

В.О. ЖЕЛТОНОЖСЬКИЙ, Д.Є. МИЗНИКОВ,  
А.М. САВРАСОВ, В.І. СЛІСЕНКО, Л.В. САДОВНИКОВ

Інститут ядерних досліджень НАН України  
(Просп. Науки, 47, Київ 03680; e-mail: asavrasov@kinr.kiev.ua)

## ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ $^{93}\text{Zr}$ ТА $^{93}\text{Mo}$ В РАДІОАКТИВНИХ МАТЕРІАЛАХ АЕС

УДК 539.17.02

*Розроблено фотоактиваційний метод визначення напрацьованих активностей  $^{93}\text{Zr}$  та  $^{93}\text{Mo}$  шляхом опромінення металів та сорбентів радіоактивних матеріалів ЗАЕС гальмівними  $\gamma$ -квантами з граничною енергією 18,5 МеВ. Використовуючи співвідношення виходів  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{58}\text{Co}$  та  $^{89}\text{Zr}$ , з виміряними  $\gamma$ -спектрами ми визначили співвідношення концентрацій ізотопів  $^{92}\text{Mo}$  та  $^{92}\text{Zr}$  до концентрації  $^{59}\text{Co}$ . З отриманих даних та вимірної напрацьованої активності  $^{60}\text{Co}$  в досліджуваних зразках отримано повні активності  $^{93}\text{Zr}$  та  $^{93}\text{Mo}$ .*

*Ключові слова:* середньозважені виходи, фотоактиваційний метод, гамма-спектрометрія, цирконій, кобальт, молибден.

### 1. Вступ

Протягом усього строку експлуатації атомного реактора величезна кількість конструкційних матеріалів зазнає впливу іонізуючого випромінювання різного характеру, що призводить до виникнення наведеної активності в усіх об'єктах, які оточують активну зону реактора [1]. Основним джерелом наведеної активності є потік теплових нейтронів. При їх впливі в конструкційних матеріалах відбуваються реакції нейтронної активації. Найбільш поширена з них – це реакція захвату нейтрона з наступним випромінюванням гамма-кванта,  $((n, \gamma)\text{-реакція})$ . В результаті таких реакцій на стабільних ядрах можуть утворюватись довгоживучі радіонукліди [1].

Цитування: Желтоножський В.О., Мизніков Д.Є., Саврасов А.М., Слісенко В.І., Садовніков Л.В. Визначення вмісту  $^{93}\text{Zr}$  та  $^{93}\text{Mo}$  в радіоактивних матеріалах АЕС. *Укр. фіз. журн.* **69**, №9, 627 (2024).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2024. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

При демонтажу реактора ці радіонукліди будуть забезпечувати високий радіоактивний фон від сотень тонн конструкційних матеріалів, які сильно відрізняються за своїм складом, а отже, і за рівнем активності та характером випромінювання [1]. Для подальшої утилізації чи захоронення таких радіоактивних відходів необхідно провести оцінку ізотопного складу усіх цих матеріалів, для того щоб в подальшому здійснити усі необхідні заходи для запобігання радіаційного забруднення навколишнього середовища.

Одним з актуальних завдань, пов'язаних з експлуатацією АЕС, є оцінка активностей радіоактивних довгоживучих радіонуклідів, які розпадаються без випромінювання гамма-квантів [1]. Одним з таких радіонуклідів є ядра  $^{93}\text{Mo}$ , які утворюються в  $(n, \gamma)$ -реакції на ядрах  $^{92}\text{Mo}$ . При активації ТВЕЛів реактора можливе також утворення  $^{93}\text{Zr}$ , який розпадається на  $^{93m}\text{Nb}$ . Розпад усіх цих радіонуклідів супроводжується випромінюванням електронів та характеристичного випромінювання.

Стандартні для подібних радіонуклідів радіохімічні методи визначення активності не можна

використовувати в масштабах сотень тонн конструкційних матеріалів внаслідок їх складності та дороговизни. Фотоактиваційний метод [2] дозволяє досліджувати зразки більшої маси, ніж радіохімічні методи, і потребує нижчих затрат ресурсів. Він дозволяє визначити активність ізотопу в зразку за активністю дочірнього ізотопу, котрий утворюється при опроміненні зразка пучком гальмівного випромінювання від прискорювача електронів внаслідок  $(\gamma, x)$ -реакції. Активність дочірнього радіонукліду визначається методом гамма-спектрометрії, після чого активність досліджуваного нукліду розраховується, виходячи з активності реперного ізотопу, який має характерні гамма-переходи.

Виходячи з вищевикладеного метою даної роботи є розробка фотоактиваційної методики визначення напрацьованих активностей  $^{93}\text{Zr}$  та  $^{93}\text{Mo}$  через порівняння з активністю довгоживучого радіонукліду, який випромінює  $\gamma$ -кванти та знаходиться в опромінених конструкційних матеріалах, одночасно з радіонуклідами, які розпадаються без випромінювання гамма-квантів. Цим реперним радіонуклідом є  $^{60}\text{Co}$ , перевагою якого є як тривалий період напіврозпаду (5.27 р.) [3], що дозволяє фіксувати його напрацьовану активність протягом тривалого часу після зупинки реактора, так і високий переріз захвату теплових нейтронів його материнським ізотопом  $^{59}\text{Co}$  (37 Бн) [3].

## 2. Методика і результати вимірювань

Природний кобальт складається лише з  $^{59}\text{Co}$  та присутній у радіоактивних матеріалах. Внаслідок високого перерізу захвату теплових нейтронів ядрами  $^{59}\text{Co}$  напрацьовується  $^{60}\text{Co}$ , активність якого легко ідентифікується за гамма-лініями 1173,2 та 1332,5 кеВ в усіх опромінених радіоактивних матеріалах [3].

Для розрахунку активностей в радіоактивних матеріалах АЕС, як правило, використовується така формула [4]:

$$A = N_A \sigma \varphi (1 - \exp(-\lambda t_{\text{irr}})) \exp(-\lambda t_{\text{cool}}). \quad (1)$$

Тут  $N_A$  – число відповідних атомів в радіоактивних матеріалах АЕС;  $\sigma$  – переріз активації тепловими нейтронами;  $\varphi$  – усереднена густина потоку теплових нейтронів, який опромінює конструкційні матеріали;  $t_{\text{irr}}$  – інтегральна тривалість опромі-

нення;  $t_{\text{cool}}$  – тривалість витримки в перервах між опроміненням та вимірюванням.

В ролі  $t_{\text{irr}}$  використовуються значення тривалості роботи в ефективних добах, визначені по відомих значеннях енергогенерації  $E$  (МВт · доб).

В ролі часу  $t_{\text{cool}}$  використовуються усереднені за рік значення сумарних простоїв реактора згідно з існуючими графіками навантажень блоків. Густина потоку, в загальному, в основних вузлах опромінення вимірюється, проте очевидно, що внаслідок перерозсіювання нейтронів можливі значні варіації величин потоків. Ще складніша ситуація з масами опромінених матеріалів. Зокрема для кобальту, часто обмежуються тим, що його маса не повинна перевищувати 0,5% загальної маси. Існують значні проблеми і при оцінці перерізів реакцій на теплових нейтронах. В реакторі знаходяться “теплові” нейтрони працюючого реактора і їх енергія значно вища енергії теплових нейтронів, для яких виміряні  $(n, \gamma)$ -перерізи. Енергії теплових нейтронів коливаються в діапазоні від 0,025 до 0,5 еВ, а в реакторі ці енергії біля 2 еВ (див. [5] та посилення там).

Все це приводить до того, що розраховані за формулою (1) активності розходяться з експериментальними значеннями на 1–2 порядки. Для розв’язання цієї проблеми нами розроблена методика визначення активності досліджуваного нукліду по відношенню до напрацьованої активності  $^{60}\text{Co}$ . Знаючи напрацьовану активність  $^{60}\text{Co}$  та співвідношення досліджуваних матеріалів порівняно з домішками кобальта можна розрахувати активності, які напрацьовуються в  $(n, \gamma)$ -реакції. Для визначення співвідношення різних елементів в конструкційних матеріалах нами пропонується використовувати фотоактиваційну методику [2].

Для розробки даної методики нами проводились дослідження зразків, відібраних на ЗАЕС. За допомогою фотоактиваційної методики проведені вимірювання величини домішки кобальта порівняно з молібденом та цирконієм. Для цього на прискорювачі М-30 Інституту електронної фізики НАН України (м. Ужгород) [6] пучком гальмівних  $\gamma$ -квантів з граничною енергією 18,5 МеВ опромінювалися зразки металів та сорбентів. Гамма-спектр типового опроміненого зразка металу наведений на рис. 1. Для визначення співвідношення мас молібдена і кобальта та цирконія і кобальта вимірювалось співвідношення інтенсивностей  $\gamma$ -ліній

з величинами енергії  $\gamma 739,5$  кеВ –  $^{99}\text{Mo}$  ( $T_{1/2} = 65,9$  год),  $\gamma 810,8$  кеВ –  $^{58}\text{Co}$  ( $T_{1/2} = 70,8$  дня) та  $\gamma 909,1$  кеВ –  $^{89}\text{Zr}$  ( $T_{1/2} = 78,4$  год) [3].

$^{99}\text{Mo}$  утворюється в реакції  $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$ , а  $^{58}\text{Co}$  в  $(\gamma, n)$ -реакції на моноізоотопі  $^{59}\text{Co}$ . В той са-

мий час як для ідентифікації  $^{89}\text{Zr}$  використовується реакція  $^{90}\text{Zr}(\gamma, n)^{89}\text{Zr}$ .

З відомих формул активаційного аналізу відношення числа атомів  $^{100}\text{Mo}$  та  $^{59}\text{Co}$  і  $^{90}\text{Zr}$  та  $^{59}\text{Co}$  буде рівне:

$$\frac{m(\text{Mo})}{m(\text{Co})} = \frac{N(\text{Mo})(1 - e^{-\lambda(\text{Co})t_{\text{irr}}})(1 - e^{-\lambda(\text{Co})t_{\text{meas}}})e^{-\lambda(\text{Co})t_{\text{cool}}}Y(\text{Co})\lambda(\text{Mo})}{N(\text{Co})(1 - e^{-\lambda(\text{Mo})t_{\text{irr}}})(1 - e^{-\lambda(\text{Mo})t_{\text{meas}}})e^{-\lambda(\text{Mo})t_{\text{cool}}}Y(\text{Mo})\lambda(\text{Co})}, \quad (2)$$

$$\frac{m(\text{Zr})}{m(\text{Co})} = \frac{N(\text{Zr})(1 - e^{-\lambda(\text{Co})t_{\text{irr}}})(1 - e^{-\lambda(\text{Co})t_{\text{meas}}})e^{-\lambda(\text{Co})t_{\text{cool}}}Y(\text{Co})\lambda(\text{Zr})}{N(\text{Co})(1 - e^{-\lambda(\text{Zr})t_{\text{irr}}})(1 - e^{-\lambda(\text{Zr})t_{\text{meas}}})e^{-\lambda(\text{Zr})t_{\text{cool}}}Y(\text{Zr})\lambda(\text{Co})},$$

де  $m(\text{Mo})$ ,  $m(\text{Co})$ ,  $m(\text{Zr})$  – числа атомів  $^{100}\text{Mo}$ ,  $^{59}\text{Co}$  та  $^{90}\text{Zr}$ , відповідно.  $\lambda(\text{Co})$ ,  $\lambda(\text{Mo})$  та  $\lambda(\text{Zr})$  – сталі радіоактивного розпаду  $^{58}\text{Co}$ ,  $^{99}\text{Mo}$  та  $^{89}\text{Zr}$ , відповідно,  $\text{с}^{-1}$ .  $Y(\text{Mo})$ ,  $Y(\text{Co})$  та  $Y(\text{Zr})$  – середньозважені виходи напрацювання  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{58}\text{Co}$  та  $^{89}\text{Zr}$ , відповідно.  $N(\text{Mo})$ ,  $N(\text{Co})$  та  $N(\text{Zr})$  – числа радіоактивних ядер  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{58}\text{Co}$  та  $^{89}\text{Zr}$ , відповідно.  $t_{\text{irr}}$ ,  $t_{\text{cool}}$ ,  $t_{\text{meas}}$  – тривалості опромінення, охолодження та вимірювання, відповідно.

Періоди напіврозпаду  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{58}\text{Co}$  та  $^{89}\text{Zr}$  рівні 65,9 год, 70,8 дня та 78,4 год, відповідно [3]. Зразки опромінювались протягом 2–3 годин. Таким чином  $T_{1/2}$  напрацьованих нуклідів  $\gg t_{\text{irr}}$ , тому вирази з  $t_{\text{irr}}$  можна розкласти в ряд Тейлора і отримати, що  $1 - e^{-\lambda(\text{Co})t_{\text{irr}}} \approx \lambda(\text{Co})t_{\text{irr}}$ ,  $1 - e^{-\lambda(\text{Mo})t_{\text{irr}}} \approx \lambda(\text{Mo})t_{\text{irr}}$  та  $1 - e^{-\lambda(\text{Zr})t_{\text{irr}}} \approx \lambda(\text{Zr})t_{\text{irr}}$ . Оскільки час вимірювання становив 2 доби, то аналогічний вираз мав місце для  $t_{\text{meas}}$  лише для  $^{58}\text{Co}$ :  $1 - e^{-\lambda(\text{Co})t_{\text{meas}}} \approx \lambda(\text{Co})t_{\text{meas}}$ . Підставивши це у вираз (2), отримаємо:

$$\frac{m(\text{Mo})}{m(\text{Co})} = \frac{N(\text{Mo})\lambda(\text{Co})t_{\text{meas}}e^{-\lambda(\text{Co})t_{\text{cool}}}Y(\text{Co})}{N(\text{Co})(1 - e^{-\lambda(\text{Mo})t_{\text{meas}}})e^{-\lambda(\text{Mo})t_{\text{cool}}}Y(\text{Mo})}, \quad (3)$$

$$\frac{m(\text{Zr})}{m(\text{Co})} = \frac{N(\text{Zr})\lambda(\text{Co})t_{\text{meas}}e^{-\lambda(\text{Co})t_{\text{cool}}}Y(\text{Co})}{N(\text{Co})(1 - e^{-\lambda(\text{Zr})t_{\text{meas}}})e^{-\lambda(\text{Zr})t_{\text{cool}}}Y(\text{Zr})}.$$

Таким чином, для АЕС, працюючих у нормальному режимі, вирази для напрацювання активностей  $^{99}\text{Mo}$  та  $^{89}\text{Zr}$  з урахуванням квантових виходів для гамма-лінії 739,5 кеВ ( $^{99}\text{Mo}$ ) – 12,1%, 909,1 кеВ ( $^{89}\text{Zr}$ ) – 100% і для гамма-лінії 810,8 кеВ ( $^{58}\text{Co}$ ) – 99,45% значно спрощуються і мають такий вигляд:

$$\frac{m(\text{Mo})}{m(\text{Co})} =$$

$$= 8,22 \frac{N_{\gamma}(739,5)\lambda(\text{Co})t_{\text{meas}}e^{-\lambda(\text{Co})t_{\text{cool}}}Y(\text{Co})}{N_{\gamma}(810,8)(1 - e^{-\lambda(\text{Mo})t_{\text{meas}}})e^{-\lambda(\text{Mo})t_{\text{cool}}}Y(\text{Mo})},$$

$$\frac{m(\text{Zr})}{m(\text{Co})} = \frac{N_{\gamma}(909,1)\lambda(\text{Co})t_{\text{meas}}e^{-\lambda(\text{Co})t_{\text{cool}}}Y(\text{Co})}{N_{\gamma}(810,8)(1 - e^{-\lambda(\text{Zr})t_{\text{meas}}})e^{-\lambda(\text{Zr})t_{\text{cool}}}Y(\text{Zr})}, \quad (4)$$

де 8,22 та 1 – відношення квантових виходів гамма-ліній 810,8 кеВ та 739,5 кеВ і 810,8 кеВ та 909,1 кеВ, відповідно;  $N_{\gamma}(739,5)$  – число відліків у піку з енергією 739,5 кеВ з урахуванням ефективності реєстрації спектрометра (в даному випадку – 5,6%);  $N_{\gamma}(810,8)$  – число відліків у піку повного поглинання з енергією 810,8 кеВ з урахуванням ефективності реєстрації спектрометра (в даному випадку – 5,2%).  $N_{\gamma}(909,1)$  – число відліків у піку з енергією 909,1 кеВ з ура-

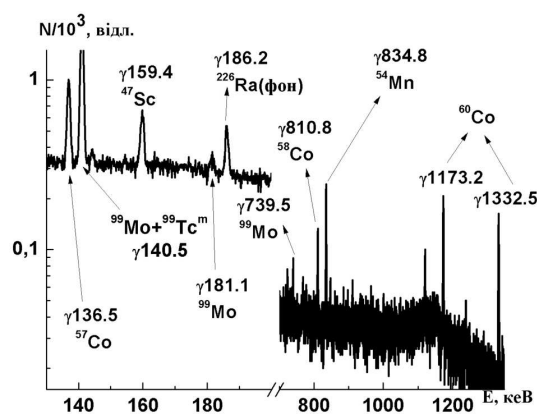


Рис. 1. Фрагмент  $\gamma$ -спектра активної мішені металу. Його маса становила 2 г, а тривалість перебування в зоні роботи АЕС – 1 рік

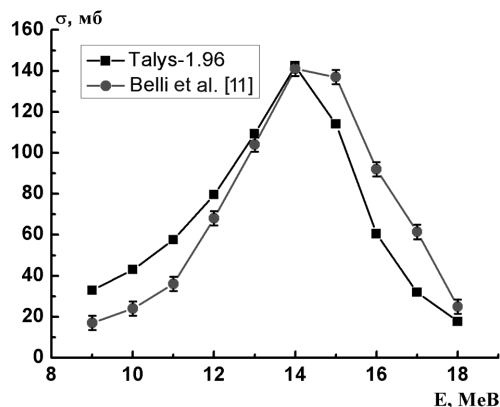


Рис. 2. Модельована та експериментальна функції збудження реакції  $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$

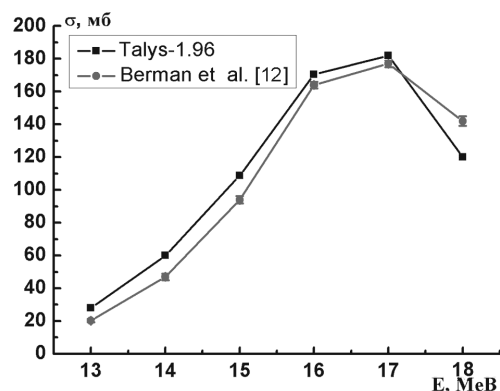


Рис. 3. Модельована та експериментальна функції збудження реакції  $^{90}\text{Zr}(\gamma, n)^{89}\text{Zr}$

#### Середньозважені виходи досліджуваних реакцій

| Еле-<br>мент           | $^{100}\text{Mo}$<br>(Talys) | $^{100}\text{Mo}$<br>[11] | $^{59}\text{Co}$<br>(Talys) | $^{59}\text{Co}$<br>[13] | $^{90}\text{Zr}$<br>(Talys) | $^{90}\text{Zr}$<br>[12] |
|------------------------|------------------------------|---------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| $(Y\gamma, n)$ ,<br>мб | 59,3(42)                     | 54,3(54)                  | 20,8(15)                    | 20,3(20)                 | 73,9(52)                    | 67,9(55)                 |

хуванням ефективності реєстрації спектрометра (в даному випадку – 4,6%).

Оскільки мішень об'ємна, то самопоглинання даних  $\gamma$ -квантів було розраховано за допомогою коду MCNP-4c [7] та враховано у формулі (4).

При таких дослідженнях критичним є вихід відповідних реакцій. Середньозважені виходи реакцій  $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$ ,  $^{90}\text{Zr}(\gamma, n)^{89}\text{Zr}$  та  $^{59}\text{Co}(\gamma, n)^{58}\text{Co}^{\text{tot}}$  визначалися в результаті згортки з кроком 1 MeV

за формулою:

$$Y = \frac{\sum_{i=1}^N \sigma_i \varphi_i}{\sum_{i=1}^N \varphi_i}, \quad (5)$$

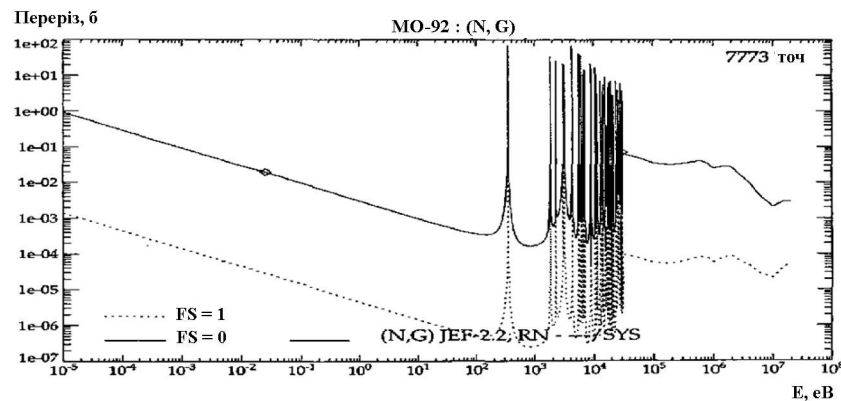
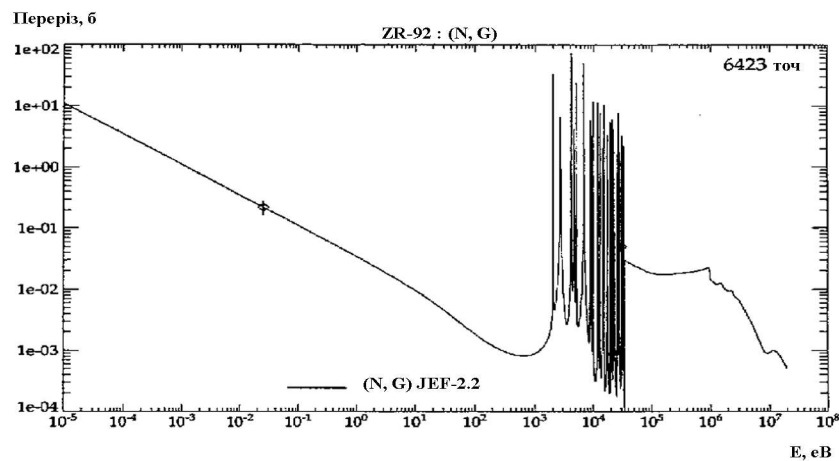
де  $\sigma_i$  – табличні значення перерізів реакції  $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$ ,  $^{90}\text{Zr}(\gamma, n)^{89}\text{Zr}$  та  $^{59}\text{Co}(\gamma, n)^{58}\text{Co}^{\text{tot}}$  для монохроматичних  $\gamma$ -квантів;  $\varphi_i$  – відносні величини потоку, модельованого в Geant4 [8] спектра гальмівних  $\gamma$ -квантів для різної кількості подій, приведені до порогових величини енергії для вищезазначених реакцій.

Для розрахунку середньозважених виходів перерізи реакцій використовувались з двох джерел: як табульовані експериментальні дані, так і розраховані в програмі Talys-1.96 [9]. Якщо між ними існували розбіжності, які виходили за межі експериментальних похибок, то використовувались експериментальні дані. Зокрема, описання отримання виходу для реакції  $^{59}\text{Co}(\gamma, n)^{58}\text{Co}^{\text{tot}}$  детально викладено в роботі [10] для  $E_{\text{гр}} = 37$  MeV. У нашому випадку при  $E_{\text{гр}} = 18,5$  MeV кількість кроків згортки знизиться, а отже дещо знизиться і середньозважений вихід (див. таблицю).

Для розрахунку середньозважених виходів реакцій  $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$  та  $^{90}\text{Zr}(\gamma, n)^{89}\text{Zr}$  використовувались експериментальні дані з робіт [11, 12] (див. рис. 2–3), відповідно. Отримані виходи наведено в таблиці.

Як видно з таблиці різниця між експериментальними та теоретичними виходами знаходиться в межах необхідної точності методу для усіх реакцій. Для розрахунків ми використовували експериментальні дані інших авторів.

Для середньозваженого виходів, які розраховувались за даними коду Talys-1.96, похибка складається з похибки моделювання гальмівного спектра в коді Geant4, яка знаходиться в межах 7%. У випадку використання експериментальних даних загальна похибка дещо вища, оскільки до похибок моделювання додається квадратично похибка експериментального перерізу. Для кожного перерізу похибка береться зі своїм ваговим коефіцієнтом, тобто розраховується середньозважена похибка, яка становить теж 5–7%. Тому загальна сумарна похибка визначення середньозважених виходів, які використовувались в наступних розрахунках знаходиться в межах 8–10%.

Рис. 4. Функція збудження реакції  $^{92}\text{Mo}(n, \gamma)^{93}\text{Mo}$  [14]Рис. 5. Функція збудження реакції  $^{92}\text{Zr}(n, \gamma)^{93}\text{Zr}$  [14]

Похибки середньозважених виходів є домінуючими при розрахунку співвідношень за формулою (4). В нашому випадку похибки визначення квантових виходів становили менше 1%, оскільки ми використовували найбільш інтенсивні  $\gamma$ -лінії. Загальна похибка визначення ефективностей реєстрації коливалася в межах 2–3%, оскільки ми проводили відносні вимірювання та використовували близькі за енергією, високоенергетичні  $\gamma$ -кванти. Вона складалася із похибок інтенсивностей та квантових виходів  $\gamma$ -ліній калібрувального джерела. В цю похибку також входила похибка згладжувальних поліномів, якщо енергія необхідного  $\gamma$ -кванта знаходилася між піками калібрувальних  $\gamma$ -ліній. Тому загальна похибка співвідношень, розрахованих за формулою (4), знаходилася в межах 9–11%. Функції збудження при напрацюванні активностей  $^{93}\text{Mo}$  та  $^{93}\text{Zr}$ , які утворюються

при роботі реактора, мають вигляд, зображений на рис. 4–5.

На рис. 4–5 внизу вказані бібліотеки, за допомогою яких розраховувалися функції збудження. Кількості точок, які використовувались при цьому, вказані у верхньому правому кутку. Експериментальні вимірювання проводились при величинах енергії 0,0253 eV та 30 keV.

Оскільки досліджувані радіоактивні матеріали перебувають в місцях, де домінують теплові та епітеплові нейтрони з енергією до 10 eV, то як видно з рис. 4–5 при активації молибдену, цирконію та кобальту (див. рис. 6 [15]) вони й дають основний внесок у напрацювання  $^{93}\text{Mo}$ ,  $^{93}\text{Zr}$  та  $^{60}\text{Co}$ . Перерізи захвата цих нейтронів описуються формулою  $\sigma \sim \sigma(E = 0,025 \text{ eV}) \times V(E = 0,025 \text{ eV}) / V(E)$ , де  $V(E)$  – швидкість нейтронів. Як видно, при відносних вимірюваннях можна використовувати дані

для енергії нейтронів 0,025 еВ. Внесками епітеплових і швидких нейтронів можна знехтувати і тому в подальших розрахунках ми будемо використовувати табличні значення перерізів саме для теплових нейтронів. Будемо оцінювати відношення напрацьованих активностей  $^{93}\text{Mo}$  та  $^{60}\text{Co}$  і  $^{93}\text{Zr}$  та  $^{60}\text{Co}$  за такими формулами:

$$\begin{aligned} \frac{A(^{93}\text{Mo})}{A(^{60}\text{Co})} &= \frac{(1 - e^{-\lambda(^{93}\text{Mo})t_{\text{irr}}})e^{-\lambda(^{93}\text{Mo})t_{\text{cool}}}\Phi_n\sigma_{^{92}\text{Mo}}^n N_{^{92}\text{Mo}}}{(1 - e^{-\lambda(^{60}\text{Co})t_{\text{irr}}})e^{-\lambda(^{60}\text{Co})t_{\text{cool}}}\Phi_n\sigma_{^{59}\text{Co}}^n N_{^{59}\text{Co}}} = \\ &= \frac{(1 - e^{-\lambda(^{93}\text{Mo})t_{\text{irr}}})e^{-\lambda(^{93}\text{Mo})t_{\text{cool}}}\sigma_{^{92}\text{Mo}}^n N_{^{92}\text{Mo}}}{(1 - e^{-\lambda(^{60}\text{Co})t_{\text{irr}}})e^{-\lambda(^{60}\text{Co})t_{\text{cool}}}\sigma_{^{59}\text{Co}}^n N_{^{59}\text{Co}}}, \\ \frac{A(^{93}\text{Zr})}{A(^{60}\text{Co})} &= \frac{(1 - e^{-\lambda(^{93}\text{Zr})t_{\text{irr}}})e^{-\lambda(^{93}\text{Zr})t_{\text{cool}}}\Phi_n\sigma_{^{92}\text{Zr}}^n N_{^{92}\text{Zr}}}{(1 - e^{-\lambda(^{60}\text{Co})t_{\text{irr}}})e^{-\lambda(^{60}\text{Co})t_{\text{cool}}}\Phi_n\sigma_{^{59}\text{Co}}^n N_{^{59}\text{Co}}} = \\ &= \frac{(1 - e^{-\lambda(^{93}\text{Zr})t_{\text{irr}}})e^{-\lambda(^{93}\text{Zr})t_{\text{cool}}}\sigma_{^{92}\text{Zr}}^n N_{^{92}\text{Zr}}}{(1 - e^{-\lambda(^{60}\text{Co})t_{\text{irr}}})e^{-\lambda(^{60}\text{Co})t_{\text{cool}}}\sigma_{^{59}\text{Co}}^n N_{^{59}\text{Co}}}, \end{aligned} \quad (6)$$

де  $A(^{93}\text{Mo})$ ,  $A(^{93}\text{Zr})$  та  $A(^{60}\text{Co})$  – напрацьовані активності  $^{93}\text{Mo}$ ,  $^{93}\text{Zr}$  та  $^{60}\text{Co}$ , відповідно, Бк.  $\Phi_n$  – потік нейтронів в реакторі, н/с.  $\sigma_{^{92}\text{Mo}}^n$ ,  $\sigma_{^{92}\text{Zr}}^n$  та  $\sigma_{^{59}\text{Co}}^n$  – табличні значення перерізів реакцій  $^{92}\text{Mo}(n,\gamma)^{93}\text{Mo}$ ,  $^{92}\text{Zr}(n,\gamma)^{93}\text{Zr}$  та  $^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$ , відповідно, взяті із [3], б.  $\lambda(^{93}\text{Mo}) = 0,693/T_{1/2}(^{93}\text{Mo})$ ,  $\lambda(^{93}\text{Zr}) = 0,693/T_{1/2}(^{93}\text{Zr})$  та  $\lambda(^{60}\text{Co}) = 0,693/T_{1/2}(^{60}\text{Co})$  – сталі радіоактивного розпаду  $^{93}\text{Mo}$ ,  $^{93}\text{Zr}$  та  $^{60}\text{Co}$ , відповідно, с $^{-1}$ .  $T_{1/2}(^{93}\text{Mo})$ ,  $T_{1/2}(^{93}\text{Zr})$  та  $T_{1/2}(^{60}\text{Co})$  – періоди напіврозпаду  $^{93}\text{Mo}$ ,  $^{93}\text{Zr}$  та  $^{60}\text{Co}$ , відповідно, с.  $N_{^{92}\text{Mo}}/N_{^{59}\text{Co}}$ ,  $N_{^{92}\text{Zr}}/N_{^{59}\text{Co}}$  – співвідношення між кількостями атомів  $^{92}\text{Mo}$  та  $^{59}\text{Co}$  і  $^{92}\text{Zr}$  та  $^{59}\text{Co}$ , відповідно. Вони отримуються для даного зразка з формули (4) для співвідношення між кількостями атомів  $^{100}\text{Mo}$  та  $^{59}\text{Co}$  і  $^{90}\text{Zr}$  та  $^{59}\text{Co}$ , відповідно після врахування вмісту  $^{92}\text{Mo}$  в природній суміші молібдену а  $^{92}\text{Zr}$  в природній суміші цирконію.  $t_{\text{irr}}$ ,  $t_{\text{cool}}$ ,  $t_{\text{meas}}$  – тривалості опромінення, охолодження та вимірювання, відповідно.

Розраховані за формулою (6) напрацьовані активності  $^{93}\text{Mo}$  в металах становили  $100\text{--}150 \pm 20\text{--}30$  мБк/г., а напрацьована активність  $^{93}\text{Zr}$  –  $6 \pm 2$  нБк/г.

Сумарна похибка напрацьованих активностей отримувалася як корінь квадратний із сум квадра-

тів похибок співвідношень, розрахунок яких описано вище, похибок табульованих перерізів ( $n, \gamma$ )-реакцій та похибок квантових виходів, ефективностей реєстрації та площ піків  $\gamma$ -квантів, які супроводжують розпад ядер  $^{60}\text{Co}$ . Похибка потоку нейтронів не враховувалась, оскільки потоки скорочуються. Систематична похибка оцінювалась проведенням вимірювань на іншому спектрометрі. Вона знаходилась в межах 1–2%. В наших вимірюваннях похибки становили 20–30% і пов'язані, переважно, із низькою статистичною точністю  $\gamma$ -піків.

### 3. Висновки

Розроблений фотоактиваційний метод визначення напрацьованих активностей  $^{93}\text{Zr}$  та  $^{93}\text{Mo}$  дозволяє значно спростити їх ідентифікацію, контроль та паспортизацію в конструкційних матеріалах АЕС та різних видах радіоактивних відходів.

В теперішній час розроблені нові матеріали для АЕС, в яких концентрація молібдену досягає 7,5%. В наших зразках домішка Мо становила 0,2–0,3%. Легко оцінити, що при тривалій експлуатації напрацьована активність  $^{93}\text{Mo}$  навіть не безпосередньо в зоні великих потоків буде досягати 300–500 Бк/г. Це уже знаходиться на рівні ГДК для металів і вказує на те, що контроль за напрацьованою активністю  $^{93}\text{Mo}$  обов'язковий. З врахування того, що в нових матеріалах вміст молібдену становить 7,5%, то напрацьована активність  $^{93}\text{Mo}$  може досягати  $10^4$  Бк/г. Незважаючи на те, що напрацьована активність  $^{93}\text{Zr}$  дуже низька, її також слід контролювати, оскільки Zr використовується в активній зоні реактора, де його концентрація досягає 100% і потік нейтронів вищий на 5–6 порядків, ніж у конструкційних матеріалах за межами активної зони реактора.

*Робота виконана за фінансової підтримки бюджетної програми “Підтримка розвитку пріоритетних напрямів наукових досліджень” (КПКВК 6541230) на 2023–2024 рр. та гранту МАГАТЕ №28137.*

1. J.C. Evans et al. *Long-Lived Activation Products in Reactor Materials* (Pacific Northwest Laboratory, 1984).
2. V.A. Zheltonozhsky, D.E. Myznikov, V.I. Slisenko, M.V. Zheltonozhskaya, A.P. Chernyaev. Determination of the long-lived  $^{10}\text{Be}$  in construction materials of nuclear power plants using photoactivation method. *J. Environ. Radioactiv.* **227**, 106509 (2021).

3. R.B. Firestone. *Table of Isotopes. 8th Edition* (Wiley Interscience, 1996).
4. A.I. Abramov, Yu. A. Kazanskii, E.S. Matusevich. *Fundamentals of Experimental Methods of Nuclear Physics* (Energoatomizdat, 1985) (in Russian).
5. E.A. Zhyrbenko, B.K. Bulkin. The main approaches to determining the activity of the structures of reactor units with VVER during their decommissioning. In: *Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Scientific and Technical Conference "Safety Assurance of NPP with VVER"*, Podolsk, May 26–29, 2009 (OKB Gidropress, 2009), p. 1 (in Russian).
6. S.P. Kapica, V.N. Melekhin. *The Microtron* (Harwood Academic, 1978).
7. J.F. Briesmeister. *MCNP—A General Monte Carlo N-Particle Transport Code. Report LA-12625-M* (Los Alamos National Laboratory, 1997).
8. S. Agostinelli *et al.* GEANT4 – a simulation toolkit. *Nucl. Instrum. Methods. A* **506**, 250 (2003).
9. A.J. Koning, D. Rochman. Modern nuclear data evaluation with the TALYS code system. *Nucl. Data Sheets* **113**, 2841 (2012).
10. V.O. Zheltonozhsky, D.E. Myznikov, A.M. Savrasov, V.I. Slisenko, Determination of the activity of  $^{63}\text{Ni}$  in NPP structural materials. *Nucl. Phys. At. Energ.* **23**, 207 (2022) (in Ukrainian).
11. H. Beil, R. Bergere, P. Carlos, A. Lepretre, A. de Miniac, A. Veyssiere. A study of the photoneutron contribution to the giant dipole resonance in doubly even Mo isotopes, *Nucl. Phys. A* **227**, 427 (1974).
12. B.L. Berman, J.T. Caldwell, R.R. Harvey, M.A. Kelly, R.L. Bramblett, S.C. Fultz. Photoneutron cross sections for  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{91}\text{Zr}$ ,  $^{92}\text{Zr}$ ,  $^{94}\text{Zr}$ , and  $^{89}\text{Y}$ . *Phys. Rev.* **162**, 1098 (1967).
13. S.C. Fultz, R.L. Bramblett, J.T. Caldwell, N.E. Hansen, C.P. Jupite. Photoneutron cross-sections for  $^{51}\text{V}$  and  $^{59}\text{Co}$ . *Phys. Rev.* **128**, 2345 (1962).
14. J. Kopecky. *Atlas of Neutron Capture Cross Sections* (JUKO Research, 1997).
15. V.O. Zheltonozhsky, D.E. Myznikov, A.M. Savrasov, V.I. Slisenko Determination of  $^{59}\text{Ni}$  and  $^{55}\text{Fe}$  contents in NPP structural elements. *Ukr. J. Phys.* **67**, 707 (2022).

Одержано 11.10.23

V.O. Zheltonozhsky, D.E. Myznikov,

A.M. Savrasov, V.I. Slisenko, L.V. Sadovnikov

# DETERMINATION OF THE $^{93}\text{Zr}$ AND $^{93}\text{Mo}$ ISOTOPE CONTENTS IN NPP-PRODUCED RADIOACTIVE MATERIALS

A photoactivation method for determining the produced activities of  $^{93}\text{Zr}$  and  $^{93}\text{Mo}$  isotopes has been developed. The method consists of irradiating the metals and sorbents of radioactive materials produced at the Zaporizhzhya NPP with bremsstrahlung  $\gamma$ -quanta with an end-point energy of 18.5 MeV. From the measured  $\gamma$ -spectra and using the yield ratios for  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{58}\text{Co}$ , and  $^{89}\text{Zr}$  isotopes, the  $^{92}\text{Mo}/^{59}\text{Co}$  and  $^{92}\text{Zr}/^{59}\text{Co}$  concentration ratios were determined. From the obtained data and the measured produced activity of  $^{60}\text{Co}$  isotopes in the studied specimens, the overall activities of  $^{93}\text{Zr}$  and  $^{93}\text{Mo}$  isotopes are calculated.

**Keywords:** flux-weighted average yields, photoactivation method, gamma spectrometry, zirconium, molybdenum, cobalt.