

УДК 543.3.05/.06:66.081.6

БАРОМЕМБРАННЫЙ МЕТОД ПОДГОТОВКИ СЧЁТНЫХ ОБРАЗЦОВ ВОДЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ УЛЬТРАНИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАДИОНУКЛИДОВ*

© 2020 г. М. Е. Васянович¹, А. А. Екидин¹, А. В. Трапезников², А. П. Платаев²

¹Институт промышленной экологии УрО РАН, Екатеринбург, Российская Федерация

²Институт экологии растений и животных УрО РАН, Екатеринбург, Российская Федерация

E-mail: vme@ecko.uran.ru

Поступила в редакцию 28.01.2020; после доработки 13.08.2020;
принята к публикации 21.09.2020; опубликована онлайн 30.09.2020.

В работе показана возможность применения баромембранного метода для измерения ультранизких концентраций радионуклидов в воде пресноводных водоёмов. Актуальность задачи обусловлена необходимостью определения привноса радионуклидов в водные объекты, используемые предприятиями ядерно-топливного цикла. Радионуклиды естественного и техногенного происхождения, не связанные со сбросами предприятия, всегда присутствуют в таких водных объектах, формируя естественный или техногенно изменённый радиационный фон. Его наличие часто затрудняет идентификацию вклада сбросов предприятия в активность воды, так как штатные методы мониторинга характеризуются очень высоким порогом обнаружения радионуклидов. Традиционные способы определения фоновых концентраций радионуклидов требуют отбора минимум 500 л воды с последующим её выпариванием до образования сухого остатка, а на такую процедуру необходимо не менее пяти рабочих дней. Сократить затраты времени и энергии на выпаривание сотен литров воды можно путём предварительного концентрирования радионуклидов в меньшем объёме пробы баромембранным методом. Для его демонстрации применяли мобильную установку с осмотическими мембранами. Её начальная производительность составляет 6,0 л·мин⁻¹. Осмотические мембраны позволяют разделить исходную пробу из водоёма на два компонента — деминерализованный пермеат и содержащий радиоактивные вещества концентрат. В зависимости от степени минерализации воды исследуемой пробы, установка позволяет проводить за 10–15 ч предварительное концентрирование 500 л до образца объёмом 20 л с минимальными потерями радионуклидов. Этот подход универсален и может быть применён для концентрирования растворённых солей любых тяжёлых металлов и прочих органических соединений. Он позволяет готовить счётные образцы водных проб в гораздо меньшие сроки, чем традиционный метод упаривания.

Ключевые слова: баромембранный метод, обратный осмос, радионуклиды, объёмная активность, атомная электростанция

При эксплуатации объектов использования атомной энергии одним из путей поступления радиоактивных веществ в окружающую среду являются сбросы в поверхностные водные объекты. Мониторинг активности радионуклидов в воде импактных водоёмов позволяет подтвердить безопасность состояния объекта использования атомной энергии и соблюдение требований в отношении уровней радиационного воздействия на окружающую среду и население [11]. В окружающей среде вокруг такого объекта содержатся радионуклиды естественного и техногенного

* Материалы статьи были представлены на Чтениях памяти академика Г. Г. Поликарпова «Радиоэкология: успехи и перспективы» (Севастополь, ИвБЮМ, 2019 г.).

происхождения, формирующие техногенно изменённый радиационный фон [5]. В итоге в системах водоснабжения и водоотведения таких объектов присутствуют техногенные радионуклиды, источником которых являются глобальные выпадения вследствие испытаний ядерного оружия, аварий на Чернобыльской атомной электростанции (далее — АЭС) и АЭС «Фукусима-1» и т. п.

По рекомендациям Международного агентства по атомной энергии (International Atomic Energy Agency, IAEA), значения фоновых уровней следует вычитать из результатов измерения активности для определения дозовых нагрузок на население, обусловленных только практической деятельностью [11]. Анализ доступной информации показывает необходимость учёта фоновой активности радионуклидов в водоёмах, используемых для нужд АЭС [10]. В числе наиболее важных (с точки зрения воздействия сбросов АЭС на окружающую среду) Международное агентство по атомной энергии рассматривает 31 радионуклид [12]. Между тем национальные требования Российской Федерации указывают на необходимость государственного регулирования в сбросах 81 радионуклида [4].

Учёт фонового содержания радионуклидов даёт возможность измерить привнесённую в водоём активность от практической деятельности АЭС. Для определения их фонового содержания в водных объектах требуется применять приборы и методы, позволяющие измерять ультранизкие концентрации радионуклидов. Данные государственной системы мониторинга о содержании техногенных радионуклидов в атмосферных выпадениях и осадках, снежном покрове, а также пресных и морских водах на территории Российской Федерации указывают на необходимость концентрирования радионуклидов в счётных образцах для достоверного определения их активности [5]. Существующие высокоэффективные методы сорбции радионуклидов на основе сульфидов, диоксидов и цианидов различных металлов носят селективный характер и не могут быть универсальными [6 ; 13].

Штатные способы не позволяют достоверно измерить в сбросах АЭС концентрацию радионуклидов различных металлов по причине малого объёма исходной пробы. Действующий регламент контроля предполагает упаривание 10–20 л исходной воды и анализ сухого остатка; он не даёт возможность достоверно определить дополнительный вклад радионуклидов при существующем загрязнении. При этом концентрирование методом выпаривания 500 л и большего объёма — трудоёмкая и энергозатратная процедура.

В данной работе предложен подход, позволяющий провести концентрирование проб воды из природных источников для дальнейшего радиометрического и спектрометрического анализа. Для определения ультранизких концентраций радионуклидов в воде выбран метод с использованием баромембранных технологий, разработанных в середине 1960-х гг. и успешно применяемых для очистки жидких радиоактивных отходов [1 ; 2 ; 7 ; 8].

Метод можно использовать и для подготовки образцов воды значительного объёма с высоким содержанием солей, например морской воды. Следует отметить, что при работе с переносным пробоотборным оборудованием необходимо применять мембраны с большей площадью фильтрации и электродвигатель с большей производительностью, чтобы эффективнее отделять пермеат от высокосолевого концентрированного раствора.

Для подтверждения возможности применения баромембранного метода с целью предварительного концентрирования радионуклидов без потери активности следует провести ряд экспериментов с образцами воды из пресноводных водоёмов разной минерализации. Валидацию способа выполняют путём непрерывного контроля параметров, отражающих увеличение минерализации в концентрате и минимальные потери солей в пермеате. Для верификации метода необходимо одновременно отбирать одинаковое количество воды из единого створа водоёма, чтобы проводить в дальнейшем параллельные измерения объёмной активности традиционным способом (выпаривание) и разработанным баромембранным методом предварительного концентрирования.

Цель данной работы — продемонстрировать возможность использования баромембранного метода для определения низких значений объёмной активности радиоактивных веществ в водоёмах-охладителях российских АЭС.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Баромембранный метод предварительного концентрирования проб воды основан на осаждении примесей на осмотических мембранах. При создании избыточного давления на мембранах происходит последовательное удаление из определённого объёма воды взвешенных частиц и растворённых солей методом обратного осмоса, что позволяет получить концентрированный солевой раствор. Исходная вода при прохождении через полупроницаемую мембрану разделяется на два потока — на чистую воду (пермеат) и на раствор с загрязнениями (концентрат). При этом мембрана пропускает пермеат, но не пропускает растворённые вещества с эффективностью не менее 99,0 % (рис. 1).

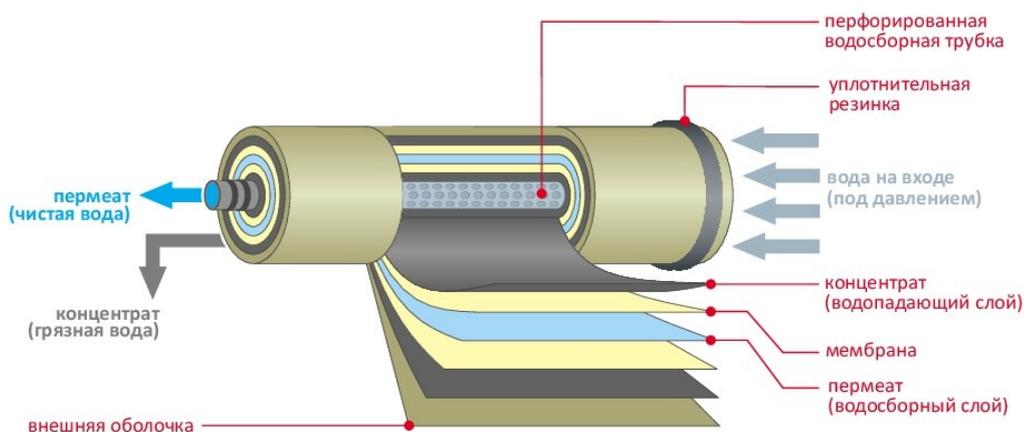


Рис. 1. Принцип работы осмотической мембраны

Fig. 1. Operating principle of an osmotic membrane

Функциональная схема экспериментальной установки для валидации и верификации метода предварительного концентрирования проб воды импактных водоёмов представлена на рис. 2.

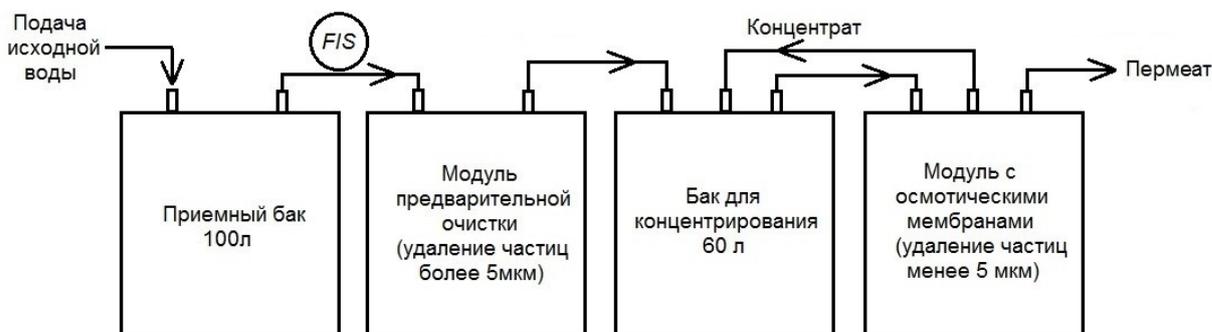


Рис. 2. Функциональная схема установки для концентрирования проб воды

Fig. 2. Functional scheme of an installation for concentrating water samples

Установка состоит из отдельных ёмкостей и двух отдельных блоков (рис. 3): блок 1 — модуль предварительной очистки; блок 2 — модуль из двух осмотических мембран. Это облегчает её транспортировку и размещение.

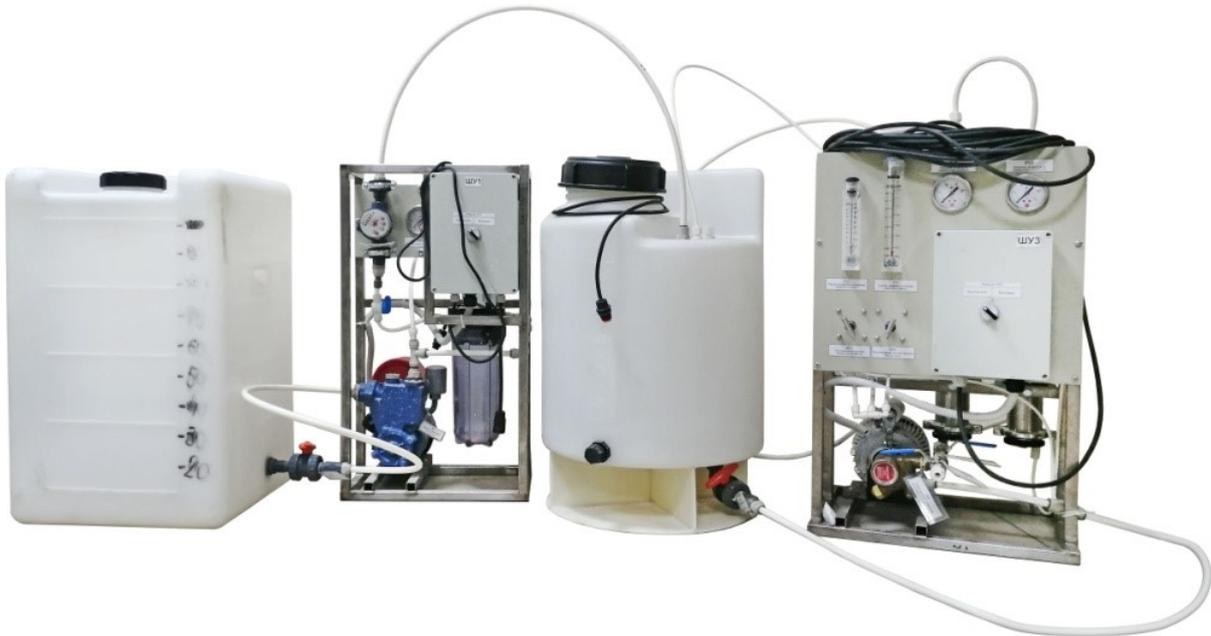


Рис. 3. Вид модулей мобильной установки для концентрирования проб воды

Fig. 3. View of portable installation modules for concentrating water samples

Модуль предварительной очистки оснащён счётчиком холодной воды (погрешность измерений — не более 2 %). Он обеспечивает контроль исходного объёма воды, подаваемой для концентрирования.

Модуль из двух осмотических мембран укомплектован двумя манометрами и двумя расходомерами — для контроля рабочих параметров каждой мембраны. Для экспериментов с образцами воды из пресноводных водоёмов использованы осмотические мембраны Filmtec XLE-2521 (DOW, США).

Анализируемую природную пробу воды заливают в приёмный бак. Через интегральный счётчик воды она попадает в модуль предварительной очистки. В нём на картридже механической очистки из вспененного полипропилена происходит удаление из исходной воды взвешенных частиц и нерастворимых примесей размером более 5 мкм. Затем вода попадает в следующую накопительную ёмкость, где происходит концентрирование воды по замкнутому циклу. Из этого бака вода подаётся под давлением до 10 бар на модуль с осмотическими мембранами, в котором происходит удаление растворённых солей и взвешенных частиц размером менее 5 мкм.

При реализации баромембранного метода большое значение имеют такие параметры, как площадь мембраны, селективность и гидравлический КПД [3].

Гидравлический КПД баромембранной установки характеризует степень полезного использования воды. Его определяют как отношение расхода пермеата к расходу исходной воды и рассчитывают по формуле:

$$\eta = \frac{Q_{\text{фил}}}{Q_{\text{исх}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $Q_{\text{фил}}$ и $Q_{\text{исх}}$ — потоки фильтрата и исходной воды соответственно, л·ч⁻¹.

Среднее значение КПД используемой установки — 30 %. Коэффициент может меняться в процессе концентрирования водной пробы из-за повышения содержания малорастворимых солей в концентрате и в пограничном слое над поверхностью мембраны. При обработке воды рассматриваемым методом через мембрану осуществляется преимущественный перенос молекул H_2O , что приводит к концентрационной поляризации и к росту содержания солей в пограничном слое. Именно в этом слое происходит активное образование кристаллов малорастворимых солей с последующим их осаждением на мембрану.

Способность баромембранной установки с конкретным типом мембран деминерализовать исходную воду для различных отделяемых веществ называют селективностью. Её рассчитывают по формуле:

$$S_y = \frac{q_{исх} - q_{фил}}{q_{исх}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $q_{исх}$ и $q_{фил}$ — количество растворённых солей в исходной воде и фильтрате соответственно, $мг \cdot л^{-1}$.

На практике измеряют удельную электропроводность воды χ ($мкСм \cdot см^{-1}$), которая пропорциональна q . Значение параметра селективности для используемой в работе установки находится в диапазоне 37–94 % (среднее — 70 %).

Другой важный параметр для осмотических мембран — солепроницаемость, которая характеризует количество солей, прошедших через мембрану. Её рассчитывают по формуле:

$$SP = \frac{C_{фил}}{C_{исх}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где $C_{фил}$ и $C_{исх}$ — концентрация солей в фильтрате и исходной воде соответственно, $мг \cdot л^{-1}$.

Значение параметра солепроницаемости для используемой в работе установки находится в диапазоне 6–63 % (среднее — 30 %).

Количество пермеата, получаемого с единицы поверхности мембраны в единицу времени при постоянном давлении, называют удельной производительностью ($л \cdot м^{-2} \cdot ч^{-1}$). Её рассчитывают по формуле:

$$J = \frac{Q_{фил}}{S_{мем}}, \quad (4)$$

где $Q_{фил}$ — расход пермеата, $л \cdot ч^{-1}$;

$S_{мем}$ — площадь фильтрации мембраны, $м^2$.

Использование в осмотической установке мембран с площадью фильтрации $1,1 м^2$ позволяло достигать значений удельной производительности в диапазоне $48–70 л \cdot м^{-2} \cdot ч^{-1}$ при давлении до 10 бар.

Очищенную от примесей воду (пермеат) сливают, а оставшийся концентрат вновь подают на осмотические мембраны. Таким образом происходит концентрирование исходной воды по солевому составу.

После концентрирования необходимого количества исходной воды следует очистить модуль при помощи кислотных и щелочных растворов, рекомендованных изготовителем установки. Это позволит удалить с мембран осевшие примеси органического и неорганического происхождения.

По завершении процедуры концентрирования в лабораторию передают концентрат (солевой остаток от исходной воды) и промывочную жидкость (раствор, в котором находятся взвешенные частицы соли, осевшие на осмотические мембраны во время концентрирования).

Последующий лабораторный процесс упаривания позволяет получить сухой остаток от концентрата и промывочной жидкости. Гамма-спектрометрическим методом на установке с детектором из особо чистого германия мы определяли основные радионуклиды, которые могут присутствовать в сбросах (Cs-137, Co-60, Mn-54 и др.). Бета-излучающий радионуклид Sr-90 анализировали радиометрическим методом после радиохимического выделения с использованием моноизооктилметилового эфира фосфоновой кислоты.

Чтобы верифицировать метод подготовки счётных образцов с помощью осмотических мембран, мы провели его сравнение с традиционным способом — выпариванием. Для этого была отобрана вода из Белоярского водохранилища (по 500 л для каждого вида пробоподготовки).

В каждом сухом остатке определяли абсолютную активность счётного образца, рассчитываемую по формуле:

$$A = \frac{(I_c - I_\phi) \cdot m_3}{\eta \cdot \varepsilon \cdot m_\pi}, \quad (5)$$

где I_c — скорость счёта в пике полного поглощения, имп.сек⁻¹;

I_ϕ — скорость счёта фона в диапазоне каналов исследуемого радионуклида, имп.сек⁻¹;

m_3 — масса золы, полученной при упаривании жидкости, г;

η — квантовый выход энергетической линии, по которой рассчитывают активность образца;

ε — эффективность регистрации для анализируемой энергетической линии;

m_π — масса пробы, которую анализировали на спектрометре, г.

Неопределённость активности оценивали по формуле:

$$U(A) = \sqrt{\left(\frac{\delta A}{\delta I_c}\right)^2 \cdot \Delta I_c^2 + \left(\frac{\delta A}{\delta I_\phi}\right)^2 \cdot \Delta I_\phi^2 + \left(\frac{\delta A}{\delta m_3}\right)^2 \cdot \Delta m_3^2 + \left(\frac{\delta A}{\delta m_\pi}\right)^2 \cdot \Delta m_\pi^2 + \left(\frac{\delta A}{\delta \eta}\right)^2 \cdot \Delta \eta^2 + \left(\frac{\delta A}{\delta \varepsilon}\right)^2 \cdot \Delta \varepsilon^2}, \quad (6)$$

где ΔI_c — неопределённость скорости счёта в пике полного поглощения, имп.сек⁻¹;

ΔI_ϕ — неопределённость скорости счёта фона в диапазоне каналов исследуемого радионуклида, имп.сек⁻¹;

Δm_3 — неопределённость массы золы, полученной при упаривании жидкости, г;

Δm_π — неопределённость массы пробы, которую анализировали на спектрометре, г;

$\Delta \eta$ — неопределённость квантового выхода энергетической линии, по которой рассчитывают активность образца;

$\Delta \varepsilon$ — неопределённость эффективности регистрации для анализируемой энергетической линии.

Расширенную неопределённость измерения определяли по формуле:

$$U = 2 \cdot U(A). \quad (7)$$

Чтобы подтвердить метрологически обоснованные результаты оценки удельной активности в счётных образцах, мы провели гамма-спектрометрический анализ сухих остатков концентрата и промывочной жидкости в разных лабораториях — в Институте промышленной экологии УрО РАН (далее — ИПЭ) и на Биофизической станции Института растений и животных УрО РАН (далее — ИЭРЖ).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Валидация баромембранного метода и оценка эффективности осмотических мембран были проведены в ходе анализа концентраций стабильных химических элементов, радиоактивные изотопы которых в сбросах могут формировать 99 % эффективной дозовой нагрузки на население. Содержание исследуемых элементов в образцах воды определяли атомно-абсорбционным и масс-спектрометрическими методами (табл. 1).

Таблица 1. Результаты анализа концентраций различных химических элементов с использованием осмотических мембран

Table 1. Results of analysis of various chemical elements concentration when using osmotic membranes

Элемент	а. е. м.	Исходная вода, мг·л ⁻¹	Концентрат, 1-й цикл, мг·л ⁻¹	Концентрат, 3-й цикл, мг·л ⁻¹	Концентрат, 5-й цикл, мг·л ⁻¹	Концентрат, 10-й цикл, мг·л ⁻¹
Na	23	84,9	118	278	431	2853
K	39	4,8	6,3	13,1	18,1	123
Ca	40	75,5	81,0	189	224	335
Sr	88	0,67	0,98	2,36	3,19	10,3
Mn	55	1,80	2,77	3,94	6,63	185
Co	59	< 0,1	0,14	0,22	0,62	3,57
Элемент	а. е. м.	Исходная вода, мкг·л ⁻¹	Концентрат, 1-й цикл, мкг·л ⁻¹	Концентрат, 3-й цикл, мкг·л ⁻¹	Концентрат, 5-й цикл, мкг·л ⁻¹	Концентрат, 10-й цикл, мкг·л ⁻¹
Ni	59	< 2,0	4,51	9,91	12,7	63,8
Cs	133	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,078	0,094

Результаты, представленные в табл. 1, демонстрируют экспоненциальный рост концентраций исследуемых элементов, что доказывает возможность применения метода для предварительного концентрирования. Значения показателя экспоненты в выполненном эксперименте специфичны для каждого элемента. Максимальные значения определены для Co, Mn и Ni — 1,08; 1,01; 0,93 соответственно; минимальное получено для Ca — 0,40. Значения показателя экспоненты для Na, Cs, K и Sr — 0,83; 0,77; 0,75; 0,66 соответственно.

Верификация баромембранного метода предварительного концентрирования радионуклидов в пробах пресной воды выполнена на образцах из водоёма-охладителя Белоярской АЭС. Для проведения эксперимента в одном и том же месте в один период времени были отобраны четыре пробы воды (объём каждой — 500 л).

Счётные образцы № 1 и 2 получены упариванием двух проб до сухого остатка, № 3 и 4 — путём предварительного концентрирования двух других проб баромембранным методом. Первоначальный объём каждой отобранной пробы (500 л) перевели в концентрированный раствор в 30 раз меньшего объёма. Солёность исходной воды (193 мг·л⁻¹) увеличили в каждом концентрате до 5,8 г·л⁻¹. Степень минерализации определяли кондуктометром в пересчёте на содержание солей NaCl. Полученные концентраты также выпаривали до сухого остатка. Общее время подготовки двух счётных образцов баромембранным методом составило пять суток. Классический способ упаривания 500 л исходной воды позволил подготовить два счётных образца за две недели.

Определение содержания радионуклидов во всех счётных образцах проводили на двух разных гамма-спектрометрических установках с детектором из особо чистого германия с эффективностью 15 % (лаборатория ИЭРЖ) и 40 % (лаборатория ИПЭ). Результаты межлабораторного сличения активности гамма-излучающих радионуклидов демонстрируют явное присутствие в Белоярском водохранилище Cs-137 со значениями объёмной активности в диапазоне 1,4–3,1 мБк·л⁻¹ (табл. 2).

Таблица 2. Результаты межлабораторного сличения гамма-излучающих радионуклидов в пробах сухих остатков**Table 2.** Results of interlaboratory comparison of gamma-emitting radionuclides in dry residue samples

№ пробы	Cs-137, $\cdot 10^{-3}$ Бк \cdot л $^{-1}$		K-40, $\cdot 10^{-1}$ Бк \cdot л $^{-1}$	
	ИПЭ	ИЭРЖ	ИПЭ	ИЭРЖ
1	3,1 \pm 0,9	1,6 \pm 0,4	3,2 \pm 0,7	2,5 \pm 0,1
2	2,6 \pm 0,8	1,8 \pm 0,4	2,8 \pm 0,6	2,4 \pm 0,1
3	1,9 \pm 0,7	2,8 \pm 0,8	1,9 \pm 0,5	3,6 \pm 0,2
4	1,4 \pm 0,7	1,9 \pm 0,8	1,6 \pm 0,4	3,3 \pm 0,1

Примечание: \pm — расширенная неопределённость измерения. Пробы 1 и 2 подготовлены упариванием; 3 и 4 — с использованием осмотической установки.

Note: \pm indicates extended measurement uncertainty. Samples No. 1 and 2 were prepared by evaporation; No. 3 and 4 – using an installation with osmotic membranes.

Результаты межлабораторного сличения демонстрируют хорошую сходимость объёмных активностей радионуклидов. Отсутствие значимой разницы в результатах двух способов подготовки счётных образцов воды позволяет сделать вывод о применимости баромембранного метода для исследования ультранизких концентраций радионуклидов. Полученные данные демонстрируют отсутствие потерь активности на элементах осмотических мембран.

ОБСУЖДЕНИЕ

Выполненные эксперименты по валидации и верификации баромембранного метода концентрирования радионуклидов в пробах воды пресноводных водоёмов позволили увеличить количество объектов исследования. Так, дополнительно к Белоярскому водохранилищу ещё четыре водоёма-охладителя российских АЭС (Балаковская, Курская, Ростовская, Нововоронежская) были выбраны для изучения фоновых концентраций радиоактивных веществ в воде.

Отбор проб проводили в разных водовыпусках; это позволило предположить, какие радионуклиды могут присутствовать в сбросах на российских АЭС, и составить соответствующий перечень. В табл. 3 представлены сведения о местах отбора и значения показателя солесодержания в проанализированных пробах воды. Различия в солесодержании сконцентрированной воды и коэффициентах концентрации для каждого из исследуемых водовыпусков российских АЭС могут быть обусловлены несколькими факторами — регионом расположения АЭС, режимом эксплуатации водоёма-охладителя, кратностью водообмена в нём. Согласно проектной документации, российские АЭС имеют сбросы как в закрытые водоёмы-охладители, так и в реки.

Результаты выполненных экспериментов показали следующее: исследуемый метод позволяет многократно (до 30–40 раз) концентрировать радионуклиды в водной пробе, а исходный её объём может быть уменьшен с 1000 до 30 л. Полученные параметры концентрирования ограничены площадью фильтрации осмотических мембран, техническими характеристиками электродвигателя и типами соединительных узлов переносной установки.

На коэффициент концентрирования могут влиять площадь осмотической мембраны, солёность исходной воды (она не должна превышать 1,5–2 г \cdot л $^{-1}$) и присутствие органических соединений.

Анализ сухих остатков гамма-излучающих радионуклидов из водных проб российских АЭС показал наличие в основном Cs-137, Mn-54 и Co-60. Среди бета-излучающих радионуклидов исследовали Sr-90 (табл. 4).

Таблица 3. Результаты анализа концентраций различных химических элементов с использованием осмотических мембран**Table 3.** Results of analysis of various chemical elements concentrations when using osmotic membranes

АЭС	Водовыпуск	Результат концентрирования		
		Солесодержание исходной воды, мг·л ⁻¹	Солесодержание концентрированной воды, г·л ⁻¹	Коэффициент концентрации по объёму пробы
Балаковская	Подводящий канал	980	13,8	36,8
Курская	Подводящий канал	568	27,7	34,9
	Отводящий канал	659	22,8	33,9
	Сброс в р. Сейм	345	4,2	43,1
	Сброс хозяйственно-бытовой канализации	212	3,1	20,8
Ростовская	Сброс хозяйственно-бытовой канализации	690	13,5	34,9
	Сброс э/б 1, 2	277	8,2	43,8
	Сброс э/б 3, 4	900	12,0	31,1
Нововоронежская	Сбросной канал э/б 1, 2	246	3,1	27,7
	Отводящий канал на рыбное хозяйство	253	3,8	37,6
	Подводящий канал э/б 3, 4	253	3,9	38,6
	Отводящий канал э/б 5	362	4,1	23,7
	Сброс на поля фильтрации	300	4,1	19,1

Примечание: э/б — энергоблок.

Note: э/б is power plant unit.

Таблица 4. Результаты анализа сухих остатков гамма-излучающих радионуклидов из водных проб российских АЭС**Table 4.** Results of analysis of dry residues of gamma-emitting radionuclides from water samples of Russian nuclear power plants

АЭС	Водовыпуск	Объёмная активность радионуклида в воде, ·10 ⁻³ Бк·л ⁻¹			
		Cs-137	Sr-90	Mn-54	Co-60
Балаковская	Подводящий канал	1,48 ± 0,67	3,25 ± 1,33		
Курская	Подводящий канал				
	Отводящий канал				
	Сброс в р. Сейм				
	Сброс хозяйственно-бытовой канализации	11,8 ± 1,28		1,64 ± 0,47	13,9 ± 0,92
Ростовская	Сброс хозяйственно-бытовой канализации		15,4 ± 7,08		
	Сброс э/б 1, 2				
	Сброс э/б 3, 4				
Нововоронежская	Сбросной канал э/б 1, 2		37,7 ± 22,0		
	Отводящий канал на рыбное хозяйство		31,9 ± 19,3		
	Подводящий канал э/б 3, 4		24,0 ± 13,8		
	Отводящий канал э/б 5		22,5 ± 13,4		
	Сброс на поля фильтрации	15,1 ± 6,20	26,0 ± 15,6	2,49 ± 1,01	11,5 ± 4,80

Примечание: э/б — энергоблок.

Note: э/б is power plant unit.

Гамма-спектрометрические измерения сухого остатка после упаривания 30 л концентрата, оставшегося от начальной пробы, позволяют определять Cs-137 на уровне $5,0 \cdot 10^{-4}$ Бк·л⁻¹. В результате исследований показано, что активность воды водовыпусков российских АЭС в основном обусловлена Cs-137 и более подвижным радионуклидом Sr-90 [9]. Изменение технологических процессов при эксплуатации АЭС может формировать в сбросах более широкую номенклатуру радионуклидов, поэтому эпизодически в пробах могут быть детектированы Mn-54 и Co-60.

Заключение. Продемонстрирована возможность применения баромембранного метода для определения ультранизких концентраций растворённых солей радиоактивных веществ. Для выполнения натуральных экспериментов разработана и создана специальная мобильная установка, которая позволяет в полевых условиях проводить многократное концентрирование водных проб с объёмом до 500 л в течение суток. Её гидравлический КПД — 30 %, средняя селективность — 70 %, солепроницаемость — 30 %. Значения удельной производительности находятся в диапазоне $48\text{--}70$ л·м⁻²·ч⁻¹.

Валидация метода, проведённая с помощью анализа концентраций стабильных элементов, продемонстрировала экспоненциальный рост содержания каждого исследуемого химического элемента. При этом показатель экспоненты специфичен для каждого элемента. В ряду от большего к меньшему значению элементы выстраиваются следующим образом: Co > Mn > Ni > Na > Cs > K > Sr > Ca.

Верификация метода выполнена с использованием классического подхода (упаривание воды равного объёма). Продемонстрирована достаточная сходимость значений объёмной активности Cs-137 в пробах, полученных концентрированием баромембранным методом и упариванием.

Исследования проб воды на наличие радиоактивных веществ в водовыпусках российских АЭС позволили выявить основные закономерности, влияющие на процесс концентрирования баромембранным методом. В ходе экспериментальных работ установлено среднее значение коэффициента концентрирования исходного объёма воды — (33 ± 8) . Оно сопоставимо с данными теоретических расчётов, полученными при проектировании установки в предложенном техническом исполнении.

Метод позволяет концентрировать радионуклиды с помощью осмотической мембраны в 30–40 раз. Исходный объём пробы может быть уменьшен с 1000 до 30 л. Анализ сухого остатка при упаривании оставшихся 30 л пробы даёт возможность определять Cs-137 на уровне $5,0 \cdot 10^{-4}$ Бк·л⁻¹; Co — $6,0 \cdot 10^{-4}$ Бк·л⁻¹; Mn-54 — $6,8 \cdot 10^{-4}$ Бк·л⁻¹; Sr-90 — $9,0 \cdot 10^{-5}$ Бк·л⁻¹.

Разработанный метод позволил достоверно определить концентрацию растворённых солей основных радионуклидов в следующих диапазонах: для Cs-137 — от $1,48 \cdot 10^{-3}$ до $15,1 \cdot 10^{-3}$ Бк·л⁻¹; для Sr-90 — от $3,25 \cdot 10^{-3}$ до $37,7 \cdot 10^{-3}$ Бк·л⁻¹. Также в пробах воды из водовыпусков российских АЭС эпизодически можно обнаружить Mn-54 и Co-60.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Бобров П. А., Слюнчев О. М., Акинцев А. С., Наказнюк А. Т., Халиуллин Р. Н. Применение мембранной фильтрации для переработки жидких низкоактивных отходов радиохимического производства // *Вопросы радиационной безопасности*. 2017. № 3 (87). С. 38–45. [Bobrov P. A., Slyunchev O. M., Akintsev A. S., Nakaznyuk A. T., Khaliullin R. N. Using membrane filtration in re-processing liquid low-level waste at radiochemical plant. *Voprosy radiatsionnoi bezopasnosti*, 2017, no. 3 (87), pp. 38–45. (in Russ.)]
2. Епимахов В. Н., Москвин Л. Н., Прохоркин С. В., Олейник М. С. Мембранно-сорбционная технология переработки жидких радиоактивных отходов ядерных реакторов // *Радиохимия*. 2016. Т. 58, № 1. С. 67–70. [Epi-makhov V. N., Moskvina L. N., Prokhorkin S. V., Oleinik M. S. Membrane-sorption technology

- for reprocessing liquid radioactive waste from nuclear reactors. *Radiokhimiya*, 2016, vol. 58, no. 1, pp. 67–70. (in Russ.). <https://doi.org/10.1134/S1066362216010112>
3. Пантелеев А. А., Рябчиков Б. Е., Хоружий О. В., Громов С. Л., Сидоров А. Р. *Технологии мембранного разделения в промышленной водоподготовке*. Москва : ДеЛи плюс, 2012. 425 с. [Panteleev A. A., Ryabchikov B. E., Khoruzhii O. V., Gromov S. L., Sidorov A. R. *Tekhnologii membrannogo razdeleniya v promyshlennoi vodopodgotovke*. Moscow : DeLi plus, 2012, 425 p. (in Russ.)]
 4. Перечень загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды : распоряжение Правительства РФ от 08.07.2015, № 1316-р. Москва, 2015. [Электронный ресурс]. [Perechen' zagrязnyayushchikh veshchestv, v otnoshenii kotorykh primenyayutsya меры gosudarstvennogo regulirovaniya v oblasti okhrany okruzhayushchei sredy : rasporyazhenie Pravitel'stva RF ot 08.07.2015, no. 1316-r. Moscow, 2015. [Electronic resource]. URL: <http://pravo.gov.ru/proxy/ips/?docbody=&nd=102375372> [accessed 12.12.2019]. (in Russ.)]
 5. Радиационная обстановка на территории России и сопредельных государств в 2018 г. : ежегодник / РосГидроМет. Обнинск : НПО «Тайфун», 2019. 324 с. [Radiatsionnaya obstanovka na territorii Rossii i sopredel'nykh gosudarstv v 2018 g. : ezhegodnik / RosGidroMet. Obninsk : NPO "Taifun", 2019, 324 p. (in Russ.)]
 6. Ремез В. П., Зеленин В. И., Смирнов А. Л., Распопин С. П., Матерн А. И., Моржерин Ю. Ю. Целлюлозно-неорганические сорбенты в радиохимическом анализе. I. Перспективные сорбенты для радиохимического анализа // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. Т. 9, № 5. С. 627–632. [Remez V. P., Zelenin V. I., Smirnov A. L., Raspopin S. P., Matern A. I., Morzherin Yu. Yu. Cellulose-inorganic sorbates in the radiochemical analysis. I. Prospective sorbates for radiochemical analysis. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2009, vol. 9, no. 5, pp. 627–632. (in Russ.)]
 7. Слюнчев О. М., Бобров П. А., Кичик В. А., Стариков Е. Н. Разработка и опытно-промышленные испытания технологии очистки жидких низкоактивных отходов // *Атомная энергия*. 2012. Т. 112, № 4. С. 206–210. [Slyuntchev O. M., Bobrov P. A., Kichik V. A., Starikov E. N. Development and commercial tests of a technology for purifying low-level liquid radwastes. *Atomnaya energiya*, 2012, vol. 112, no. 4, pp. 206–210. (in Russ.). <https://doi.org/10.1007/s10512-012-9553-2>
 8. Слюнчев О. М., Бобров П. А., Акинцев А. С., Зубриловский Е. Н. Опыт использования баромембранных процессов для очистки жидких радиоактивных отходов // *Радиоактивные отходы*. 2018. № 1 (2). С. 42–53. [Slyuntchev O. M., Bobrov P. A., Akintsev A. S., Zubrilovskij E. N. Experience gained in baro-membrane process application for liquid radwaste treatment. *Radioaktivnye otkhody*, 2018, no. 1 (2), pp. 42–53. (in Russ.)]
 9. Трапезников А. В., Трапезникова В. Н., Коржавин А. В., Николкин В. Н. *Радиоэкологический мониторинг пресноводных экосистем* / отв. ред. И. М. Донник. Екатеринбург : АкадемНаука, 2018. Т. 3. 304 с. [Trapeznikov A. V., Trapeznikova V. N., Korzhavin A. V., Nikolkin V. N. *Radioekologicheskii monitoring presnovodnykh ekosistem*. Ekaterinburg : AkademNauka, 2018, vol. 3, 304 p. (in Russ.)]
 10. Ekin A. A., Malinovskii G. P., Rogozina M. A., Vasil'ev A. V., Vasyanovich M. E., Yarmoshenko I. V. Evaluation of the contribution of technogenic radionuclides to the total activity of NPP emissions on the basis of a simulation model. *Atomic Energy*, 2016, vol. 119, iss. 4, pp. 271–274. <https://doi.org/10.1007/s10512-016-0059-1>
 11. *Environmental and Source Monitoring for Purposes of Radiation Protection* : Safety guide. Vienna : IAEA, 2016, 120 p. (IAEA Safety Standards Series No. RS-G-1.8).
 12. *INPRO Methodology for Sustainability Assessment of Nuclear Energy Systems: Environmental Impact of Stressors* : INPRO Manual. Vienna : IAEA, 2016, 94 p. (IAEA Nuclear Energy Series No. NG-T-3.15).
 13. Remez V. P., Sapozhnikov Yu. A. The rapid determination of cesium radionuclides in water systems using composite sorbents. *Applied Radiation and Isotopes*, 1996, vol. 47, iss. 9–10, pp. 885–886. [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(96\)00081-4](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(96)00081-4)

BAROMEMBRANE METHOD FOR ANALYSIS OF ULTRA-LOW CONCENTRATIONS OF RADIONUCLIDES IN WATER SAMPLES*

M. E. Vasyanovich¹, A. A. Ekinin¹, A. V. Trapeznikov², and A. P. Plataev²

¹Institute of Industrial Ecology of UB RAS, Ekaterinburg, Russian Federation

²Institute of Plant and Animal Ecology of UB RAS, Ekaterinburg, Russian Federation

E-mail: vme@eko.uran.ru

This paper demonstrates the use of the baromembrane method for measuring ultra-low concentrations of radionuclides in water of freshwater reservoirs. The relevance is due to the need to determine radionuclides introduction into water cooling ponds used by enterprises of nuclear fuel cycle. Radionuclides of natural and technogenic origin, not associated with enterprise discharge, are always present in water cooling ponds, forming a natural or technogenic altered background. Its presence often makes it difficult to identify contribution of enterprise's discharge to water activity, since routine monitoring methods are characterized by a very high detection limit for radionuclides. Traditional methods for determining background radionuclides concentrations require sampling of at least 500 L of water, followed by their evaporation to get a dry residue. This procedure takes at least 5 days. It is possible to reduce time and energy spent on vaporizing hundreds of liters of water by pre-concentrating radionuclides in a smaller sample volume with the baromembrane method. To demonstrate this method, a portable installation with osmotic membranes was used being characterized with initial productivity of 6.0 L·min⁻¹. The osmotic membranes separate source water sample into two components: demineralized permeate and concentrate, containing radioactive substances. This method allows preliminary concentration of water samples from 500 to 20 L in 10–15 hours with minimal losses of radionuclides (time period depends on water mineralization level). The method is universal; it can be used for concentration of dissolved salts of any heavy metals and other organic compounds. It allows preparation of water countable samples in much shorter time that traditional method (evaporation).

Keywords: baromembrane method, reverse osmosis, radionuclides, volumetric activity, nuclear power plant

*The materials of the article were presented at the Readings in memory of Academician G. G. Polikarpov "Radiochemoecology: Progress and Prospects" (Sevastopol, IBSS, 2019).