как видно из рис. 1, 2, имеет сложный характер. Поэтому для прак-

тических целей мы использовали концентрационную зависимость, представленную на рис. 1, которая в области малых концентраций Sr (до 5 мг/мл) является строго пропорциональной, что упрощает расчет  $C_{Sr}$ . Возможность определения малых количеств Sr методом РФА можно отнести к определенным достоинствам, поскольку в таких незначительных концентрациях не все элементы определяются настолько просто прямым методом РФА без концентрирования.

Градуировочный график, представленный на рис. 3, был использован при исследовании по выщелачиванию Sr из бетона. Для этого была приготовлена серия образцов одного и того же сырьевого состава (1 часть портландцемента, 3 части кварцевого песка и воды), в которые добавляли 50 мг Sr в виде раствора. Смеси перемешивали в течение определенного времени в специальных капсулах, где они затем естественным путем затвердевали. Полученные после твердения образцы имели форму таблеток толщиной не более 2 см. Каждый образец погружали в стеклянные стаканы со 100 мл дистиллированной воды и хранили в подвешенном состоянии в течение разных промежутков времени (10, 20, 30, 40 сут). Для сравнения имелся образец, хранившийся 80 сут (летнее время), и раствор, полученный после изъятия этого образца, который после определенной пробоподготовки анализировали на содержание в нем Sr, т.е. определяли количество Sr после выщелачивания.

*Пробоподготовка перед измерением  $C_{Sr}$  на «VRA-20».* По истечении вышеуказанного времени каждый образец извлекали из раствора, обмывали, а жидкость упаривали до минимального объема с добавлением

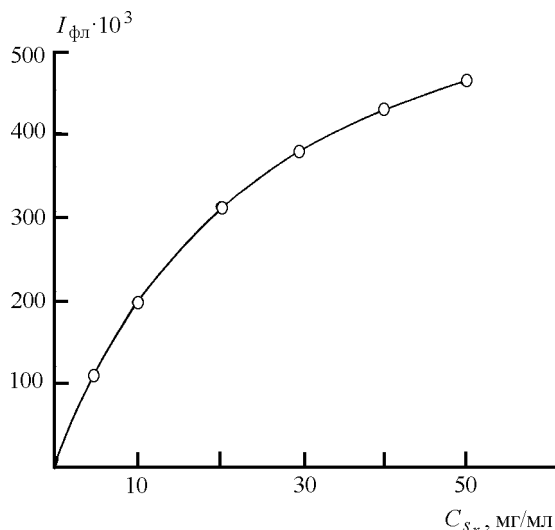


Рис. 1. Определение стронция в растворах ( $K_{\alpha}^{Sr} = 25.10$ , рентгеновская трубка с Sr-анодом: напряжение 20 КВ, ток 15 мА; кристалл-анализатор LiF, сцинтилляционный детектор, 2-й коллиматор,  $t_{экспоз} = 10$  с)

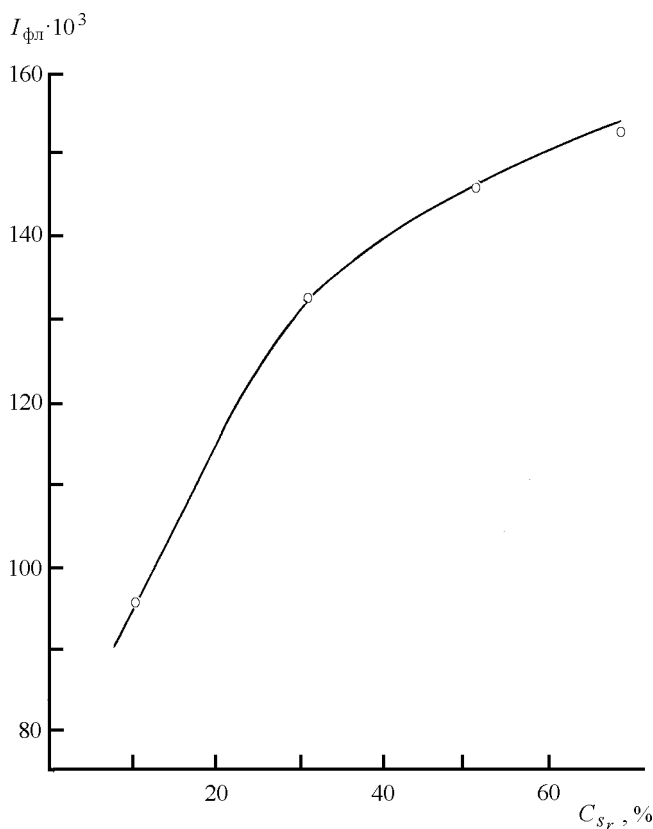


Рис. 2. Определение стронция в твердых объектах ( $K_{\alpha}^{Sr} = 25.10$ , рентгеновская трубка с Sr-анодом: напряжение 20 КВ, ток 15 мА; кристалл-анализатор LiF, сцинтилляционный детектор, 2-й коллиматор,  $t_{экспоз} = 10$  с)

нескольких капель конц. HCl, затем переносили раствор в мерную колбу на 25 мл и доводили водой до метки. В каждом полученном растворе определяли методом РФА содержание Sr (Табл. 1).

Данные, полученные для образцов 1–4, позволяют предположить, что время выдерживания образца бетона со Sr в воде мало влияет на количество Sr, перешедшего в раствор. Образец 1 дважды погружали на одно и то же время (10 сут) поочередно в разные водные растворы. Возможно, сразу устанавливается некоторое равновесие между количеством Sr на поверхности образца и количеством, перешедшим в раствор. Это равновесие остается неизменным длительное время. Следует отметить, что образцы 1–4 испытывались при  $T = 14-18^{\circ}$ , а приведенный для сравнения 5-й образец при  $T = 25-28^{\circ}$ , что по-видимому повлияло на равновесие и количество перешедшего в раствор Sr.

Другой этап исследования предусматривал оценку возможности РФС (полуколичественного) при определении равномерного распределения Sr по всей массе образца затвердевшего бетона. Приготовление подобного образца описано выше. РФА полученных об-

разцов бетона, содержащих 50 мг Sr, показал, что обе стороны образца-таблетки мало различаются по  $I_{\text{фл}}^{\text{Sr}}$  в максимуме его аналитической линии  $K_{\alpha} = 25.10$  (средние значения  $I_{\text{фл}}$  при  $n = 5$  составляют 79489 и 80530). В этом эксперименте использование концентрационной зависимости  $I_{\text{фл}}$  от  $C_{\text{Sr}}$  не требуется, так как качественная оценка распределения Sr в образце ведется по изменению или отсутствию изменения  $I_{\text{фл}}^{\text{Sr}}$  на поверхностях анализируемого образца. Проследить за этим можно, например, путем неоднократного снятия монослоя с каждой стороны образца-таблетки (табл. 2).

Как видно из табл. 2, основная часть Sr концентрируется во время твердения на поверхностях образца. Однако после очередного снятия монослоя с обеих поверхностей  $I_{\text{фл}}^{\text{Sr}}$  мало меняется, и чем ближе к центру (середине) образца,  $I_{\text{фл}}^{\text{Sr}}$  согласно приведенным данным, стремится к выравниванию, т.е. равномерному распределению в центральной части. Однако более убедительно это можно будет утверждать, если дополнительно применить метод автораддиографии со  $^{90}\text{Sr}$ .

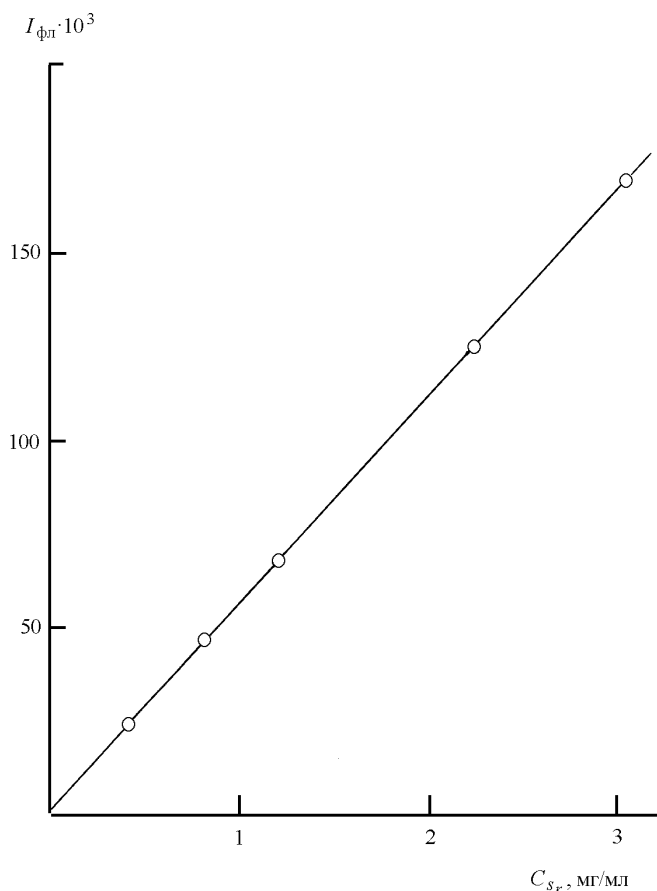


Рис. 3. Определение малых концентраций стронция в растворах ( $K_{\alpha}^{\text{Sr}} = 25.10$ , рентгеновская трубка с Rh-анодом: напряжение 20 КВ, ток 20 мА; кристалл-анализатор LiF, сцинтилляционный детектор, 2-й коллиматор,  $t_{\text{экспоз}} = 10$  с)

Таблица 1

Номер образца	Время выщелачивания, сут	Месяц	$C_{\text{Sr}}$ ( $n = 5$ )
1	10	ноябрь	2.5*
			1.0
2	20		1.0
3	30	декабрь	2.0
4	40		1.0
5	~80 (июль–август)		12.0

\*Ошибка определения не превышает 1%.

Таблица 2

Номер снятого монослоя	$I_{\text{фл}}$ стронция (ср.) при $n = 5$	
	1-я сторона	2-я сторона
0	80530 ± 498	79489 ± 579
1	26241	19126
2	25363	19143
3	24796	19557
4	24634	20046
5	24735	20940

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аахвердов И.Н. Основы физики бетона. М., 1981.
2. Никифоров А.С. Обезвреживание ЖРО. М., 1985.
3. Measurement of the leachability of solidified low-level radioactive wastes by a short-term test procedure. USA, ANSI/AHS-16. 1. 1986.
4. Испытание отвержденных радиоактивных отходов посредством длительного выщелачивания. Международный стандарт МАГАТЭ. 1984.

Поступила в редакцию 14.04.98