

生产堆元件燃耗测定中试样的溶解

张琴芬 廖元宗 孙树云 陈永清 樊印成

研究了生产堆元件燃耗测定中试样切片的溶解。建立了HCl溶解-HNO₃氧化和Hg(NO₃)₂催化-HNO₃溶解两种方法。溶解了一块辐照元件的两组对称片,所得溶解液能满足燃耗测定中分析工作对料液的要求。

关键词 生产堆元件, 燃耗, 铀, 铝, 溶解。

一、前言

燃料元件在反应堆中的辐照深度可以用“燃耗”来衡量。它对燃料的经济利用、反应堆设计、堆照后同位素组份估算以及燃料后处理等方面有很大的意义。

测定燃耗有多种方法。目前,虽然大力研究非破坏分析法,但最准确的还是破坏分析法,即先将辐照过的样品溶解,再进行分离测定。

由于样品的种类和辐照历史不同,辐照后的组份不同,选择的溶解方法也不同^[1-13]。对辐照过的铀样,一般是用6 M HCl-1.6 M HNO₃的混合酸加热溶解。对高浓铀-铝合金样品,采用HCl-HNO₃-HF或HCl-HF溶解。

本工作研究铝包壳的天然铀金属元件(以下简称元件,燃耗为每吨铀数百兆瓦日)无残留的全溶解。考虑到某些核素在堆照时迁移到包壳中去的可能性,拟将铝壳和铀芯全部溶解。为满足燃耗分析对体系的要求和便于方法间的核对,建立了两种溶解方法。

一种是HCl溶解-HNO₃氧化的方法。它与一般常用的6 M HCl-1.6 M HNO₃的溶解方法不同。我们先用10 M HCl将铀溶解(此时溶液中有大量黑色低价铀的固体颗粒),然后用10 M HNO₃氧化。一旦达到氧化当量点,含有大量固体颗粒的黑色溶液立即转变为黄色清亮溶液。用这种方法可以得到含高浓度铀(200 gU/l)和较低酸度([H⁺] > 2 M)的清晰透明的溶解液。

另一种方法是用Hg²⁺作催化剂的HNO₃溶解。我们发现,若将铝片加到沸腾的HNO₃-Hg(NO₃)₂溶液中,则能在较宽的酸度范围(4-6 M)和较低的Hg²⁺浓度(0.001 M-0.01 M)下迅速地完全溶解。溶解时,我们采用了先低酸(4 M HNO₃)溶铝,然后用浓硝酸溶铀的两步溶解法。优点是铝和铀各在自身溶速最快的酸度下溶解,溶解得既完全又迅速。

用上述两种方法溶解铀元件,得到的溶液都清晰透明,肉眼看不见不溶物。用直接 γ 谱法和放化法测定溶液所含核素,表明溶解是完全的。

二、实验部分

1. 未辐照金属铀样品及包铝金属铀元件在HCl-HNO₃中的溶解

溶解方式对HCl-HNO₃溶解金属铀的影响列入表1。结果表明,用6 M HCl-1.6 M

表 1 溶解方式对 HCl-HNO₃ 溶解金属铀的影响

溶解试剂及溶解方式	溶解温度, °C	最终溶液铀、酸浓度		溶解液情况
		HNO ₃ , M	U, g/l	
6 M HCl-1.6 M HNO ₃ 逐渐加入	~102	2(3,4,6)	200	浑 浊
10 M HCl-10 M HNO ₃ 逐渐加入	110~120	6	200(150,100,10)	浑 浊
10 M HCl 溶解, 10 M HNO ₃ 转化				
HCl: HNO ₃ 3:1	100~120	6	200	清 亮
HCl: HNO ₃ 1:1	100~120	6	200	清 亮
*10 M HCl 溶解, 10 M HNO ₃ 转化				
HCl:HNO ₃ 3:1	100~120	5~6	200	清 亮
HCl:HNO ₃ 3:1	室 温	5~6	200	清 亮
HCl:HNO ₃ 4:1	室 温	3(4,5)	200	清 亮

* 元件为铝包壳的金属铀。

HNO₃ 和 10 M HCl-10 M HNO₃ 溶解金属铀, 一般都不能得到清晰的溶液, 会有沉淀物或隔天出现沉淀物。但用 10 M HCl 在室温或沸腾温度下溶解金属铀或包铝壳的金属铀, 得到含低价铀的溶液且有黑色的细粉沉淀。再向该溶液中滴加 10 M HNO₃, 并加热使其氧化转化, 可以得到亮黄色或黄绿色的清液。HCl:HNO₃ 以 4:1 为好, 终点酸度为 3—5 M。

由于铀与盐酸反应十分迅速, 为确定盐酸溶铀的适宜方式, 做了两个实验: 一个是将 6 M HCl 一次加到金属铀中溶解; 另一个是先把水加到金属铀中, 再以 10 ml/min 的速度加入 10 M HCl, 其总酸度亦为 6 M。结果列于表 2。第二个实验中样品含铀量比第一个实验中多一倍, 最大峰值时的气量比前者低而溶速却比前者快, 说明第二种溶解方式溶速较快且反应过程平稳。

表 2 HCl 加入方式对金属铀溶解的影响

溶 解 方 式	金 属 铀 样		终点酸度 HCl, M	溶解时间, min	溶 速, g/min	放出气体 峰 值, ml/min
	重量, g	起始比表面, cm ² /g				
6 M HCl 一次加入	55.3	0.2	3.0	30	1.84	370
先加水, 再以一定速度加入 10 M HCl	121	0.14	2.0	55	2.2	260

因此, 将包铝壳的金属铀元件切片(约 80 克/片)先按上面第二种方法用 HCl 在室温下溶解, 然后用 HNO₃ 氧化。氧化开始时, 反应平稳, 但当加入一定量硝酸后, 瞬时内发生剧烈反应, 放出大量气体, 甚至会把液体冲出溶解器外, 同时溶液由黑色浑浊变为亮黄色透明。因此, 必须防止氧化转化反应过猛。办法是使溶解器内有足够的空间并降低氧化时溶液的温度和加酸速度。实验表明, 氧化时溶液温度低于 50°C, HNO₃ 加入速度为 0.5~1.0 ml/min 反应是平稳的。过了氧化等当点以后, 剩余 HNO₃ 可一次加入。用此法做了四次实验, 结果见表 3。

在以上的元件切片溶解过程中, 铝包壳在 HCl 中的溶解是迅速的。实验表明, HCl 浓度从 3 M 增加到 6 M 时, 铝的溶速从每分钟 0.15 克增加到 0.42 克, 酸耗为 3。

2. 铝及未辐照的包铝壳铀元件在 HNO₃-Hg(NO₃)₂ 中的溶解

金属铀易溶于 HNO₃, 但包铝的铀元件在 HNO₃ 中溶解时需要有 Hg²⁺ 作催化剂。实

表 3 用 HCl 溶解-HNO₃ 氧化法溶解金属铀元件切片
条件: 按元件中铀、铝量计算 HCl 和 HNO₃ 的量 (HCl:HNO₃=4:1)

元件重, g (包铝的金属铀)	HCl 溶铀		HNO ₃ 氧化		溶解情况
	加酸时间, min	溶速, g/min	氧化温度, °C (始末温度)	加酸时间, min	
78.6	15	1.0**	49-41	40	平稳
86.0	20	2.3	32-28	60	溶完后升温, 平稳
90.0	20		30-28	145	溶完后升温, 平稳
86.0*	5	2.2	32-46	一次加入	氧化转化时泡沫多

* 金属铀铅笔头; ** 溶解时温度比其他几个实验低。

验表明, 将铝片投入各种浓度的 HNO₃-Hg(NO₃)₂ 溶液中, 然后再加热溶解, 这些铝片的溶速大都很低, 其中一些铝片经 Hg(NO₃)₂ 活化后再放到 3-4 M HNO₃-0.3 M Hg(NO₃)₂ 中溶解, 效果仍不明显。这是因为铝表面有一层致密的氧化膜阻碍了它的溶解。将铝片投入已加热至沸腾的 HNO₃-Hg(NO₃)₂ 中, 就能迅速反应。如果铝片表面已经被浓硝酸氧化, 那么先要用 NaOH 溶液将铝片活化, 然后才能在沸腾的 HNO₃-Hg(NO₃)₂ 中溶解。

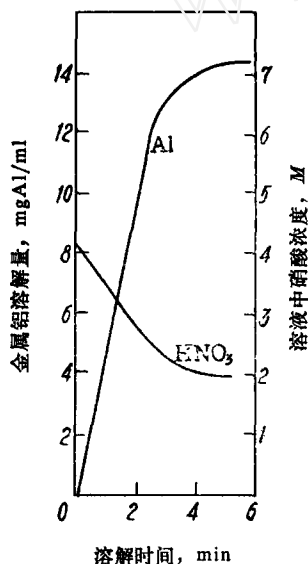


图 1 铝片在 4 M HNO₃-0.01 M Hg(NO₃)₂ 中的溶解

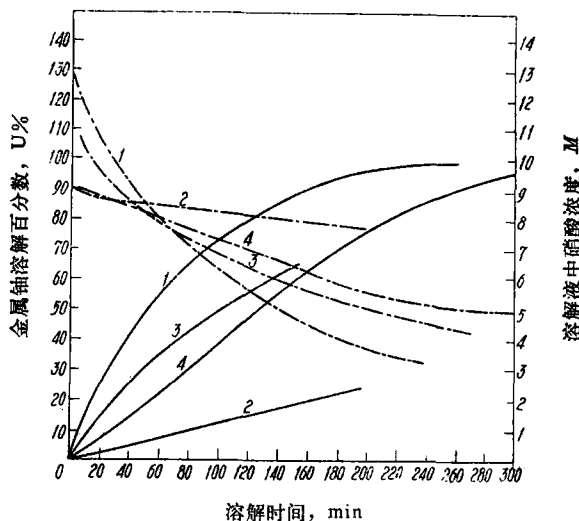


图 2 金属铀元件在 HNO₃ 中的溶解量及酸浓度随时间变化的关系

----- HNO₃ 浓度; ———— U 溶解百分数;
1, 2, 3, 4 为实验号, 见下表。

实验号	元件形状及重量	开始比表面, cm ² /g	溶解铝所用 HNO ₃ , M	溶解铀时起始 HNO ₃ , M	溶完所需时间, h
1	φ 14 mm 铀芯 104 g	0.19		13	13.8
2	φ 16 mm 铀芯圆柱体 75 g	0.19		9	
3	有 Al 包壳的圆柱体元件, 铀芯 φ 16 mm, 82.5 g	0.19	4	9	
4	φ 34 mm, 金属铀切片 104g	0.25		9	6

用这种方式进行了一组铝片的溶解试验,结果表明,将铝片加到沸腾的 4 M HNO_3 -(0.001 — 0.01) $\text{M Hg}(\text{NO}_3)_2$ 或 (4 — 6) M HNO_3 - $0.01\text{ M Hg}(\text{NO}_3)_2$ 中, 都能迅速溶解。平均溶速在每分钟 0.2 — 0.3 克 Al 范围内。当 Hg^{2+} 在 0.01 M 时把 HNO_3 浓度增到 8 M , 甚至 9 M , 溶解就比较困难, 需要延长铝片在 NaOH 溶液中的活化时间。经过碱活化后的铝片, 一旦开始溶解, 反应都很迅速。图 1 为铝片在 HNO_3 中的溶解量随溶解时间变化的关系。

测定了 NaOH 溶液浓度及活化时间对铝腐蚀量的影响。室温下铝片在 4 M NaOH 溶液中活化 10 min , 腐蚀量 $<1\%$ 。

金属铀在 HNO_3 中的溶解速度随酸浓度、铀的比表面积及溶液中 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 浓度而变。其关系示于图 2。曲线 1、2 为相同的比表面下不同酸度的影响。起始酸度分别为 13 M 和 9 M , 铀溶速以前者为快。对溶解 20% 铀来说, 前者只需 15 min , 后者却需 165 min 。在相同的酸度下溶铀时, 比表面大的 (曲线 4, $0.25\text{ cm}^2/\text{gU}$) 溶速较比表面小的 (曲线 2, $0.19\text{ cm}^2/\text{gU}$) 快。前者溶解 20% 铀仅需 55 min , 后者则为 165 min 。此外, 铝包壳溶解后留在溶液中的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 能显著增加铀的溶速 (见曲线 2 和 3)。测燃耗时要求元件中的铀和铝都溶解, 在这种情况下溶速要比单独溶铀时快。用重量为 104 g 的两片元件切片 (比表面均为 $0.25\text{ cm}^2/\text{gU}$) 作了对比试验, 其中一片有铝壳, 另一片无包壳。用硝酸溶解时, 有铝壳的一片元件全溶解只需 3 h , 而无铝壳的却要 6 h 。

3. 辐照后元件切片的溶解

(1) 元件特征、试剂规格、设备流程及溶解试验过程 元件系天然铀金属棒, 外包铝壳。

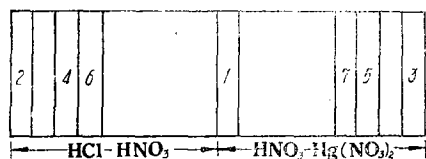


图 3 元件中切片分布图

将元件在砂轮机上用 1 mm 的砂轮片切成重 80 g 左右的切片。切片分成两组, 一组用 HCl 溶解, 另一组用 HNO_3 溶解。元件中切片分布如图 3。两侧对称位置上的切片燃耗相同。试剂均为优级纯, 并用二次石英重蒸水配制。溶解器用特硬玻璃三颈瓶改装。盛元件的吊篮用不锈钢材或聚四氟乙烯制成 (视所用试剂而定)。管道用聚氯乙烯管。

为选择试剂和设备的材料, 专门测定了优级纯的 HCl 、 HNO_3 中的钕 (Nd) 含量, 还测定了在石英溶解器、玻璃溶解器内用 HCl 、 HNO_3 进行模拟溶解条件操作时试剂中的 Nd 含量。 Nd 是作燃耗监测体用的一个稳定同位素, 外界引进的 Nd 杂质将会对测定带来误差。光谱法和活化分析法测得的结果表明, 由溶解酸及器皿带进的 Nd 总量低于 $2 \times 10^{-9}\text{ g/ml}$ 。这比溶解液中的 Nd 量低四个量级。因此, 我们选用优级纯的试剂, 而溶解器用特硬玻璃烧瓶代替石英器皿。

设备流程如图 4。全套装置安装在热室内。溶解酸由热室前区经单向止逆阀进入溶解器, 用电炉经甘油浴加热。溶解尾气经回流冷凝管、碱吸收瓶后由气泵排至热室。溶液的转移由喷射泵造成的负压控制。

溶解试验过程如下: 将元件切片经丙酮清洗后称重, 按 $\text{Al/U}=1/45$ 的重量比算出元件片中 Al 和 U 的重。用 HCl-HNO_3 溶解时, 溶解铝和铀的酸耗分别以 3 和 4 计, 溶解终点酸度为 4 M 。以铀浓度为 200 g/l 计算所需酸量, 酸浓度采用 10 M 。以 HCl:HNO_3 体

积比为 4:1 计算出溶解所需的 HCl, HNO₃ 及 H₂O 的量。

溶解时先加水, 然后以 10—15 ml/min 的速度加入 10 M HCl。待铀溶“完”后, 将溶液冷却到接近室温, 以 0.5—1.0 ml/min 的速度加入 10 M HNO₃, 温度维持在 35°C 左右。经过氧化转化点后将剩余 HNO₃ 较快地加完, 最后将溶液升温到 120°C, 并保温 1 小时, 使溶解更完全。

用 HNO₃-Hg(NO₃)₂ 溶解时, 铝包壳元件切片经 10 M HNO₃ 清洗、4 M NaOH 活化后再加到沸腾的 4 M HNO₃-0.01 M Hg(NO₃)₂ 溶液中, 酸量按铝的酸耗为 4, 再过量一倍计算。待铝溶完后, 加入计算量的浓 HNO₃ 溶铀, 酸量按铀的酸耗为 5、终点铀浓度 200 g/l、酸度 4 M 计算。溶解完成后保温 1 小时。

每次实验时将浓度为 25 mg CsCl/ml 的铯载体 0.5—1.0 ml 加至酸中。溶解完后, 将溶液冷却到室温, 鼓泡搅拌 10—20 min, 放置过夜后取样分析。

元件切片在碱洗及溶解过程中 (由碱液吸收) 对被测核素带来的损失是, ¹⁴⁴Ce 及 ¹³⁷Cs 为 10⁻³%, ¹⁰⁶Ru 为 10⁻²%。

(2) 切片的溶解试验结果 按以上的两种溶解方法得到的溶解液经直接 γ 能谱测定和

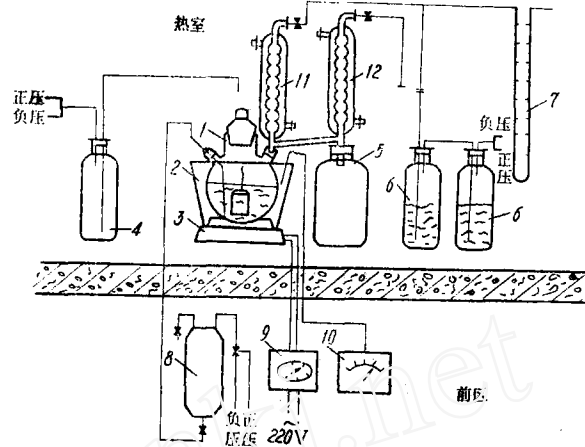


图 4 溶解设备流程示意图

- 1—溶解器; 2—甘油浴锅; 3—电炉; 4—转移瓶; 5—冷凝液瓶; 6—碱吸收瓶; 7—U形压差计; 8—料酸瓶; 9—变压器; 10—测温计; 11—溶解元件用冷凝管; 12—处理含 HCl 废液用冷凝管。

表 4 用两种方法溶解一块堆照元件的切片所得的测量结果

切片号	溶解方法	¹³⁷ Cs		¹⁴⁴ Ce		¹⁰⁶ Ru		测量方法
		A · 10 ⁻⁸	Δ, %	A · 10 ⁻¹¹	Δ, %	A · 10 ⁻¹⁰	Δ, %	
1	HCl-HNO ₃	5.697		1.568		2.356		直接 γ 能谱法
2	HCl-HNO ₃	5.959	+4.60	1.644	+4.79	2.465	+4.65	
3	HNO ₃ -Hg(NO ₃) ₂	5.936	+4.19	1.636	+4.28	2.451	+4.06	
4	HCl-HNO ₃	5.739	+0.72	1.580	+0.71	2.369	+0.60	
5	HNO ₃ -Hg(NO ₃) ₂	5.750	+0.91	1.584	+0.97	2.366	+0.48	
6	HCl-HNO ₃	5.722	+0.42	1.580	+0.71	2.359	+0.18	
7	HNO ₃ -Hg(NO ₃) ₂	5.720	+0.38	1.575	+0.39	2.355	-0.03	
1	HCl-HNO ₃	5.743		1.591		2.338		放化分离法
2	HCl-HNO ₃	6.038	+5.11	1.672	+5.06	2.450	+4.80	
3	HNO ₃ -Hg(NO ₃) ₂	5.991	+4.30	1.650	+3.63	2.456	+5.06	
4	HCl-HNO ₃	5.791	+0.82	1.598	+0.39	2.357	+1.74	
5	HNO ₃ -Hg(NO ₃) ₂	5.740	-0.07	1.590	-0.11	2.339	+0.06	
6	HCl-HNO ₃	5.769	+0.44	1.591	-0.04	2.311	-1.14	
7	HNO ₃ -Hg(NO ₃) ₂	5.738	-0.10	1.597	+0.38	2.326	-0.50	

注: A——单位重量铀中裂片的含量, dpm; Δ——各片与中心片(1)间的相对百分差值 $\Delta\% = \frac{A_2 - A_1}{A_1} \times 100\%$ 。

放化分离测定的结果列于表4。由表4可知,元件各部位切片中被测核素含量显示出两头高,中间低的规律性。端头的(2号-3号)比中间(1号)高出4%左右。而左右对称片(2号-3号、4号-5号、6号-7号)中裂片强度是相同的,显示出元件两端相应位置上裂片核素的对称性。直接 γ 能谱法和放化分离法有同样的规律性,说明两种溶解方法结果一致。

三、讨 论

金属铀在HCl中溶解生成U(IV)的氯化物和黑色沉淀。Ермолаев报道^[14]沉淀物的化学式为 UH_3 。沉淀物的量取决于溶解温度、酸度和金属铀中杂质含量。在本文的溶解条件下,测得沉淀物中含铀11%。我们将这种带有沉淀物的溶液用10 M硝酸氧化并测定在滴加 HNO_3 过程中电位及铀价态的变化,结果示于表5。

表5 铀盐酸液中滴加 HNO_3 时过程电位及铀的价态变化

样 号	1	2	3	4
滴加 HNO_3 量, ml	0	1.1	2.9	3.2
黑色沉淀物	有	有	有	无
电位值, mV	-120	+130	+210→+710→+120	+240→+820
总U量, M	0.945	1.10	1.13	1.24
U(IV), M	0.944	1.10	0.544	0
U(IV)/总U, %	100	100	48	0

实验中看到,开始加入 HNO_3 时,酸仅使黑色沉淀物溶解而不氧化溶液中的铀,分析表明此时溶液中铀量增加且均为四价状态。只有当 HNO_3 加至一定量而使溶液中电位发生突跃时铀的价态才发生突变,黑色沉淀物立即完全溶解。如果此时溶液中黑色沉淀物量过多,则瞬间内会放出大量的气体和热量,甚至使溶液冲出溶解器。为避免这一现象发生,采取的方法是:增大溶解器液面上的气体空间。用HCl溶解时,提高温度和酸度以减少沉淀物生成量。在 HNO_3 氧化时则可降低加入 HNO_3 的速度和溶液的温度,前一措施可使沉淀物在电位突跃达到之前尽可能多溶掉一些;后一措施可使氧化速度变慢,是关键性的一步。采取以上措施后,反应就相当平稳。

四、结 论

本文建立的两种溶解方法得到的溶解液透明清晰,肉眼看不到任何残渣和悬浮物,完全满足燃耗测定中分析U、Pu、 ^{148}Nd 、 ^{144}Ce 、 ^{137}Cs 、 ^{106}Ru 对料液的要求。用此溶液成功地测出了一块堆照元件的燃耗值。

本工作中元件切片由章泽甫、汤泉涌、丁大纯、潘宝龙、潘作晶等同志完成;热室操作由李世伦、王秉富同志承担; Nd 的活化分析及光谱分析分别由杜安道、王银妹及施美珏完成,谨致谢意。

(下转第769页)

题 目	作 者	期 页
医院同位素室使用的流动式废水池	王荣鑫 吴采月	5 551
某半岛的污染气象学调查和大气质量评价模式	张永兴 万兆钧 方 军 王洪昇	
	刘瑞源 赵双花 崔文春	5 631
用“干罐法”操作控制和监测高放废液玻璃固化罐内液位	严家德 孙礼明 经维培 蒲诗刚	
	邵辅义 张宝善	6 678
球形石墨电离室 γ 剂量仪	师德周 陈 勤	6 717
某半岛的污染气象学调查和大气质量评价模式(续)	张永兴 万兆钧 方 军 王洪昇	
	刘瑞源 赵双花 崔文春	6 754

(上接第 677 页)

参 考 文 献

- [1] Meack W. J et al., IDO-14656(1965).
- [2] Ibid., IDO-14676(1966).
- [3] Ibid., IDO-14663(1965).
- [4] Ibid., IDO-14678(1966).
- [5] V. Petényi et al., *J. Radioanal. Chem.*, **51**(1), 137(1979).
- [6] F. Sus et al., *J. Radioanal. Chem.*, **51**(1)144, (1979).
- [7] V. Bulović et al., *J. Radioanal. Chem.*, **51**(1), 154(1979).
- [8] Haruo Natsume et al., *J. Nucl. Sci. Tech.*, **9**(12), 737(1972).
- [9] F. L. Lisman et al., IN-1207(1967).
- [10] F. L. Lisman et al., IN-1277(1968).
- [11] 核燃料循环中分析方法(译文集), 第 100、188—207 页, 原子能出版社, 1976.
- [12] W. Smulek et al., *Analytical Chemical of Nuclear Fuels*, IAEA, Vienna, 1972, p. 121.
- [13] C. J. Rodden et al., *Analysis of Essential Nuclear Reactor Material*, U. S. Atomic Energy Commission, p. 3, 1964.
- [14] M. H. Ермолаев, *ЖНХ*, **15**, 745(1970).

(编辑部收到日期: 1981 年 1 月 19 日)