

На правах рукописи

Симановский Илья Григорьевич

ОПТИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ
ЙОДСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

01.04.21 - лазерная физика

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

автор:



Москва – 2009

Работа выполнена в Московском инженерно-физическом институте
(государственном университете)

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Киреев Сергей Васильевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
Губин Михаил Александрович
Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

кандидат физико-математических наук,
с. н. с. Прохоров Кирилл Александрович
Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

Ведущая организация: Институт спектроскопии РАН,
г. Троицк

Защита состоится «30» сентября 2009 г. в 14 час. 00 мин. на заседании
диссертационного совета Д 212.130.05 в аудитории К-608 Национального
исследовательского ядерного университета “МИФИ” по адресу: 115409,
г. Москва, Каширское шоссе, дом 31, тел. (495)324-87-66.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ.

Автореферат разослан «__» _____ 2009 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном
экземпляре, заверенный печатью организации.

Ученый секретарь диссертационного совета



Евсеев И.В.

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследований. В настоящее время чрезвычайно актуальными являются проблемы, связанные как с разработкой новых более совершенных и экономически выгодных технологий переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ), так и с повышением эффективности и экологической безопасности существующих технологий переработки. Решение этих проблем приобретает особую значимость для успешной реализации плана по развитию атомной энергетики в России – к 2030 году довести производство атомной энергии до 25% от общего количества производимой в нашей стране электроэнергии.

Составной частью процесса существующей технологии переработки ОЯТ является его азотнокислое растворение с последующим выщелачиванием. Образующиеся в результате этого жидкий и газовый потоки, содержащие целый ряд токсичных веществ, пройдя системы очистки, в виде выбросов поступают в окружающую среду. Одним из наиболее радиологически значимых радионуклидов, образующихся при переработке ОЯТ, является глобальный радионуклид йод-129. В силу того, йод-129 имеет период полураспада порядка $1,6 \cdot 10^7$ лет, этот изотоп обладает свойством куммулятивности – попав в биосферу, он накапливается в ней, внося заметный вклад в глобальную дозу облучения населения [1].

В жидких средах йод-129, являясь химически высокоактивным, образует большое количество йодсодержащих форм, к числу которых, прежде всего, относятся различные анионы йода. Наличие или отсутствие того или иного йодсодержащего вещества в технологическом растворе в первую очередь определяется условиями процесса переработки ОЯТ и заранее неочевидно. Так, на разных стадиях переработки могут образовываться нейтральные, кислые и щелочные жидкие среды. В зависимости от кислотности среды состав

йодсодержащих веществ в ней (и соотношения между их концентрациями) может быть существенно разным.

Обеспечение контроля различных форм йода-129 в образующихся в жидких средах при переработке ОЯТ в реальном масштабе времени необходимо для решения ряда важных задач: во-первых, для контроля за ходом технологического процесса с целью повышения его эффективности, во-вторых, для осуществления контроля за надежностью систем очистки с целью предотвращения экологических катастроф, в-третьих, для исследования кинетики реакций, протекающих в технологических жидких средах, что важно, в том числе, при разработке новых технологий переработки ОЯТ.

В настоящее время существует обширный ряд различных, в первую очередь аналитических химических методов детектирования веществ, содержащих йод в той или иной форме, в жидких средах. Несмотря на достаточно высокие чувствительности (лучший из этих методов обеспечивает чувствительность детектирования молекулярного йода и аниона Γ на уровне 10^{13} см⁻³ [2]), существенным недостатком, ограничивающим возможность их практического применения для решения поставленных выше задач, является невозможность проводить измерения в реальном масштабе времени. Еще один существенный недостаток данных методов заключается в том, что с их помощью можно либо одновременно определить концентрации не более одного - двух йодсодержащих веществ, либо измерить только суммарную концентрацию всех йодсодержащих веществ, присутствующих в анализируемом растворе. Поэтому эти методы нельзя использовать в решении задач, связанных с отслеживанием кинетики реакций, протекающих при переработке ОЯТ, поскольку для этого нужна информация о всех имеющихся в растворе формах йодсодержащих веществ.

Одними из наиболее перспективных методов, сочетающих высокую чувствительность с возможностью проведения измерений в реальном масштабе

времени, являются методы спектроскопии, в особенности с применением современных оптических систем в сочетании с автоматизированными методами обработки результатов измерений. Из разработанных на сегодняшний день способов детектирования йодсодержащих веществ в жидких средах в реальном масштабе времени, наиболее высокочувствительный основан на измерении интенсивности излучения, прошедшего через поглощающую среду, на нескольких длинах волн, расположенных в видимой области спектра [3, 4]. Этот способ позволяет детектировать I_2 , IO_3^- , I^- с чувствительностью на уровне $3 \cdot 10^{14}$ $см^{-3}$. Однако этой чувствительности недостаточно для решения поставленных выше задач. Во-первых, дальнейшее повышение чувствительности необходимо для наблюдения за кинетикой реакций, протекающих в технологических жидких средах: улучшение чувствительности позволит обнаруживать начало различных реакций на более ранних стадиях, что, как следствие, даст возможность более эффективно влиять на процесс переработки ОЯТ. Во-вторых, для обеспечения экологической безопасности предприятий ЯТЦ при осуществлении контроля за системами очистки необходимо детектировать йод-129 на уровне ПДК этого изотопа в сточных водах, которая составляет $7,7 \cdot 10^{11}$ $см^{-3}$ ($1,3 \cdot 10^{-12}$ моль/мл).

Кроме того, в жидких средах процессов переработки помимо исследованных в этой работе йодсодержащих веществ, имеется трийодид-ион I_3^- , который также необходимо детектировать.

Как показали проведенные нами предварительные экспериментальные исследования, чувствительность разработанного в [3, 4] способа может быть повышена при проведении измерений в более коротковолновом спектральном диапазоне, поскольку в области 200-400 нм йодсодержащие вещества имеют ряд линий поглощения, для которых величины сечений поглощения в несколько раз превышают величины сечений поглощения в видимой области спектра.

Кроме того, как показывают предварительные исследования, наличие в технологических растворах нерастворенных рассеивающих излучение частиц может существенно снизить точность оптических способов детектирования йодсодержащих веществ. В качестве решения данной проблемы в настоящей работе предложена методика, основанная на применении лазерных источников излучения.

Цель работы. Целью настоящей работы является проведение цикла исследований поглощения йодсодержащих веществ в жидких средах в УФ и видимом диапазонах спектра и разработка на их основе оптических способов, предназначенных для детектирования данных веществ в технологических процессах переработки ОЯТ в реальном масштабе времени.

Научная новизна и практическая значимость работы. Впервые проведен широкий комплекс исследований спектров поглощения йодсодержащих веществ (I_2 , IO_3^- , Γ и I_3^-) в жидких нейтральных, кислых и щелочных средах, характерных для технологических процессов переработки ОЯТ:

- Впервые определены величины сечений поглощения йодсодержащих веществ в жидких средах в спектральной области 200-400 нм. Исследованы зависимости коэффициентов поглощения йодсодержащих веществ от их концентраций;

- Впервые предложен оптический способ одновременного определения концентраций молекулярного йода и анионов Γ и I_3^- в нейтральных жидких средах в реальном масштабе времени, основанный на абсорбционном методе;

- Впервые предложен оптический способ одновременного определения концентраций I_2 , IO_3^- , Γ и I_3^- в кислых и щелочных жидких средах в реальном масштабе времени, основанный на абсорбционном методе;

- Исследовано влияние значений длин волн излучения, на которых производятся измерения, на точность детектирования йодсодержащих веществ в жидких средах разработанными способами. Определены оптимальные, с точки зрения достижения наилучшей точности детектирования, значения данных параметров;

- Исследовано рассеяние лазерного излучения частицами, содержащимися в жидких средах, характерных для процессов переработки ОЯТ. Показано, что учет рассеяния позволяет заметно (до нескольких десятков процентов) повысить точность детектирования йодсодержащих веществ в жидких средах;

- Исследовано влияние соотношения между концентрациями йодсодержащих веществ в анализируемых жидких средах на точность их детектирования. Определены границы применимости разработанных способов детектирования йодсодержащих веществ;

- Исследовано влияние ряда веществ ($(\text{UO}_2)^{2+}$, TcO_4^- , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cs^+ , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} и Ce^{3+}), содержащихся в жидких средах, в которых необходимо детектировать йодсодержащие вещества, на точность способов детектирования йодсодержащих веществ. Определены оптимальные, с точки зрения достижения наилучшей точности детектирования йодсодержащих веществ, значения длин волн излучения, на которых необходимо проводить измерения.

- На основе проведенных исследований были предложены новые оптические способы определения концентраций йодсодержащих веществ в нейтральных, кислых и щелочных жидких средах в реальном масштабе времени. Разработанные способы в настоящее время используются НПО “Радиевый институт им. В.Г. Хлопина” для мониторинга кинетики физико-химических реакций в жидких технологических средах, образующихся при переработке ОЯТ (Приложение 1).

- На основе разработанных способов предполагается создание автоматизированной системы детектирования йодсодержащих веществ в жидких средах в реальном масштабе времени, предназначенной для применения на предприятиях атомной отрасли, перерабатывающих ОЯТ.

- Внедрение разработанных способов позволит проводить мониторинг технологических процессов переработки ОЯТ в реальном масштабе времени, что важно как с точки зрения повышения их эффективности, так и с точки зрения обеспечения экологической безопасности.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту:

- Экспериментально полученные значения сечений поглощения йодсодержащих веществ (I_2 , IO_3^- , Γ и Γ_3^-) в жидких средах, значения длин волн детектирования йодсодержащих веществ;

- Оптический способ детектирования I_2 , Γ и Γ_3^- в нейтральных жидких средах в реальном масштабе времени, основанный на абсорбционном методе;

- Оптический способ детектирования I_2 , IO_3^- , Γ и Γ_3^- в кислых и щелочных жидких средах в реальном масштабе времени, основанный на абсорбционном методе;

- Учет влияния рассеяния лазерного излучения на точность разработанных оптических способов детектирования йодсодержащих веществ в жидких средах;

- Учет влияния соотношений между концентрациями йодсодержащих веществ, поглощающих примесей ($(UO_2)^{2+}$, TcO_4^- , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cs^+ , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} и Ce^{3+}) на точность разработанных способов детектирования йодсодержащих веществ;

- Чувствительность оптических способов детектирования йодсодержащих веществ в жидких средах в реальном масштабе времени, разработанных на

основе экспериментально полученных данных, позволяет использовать эти способы в реальных условиях для мониторинга технологических процессов переработки ОЯТ.

Апробация работы. Основные результаты и положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях:

- на 7-й Международной научной конференции “Молекулярная биология, химия и физика гетерогенных систем”, Москва-Плес, 2003;
- на III научно-технической конференции “Научно-инновационное сотрудничество”, Москва, 2004;
- на 6-й Международной научной конференции “Экология человека и природа”, Москва-Плес, 2004;
- на инновационном форуме РОСАТОМа”, Москва, 2007 г.;
- на ежегодной Научной сессии МИФИ в 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008 годах.

Публикации по теме работы. По теме диссертации опубликовано 16 печатных работ в период с 2004 по 2008 год. Из них в ведущих рецензируемых научных журналах, определенных ВАК, опубликованы 4 работы.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и одного приложения и изложена на 126 страницах машинописного текста, включая 33 рисунка, 17 таблиц и список литературы, содержащий 128 наименований.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы, дан обзор работ по данной области исследований, сформулирована цель диссертации, отражена новизна и практическая значимость, приведены выносимые на защиту основные результаты работы, кратко изложено содержание диссертации.

Первая глава посвящена исследованиям спектров поглощения йодсодержащих веществ (I_2 , IO_3^- , I^- и I_3^-) в жидких нейтральных, кислых и щелочных средах в спектральном диапазоне 200-600 нм.

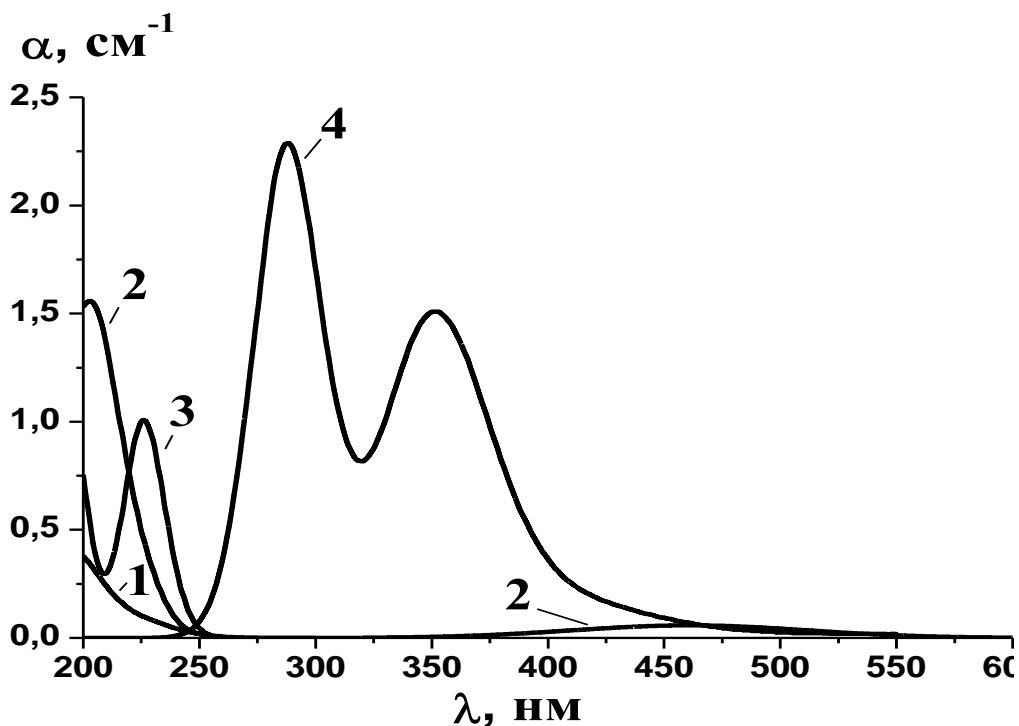


Рис. 1. Спектры поглощения IO_3^- (1), I_2 (2), I^- (3) и I_3^- (4) при равных концентрациях $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$

Экспериментально получены спектры поглощения йодсодержащих веществ (рис. 1), где коэффициент поглощения йодсодержащего вещества α определялся в соответствии с законом Бугера-Ламберта:

$$\alpha(\lambda, n) = (1/l) \cdot \ln(J_0(\lambda)/J(\lambda, n)),$$

где l – длина ячейки, $J_0(\lambda)$ и $J(\lambda, n)$ – интенсивности прошедшего излучения на длине волны λ в отсутствие и при наличии поглощающего вещества с концентрацией n соответственно.

Определены величины сечений поглощения во всем исследованном диапазоне, исследованы зависимости коэффициентов поглощения от концентраций йодсодержащих веществ. Показано, что если для молекулярного йода и аниона IO_3^- зависимости оказались линейными и хорошо описываются законом Бера:

$$\alpha(\lambda, n) = \sigma(\lambda) \cdot n, \quad (1)$$

где $\sigma(\lambda)$ – сечение поглощения, то для анионов Γ и I_3^- хорошее согласие с экспериментальными результатами достигается при использовании следующей зависимости коэффициентов поглощения этих веществ от их концентрации:

$$\alpha(\lambda, n) = \sigma(\lambda) \cdot n + \delta(\lambda) \cdot n^2, \quad (2)$$

где $\delta(\lambda)$ – коэффициент пропорциональности при n^2 на длине волны λ . При этом, для аниона Γ зависимость коэффициента поглощения от концентрации продолжает хорошо описываться выражением (1) для концентраций меньших $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (при этой концентрации отклонение от линейной зависимости составляет 5%). Коэффициенты $\delta(\lambda)$ для Γ и I_3^- определены во всем исследованном спектральном диапазоне.

Показано, что в нейтральных жидких средах необходимо осуществлять одновременное детектирование трех йодсодержащих веществ (I_2 , Γ , I_3^-), а в кислых и щелочных – четырех (I_2 , Γ , I_3^- и IO_3^-).

На основании полученных результатов определены оптимальные спектральные диапазоны для оптического детектирования йодсодержащих веществ: 200-240 нм для детектирования I_2 , IO_3^- , Γ ; 250-500 нм для детектирования I_3^- .

Во второй главе представлены полученные на основе проведенных экспериментальных исследований результаты разработки способов определения концентрации йодсодержащих веществ в реальном масштабе времени в нейтральных, кислых и щелочных жидких средах, основанных на абсорбционном методе. Определены значения длин волн проведения измерений, оптимальных с точки зрения достижения наилучшей точности детектирования йодсодержащих веществ в жидких средах.

Показано, что в нейтральных, кислых и щелочных жидких средах задача определения концентрации аниона I_3^- с наилучшей чувствительностью достигается измерением коэффициента поглощения на длине волны 288 нм. С учетом того, что относительная погрешность измерений интенсивностей источника излучения составляла 10^{-3} , а чувствительность определялась из стандартного условия “сигнал/шум = 3”, минимально обнаружимая концентрация I_3^- определяется выражением:

$$[I_3^-]_{\min} = \frac{10^{-3} \cdot 3\sqrt{2}}{l} \cdot \left((\sigma(I_3^-))^2 + 4\delta(I_3^-) \cdot \frac{1}{l} \cdot \ln \frac{J_0}{J} \right)^{-1/2} = \frac{5,178 \cdot 10^{13}}{l} \cdot \left(0,157 + \frac{2,441}{l} \cdot \ln \frac{J_0}{J} \right)^{-1/2} \quad (3)$$

Полученная из (3) величина чувствительности детектирования I_3^- приведена в таблице 1.

Таблица 1

		Длина волны измерения	Чувствительность, $см^{-3}$ (длина ячейки 10 см)
$[I_3^-]_{\min}$	$см^{-3}$	288 нм	$1,3 \cdot 10^{13}$
	МОЛЬ/МЛ		$2,2 \cdot 10^{-11}$
	Г/МЛ		$8,2 \cdot 10^{-9}$

Проведенные расчеты показывают, что одновременное детектирование I_2 и I^- в нейтральных жидких средах с точки зрения достижения наилучшей чувствительности целесообразно производить, измеряя коэффициенты поглощения на длинах волн 207 и 228 нм, а в кислых и щелочных жидких

средах – осуществлять детектирование I_2 , Γ и IO_3^- на длинах волн 200, 212 и 226 нм. Окончательные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

		нейтральные среды	кислые и щелочные среды
		Длины волн измерения, нм	
		(207; 228)	(200; 212; 226)
		Чувствительность, $см^{-3}$ (длина ячейки 10 см)	
$[I_2]_{min}$	$см^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{12}$	$2,7 \cdot 10^{13}$
	МОЛЬ/МЛ	$1,10 \cdot 10^{-11}$	$4,49 \cdot 10^{-11}$
	Г/МЛ	$2,8 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
$[\Gamma]_{min}$	$см^{-3}$	$9,7 \cdot 10^{12}$	$1,1 \cdot 10^{13}$
	МОЛЬ/МЛ	$1,61 \cdot 10^{-11}$	$1,83 \cdot 10^{-11}$
	Г/МЛ	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$
$[IO_3^-]_{min}$	$см^{-3}$	-----	$1,2 \cdot 10^{14}$
	МОЛЬ/МЛ		$1,99 \cdot 10^{-10}$
	Г/МЛ		$3,5 \cdot 10^{-8}$

Рассмотрены случаи линейной и нелинейной зависимостей коэффициента поглощения Γ от его концентрации: для каждого случая приведены окончательные выражения для определения концентраций йодсодержащих веществ.

Проведены экспериментальные исследования, подтверждающие полученные расчетным образом чувствительности разработанного способа.

В третьей главе проведены экспериментальные исследования процессов рассеяния лазерного излучения частицами, содержащимися в жидких средах, характерных для процессов переработки ОЯТ.

Показано, что задача учета рассеянного излучения может быть решена проведением дополнительных измерений на длине волны, на которой отсутствует поглощение йодсодержащих веществ, с использованием теоретической модели светорассеяния, которая позволяет установить зависимость интенсивности рассеяния от длины волны излучения источника.

На основании экспериментальных исследований поглощения йодсодержащих веществ, проведенных в Главе I, в качестве источника излучения, позволяющего оценивать вклад рассеяния в общее изменение интенсивности излучения, предложен He-Ne (633 нм) лазер.

Выбор наиболее подходящей теоретической модели светорассеяния определялся с помощью экспериментальных исследований. В качестве исследуемых веществ были выбраны оксиды бария, церия и стронция, характерные для жидких сред, образующихся при переработке ОЯТ. В качестве источников излучения использовались He-Ne (633 нм) и He-Cd (441 нм) лазеры.

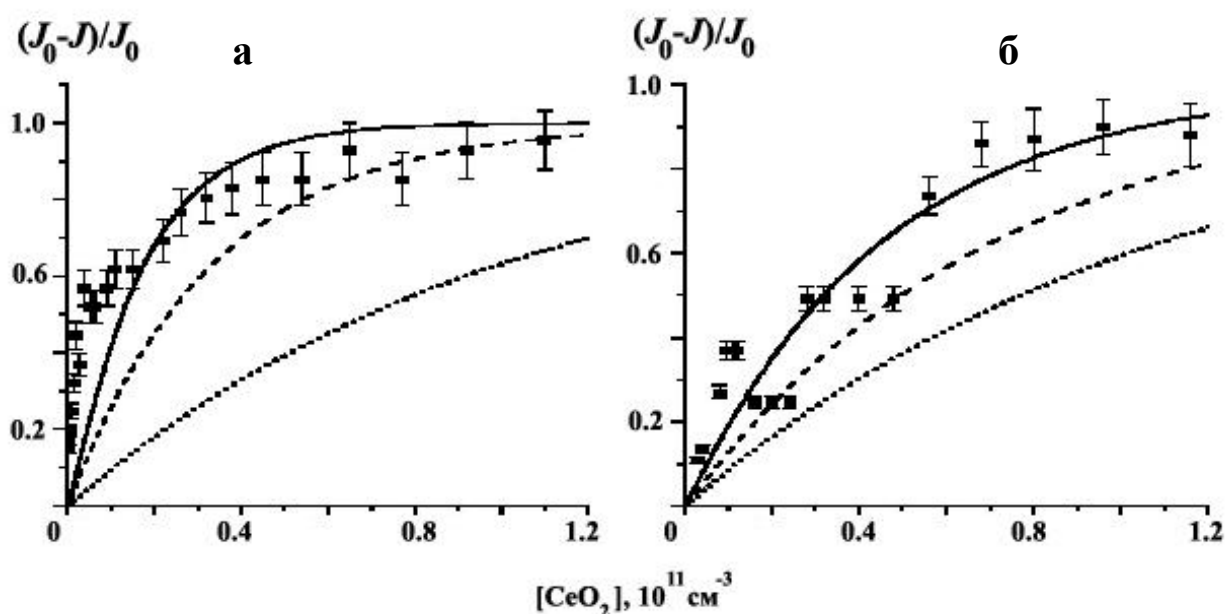


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) зависимости доли рассеянного излучения, прошедшего через измерительную ячейку, от концентрации частиц CeO_2 в растворе на длине волны He-Cd (а) и He-Ne (б) лазеров. Пунктирная линия – модель (I), штриховая линия – модель (II), сплошная линия – модель (III)

В качестве примера на рис. 2 приведены экспериментально полученные зависимости доли рассеянного излучения, прошедшего через измерительную ячейку, от концентрации частиц оксида церия в растворе:

$$\frac{J_0 - J}{J_0} = 1 - \exp -C_{sca}nl ,$$

где J_0 и J – интенсивности излучения, прошедшего через ячейку в отсутствие и при наличии рассеивающей среды с концентрацией рассеивающих частиц n , соответственно; C_{sca} – сечение рассеяния.

На этом же рисунке приведены полученные расчетные результаты при использовании трех моделей светорассеяния: (I) классическая теория Ми для сферических однородных изотропных частиц заданного размера [5]; (II) модель “шар в оболочке” с учетом распределения частиц по размерам [5]; (III) модель рассеяния плоской электромагнитной волны частицами, имеющими аксиальную симметрию (сфероидами) [6].

Показано, что модель (III) дает наилучшее согласие с экспериментальными результатами для всех рассмотренных случаев. Использование такой модели позволяет существенно (до нескольких десятков процентов в зависимости от условий проведения процесса азотнокислого растворения ОЯТ) повысить точность разработанных способов одновременного определения концентраций йодсодержащих веществ, содержащихся в этих средах, в реальном масштабе времени.

В четвертой главе сообщается об исследовании факторов, влияющих на точность разработанных способов детектирования йодсодержащих веществ.

Установлено, как меняется точность способов в зависимости от соотношений концентраций йодсодержащих веществ в исследуемом растворе, определены граничные отношения между концентрациями йодсодержащих веществ, при которых они могут измеряться одновременно с заданной точностью.

На рис. 3 приведена зависимость минимально обнаружимой концентрации $[IO_3^-]_{min}$ от концентраций молекулярного йода и аниона Г. Видно, что чувствительность детектирования IO_3^- способом, разработанным для кислых и щелочных жидких сред ($1,2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), не всегда может быть реализована на практике.

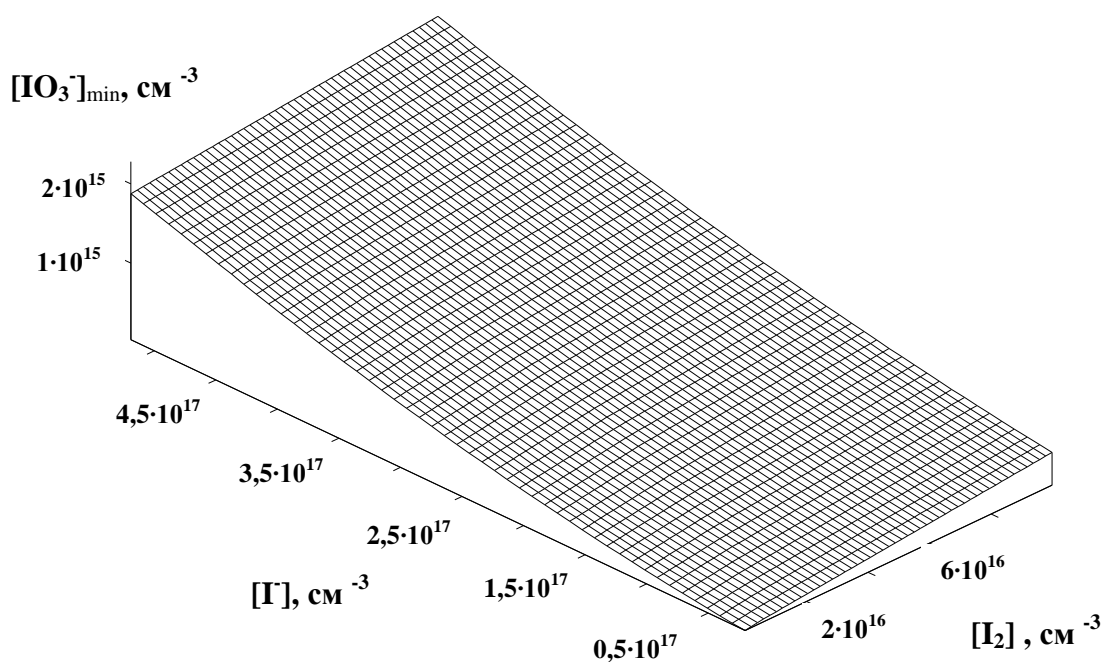


Рис. 3. Зависимость минимально обнаружимой концентрации $[\text{IO}_3^-]_{\text{min}}$ от концентраций I_2 и Γ

Проведены экспериментальные исследования спектров поглощения ряда примесных компонентов ($(\text{UO}_2)^{2+}$, Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cs^+ , Nd^{3+} , Gd^{3+} и Ce^{3+}), характерных для жидких сред, образующихся при переработке ОЯТ. Получены спектры поглощения этих веществ в области длин волн 200-840 нм, определены величины их сечений поглощения, исследованы зависимости коэффициентов поглощения примесей от их концентраций.

Сделан вывод о том, что наличие в анализируемом растворе Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cs^+ , Nd^{3+} , Gd^{3+} никак не скажется на точности и чувствительности разработанных способов, поскольку Ba^{2+} , Sr^{2+} и Cs^+ не поглощают излучение во всем исследованном спектральном диапазоне, а Nd^{3+} и Gd^{3+} поглощают излучение на длинах волн, не используемых при детектировании йодсодержащих веществ. Наличие в анализируемых растворах уранила и церия может повлиять как на точность, так и на чувствительность разработанного способа измерения концентраций йодсодержащих веществ.

Кроме того, из полученных ранее результатов [7, 8] следует, что на точность и чувствительность детектирования йодсодержащих веществ могут оказывать влияние TcO_4^- и Sm^{3+} .

Изучено влияние примесей $(UO_2)^{2+}$, TcO_4^- , Sm^{3+} и Ce^{3+} на точность детектирования йодсодержащих веществ. Для каждой примеси определены значения длин волн, оптимальных с точки зрения достижения наилучшей чувствительности детектирования йодсодержащих веществ.

В таблице 3 в качестве примера приведены минимально обнаружимые концентрации I_3^- и длины волн, на которых целесообразно проводить детектирование трийодид-иона при различных концентрациях уранила. Для остальных йодсодержащих веществ также получены соответствующие результаты.

Таблица 3

$[UO_2^{2+}]$, см ⁻³	λ , нм	Минимальные обнаружимые концентрации I_3^- , см ⁻³
$[UO_2^{2+}] \leq 5,51 \cdot 10^{17}$	288	$1,3 \cdot 10^{13}$ $0,50 \cdot \sqrt{6,28 \cdot 10^{31} + 1,14 \cdot 10^{12} \cdot [UO_2]} - 7,92 \cdot 10^{15}$
$[UO_2^{2+}] > 5,51 \cdot 10^{17}$ $[UO_2^{2+}] \leq 2,61 \cdot 10^{19}$	356	$2,0 \cdot 10^{13}$ $0,50 \cdot \sqrt{5,93 \cdot 10^{31} + 2,71 \cdot 10^{10} \cdot [UO_2]} - 7,70 \cdot 10^{15}$
$[UO_2^{2+}] > 2,61 \cdot 10^{19}$	365	$2,3 \cdot 10^{13}$ $0,50 \cdot \sqrt{5,68 \cdot 10^{31} + 2,18 \cdot 10^{10} \cdot [UO_2]} - 7,53 \cdot 10^{15}$

В заключении кратко сформулированы основные результаты работы, которые состоят в следующем:

1. Проведены экспериментальные исследования поглощения йодсодержащих веществ (I_2 , IO_3^- , I^- и I_3^-) в спектральном диапазоне 200-600 нм. Определены значения сечений их поглощения, исследованы зависимости

коэффициентов поглощения указанных йодсодержащих веществ от их концентраций.

2. Предложен и разработан новый оптический способ детектирования йодсодержащих веществ (I_2 , Γ и I_3^-) в нейтральных жидких средах, основанный на абсорбционном методе, позволяющий проводить измерения в реальном масштабе времени. Чувствительность способа позволяет обеспечить мониторинг йода-129 на уровне его предельно допустимых концентраций.

3. Предложен и разработан новый оптический способ детектирования йодсодержащих веществ (I_2 , IO_3^- , Γ и I_3^-) в кислых и щелочных жидких средах, основанный на абсорбционном методе, позволяющий проводить измерения в реальном масштабе времени. Разработанный способ может быть использован, в частности, для исследований кинетики физико-химических процессов переработки облученного ядерного топлива, что важно как для повышения эффективности имеющихся, так и для разработки новых технологий переработки ОЯТ.

4. Определены спектральные диапазоны и значения длин волн измерений оптимальные с точки зрения чувствительности разработанных способов детектирования йодсодержащих веществ. Установлены границы применимости этих способов в зависимости от соотношения между концентрациями йодсодержащих веществ в анализируемых жидких средах.

5. Проведены исследования процессов рассеяния лазерного излучения частицами, характерными для жидких сред, образующихся при переработке ОЯТ. Показано, что учет рассеянного излучения может существенно (до нескольких десятков процентов) повысить точность оптических способов детектирования йодсодержащих веществ в жидких средах.

6. Проведены экспериментальные исследования поглощения катионов веществ, содержащихся в технологических растворах, образующихся при

переработке ОЯТ: $(\text{UO}_2)^{2+}$, Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cs^+ , Nd^{3+} , Gd^{3+} и Ce^{3+} . Определены значения сечений их поглощения в спектральной области 200-840 нм.

7. Исследовано влияние примесей ($(\text{UO}_2)^{2+}$, TcO_4^- , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cs^+ , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} и Ce^{3+}) на точность детектирования йодсодержащих веществ для каждой примеси, присутствующей в анализируемом растворе. Определены значения длин волн, оптимальных с точки зрения достижения наилучшей чувствительности детектирования йодсодержащих веществ.

Полученные в настоящей работе чувствительности детектирования йодсодержащих веществ более чем на порядок лучше по сравнению с другими методами, позволяющими проводить измерения в реальном масштабе времени.

Основные результаты диссертации опубликованы в 16 научных работах, в том числе в 4 статьях в реферируемых журналах:

1. S. V. Kireev, I. G. Simanovsky, S. L. Shnyrev. Improving the Accuracy of an Absorption Method for Determining Concentrations of Iodine-Containing Agents in Liquid Media upon the Recycling of Irradiated Atomic Fuel // Laser Physics, Vol. 14, No. 11, 2004, pp. 1444 –1451.
2. Киреев С.В., Кузема А.В., Симановский И.Г., Шнырев С.Л. Абсорбционный метод детектирования йодсодержащих веществ в жидких щелочных средах, образующихся при переработке облученного ядерного топлива // Оптика и спектроскопия, 2006, Т.100, №3, с.454-460.
3. Киреев С.В., Симановский И.Г., Шнырев С.Л. Оптическое детектирование йодсодержащих веществ в жидких средах. I. Исследование спектров поглощения I_2 , Γ и I_3^- в ультрафиолетовом диапазоне // Инженерная физика, 2008, № 1, с.21-28.

4. Киреев С.В., Симановский И.Г., Шнырев С.Л. Оптическое детектирование йодсодержащих веществ в жидких средах. II. Разработка абсорбционного метода одновременного детектирования I_2 , Γ и Γ_3 в реальном масштабе времени. // Инженерная физика, 2008, № 2, с. 15-19.
5. Киреев С.В., Симановский И.Г., Шнырев С.Л. и др. Экспериментальное определение размеров рассеивающих частиц в жидких средах как способ дальнейшего повышения точности детектирования йодсодержащих веществ образующихся при переработке облученного ядерного топлива. // В кн. “Материалы 6-й Международной научной конференции “Экология человека и природа”, Москва-Плес, 5-11 июля 2004”. с. 230-232.
6. Киреев С.В., Симановский И.Г., Шнырев С.Л. Повышение точности детектирования йодсодержащих веществ в жидких средах технологических процессов переработки облученного ядерного топлива // В кн. “Сборник научных трудов” конференции “Научная сессия МИФИ-2003”. 2003. Том 5. С. 148-149.
7. Киреев С.В., Симановский И.Г., Шнырев С.Л. Влияние рассеянного излучения на точность измерения оптическими методами йодсодержащих веществ в жидкостях в процессе переработки облученного ядерного топлива // В кн. “Материалы 7-й Международной научной конференции “Молекулярная биология, химия и физика гетерогенных систем”, Москва-Плес, 7-13 сентября 2003”, с. 62-66.
8. Киреев С.В., Колядин А.Б., Проценко Е.Д., Симановский И.Г., Шнырев С.Л. Повышение точности абсорбционного метода детектирования йодсодержащих веществ в жидких средах в процессе переработки облученного ядерного топлива // В кн. “Сборник научных трудов III научно-технической конференции “Научно-инновационное сотрудничество”. 2004. Часть 1. С. 142-143.

9. Киреев С.В., Симановский И.Г., Шнырев С.Л. Оптический мониторинг жидких щелочных сред в процессах переработки облученного ядерного топлива // В кн. “Сборник научных трудов” конференции “Научная сессия МИФИ-2005”. 2005. Том 4. С. 19-20.
10. Киреев С.В., Симановский И.Г., Шнырев С.Л. Измерение концентраций оксидов и гидроксидов металлов в жидких средах в процессе переработки облученного ядерного топлива // В кн. “Сборник научных трудов” конференции “Научная сессия МИФИ-2006”. 2006. Том 4. С. 18-19.
11. Киреев С.В., Симановский И.Г., Шнырев С.Л. Оптическое детектирование йодсодержащих веществ в жидких средах в УФ области спектра // В кн. “Сборник научных трудов” конференции “Научная сессия МИФИ-2007”. 2007. Том 4. С. 14-15.
12. Киреев С.В., Симановский И.Г., Шнырев С.Л. Исследование спектров поглощения молекулярного йода в жидких средах в УФ и видимой областях спектра (руды) // В кн. “Сборник научных трудов” конференции “Научная сессия МИФИ-2007”. 2007. Том 4. С. 49-51.
13. Киреев С.В., Симановский И.Г., Шнырев С.Л. Оптический детектор йодсодержащих веществ в жидких средах, образующихся при переработке облученного ядерного топлива, в реальном масштабе времени // В кн. “Материалы инновационного форума РОСАТОМа”, Москва, июнь 2007 г, с. 195-198.
14. Киреев С.В., Симановский И.Г., Шнырев С.Л. Измерение концентраций йодсодержащих веществ в жидких кислых средах в реальном масштабе времени // В кн. “Сборник научных трудов” конференции “Научная сессия МИФИ-2008”. 2008. Том 2. С. 50-51.
15. Киреев С.В., Симановский И.Г., Шнырев С.Л. Исследование спектров поглощения триодид-иона в жидких средах в УФ области спектра // В

кн. “Сборник научных трудов” конференции “Научная сессия МИФИ-2008”. 2008. Том 2. С. 80-81.

16. Киреев С.В., Симановский И.Г., Шнырев С.Л. Измерение концентраций йодсодержащих веществ в нейтральных жидких средах в реальном масштабе времени // В кн. “Сборник научных трудов” конференции “Научная сессия МИФИ-2008”. 2008. Том 2. С. 92-93.

Список цитируемой литературы.

[1] Козлов В.Ф. Справочник по радиационной безопасности. М.: Энергоатомиздат, 1987. -192 с.

[2] Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов: Справочник. М.: Издательство, 1963.

[3] Киреев С.В., Кузема А.В., Симановский И.Г., Шнырев С.Л. Абсорбционный метод детектирования йодсодержащих веществ в жидких щелочных средах, образующихся при переработке облученного ядерного топлива // Оптика и спектроскопия, 2006, Т.100, №3, с.454-460.

[4] Киреев С.В., Колядин А.Б., Шнырев С.Л. Способ определения концентрации йодсодержащих веществ, образующихся при переработке отработанного ядерного топлива, и устройство для его осуществления. // Патент РФ № 2227286 от 20.04.2004 г. Бюл. №11.

[5] К. Борен, Д. Хафмен. Поглощение и рассеяние света малыми частицами: Пер. с англ. – М.: Мир, 1986, с.90-105.

[6] V.G. Farafonov, 2000, Optic Spektrosk., 88, 70.

[7] Н.С.Полуэктов, Л.И.Кононенко. Спектрофотометрические методы определения индивидуальных РЗЭ, Киев: Наукова Думка, 1968.

[8] A Systematic View of Transition Intensities In the Spectra of Actinides and Lanthanides in Condensed Phases, W.T. Carnall, H. Crosswhite, K. Rajnak // Rare Earths Spectroscopy. Proceedings of the International Symposium on Rare Earths spectroscopy, Wroclaw, Poland, 1984; Singapore, Philadelphia World Sci. Co, 1985, pp 267-283.