

用质谱法测定反应堆元件的燃耗

邓 中 国

(中国原子能科学研究院)

〔摘要〕本文介绍了用质谱法测定反应堆元件燃耗的方法。铀同位素比值法测定燃耗的误差为(3.0—5.0)%, 燃耗监测核素(Nd、Mo)和剩余铀含量测定法测定燃耗值的总误差为(1.6—2.0)%。

一、引 言

测定反应堆元件的燃耗和铀、钚同位素丰度,不但对提高核燃料的产量,降低材料损耗,减少后处理过程,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、放化法等。但是,质谱法的测量精度高、准确度也好,因而它常为其他方法提供校正数据。

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具有一定深度燃耗的燃耗值,又可以用于测定浅燃耗的燃耗值。

同位素比值法的测量误差为(3.0—5.0)%,燃耗监测核素含量测定法的测量误差为2.0%左右。采用 ^{148}Nd 做燃耗监测核素,测量误差能到1.6%。

用质谱法能准确测定燃耗值沿元件轴向的分布曲线,因为它能表明反应堆的设计和运行水平。

二、方法原理和燃耗值计算公式^[1, 2]

1. 铀同位素丰度比值测定法

由于可裂变核素 ^{235}U 在辐照过程中会俘获中子生成 ^{236}U 和发生核裂变事件,使得元件铀的同位素比值和铀含量发生变化。因而,通过测定辐照前、后铀同位素丰度比值,就能够计算出堆元件的百分比燃耗值。计算公式为:

$$\text{Bu}_1(\%) = \frac{F_5}{N_5^0} = \frac{{}^{6/5}\text{R} - {}^{6/5}\text{R}^0}{{}^{6/5}\text{R} + \alpha_5(1 + {}^{6/5}\text{R})} \times 100 \quad (1)$$

1987年2月18日收

$$Bu_2(\%) = \frac{F_5}{N_5^0} = \frac{1}{5/8R^0} \left[(5/8R^0 - 5/8R) - (6/8R - 6/8R^0) \right] \times 100 \quad (2)$$

$$\alpha_5 = \frac{\sigma_e}{\sigma_f} = \frac{N_6 - N_6^0}{(N_5^0 - N_5) \div (N_6 - N_6^0)} \quad (3)$$

式中: Bu_1 和 Bu_2 是可裂变重核 ^{235}U 的百分比燃耗值, F_5 是 ^{235}U 的裂变核素数目, N_5^0 、 N_6^0 和 N_5 、 N_6 分别是辐照前、后堆元件中 ^{235}U 和 ^{236}U 的核素数目, α_5 是 ^{235}U 的热中子俘获与裂变截面的比值, σ_e 和 σ_f 是 ^{235}U 的俘获与裂变截面(巴), $6/5R^0$ 、 $6/5R$ 是辐照前、后元件中 ^{236}U 对 ^{235}U 的丰度比值, $5/8R^0$ 、 $6/8R^0$ 和 $5/8R$ 、 $6/8R$ 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

这种方法是通过测定辐照元件的裂变产物核素中, 选做燃耗监测核素的含量, 同时测定剩余的可裂变重核素的含量, 计算堆元件的百分比燃耗值。

a) 选取燃耗监测核素的原则

选取燃耗监测核素的原则是: (1) 该核素的裂变产额与照射中子的能量无关, ^{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、迁移和逃逸, 能够真实地反映燃耗值的分布情况; (3) 该核素的中子俘获截面小, 不存在其他杂质和其他产物核素因活化或衰变产生污染源, 因而无需繁杂的修正; (4) 具有屏蔽核素, 即裂变产物中无这种核素, 而天然元素中含有这种核素, 因而可用屏蔽核素来监测和修正该核素的天然核素的污染; (5) 该核素的裂变产额高, 质谱测定的灵敏度也高, 因而能够获得较高的测量精度。

常用做质谱法燃耗监测的核素有: Nd(143、145、146和148)、Mo(95、97、98和100)、Zr(91、92、94和96)、Ce(140、142和144)等。其中 ^{148}Nd 几乎完全满足上述条件, 是最佳的燃耗监测核素。Mo 由于产额高、中子吸收截面非常小, 用做燃耗监测核素时可以不考虑修正问题。使用高灵敏度质谱计, 它也是很有价值和实用的燃耗监测核素。

b) 燃耗值计算公式

燃耗监测核素含量测定法计算百分比燃耗值的公式为:

$$Bu_3(\%) = \frac{F_5}{N_5^0} = \frac{N_f/Y}{N_f/Y + \sum_i N_i} \times 100 \quad (4)$$

式中: N_f 是燃耗监测核素含量(核数), Y 是该核素的有效产额, N_i 是 i 种可裂变重核素的剩余含量(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 MWd/T(U) (兆瓦日/吨(U)) 表示, 即燃耗一吨 ^{235}U 能释放的燃耗功, 计算公式为:

$$Bu(\text{MWd/T(U)}) = 1.8544 \times 10^{-24} AE \frac{N_f/Y}{M_{f,t} + \sum_i N_i} \quad (5)$$

根据燃耗值(百分比)计算比燃耗功的计算公式是:

$$Bu (MWd/T(U)) = 1.1169AEu \frac{Bu(\%)}{M_i} \quad (6)$$

式中: AE是可裂变重核素每一次裂变释放的能量(兆电子伏); M_i 和 N_i 是 i 种可裂变重核素已裂变和未裂变的量(吨); M_i 是 i 种可裂变重核素的原子量; u 是量纲因子, 为1/吨。其余符号的含义同前。

三、测量步骤和方法

1. 步骤和方法

反应堆元件原料铀同位素比值测定是按一般铀同位素丰度测定方法测定的。堆元件中铀、钼、钼的质谱测定是按如下步骤和方法进行的。

a) 切割和溶解

堆元件是在热室内切割和溶解的; 首先将元件按轴向分布切片, 薄片厚度为5mm左右。将切片清洗干净后用盐酸或硝酸溶解, 溶解液清晰透明。

b) 取样

用重量法取样。铀样品用移液管取样后, 经过稀释, 用减重法取样称重; 钼和钼样品用特制的移液管取样称重。

c) 化学处理^[3-5]

堆元件铀样品是用TBP萃取色层法处理。在样品溶液中加入胺基磺酸亚铁, 把四价铀还原成三价铀, 在萃取铀时去掉铀。在处理过程中加入适量的草酸作络合剂, 这样就提高了对裂变产物核素, 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0.5N硝酸进行溶解, 并存放在塑料安瓿瓶内, 供质谱分析。钼样品用的是 D_2EHPA 萃取— NaOH 沉淀— PMBP 萃取—加压阳离子交换— D_2EHPA 萃取— 5NHNO_3 反萃取的分离程序。反萃取的钼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, 供质谱分析。钼样品的化学处理是在取出的含钼溶液中加入1N10ml盐酸、加草酸络合剂, 去除 Zr — Nb 体系核素; 加0.2%的 α -苯偶姻肟—氯仿溶液10ml, 提取含钼有机相; 再加硝酸反萃取后, 加高氯酸去除有机物, 蒸干后用0.5ml, 浓度为1N的氨水溶解, 在室温下放置, 待氨水蒸发干以后, 加几滴硝酸溶解, 存放在塑料安瓿瓶内备用。

d) 质谱分析

分析铀、钼和钼样品的质谱计是MAT—260、MAT—261、CEC—702B和英国VG公司生产的354等型号仪器, 三带源用的是Ta—Re—Ta、双带源用的是Re—Re体系。对铀、钼和钼样品都应分别测定天然样品(标定浓缩样品的稀释剂)、浓缩样品(标定料液样品的稀释剂)、天然加浓缩样品、料液样品和料液加浓缩样品。铀、钼和钼浓缩样品是浓缩铀—235、钼—150和钼—98。用屏蔽核素 ^{142}Nd 、 ^{92}Mo 来监测和修正天然钼和钼对燃耗监测核素的污染; 铀样品的同位素丰度比值用NBS铀标准样品进行修正, 钼样品用天然的 $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.72185$ 进行归一修正。

2. 燃耗值及其修正问题

a) 燃耗值^[1,2]

据测得的元件铀辐照前和辐照后铀同位素丰度比值、 α_5 值; 钼和钼各监测核素的含量、元件铀剩余核素的含量, 由式(1)、(2)和(4)计算燃耗值(%), 由式(6)计算比燃耗功。

计算所用参数: $Y = 1.692\%$ 、 $AE = 200.4$ (MEV), $\alpha_5 = 0.172 - 0.179$.

JRR-1反应堆元件燃耗值^[1]列于下表。

JRR-1 反应堆元件燃耗值

燃耗类	测量方法 值	同位素比值法		燃耗监测核素、铀含量法							
		^{236}U	^{236}U	^{143}Nd	^{145}Nd	^{146}Nd	^{148}Nd	^{95}Mo	^{97}Mo	^{98}Mo	^{100}Mo
		增值法	增值法								
燃耗 (%)		0.715	0.689	0.675	0.676	0.679	0.685	0.710	0.693	0.722	0.671
比燃耗功 ($\times 10^4 \text{kwh}$)		21.2	20.5	20.1	20.1	20.2	20.3	21.1	20.6	21.5	20.0

b) α_5 值和燃耗值分布曲线^[2]

α_5 值和燃耗值沿反应堆元件轴向分布曲线表示反应堆的设计和运行水平。反应堆中心部位内的燃料元件,其燃耗值分布曲线是平滑而对称的。日本动力实验堆(JPDR)的 α_5 值和燃耗(%)值分布曲线示于图1。

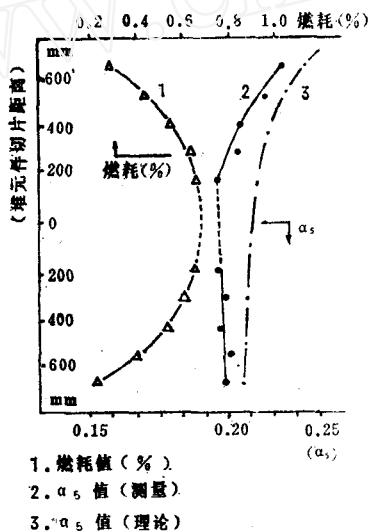


图1 α_5 值和燃耗值沿堆元件轴向分布曲线

c) 燃耗值修正问题^[1,2,6]

在反应堆中,因热中子诱发产生核裂变事件的可裂变重核素除 ^{235}U 外,还有少量的 ^{239}Pu 和 ^{241}Pu ;由于超热中子诱发, ^{238}U 也会发生裂变。在辐照过程中,一些裂变产物核素,如 ^{147}Nd ,会发生 $^{147}\text{Nd}(n, \gamma)^{148}\text{Nd}$ 反应而干扰 ^{148}Nd 。因此,必须对可裂变重核的裂变率和裂变产物核素的热中子俘获反应率进行修正。修正的方法是,根据可裂变重核的核素密度,反应堆的中子通量、运行功率水平及其功率与运行时间的关系等,引入裂变率和裂变产物中子俘获反应率方程,用计算机程序进行运算。由于 $^{238}\text{U}(n_f, f)$ 和 $^{239}\text{Pu}(n_t, f)$ 影响,裂变数会增加1.3%, $^{147}\text{Nd}(n, \gamma)^{148}\text{Nd}$ 反应会使 ^{148}Nd 含量增加1.5%。

四、误差估计

用同位素比值法测定堆元件燃耗的总误差是由辐照前、后铀同位素丰度比值测定引入的

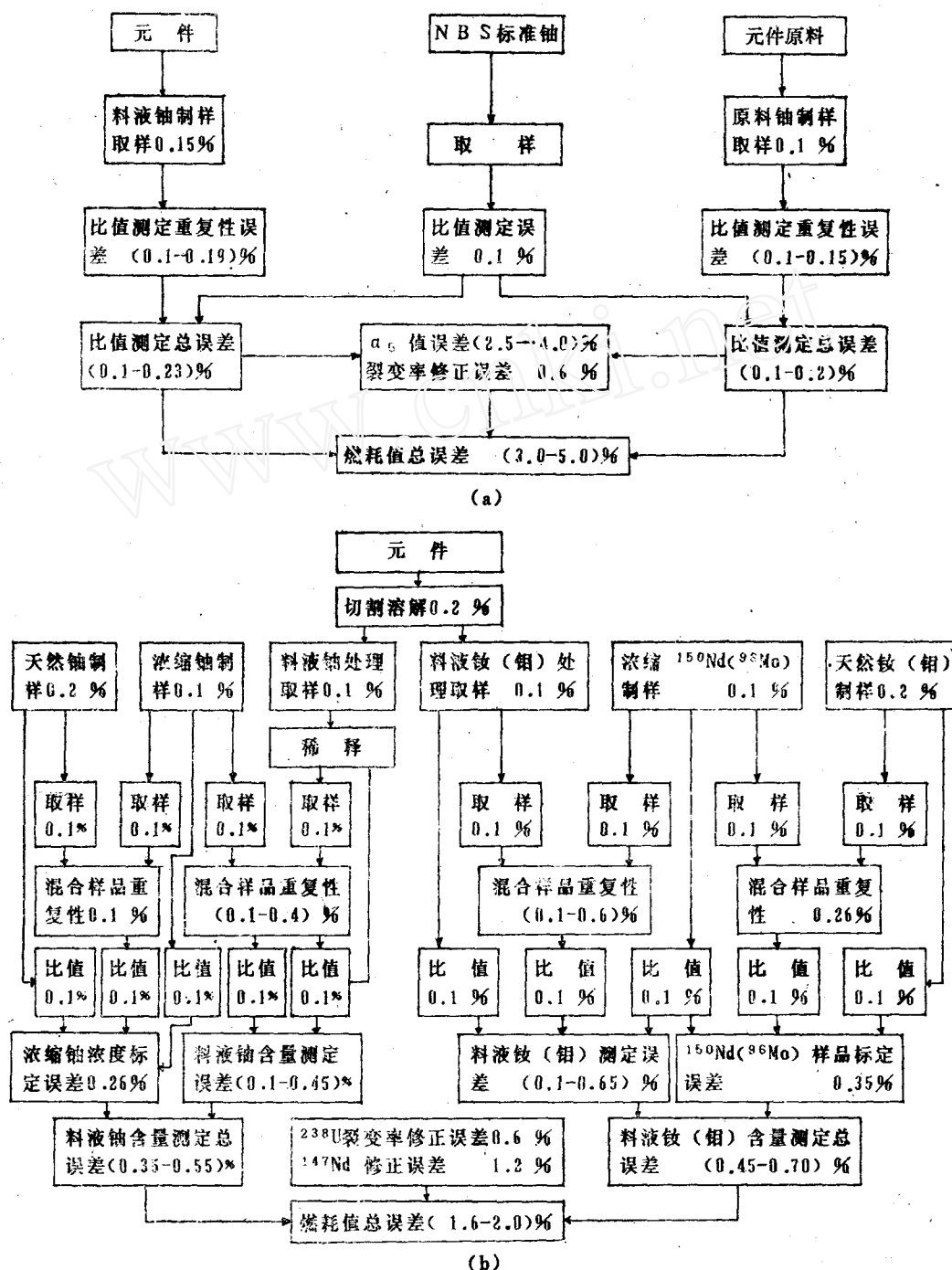


图2 误差组成和分布图

(a)同位素比值法 (b)燃耗监测核素含量法

各类误差、标准样品校正误差和 α 值以及燃耗值修正误差组成的。燃耗监测核素(Nd、Mo)和剩余铀含量测定法测定堆元件燃耗的误差是由测定元件铀、钼(钼)等五类样品的测量误差和燃耗值修正误差组成。两种测量方法测量误差的组成和误差分布示于图2。铀同位素比值法测定堆元件燃耗值的总误差为(3.0—5.0)%, 钼(钼)含量和剩余铀含量测定法测定堆元件燃耗的总误差在(1.6—2.0)%范围内。

五、结 论

用质谱法测定反应堆元件燃耗, 燃耗值与化学分离无关, 化学处理简便, 质谱测量灵敏准确, 比直接 γ 谱法和放化法直观、优越。因而, 质谱法是测定反应堆元件燃耗最好的方法。

参 考 文 献

- [1] 小森卓二, 他; 日本原子力学会誌, 13(3), 688, 1971.
- [2] 同上; 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, 他; 日本原子力学会誌, 3(1), 55, 1961.
- [5] 吉田博之, 他; 分析化学, 19, 281, 1970.
- [6] 朱荣保等, 原子能科学技术, 19(3), 277, 1985.

Burn-up Determination of Nuclear Fuel by Mass Spectrometry

Deng Zhongguo

(Institute of Atomic Energy, Beijing)

Received 18, Feb. 1987

Abstract

The mass spectrometric determination of burn-up of nuclear fuel is presented. The measured accuracies determined respectively on uranium isotopic ratio and indicators are (3.0—5.0) % and (1.6—2.0) %.