

用质谱法测定反应堆元件的燃耗

邓中国 赵墨田 高淑琴 李思林

(中国原子能科学研究院, 北京)

文章应用 MAT-260 质谱计测定了反应堆元件的燃耗。测量燃耗值的总误差为 1.6—4.0%，与直接 γ 谱法和放化法获得的燃耗值在 2.0% 内符合。文中还给出了 α_5 值和燃耗值沿堆元件轴向的分布曲线。

关键词 燃耗, 堆元件, 轴向分布曲线。

一、引言

测定反应堆元件的燃耗值和铀、钚同位素丰度, 不但对提高核燃料的产量、降低材料耗损、保证反应堆安全运行、控制环境污染等都具有重要意义, 而且还能够为反应堆理论计算提供可靠的实用数据。

测定反应堆燃耗的方法, 除质谱法外, 还有直接 γ 谱法和放化法等。但是, 质谱法的精度高、准确度也好, 因此, 质谱法常为其他的测量方法提供校正数据。

质谱法按测量方式又分为同位素丰度比值测定法和燃耗监测核素含量测定法。前者用于测定具有一定深度的燃耗值, 而后者既可以用于测定深燃耗, 又可以用于测定浅的燃耗值。

我们用这两种方法测定了反应堆元件的燃耗值, 测定误差为 1.6—4.0%, 即同位素比值法的测量总误差为 3.0—4.0%, 燃耗监测核素(^{148}Nd) 含量法的总误差为 1.6%, 与直接 γ 谱法和放化法获得的燃耗值在 2.0% 内符合。我们还给出了 α_5 值和燃耗值沿元件轴向的分布曲线。

二、方法原理和燃耗值计算公式^[1,2]

1. 铀同位素比值测定法

由于可裂变核素 ^{235}U 在辐照过程中会俘获中子生成 ^{236}U 和发生核裂变产生裂变产物核素, 使得元件铀的同位素丰度比值和含量会发生变化。通过测定辐照前、后铀同位素丰度比值, 能够计算出堆元件的燃耗值。计算公式为:

$$Bu_1(\%) = \frac{F_5^\circ}{N_5^\circ} = \frac{({}^{6/5}R - {}^{6/5}R^\circ)}{{}^{6/5}R + \alpha_5(1 + {}^{6/5}R)} \times 100 \quad (1)$$

$$Bu_2(\%) = \frac{F_5^\circ}{N_5^\circ} = \frac{1}{{}^{5/8}R^\circ} [({}^{5/8}R^\circ - {}^{5/8}R) - ({}^{6/8}R - {}^{6/8}R^\circ)] \times 100, \quad (2)$$

$$\alpha_5 = \frac{\sigma_c}{\sigma_f} = \frac{N_6 - N_6^\circ}{(N_5^\circ - N_5) - (N_6 - N_6^\circ)} \quad (3)$$

式中, Bu_1 和 Bu_2 是可裂变核素 ^{235}U 的燃耗值, F_5 是 ^{235}U 的裂变核数, N_5° , N_6° 和 N_5 , N_6 是辐照前、后元件中 ^{235}U 和 ^{236}U 的核数, α_5 是 ^{235}U 的热中子俘获和裂变截面 (b) 比值, $^{615}R^\circ$, ^{615}R 是辐照前、后元件中 ^{236}U 对 ^{235}U 的丰度比值, $^{518}R^\circ$, $^{618}R^\circ$ 和 ^{518}R , ^{618}R 是辐照前、后 ^{235}U , ^{236}U 对 ^{238}U 的丰度比值。

2. 燃耗监测核素含量测定法

这是通过测定辐照后的堆元件中选做燃耗监测核素的含量, 计算出堆元件的燃耗值。

(1) 选取燃耗监测核素的原则

选取燃耗监测核素的原则是: ① 该核素的热中子裂变产额与辐照中子的能量无关, 并且 ^{235}U 和 ^{239}Pu 生成该核素的裂变产额相近; ② 该核素在反应堆内无流动、迁涉和逃逸, 能够真实地反映燃耗值的分布情况; ③ 该核素的热中子俘获截面小, 不存在其他杂质和其他产物核素因活化或衰变产生的污染源, 因而不需要繁杂的修正; ④ 具有屏蔽核素, 即裂变产物中没有该核素的元素的此种核素, 因而可用它来监测和修正该元素的天然核素的干扰; ⑤ 该核素裂变产额高, 质谱测定的灵敏度也高, 因而能获得较高的测量精度。

质谱法常选用做燃耗监测核素的是 Nd (143, 145, 146 和 148), Mo (95, 97, 98 和 100), Zr (91, 92, 94 和 96) 和 Ce (140, 142 和 144) 等。其中 ^{148}Nd 几乎完全满足上述条件, 是理想的燃耗监测核素。由于 Mo 的热中子产额高、吸收截面也小, 还有屏蔽核素 ^{92}Mo 和 ^{96}Mo , 用 Mo 做监测核素可以不考虑一些修正问题, 如使用灵敏度高的质谱计, 它也是很有价值的和实用的燃耗监测核素。

(2) 燃耗值计算公式

通过测定堆元件中燃耗监测核素的含量和可裂变重核剩余核素的含量, 计算出燃耗值。计算公式为:

$$Bu_3(\%) = \frac{F_5}{N_5^\circ} = \frac{N_f/Y}{N_f/Y + \sum_i M_i} \times 100 \quad (4)$$

式中: N_f 是燃耗监测核素的含量 (核数), Y 是该核素的有效热中子产额, M_i 是 i 种可裂变重核素的剩余核素含量 (核数)。

3. 比燃耗功计算

反应堆元件的燃耗值还可以用比燃耗功表示, 即是燃耗一吨 ^{235}U 所释放出的燃耗功 (兆瓦日), 计算公式为:

$$Bu(MWD/T(U)) = 1.8544 \times 10^{-24} AE \frac{N_f/Y}{Mf_i + \sum_i N_i} \quad (5)$$

由燃耗值 (%) 计算比燃耗功的计算公式为:

$$Bu(MWD/T(U)) = 1.1169 \times 10^4 AE u \frac{Bu(\%)}{M_i} \quad (6)$$

式中, AE 是可裂变重核每次裂变释放的能量 (兆电子伏 MeV), Mf_i 和 N_i 是 i 种可裂变重核已裂变和剩余核素的含量 (吨), M_i 是 i 种可裂变重核素的原子量, u 是单位换算因子 (1/吨)。其余符号的含义同前。

三、测量方法和结果

1. 测定燃耗值的步骤和方法

反应堆元件原料铀同位素比值测定是按一般的铀同位素丰度和铀含量测量的方法进行的, 元件中的铀和钚的质谱测定是按如下的步骤和方法进行的。

(1) 切割和溶解 在热室内将辐照后的堆元件按轴向分布切片, 薄片厚度约 5 mm, 清洗干静后用盐酸或硝酸溶解, 溶解液是清晰透明的。

(2) 取样 用重量法取样。铀样品用移液管取样, 经过稀释, 用减重法取样称重; 钚样品用特制的移液管取样称重。

(3) 化学处理^[3,4] 用 TBP 萃取色层法处理铀样品, 首先将胺基磺酸亚铁加入样品溶液中, 把四价铀还原成三价铀, 在萃取铀时除去铀的干扰; 加入适量的草酸络合剂, 能够提高对裂变产物核素、特别是 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb 的去污系数。在淋洗液内加入高氯酸和硝酸, 清除有机物; 经蒸干后, 加入 0.5 mol 硝酸溶解, 存放在塑料安瓿瓶里备用。钚样品的处理, 用的是 D_2EHPA 萃取-NaOH 沉淀-PMBP 萃取-加压阳离子交换- D_2EHPA 萃取- HNO_3 (5 mol/l) 反萃取的分离程序。反萃取的钚样品经高氯酸和硝酸处理, 除去有机物, 蒸干后存放在安瓿瓶内备用。

(4) 质谱测定^[5] 用 MAT-260 质谱计分析铀和钚样品。分析时分别测量天然样品、浓缩样品、天然加浓缩样品、元件料液样品和元件料液加浓缩样品等五类样品的同位素丰度比值。铀样品的同位素丰度比值用 NBS 铀标准样品进行修正, 钚样品用天然钚的 $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.72185$ 进行归一法修正。测量过程中在铀和钚的质量数区段, 均未发现同质异位素的干扰。高浓缩铀是 ^{235}U 丰度为 95% 的铀样品, 钚是高浓钚-150 样品; 燃耗监测核素是 ^{148}Nd 。

2. 燃耗值及其修正问题

(1) 燃耗值和它沿元件轴向的分布曲线 根据测量的元件铀辐照前、后铀同位素比值、 α_5 值、剩余铀含量和 ^{148}Nd 含量, 由公式(1), (2)和(4)计算燃耗值(%), 由公式(6)计算比燃耗功。铀同位素比值法与 ^{148}Nd 含量法获得的燃耗值的平均值, 即质谱法与直接 γ 谱法和放化法获得的燃耗值在 2.0% 内符合。

我们还测量了燃耗值沿元件轴向的分布曲线和 α_5 值相应的分布曲线。燃耗值和 α_5 值沿元件轴向的分布曲线示于图 1。计算燃耗值时, $Y = 1.692\%$, $AE = 200.4 \text{ MeV}$ 。我们的反应堆的 α_5 值分布曲线与日本 JPDR 反应堆的 α_5 值分布曲线是相似的^[2]。

(2) 燃耗值修正问题 在反应堆中因热中子诱发, 除 ^{235}U 发生裂变事件外, 还有少量生成的 ^{239}Pu 和 ^{241}Pu 也会发生裂变事件; 由于超热中子诱发, ^{238}U 会发生少量的裂变事件。在辐照过程中, 裂变产物核素 ^{147}Nd 有一定的含量, 虽然其半衰期只有 11.07 d, 但是它的热中子俘获截面高达 440 b, 会生成一定量的 ^{148}Nd , 使得测量的 ^{148}Nd 含量偏高。因此, 应根据可裂变核素密度、反应堆运行历史、中子通量等对可裂变重核素的裂变率、裂变产物生成率和产物中子俘获反应率进行修正^[6]。由 ^{238}U 超热中子诱发裂变, 使得裂变数增加

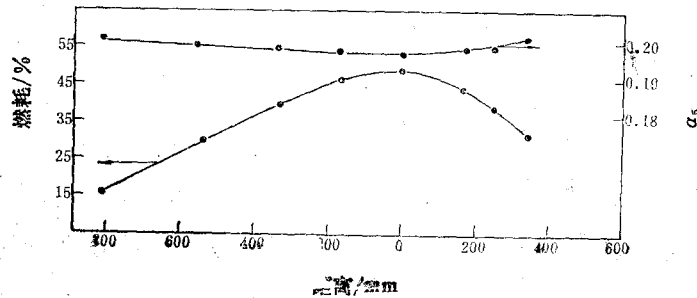


图 1 燃耗值和 α_5 值沿堆元件轴向分布曲线
Fig.1 Axial distributions of the burnup and α_5 in the irradiated fuel

1.3%， $^{147}\text{Nd}(n, \gamma)^{148}\text{Nd}$ 反应使 ^{148}Nd 含量偏高 1.5%。

四、误差估计

同位素丰度比值法测定堆元件燃耗的总误差由辐照前、后铀同位素比值的测量误差、 α_5 值测量误差和裂变率修正误差组成。 ^{148}Nd (或其他燃耗监测核素)含量法测定堆元件燃耗的总误差由测量元件铀和钚的五类样品的测量误差和燃耗修正误差组成。两种方法的测量误差的组成和传递情况示于图 2。由于各类样品同位素比值测定的系统误差已经修正了，因而它们的测量误差就是标准偏差。

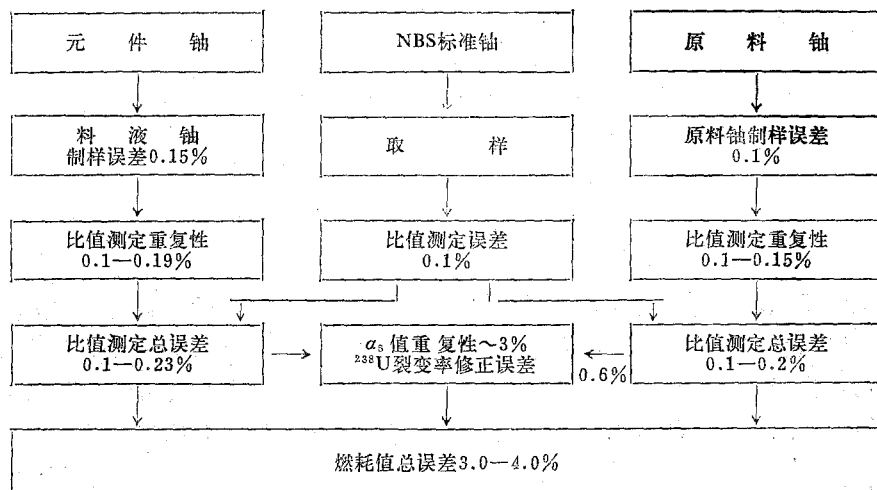


图 2a 铀同位素比值法测量误差分布图
Fig.2a Error distributions of the burnup obtained by uranium isotopic ratios

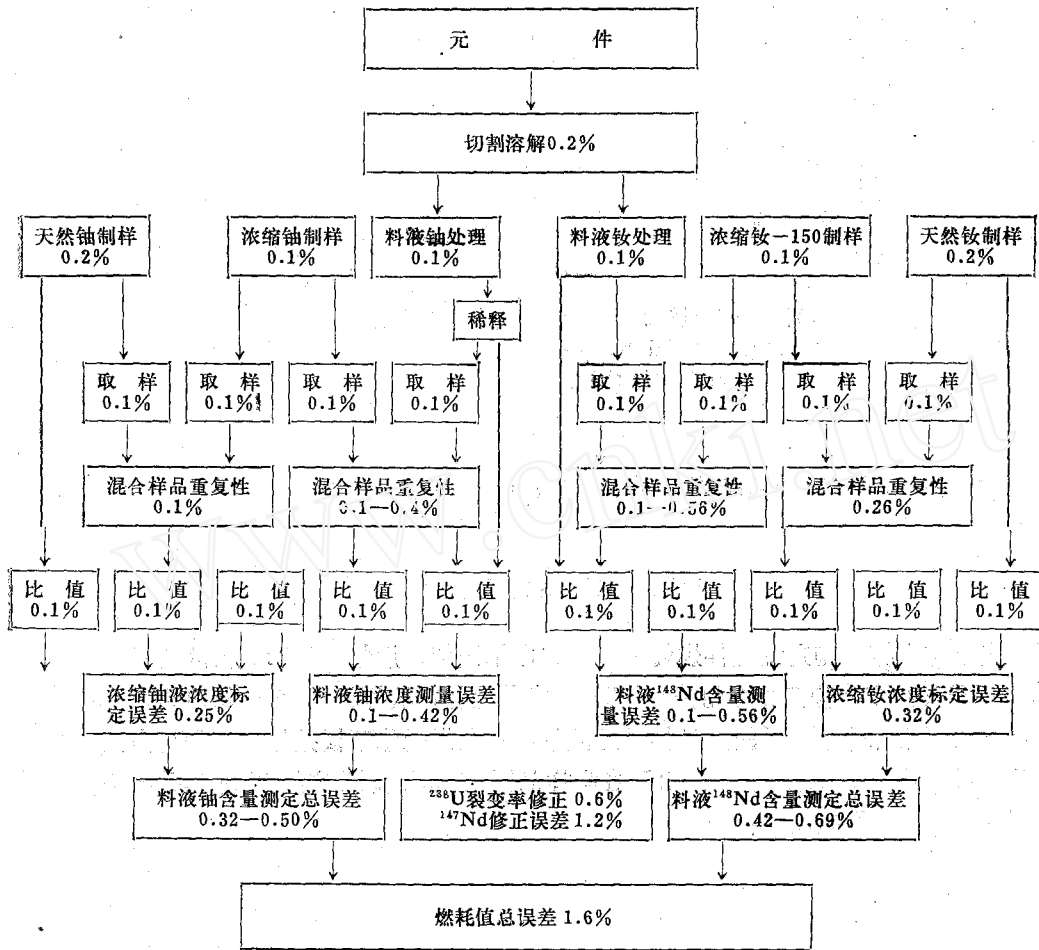


图 2 b ¹⁴⁸Nd含量测量定法测量误差分布图
 Fig.2 b Error distributions of the burnup obtained by indicator (¹⁴⁸Nd) amounts

五、结 论

用质谱法测定反应堆元件燃耗时，燃耗值与化学处理无关，处理过程简便；质谱法的测量灵敏度高、准确度也高，比直接γ谱法和放化法优越。用质谱法获得的燃耗值和其沿元件轴向的分布符合实际情况。 α_5 值的分布曲线与日本JPDR（日本动力实验反应堆）的 α_5 值分布曲线类似。因此，本方法可用于测定以天然铀或浓缩铀为原料的反应堆元件的燃耗值。

本文中的元件铀和钕样品是黄浩新和陈佩贤等制备提供的。

参 考 文 献

[1] 小森卓二，日本原子力学会志，3，688，（1971）。
 [2] 小森卓二，质量分析，33(2)，105（1985）。
 [3] 黄浩新等，原子能科学技术，18(3)，274(1984)。

- [4] 本岛健次, 日本原子力学会志, 3(1), 55(1961).
[5] 吉田博之, 分析化学, 19, 818(1970).
[6] 朱荣保等, 原子能科学技术, 19(3), 277(1985).

(编辑部收到日期: 1987年4月9日)

MASS SPECTROMETRIC MEASURING BURNUP OF NUCLEAR FUEL

DENG ZHONGGUO ZHAO MOTIAN GAO SHUQIN LI SILIN

(Institute of Atomic Energy, Beijing)

ABSTRACT

The mass spectrometric determination of burnup in the reactor fuel is presented. The accuracies of results obtained by a mounts of ^{236}U growth, ^{235}U decrease and indicator (^{148}Nd) are 1.6—4.0%. The axial distributions of α_5 and burnup(%) in irradiated fuel are demonstrated.

Key words Burnup, Nuclear fuel, Axial distribution.