

## 动力堆燃耗测定的样品溶解

廖元宗 张先梓 林灿生 樊印成

(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京, 102413)

文章介绍动力堆燃料燃耗测定中样品的溶解方法。试验不同浓度  $\text{HNO}_3$ - $\text{HCl}$  混合液在沸腾温度下溶解  $\text{UO}_2$  冷样品的效果, 以荧光光度计测定溶解液的透明度予以判别。用  $7.5\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ - $\text{HCl}$  混合液 ( $c(\text{HNO}_3):c(\text{HCl})=4:1$ ), 溶解热样品, 溶解液涂片在超显微镜下检查未见不溶颗粒存在。

**关键词** 动力堆燃料元件 溶解  $\text{UO}_2$

用于破坏性燃耗测定样品的溶解方法有许多报道<sup>[1-4]</sup>。对高燃耗元件, 样品的完全溶解极为重要, 它是保证燃耗测定精度的关键环节。常用的单一酸溶解工艺, 在溶解高燃耗的燃料时, 会出现残渣。元件燃耗越高, 残渣越多。本文研究用于溶解动力堆燃耗测定样品的溶解液及其溶解工艺。

### 1 实验仪器、试剂和方法

#### 1.1 化学试剂和仪器

- 6—9  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  溶液(分析纯), 冷实验用; 溶解热样品用  $\text{HNO}_3$  保证试剂配制。 $\text{HCl}$  溶液浓度和纯度同于  $\text{HNO}_3$ 。
- 动力堆冷元件为贫化 U。
- 动力堆元件热样品: 取样位置由  $\gamma$  扫描确定, 样品长度为 2 cm, 带有 Zr-2 合金包壳。
- Zr-2 合金; 超显微镜(美国制造); 850 型荧光分析光度计(日本日立公司制造)。

#### 1.2 冷试验

取约 1g  $\text{UO}_2$  芯体, 放入溶解器内, 分别用  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$  和  $\text{HNO}_3$ - $\text{HCl}$  混合液溶解, 酸加入量以保证溶液中最终 U 浓度为 30—35  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  为限。冷试验设备示于图 1。为了评估样品溶解的完全程度, 以分析纯的  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  配制成  $\rho(\text{U})=35\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  的溶液, 测定其散射光强度。 $\text{UO}_2$  芯体溶解液的散射光强度与前者越接近, 则表示溶解情况越好。实验结果列于表 1。

表 1  $\text{UO}_2$  冷元件溶解实验结果  
Table 1 Dissolution of non-irradiated  $\text{UO}_2$

序号	溶解液起始酸度 / $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$c(\text{HNO}_3):c(\text{HCl})$	溶解时间 /min	最终酸度 / $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	发射光相对强度 <sup>1)</sup>
1	6.00	1:0	65	5.90	33
2	7.00	1:0	103	6.73	25
3	6.00	0:1	130	未测	溶解不完全
4	7.00	0:1	130	未测	溶解不完全
5	9.00	1:1	74	5.45	20
6	7.00	4:1	25	6.40	16
7	6.00	3:1	32	6.45	20
8	7.00	3:1	31	6.39	15

注:1) 以分析纯  $\rho(\text{U}) = 35 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  的  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  溶液的发射强度为 10 作为比较基准

表 2 Zr-2 合金管的腐蚀  
Table 2 Corrosion of Zr-2 alloy tube

序 号	介质组成	介质浓度 $c$ / $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	溶解前质量 /g	溶解后质量 /g
1	$c(\text{HNO}_3):c(\text{HCl}) = 4:1$	7.5	5.89345	5.89347
2	$c(\text{HNO}_3):c(\text{HCl}) = 4:1$	7.5	5.89275	5.89282
3	$\text{HNO}_3$	7.5	6.28476	6.28477
4	$\text{HNO}_3$	7.5	5.79249	5.79247

从表 1 可知,用  $c(\text{HNO}_3):c(\text{HCl}) = 4:1$  和  $3:1$  的混合酸溶解样品,情况均较好,但从废液处理角度考虑,减少 HCl 用量,选用 4:1 的  $\text{HNO}_3$ -HCl 混合酸作为热样品的溶解条件最宜。

1.3 Zr-2 合金包壳在溶解过程中的稳定性

采用混合酸溶解高燃耗样品,对 Zr-2 合金包壳在溶解过程中的抗腐蚀性能进行研究是很有必要的。为此,将清洗、烘干和称重后的 Zr-2 合金管放入溶解器中,加入 150 ml  $7.5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ -HCl 混合酸或  $\text{HNO}_3$ ,在沸腾温度下溶解 3.5 h,取出洗净、烘干和称重。以溶解前后 Zr-2 合金管的重量变化情况来判断其抗腐性能。结果列于表 2。

上述结果表明, $7.5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  或  $\text{HNO}_3$ -HCl 混合酸对 Zr-2 合金腐蚀不明显,溶解前后其重量未察觉到变化。采用  $7.5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ -HCl 混合酸溶解动力堆燃料燃耗样品时,Zr-2 合金管包壳对溶解过程无影响。需要说明的是,由于难以得到辐照过的 Zr-2 合金包壳,无法进行辐照后 Zr-2 合金包壳耐蚀试验,抗腐性能在辐照前后的变化情况尚无实验依据。

1.4 热实验

辐照后并经冷却的动力堆元件,经  $\gamma$  扫描确定取样位置后,切取 2cm 长作为样品。图 2 为热样品溶解装置。溶解过程如下:首先

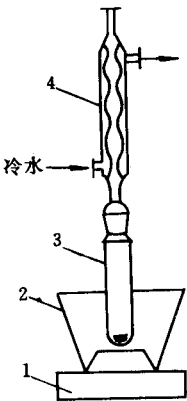


图 1 动力堆元件燃耗测定冷样品溶解实验装置  
Fig.1 Dissolution test apparatus of non-irradiated power reactor fuel for determining burn-up  
1——电炉;2——油浴;  
3——溶解管;4——冷凝器

把用蒸馏水洗涤过的样品放入玻璃吊篮中,然后把吊篮放入溶解器,加入一定量的  $7.5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{HNO}_3\text{-HCl}$  混合液( $c(\text{HNO}_3):c(\text{HCl})=4:1$ ),密封好溶解器,加热溶液至沸腾。样品完全溶解后,停止加热,冷却,取样供燃耗分析用。同时涂片,在超显微镜下观察,未见有颗粒存在。为保证安全,溶解过程中溶解系统维持在  $490\text{—}980 \text{ Pa}$  负压状态。

## 2 讨论

样品的完全溶解,是破坏性燃耗分析对样品的基本要求,可从2个方面来评价溶解液的质量。

1) 溶解液的显微镜观察。真实样品的溶解液具有很强的放射性,直接测量其散射光强度有困难,故将溶解液作涂片并在超显微镜下观察。经观察,溶解液中未见有任何颗粒。

2) 将溶解液中各核素分析结果与  $\gamma$  扫描结果对照以考查溶解效果。辐照燃料中 Pu 和其他裂变产物的含量与燃耗密切相关,燃耗越高,其含量也越多。因此,测定辐照后核燃料中 Pu 含量和某些作为燃耗监测体裂变产物的含量,并由此计算出核燃料燃耗值,此乃是破坏性化学法测定燃耗的理论依据。样品溶液经阴离子交换树脂分离除去 U 和裂变产物,用控制电位库仑法测定 Pu 含量<sup>(5)</sup>;总稀土用萃取法与 U、Pu、Np 及其它裂变产物分离进行比色测定<sup>(6)</sup>。以 Pu 和总稀土含量最低的 1 号试样的分析结果为基准,将其它试样的结果与之相比。Pu 和总稀土的分析结果列于表 3 和 4。

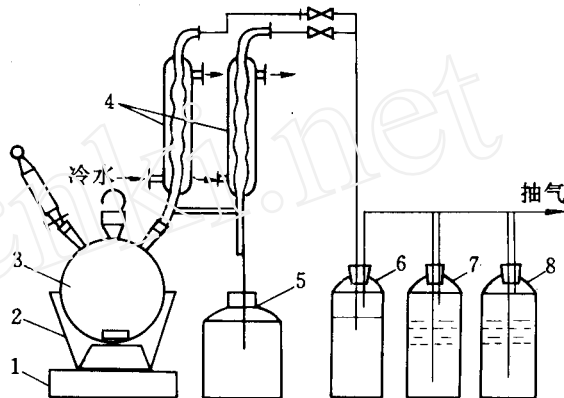


图2 动力堆元件燃耗测定热样品溶解装置

Fig.2 Apparatus for dissolution of irradiated power reactor fuel for determining burn-up

1——电炉;2——油浴;3——溶解器;4——冷凝器;  
5——集液瓶;6——缓冲瓶;7,8——吸收瓶

表3 样品中 Pu 的分析结果(相对值)

Table 3 Analytical results of Pu in sample (relative ratio)

样品号	1	2	3	4	5	6	7
Pu 相对含量	1.00	1.65	2.04	2.27	2.24	1.94	1.70

表4 样品中总稀土的分析结果(相对值)

Table 4 Analytical results of total rare-earth in sample (relative ratio)

样品号	1	2	3	4	5	6	7
总稀土相对含量	1.00	2.06	2.84	3.23	3.44	3.23	2.57

$\gamma$  扫描结果表明,轴向燃耗最高值出现在 5 号样所在区域。Pu 和总稀土的分析结果与此完全一致。它表明,通过实验选定的溶解方法和条件是可行的。

以上结果表明,测定动力堆燃料燃耗的样品在  $7.5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{HNO}_3\text{-HCl}$  混合液中( $c(\text{HNO}_3):c(\text{HCl})=4:1$ )能完全溶解,溶解液经超显微镜观察,未见不溶颗粒存在,溶液分析与  $\gamma$  扫描一致,表明所用的溶解方法是可行的。溶解试剂在沸腾温度下对 Zr-2 合金包壳没观测到腐蚀,样品溶解时间为 1—2 h。

散射光强度测量在唐延吉研究员帮助下完成,陈永清同志参与了热室工作,王秉富、李世

伦参加了热样品溶解工作。特在此一并致谢。

### 参 考 文 献

- 1 Rein JE, Rider BF. Burnup Determination of Nuclear Fuels: TID-17385. 1963.
- 2 Rein JE, Maeck WJ. Burnup Determination of Nuclear Fuels: IDO-14649. 1964.
- 3 Maeck WJ, Rein JE. Burnup Determination of Nuclear Fuels: IDO-14656. 1965.
- 4 张琴芬, 廖元宗, 孙树云, 等. 生产堆元件燃耗测定中试样的溶解. 原子能科学技术, 1982(6): 672—679.
- 5 张文尧, 吴佩丽, 顾一农, 等. 用阴离子交换树脂-控制电位库伦法测定辐照燃料元件中的铀. 中国原子能科学研究院资料. 1986.
- 6 陈佩贤, 候淑彬, 王效英. 萃取光度法测定辐照后核燃料中的稀土总量. 中国原子能科学研究院资料. 1986.

## DISSOLUTION OF THE POWER REACTOR FUEL FOR DETERMINATION OF IT'S BURN-UP

Liao Yuanzong Zhang Xianzi Lin Cansheng Fan Yincheng

(Radiochemistry Department, China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing, 102413)

### ABSTRACT

A dissolution method of sample for determining burn-up of power reactor fuel is described. The non-irradiated  $\text{UO}_2$  is dissolved in mixture of  $\text{HNO}_3$ - $\text{HCl}$  solution with several concentrations at boiling temperature. The transparency of dissolution solution is determined by fluorescent light meter. The irradiated sample are dissolved with mixed  $7.5\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{HNO}_3$ - $\text{HCl}$  ( $c(\text{HNO}_3):c(\text{HCl})=4:1$ ). Non insoluble particles in dissolution solution are not found by means of super microscope examination.

**Key words** Power reactor fuel Burn-up Dissolution  $\text{UO}_2$