

539.1  
Б 94  
МФД

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

А. В. Бушуев



**МЕТОДЫ АНАЛИЗА НУКЛИДНОГО СОСТАВА  
ОТРАБОТАВШЕГО ТОПЛИВА  
ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ**

Конспект лекций

Москва 1989

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО НАРОДНОМУ ОБРАЗОВАНИЮ

539.1  
Б94

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

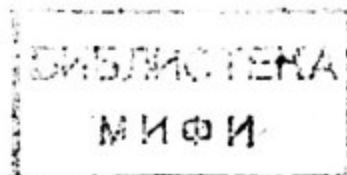
---

А.В. Бушуев

МЕТОДЫ АНАЛИЗА НУКЛИДНОГО СОСТАВА  
ОТРАБОТАВШЕГО ТОПЛИВА  
ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

Конспект лекций

Утверждено  
редсоветом института  
в качестве учебного пособия



Москва 1989

Бушув А. В. Методы анализа нуклидного состава отработавшего топлива ядерных реакторов: Конспект лекций. М.: МИФИ, 1989, 60с.

Определены задачи исследований нуклидного состава отработавшего топлива ядерных реакторов, перечислены анализируемые нуклиды, приведены требуемые точности анализов. Описаны наиболее распространенные разрушающие и неразрушающие методы анализа, используемые приборы и оборудование, сделаны оценки достижимой точности измерений. Приведены примеры комплексных исследований отработавшего топлива.

Предназначен для студентов, изучающих курс "Экспериментальная реакторная физика" и смежные дисциплины.

Рецензенты:

Р.К. Гончаров, В.Н. Озерков

© Московский  
инженерно-физический  
институт, 1989 г.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящей работе сделана попытка краткого и систематизированного описания экспериментальных методов, наиболее часто применяемых при исследованиях отработавшего топлива ядерных реакторов\*. Рассмотрены особенности экспериментов с облученным топливом, описаны наиболее распространенные методы анализа содержания тяжелых нуклидов\*\*, даются рекомендации по выбору методов для решения конкретных задач.

При рассмотрении отдельных методов обсуждаются их физические основы, используемая измерительная техника, область применения и точность получаемых результатов, перспектива развития. В заключение приводятся два примера комплексного применения различных методов при исследованиях отработавшего топлива.

Основу лекционного курса составили, в основном, публикации в научной периодике, чаще всего принадлежащие сотрудникам Радиевого института им. В.Г. Хлопина, а также собственные работы автора. Краткий список литературных источников, содержащих описание методов анализа топлива или наиболее интересные результаты исследований, прилагается.

---

\* Кроме описанных, существуют и много других, менее распространенных методов. Например, для определения массовой доли урана в образце топлива можно использовать потенциметрическое тестирование, спектрофотометрию, кулонометрию, а также гравихимию — прямое взвешивание выделенного урана.

\*\* В процессе облучения в топливе накапливаются также осколочные нуклиды, оказывающие многостороннее влияние на работу реактора (поглощение нейтронов в осколках, эмиссия запаздывающих нейтронов) и обращение с отработавшим топливом (остаточное тепловыделение, радиация). В данном конспекте вопросы исследований эффектов, обусловленных осколками, не рассматриваются за исключением задачи определения выгорания топлива по содержанию в нем осколков-мониторов выгорания.

# 1. ЗАДАЧИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ОТРАБОТАВШЕГО ТОПЛИВА ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

## 1.1. Задачи исследований нуклидного состава отработавшего топлива

Процесс обращения с ядерным топливом состоит из ряда этапов: добычи руды, выделения урана и его обогащения делящимся изотопом  $^{235}\text{U}$ , изготовления твэлов, их загрузки в реактор и облучения, выгрузки после достижения заданной глубины выгорания, выделения оставшихся неиспользованными делящихся элементов из отработавшего топлива и их повторного использования для фабрикации новых твэлов [ 1, 2 ] На этом топливный цикл замыкается. В настоящее время освоен и применяется уран-плутониевый топливный цикл (рис. 1).

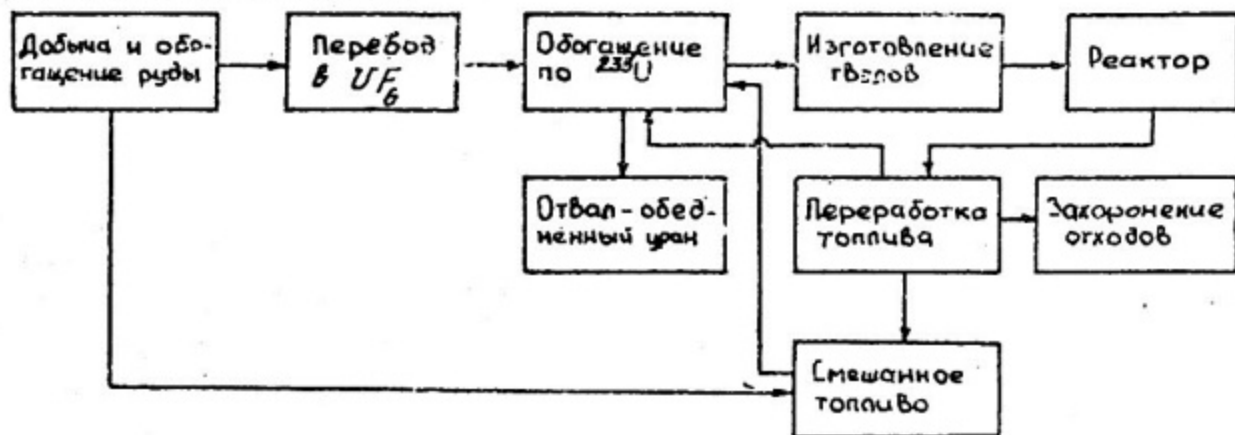


Рис. 1. Схема уран-плутониевого топливного цикла ядерных реакторов

В процессе обращения с ядерным топливом основной задачей является оптимизация топливного цикла, т.е. обеспечение эффективной и безопасной работы реактора и предприятий внешнего топливного цикла. Управление реактором и планирование процесса рефабрикации осуществляются на основе расчетов. В разных типах реакторов используется разное топливо, отличаются условия его облучения. Общим является стремление к увеличению глубины выгорания, многократному возвращению топлива в реактор после переработки (возможно, в реактор другого типа), использование альтернативных топ-

ливных циклов. При таком разнообразии вариантов расчет далеко не всегда обеспечивает требуемую точность решения задач, что вызывает необходимость создания запасов "прочности", недоиспользование имеющихся возможностей и, в конечном счете, экономические потери.

Для обоснования и необходимого уточнения расчетов нужны экспериментальные данные о нуклидном составе топлива при различных условиях работы (разные позиции внутри реактора, разные глубины выгорания). Другими словами, требуются большие комплексы высокоточных экспериментальных данных. В настоящее время почти для каждого определяемого параметра топлива может быть предложено несколько методов анализа. При выборе метода стремятся обеспечить: заданную точность измерений; высокую производительность (максимальное количество анализов за определенное время); низкую трудоемкость и стоимость анализа.

В топливе ядерного реактора в результате ядерных реакций и радиоактивных распадов идет образование новых нуклидов и выгорание исходных [3]. Изменение состава топлива происходит главным образом за счет реакций  $(\pi, f)$ ,  $(\pi, \gamma)$ ,  $(\pi, 2\pi)$  и радиоактивных распадов с испусканием  $\beta^-$ ,  $\beta^+$  и  $\alpha$ -частиц (рис. 2, 3). Возможны реакции  $(\pi, p)$ ,  $(\pi, \alpha)$ , но их вероятности для тяжелых нуклидов значительно ниже, чем  $(\pi, 2\pi)$ , а энергетические пороги выше. Пороги реакций  $(\pi, 2\pi)$  и  $(\gamma, \pi) \sim 7$  МэВ, при делении нейтроны таких энергий образуются в двух случаях из ста. Гамма-кванты с энергией 7 МэВ могут возникать при захватах нейтронов в конструкционных материалах ( $Fe, Ni, Al, Zr$ ).

Некоторые тяжелые нуклиды ( $^{236}U$ ,  $^{240}Pu$ ) накапливаются в топливе в больших количествах и их содержание нужно знать с высокой точностью, почти такой же, как и содержание основных делящихся и сырьевых нуклидов. Другие образующиеся нуклиды ( $^{232}U$ ,  $^{238}Pu$ ,  $^{242}Cm$ ,  $^{244}Cm$ ) обладают сравнительно короткими периодами полураспада, испускают жесткое  $\gamma$ -излучение или нейтроны, что создает главные трудности при перевозке и переработке облученного топлива. Информация о накоплении некоторых трансурановых нуклидов, например кюрия, представляет самостоятельный интерес ввиду их значительной стоимости.

Изотопный состав топлива в реакторе формируется в зависимости от исходного состава, спектра и плотности потока нейтронов, истории облучения. Различие схем изотопных превращений в уран-плутониевом и уран-ториевом топливных циклах иллюстрируется рисунками 2 и 3.

Рассмотрим цепочку последовательных захватов нейтронов, в результате которых из нуклида с массой  $A$  образуются нуклиды с массами  $A + 1$ ,  $A + 2$  и т.д. Содержания этих нуклидов  $N$  будут изменяться со временем согласно следующим формулам:

$$N_1 = N_1^0 e^{-\lambda_1 t} ;$$

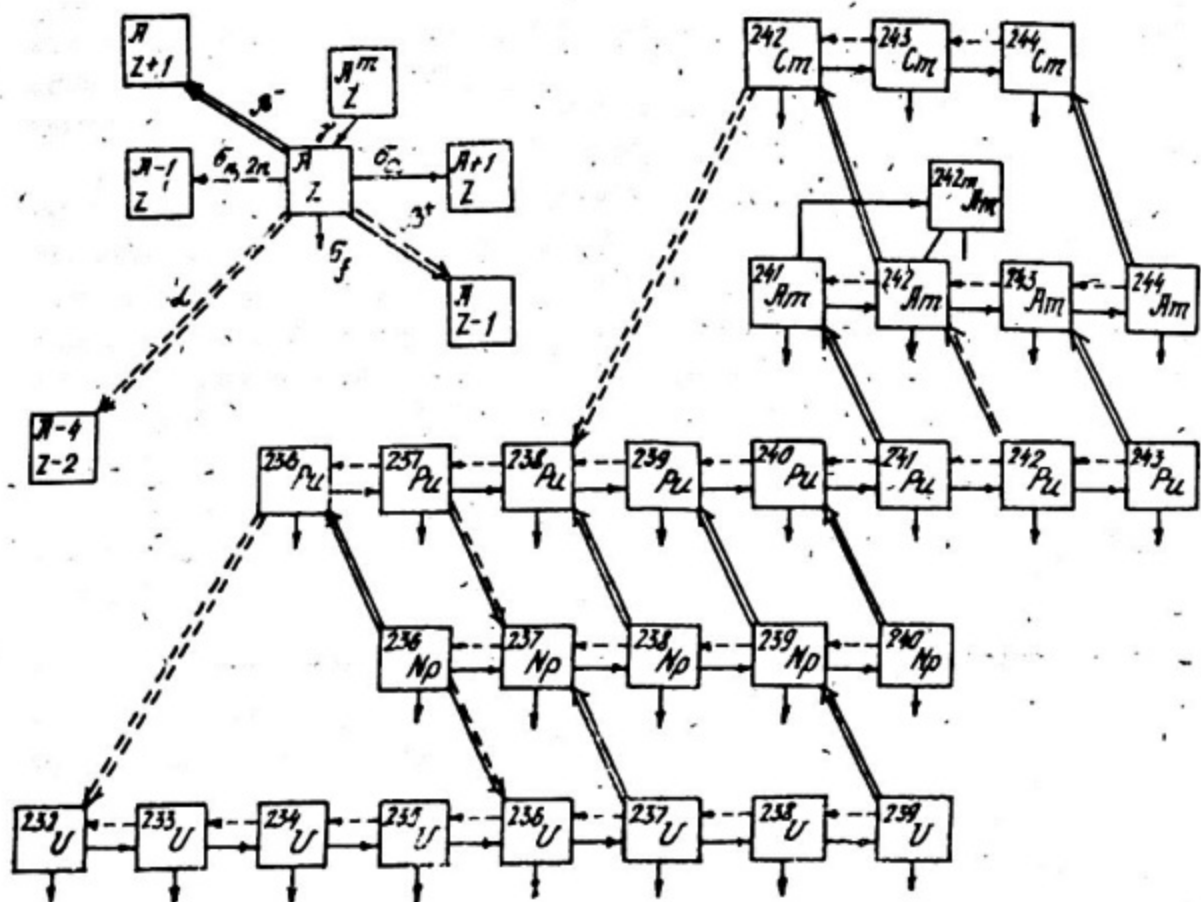


Рис. 2. Изотопные превращения в уран-плутониевом цикле

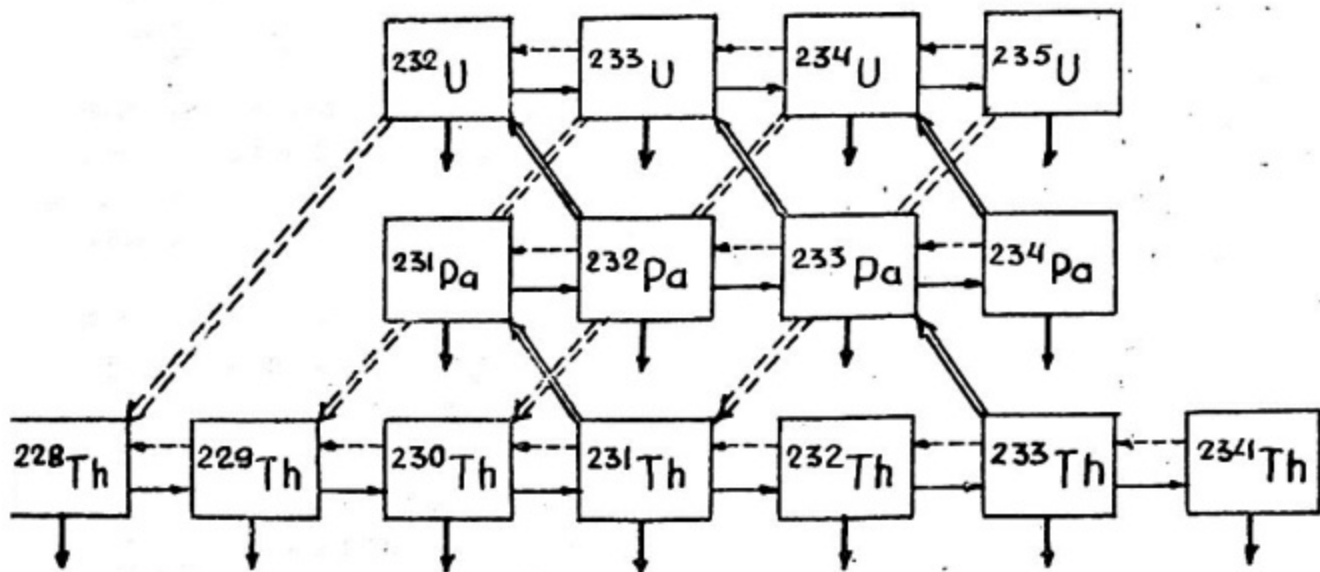


Рис. 3. Изотопные превращения в уран-ториевом топливном цикле

$$N_2 = \lambda_1^c \lambda_1^0 N_1^0 \left( \frac{e^{-\lambda_1 t}}{\lambda_2 - \lambda_1} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_1 - \lambda_2} \right);$$

$$N_3 = \lambda_1^c \lambda_2^c N_1^0 \left[ \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} \right];$$

(1)

$$N_n = \lambda_1^c \lambda_2^c \dots \lambda_{n-1}^c N_1^0 \sum_{i=1}^n \frac{e^{-\lambda_i t}}{\prod_{j \neq i} (\lambda_j - \lambda_i)},$$

где  $\prod$  — обозначает произведение всех разностей  $\lambda_j - \lambda_i$  за исключением  $j=i$ ,  $\lambda^c = \nu \sigma_c$ ,  $\lambda^f = \nu \sigma_f$ ,  $\lambda = \lambda^\alpha + \lambda^\beta + \lambda^{SF}$  — учитывает убыль нуклида за счет  $\alpha$ -распадов,  $\beta$ -распадов и спонтанного деления.

Анализ формул показывает, что чем больше последовательных превращений требуется для образования нуклида, тем сильнее скорость его образования зависит от плотности потока нейтронов и времени облучения (т.е. флюенса нейтронов). Так например, содержание в топливе  $^{244}\text{Cm}$  пропорционально флюенсу в степени 4, 3.

Эффективное сечение нейтронной реакции в тепловом реакторе можно представить в виде:

$$\sigma = \sigma_{th} + \mathcal{J} \cdot \mathcal{J}, \quad (2)$$

где  $\sigma_{th}$  — тепловое сечение;  $\mathcal{J}$  — резонансный интеграл;  $\mathcal{J}$  — коэффициент, характеризующий отношение плотностей потоков нейтронов резонансной и тепловой частей спектра (жесткость спектра);  $\mathcal{J} = \Sigma_a / \xi \Sigma_s$ , где  $\Sigma_a$  — макроскопическое сечение поглощения тепловых нейтронов в среде;  $\xi \Sigma_s$  — замедляющая способность среды. В разных тепловых реакторах величина  $\mathcal{J}$  отличается в 10 и более раз.

Увеличение жесткости спектра нейтронов ведет к резкому возрастанию эффективных сечений захвата четно-четных (ЧЧ) нуклидов. Сечения ядер с четным числом нейтронов и нечетным числом протонов (ЧН) практически не изменяются. Величины тепловых сечений и резонансных интегралов захвата некоторых тяжелых нуклидов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Нуклид	$^{232}_{90}\text{Th}$ ЧЧ	$^{231}_{91}\text{Pa}$ ЧН	$^{236}_{92}\text{U}$ ЧЧ	$^{240}_{94}\text{Pu}$ ЧЧ	$^{241}_{95}\text{Am}$ ЧН	$^{244}_{96}\text{Cm}$ ЧЧ	$^{249}_{97}\text{Bk}$ ЧН
$\sigma_{th}(\sigma)$	7,37	200	5,11	289,5	587,1	15,2	746
$\mathcal{J}(\sigma)$	85	525	360	8100	1425	650	1100
$\mathcal{J}/\sigma_{th}$	11,5	2,6	70	28	2,4	43	1,5

Условия облучения топлива в тепловом и быстром реакторах сильно отличаются. Плотность потока нейтронов в быстром реакторе в сотни раз выше, а их средняя энергия в  $10^6$  раза больше. Сечения нейтронных реакций в быстром реакторе в десятки и сотни раз меньше, чем в тепловом. В быстром реакторе с урановым топливом\* коэффициент конверсии в 2–2,5 раза выше, чем в энергетических реакторах на тепловых нейтронах, а образующийся плутоний выгорает слабее. В тепловых реакторах содержание плутония в топливе стремится к некоторому постоянному значению (в ВВЭР — несколько больше 6 кг  $Pu/TU$ ). Количество  $^{237}Np$  увеличивается почти пропорционально времени облучения, достигая 300–400 г/ $TU$ . Количество америция составляет несколько десятков г/ $TU$ .

После выгрузки из реактора и выдержки топливо можно отправлять на переработку. Для обеспечения необходимого теплосъема остаточное тепловыделение топлива нужно знать с точностью 10 % (при выдержке меньше 1 года). Для расчета защиты от нейтронного излучения топлива мощность источника надо знать с точностью 20 %.

Отработавшее топливо теплового реактора (особенно ВВЭР–1000) содержит много  $^{235}U$  (в 3–4 раза больше, чем в отвальном уране) и после дообогащения его можно вновь использовать. Уран, выделенный из отработавшего топлива, содержит новые по сравнению с природным ураном изотопы:  $^{236}U$ ,  $^{237}U$ ,  $^{232}U$ . Концентрация  $^{236}U$  достигает 0,5 % и более, поглощение в этом нуклиде следует учитывать при рассмотрении баланса нейтронов в реакторе. При работе с регенерированным ураном радиационная обстановка существенно ухудшается из-за наличия  $^{237}U$  и  $^{232}U$ . Период распада  $^{237}U$  мал, его активность спадает примерно через 4 месяца после выгрузки топлива из реактора. Жесткое  $\gamma$ -излучение продуктов распада  $^{232}U$  со временем усиливается и даже при работе с однократно регенерированным ураном могут возникать радиационно опасные ситуации. 1 мг  $^{232}U$  на расстоянии 1 м создает максимальную мощность дозы 13 мР/ч через 10 лет.

Представление о составе плутония, накапливающегося в топливе разных тепловых реакторов, дают следующие цифры:  $^{239}Pu$ : $^{240}Pu$ : $^{241}Pu$ : $^{242}Pu$ —55:21:18:16 (ВВЭР–1000) и 44:38:10:8 (РБМК–1000). Наилучшее применение такой плутоний может найти в качестве топлива быстрых реакторов. Сорок четыре реактора ВВЭР–1000 должны работать в течение года, чтобы произвести плутоний для загрузки быстрого реактора такой же мощности\*\*. При последующем облучении  $Pu-U$ -топлива в быстром реакторе содержание  $^{239}Pu$ ,  $^{240}Pu$  и  $^{242}Pu$  в нем практически не изменяется, а содержание  $^{238}Pu$  и

\* Урановое топливо энергетических быстрых реакторов содержит в 5–10 раз больше  $^{235}U$ , чем топливо энергетических тепловых реакторов.

\*\* Согласно оценкам, к 2000 году суммарное накопление плутония в отработавшем топливе тепловых энергетических реакторов во всем мире достигнет 1500–2000 тыс.т.

$^{241}\text{Pu}$  уменьшается. Общая активность плутония из теплового реактора составляет около 250 Ки/кг, определяющий вклад в нее принадлежит  $^{238}\text{Pu}$ . Высокая  $\alpha$ -активность требует герметизации технологического оборудования при обращении с неочелованным плутонием. Нейтронная активность плутония из теплового реактора составляет  $4 \cdot 10^5$  нейтр/с/кг  $\text{Pu}$ , она обусловлена спонтанным делением  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Pu}$  и  $(\alpha, n)$ -реакциями на легких ядрах (кислороде—18, углероде и др.). Нейтронную активность отработавшего  $\text{Pu} - \text{U}$ -топлива быстрого реактора определяют  $^{242}\text{Cm}$  и  $^{244}\text{Cm}$ . Содержащийся в плутонии изотоп  $^{250}\text{Pu}$  распадается в  $^{232}\text{U}$ , что, как уже отмечалось, создает возможность радиационно опасных ситуаций при обращении с топливом. Содержание в топливе  $^{232}\text{U}$ ,  $^{236}\text{Pu}$ ,  $^{238}\text{Pu}$  влияет на выбор технологии переработки и изготовления твэлов и, в конечном счете, на экономику ядерной энергетики.

В настоящее время сформулированы требования к точности данных о составе отработавшего топлива. При выработке требований к точности определения содержания основных делящихся и сырьевых нуклидов исходили из необходимости оценивать эффективный коэффициент размножения нейтронов (или критическую загрузку) с точностью 1 %, в случае других актиноидов — из соображений безопасности при транспортировке и переработке топлива. При анализах уранового топлива тепловых реакторов требуется определять содержание  $^{235}\text{U}$  с точностью до 1 %, делящихся изотопов плутония — 2–3 %,  $^{236}\text{U}$  и  $^{240}\text{Pu}$  — 3–5 %, изотопов америция и кюрия — 20–20 %, радиационно опасных нуклидов  $^{232}\text{U}$ ,  $^{236}\text{Pu}$ ,  $^{238}\text{Pu}$  — 20–30 %. Требования к точности анализов состава облученного  $\text{Pu} - \text{U}$ -топлива быстрых реакторов представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Нуклид	Треб. точность (%)	Нуклид	Треб. точность (%)
$^{236}\text{Pu}$	30	$^{242}\text{Pu}$	10
$^{238}\text{Pu}$	20	$^{241}\text{Am}$	5
$^{239}\text{Pu}$	1	$^{243}\text{Am}$	20
$^{240}\text{Pu}$	5	$^{242}\text{Cm}$	20
$^{241}\text{Pu}$	4	$^{244}\text{Cm}$	30

#### Итоги рассмотрения

Экспериментальные данные о нуклидном составе отработавшего топлива необходимы для проверки и коррекции физических расчетов, планирования и оптимизации топливного цикла, обеспечения контроля за соблюдением гарантий МАГАТЭ.

Выработаны требования к точности анализов на содержание в топливе определенных нуклидов.

В число задач экспериментов входят и отдельные особо точные измерения и массовые анализы на предприятиях атомной промышленности. Для решения этих задач необходимы соответствующие экспериментальные методы.

## 1.2. Понятия о неразрушающих и разрушающих методах анализа

При анализах содержания отдельных нуклидов в отработавшем реакторном топливе используют различия их масс, радиоактивных излучений, химических свойств.

Регистрируемое излучение может испускаться образцом независимо от воздействия экспериментатора (пассивный метод анализа) или возникать в процессе эксперимента под действием внешнего источника возбуждения (активный метод). После завершения эксперимента образец может сохраняться или оказаться разрушенным (в результате механического воздействия, растворения, испарения). Метод, использованный в первом случае, называется неразрушающим, во втором — разрушающим. Наиболее распространенные методы анализа представлены на рис. 4.

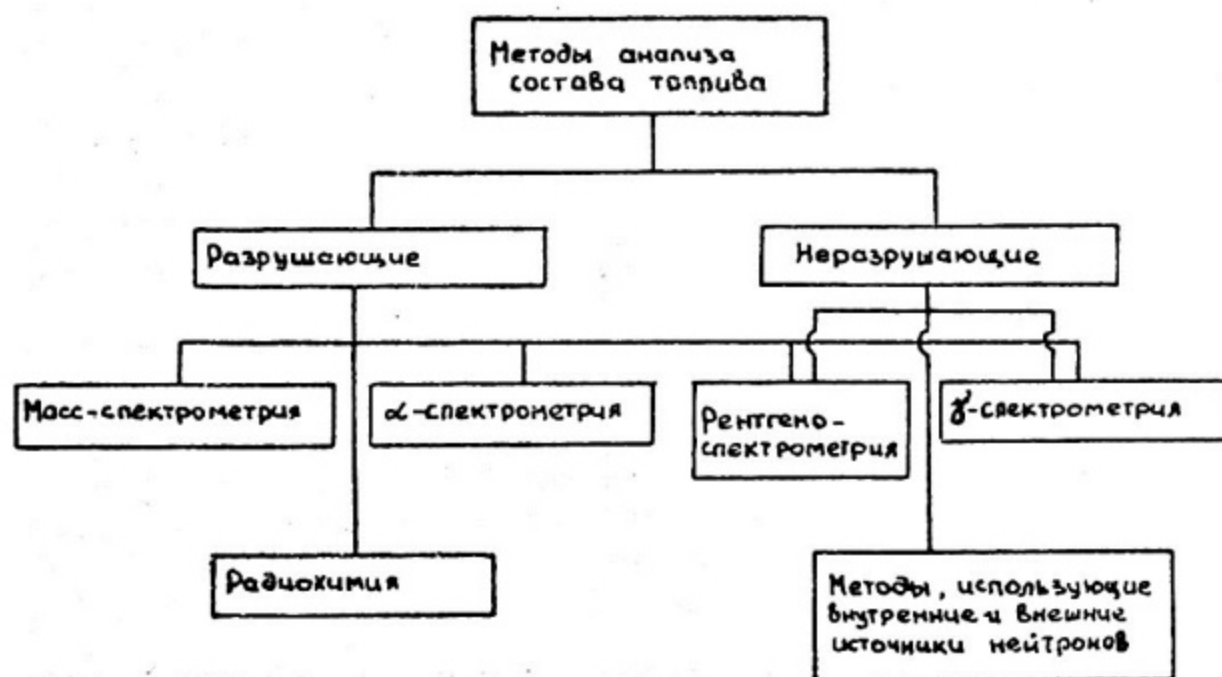


Рис. 4. Экспериментальные методы, используемые при исследованиях отработавшего топлива

Задачу широкого исследования отработавшего топлива ядерных реакторов разных типов можно решить лишь на основе простых методов анализа без разрушения ТВС. Применение неразрушающих методов создает предпосылки для автоматизации измерений, что обеспечит проведение массовых анализов продукции атомной промышленности.

При разработке неразрушающих методов приходится учитывать: большую длину и диаметр ТВС и неоднородное распределение тяжелых и осколочных нуклидов в ее объеме;

высокие интенсивности  $\gamma$ - и нейтронных излучений (активность отдельной ТВС достигает  $10^5$ – $10^6$  Ки);

высокую плотность топлива — как правило, для анализов можно использовать лишь излучения с большой проникающей способностью;

сложный нуклидный состав топлива. Некоторые нуклиды могут перераспределяться в объеме вследствие миграции.

Эксперименты с целыми ТВС или отдельными твэлами проводят в горячих камерах или бассейнах выдержки отработавшего топлива (рис. 5). Измерения основаны на регистрации нейтронов или спектрометрии  $\beta$ - и рентгеновских излучений, испускаемых топливом.

Главными недостатками неразрушающих методов анализа являются необходимость коррекции результатов измерений с учетом сильного влияния искажающих факторов (поглощения излучений внутри ТВС, сильного фона и др.), что увеличивает их погрешность, и невозможность прямых измерений излучений тяжелых нуклидов, что ограничивает объем непосредственно получаемой информации.

Более обширную и точную информацию можно получать с помощью разрушающих методов. Преимущества разрушающих методов состоят в следующем:

1. Анализируя вырезки из твэлов получают детальную информацию об изотопных полях в объемах реакторов.

2. Активность вырезок много меньше, чем целых твэлов и ТВС, их состав можно анализировать в аналитических лабораториях, где используются высокоточные экспериментальные методы (масс-спектрометрия и др.).

3. С помощью химических операций из образца могут быть удалены фракции, мешающие проведению анализа.

Выбор надлежащих химических операций зависит от специфических требований, предъявляемых к образцу при использовании разных экспериментальных методов (масс-,  $\alpha$ -,  $\beta$ -спектрометрии). Эти требования определяют массу и однородность образца, его толщину, допустимые концентрации мешающих фракций.

Химические методы позволяют производить поэлементное разделение фракций, входящих в состав отработавшего топлива. Сложность задачи заключается в необходимости использования тончайших различий в химических

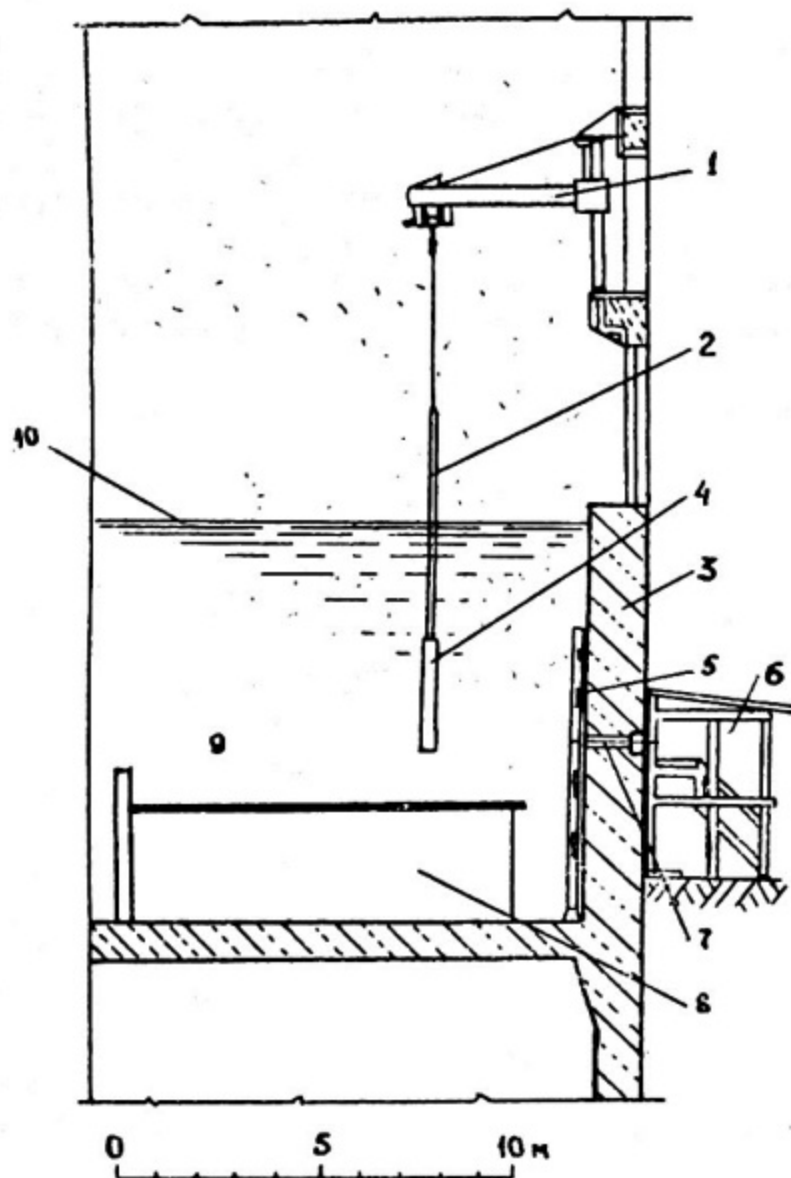


Рис. 5. Установка для неразрушающих измерений выгорания топлива:

1 — кран, 2 — захват, 3 — стенка бассейна, 4 — исследуемая ТВС, 5 — устройство регулирования щели коллиматора, 6 — помещение для аппаратуры, 7 — коллимационное отверстие, 8 — хранилище отработавших ТВС, 9 — бассейн выдержки, 10 — поверхность воды

свойствах разделяемых элементов, а также в высокой радиоактивности растворов, радиолитическом разложении применяемых реагентов и необходимости дистанционного осуществления процессов. Определяемые элементы присутствуют в топливе в концентрациях, отличающихся в  $10^6$  и более раз.

Разрушающий анализ начинается с отмывки и сушки ТВС, извлечения отдельных твэлов и вырезки (механической или лазерной) образцов для ис-

следований. Образцы взвешивают (с погрешностью  $10^{-2}$  %) и растворяют в азотной кислоте при температуре  $90-95^{\circ}\text{C}$ . Из раствора поэтапно выделяют отдельные фракции:

1. Отделяют уран и плутоний от продуктов деления (ПД), трансплутониевых и редкоземельных элементов (ТПЭ и РЗЭ) методами распределительной хроматографии и ионного обмена. Эти методы позволяют получать уран и плутоний с фактором очистки от ПД и ТПЭ  $= 10^{-5} - 10^{-6}$ .

2. Выделяют сумму РЗЭ и ТПЭ (америдий и кюрий) методом лантан-фторидного осаждения.

3. Разделяют РЗЭ и ТПЭ методом электромиграции на бумаге. Если для последующих исследований используют масс-спектрометрию, тщательно очищают фракцию ТПЭ от урана и плутония, имеющих изобары (фактор очистки от плутония  $\geq 10^{-4}$ , от урана  $\geq 10^{-6}$ ). Пример хроматографического разделения фракций приведен на рис. 6. Типичная схема многоступенчатого радиохимического анализа образцов топлива [4] показана на рис. 7.

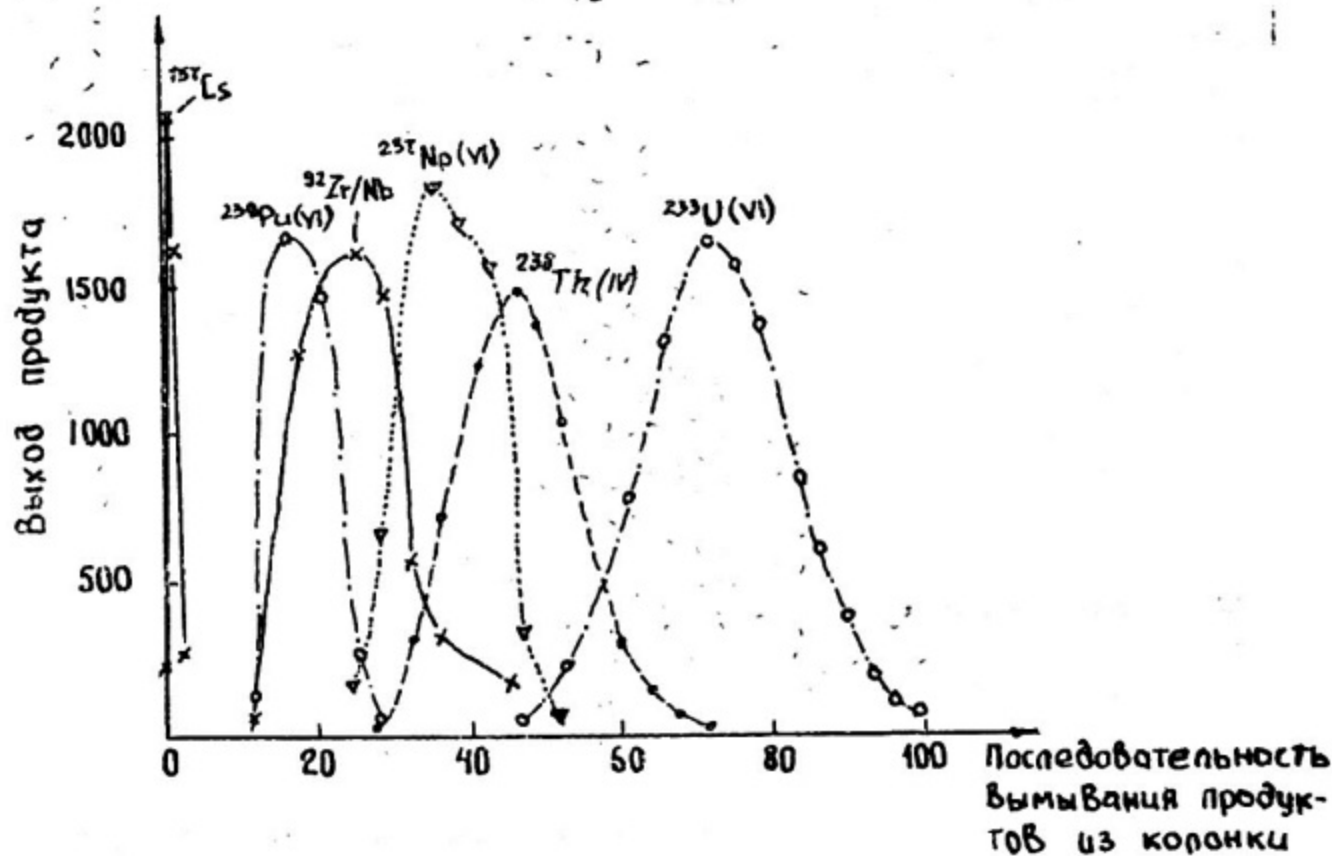


Рис. 6. Разделение фракций отработанного топлива с помощью экстракционной хроматографии

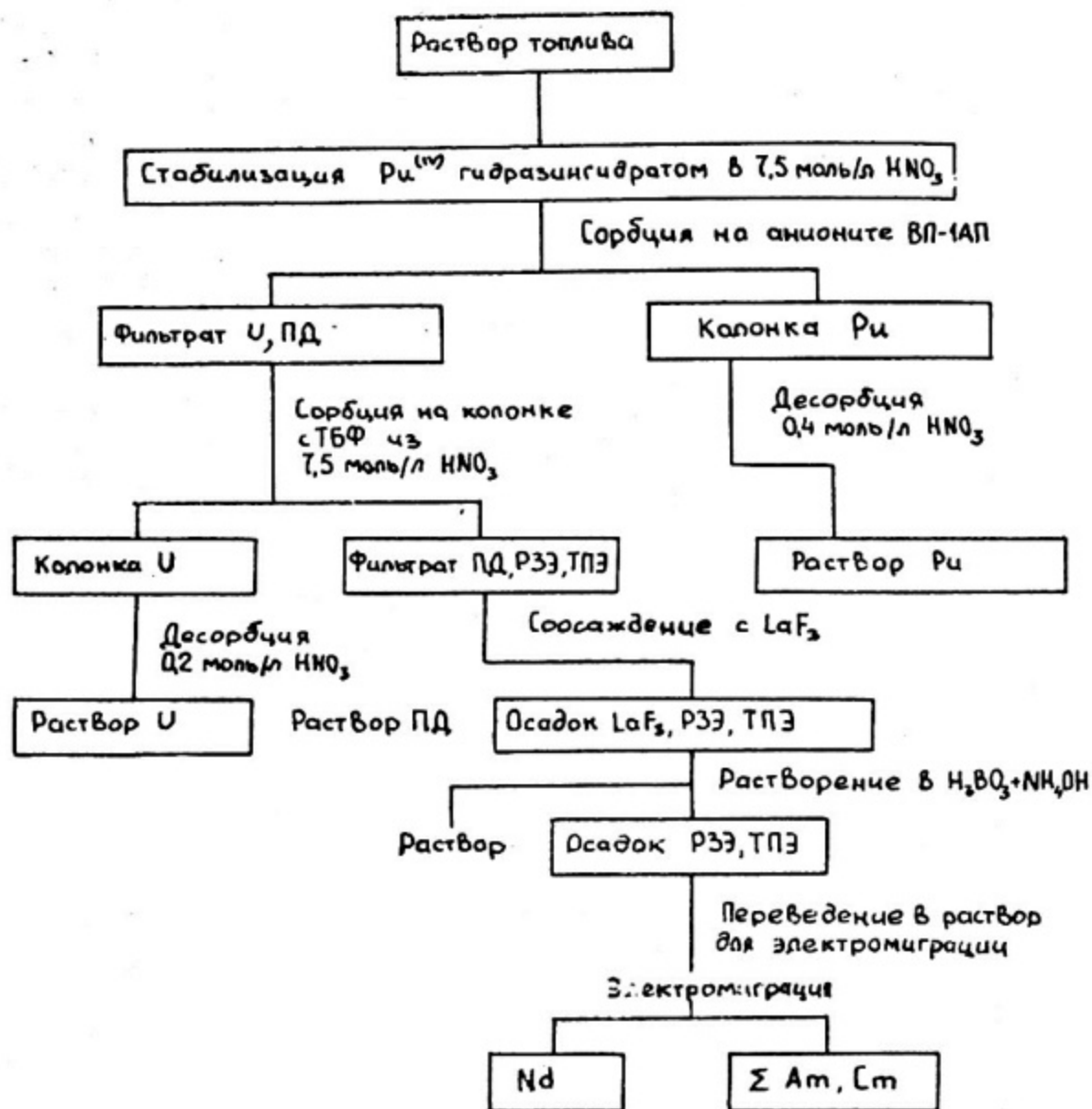


Рис.7. Схема химических операций при разрушающем анализе состава топлива

### Итоги рассмотрения

Наиболее точную информацию о содержании в топливе отдельных нуклидов и выгорании дают разрушающие методы анализа. Широкое использование этих методов затруднено их высокой трудоемкостью. Данные, полученные с помощью разрушающих методов могут служить для калибровки неразрушающих методов.

Неразрушающие методы проще и экспрессивнее разрушающих, но их точность существенно ниже. В перспективе, когда точность неразрушающих методов повысится, число анализов с применением химии сведется к необходимому минимуму.

## 2. НЕРАЗРУШАЮЩИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Измерения выгорания топлива

Выгорание определяют как отношение количества разделившихся тяжелых ядер к их полному начальному содержанию в топливе:

$$B = \frac{N_f}{\sum_{i=1}^{\kappa} N_i^0}, \quad (3)$$

где:  $N_f$  — полное число делений;  $N_i^0$  — начальное содержание  $i$ -го тяжелого нуклида в топливе.

Величина выгорания характеризует как выработку энергии, так и накопление продуктов деления в твэлах. Обычно все параметры облученного топлива соотносят с его выгоранием. Глубину выгорания в реакторах на тепловых нейтронах измеряют в единицах выработанной энергии на единицу массы урана, содержащегося в топливе в момент его загрузки в реактор (1 (МВт·сут)/кг). Глубину выгорания топлива быстрых реакторов принято выражать в процентах разделившихся тяжелых атомов (% т.а.)\*. Переход от одной единицы измерения к другой осуществляется с учетом количества энергии, выделяющейся при одном акте деления (около 200 МэВ (табл. 3)). Выгорание топлива в реакторах ВВЭР достигает 30–40 (МВт·сут)/кг или 3–4 % т.а.

Увеличение выгорания топлива ВВЭР до 50–60 МВт·сут/кг в ТВС существующих конструкций дало бы экономический эффект в размере 11–13 % стоимости существующего топливного цикла.

---

\* Отношение числа делений к первоначально имевшемуся числу тяжелых атомов обозначается  $f_{та}$ .

Т а б л и ц а 3

Нуклид	Спектр нейтронов	МэВ/деление
$^{235}\text{U}$	Тепл.	$201,7 \pm 0,6$
$^{238}\text{U}$	Нейтр. деления	$205,0 \pm 0,9$
$^{239}\text{U}$	Тепл.	$210 \pm 0,9$
$^{241}\text{U}$	Тепл.	$212,4 \pm 1,0$

Возможны два пути повышения выгорания:

постепенное увеличение выгорания топлива в существующих твэлах при тщательном контроле их состояния после каждой кампании;

усовершенствование конструкций топливных таблеток, твэлов и ТВС (использование втулочных таблеток и таблеток с более крупным зерном, оболочек из циркалоя с покрытием их внутренней поверхности слоем графита или чистого циркония и др.).

Для обоснования работоспособности твэлов и ТВС до высоких выгораний требуются статистически значимые экспериментальные данные, которые могут быть получены только путем контрольных измерений параметров большого числа твэлов (ТВС) после их облучений.

При исследованиях выгорания определяют абсолютное выгорание в некотором элементе объема топлива; изучают распределения выгорания по длине твэлов, по объемам ТВС; определяют среднее выгорание топлива в твэле (ТВС). Искомую величину находят либо используя данные, полученные при решении первых двух задач, либо растворяя весь твэл и анализируя пробу раствора.

Выгорание оценивают либо по уменьшению общего количества тяжелых ядер за период облучения топлива в реакторе, либо по количеству накопившихся продуктов деления. Наибольшее распространение получили методики определения полного числа делений по результатам измерений накопления какого-либо осколка-монитора выгорания:

$$N_f = \frac{N_M}{Y_M} (1 + \Delta_B)(1 + \Delta_P), \quad (4)$$

где:  $N_M$  — число ядер осколка-монитора;  $Y_M$  — его выход при делении;  $(1 + \Delta_B)$ ,  $(1 + \Delta_P)$  — поправки на выгорание и распад осколка-монитора за время облучения.

С учетом (4) выражение (3) преобразуется к виду:

$$B = \frac{N_M}{\langle Y_M \rangle} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{\pi} f_i^0 A_i}{P_0 N_a} (1 + \Delta_B)(1 + \Delta_P), \quad (5)$$

где  $\langle Y_M \rangle$  — выход осколка-монитора, усредненный по всем присутствующим в топливе нуклидам с учетом их вкладов;  $\zeta_0^0$  — начальное содержание  $\zeta$ -го нуклида в топливе (атомные проценты);  $A_\zeta$  — атомный вес  $\zeta$ -го нуклида,  $P_0$  — вес исходного количества топлива,  $N_a$  — число Авогадро.

Для измерений содержания в топливе осколка-монитора выгорания применяют  $\gamma$ -спектрометрию или масс-спектрометрию (см. [5, 6]).  $\gamma$ -спектрометрические определения выгорания могут быть основаны на разрушающей или неразрушающей процедурах. Спустя год после облучения спектр  $\gamma$ -излучения твэла содержит свыше 30 линий в диапазоне 0,4–2,0 МэВ. Применение  $Ge(Li)$  спектрометров позволяет наблюдать в спектре изолированные пики ряда нуклидов (рис. 8).

Свойства нуклида-монитора выгорания должны отвечать следующим требованиям:

его период полураспада должен быть велик по сравнению с временем облучения топлива в реакторе;

его сечение поглощения нейтронов должно быть мало;

ядерные данные о нем должны быть достаточно точными;

сам нуклид и его предшественники по цепочке распадов не должны мигрировать в топливе.

Некоторые легкоподвижные продукты деления могут смещаться в более холодную часть топлива. Увеличение температуры топлива усиливает миграцию атомов внутри твэлов, что ведет к перераспределению продуктов деления.

В табл. 4 представлены данные о  $\gamma$ -излучении осколочных нуклидов, которые наиболее часто используют в качестве мониторов выгорания.

Таблица 4

Нуклид	$^{137}Cs$	$^{144}Ce$	$^{106}Ru$	$^{134}Cs$	$^{154}Eu$
Период полураспада (лет)	30,14	0,778	1,02	2,06	8,8
Энергия излучения (КэВ)	661,6	133,5	511,8	604,7	1274,5
Квантовый выход (%)	85,1	11,1	20,7	97,6	35,8

$^{137}Cs$ ,  $^{106}Ru$  и  $^{144}Ce$  являются прямыми продуктами деления и образуются в результате следующих цепочек распадов:

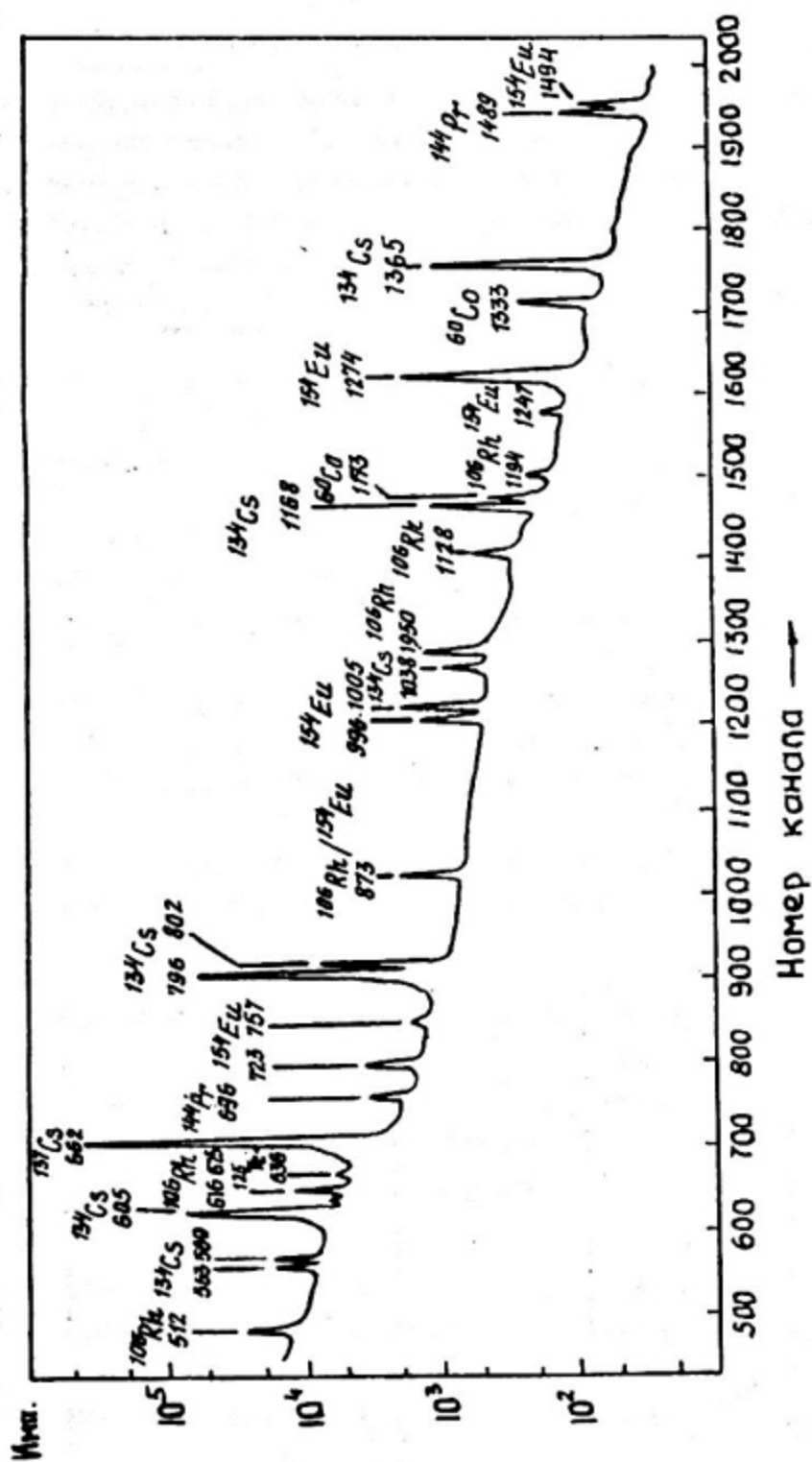


Рис. 8. Спектр  $\gamma$ -излучения отработавшего топлива



ра), определяют площадь пика  $S_M$ , принадлежащего монитору выгорания. При неразрушающем анализе (см. рис. 5) абсолютную концентрацию монитора выгорания в слое твэла единичной ширины находят по формуле:

$$N_M = \frac{S_M \exp(\lambda_M t_{\text{выд}})}{\lambda_M I_f^M \epsilon k_c b}, \quad (6)$$

где  $b$  — отрезок твэла (ТВС), который детектор "видит" сквозь щель коллиматора;  $t_{\text{выд}}$  — время охлаждения топлива после облучения;  $\lambda_M$  — постоянная радиоактивного распада осколка-монитора;  $I_f^M$  — квантовый выход (вероятность испускания) регистрируемого  $f$ -излучения;  $k_c$  — поправка, учитывающая поглощение излучения внутри твэла;  $\epsilon$  — эффективность регистрации излучения.

Эффективность регистрации определяют с помощью эталонного источника с большой активностью: если монитором выгорания служит  $^{137}\text{Cs}$ , то, используя источник из того же нуклида с известным числом ядер  $N_M^0$ , сразу находят комплекс  $\lambda_M I_f^M \epsilon b$ . Если использовать эталонный твэл, то можно найти комплекс  $\lambda_M I_f^M \epsilon b k_c$ .

При разрушающем анализе абсолютную концентрацию осколка-монитора в пробе раствора топлива находят по формуле:

$$N_M = \frac{S_M \exp(\lambda_M t_{\text{выд}})}{\lambda_M I_f^M \epsilon k_c}. \quad (7)$$

Проба содержит несколько десятков микрограммов топлива.

Определив  $N_M$ , вычисляют выгорание:

$$B = \frac{S_M \exp(\lambda_M t_{\text{выд}}) \sum_{i=1}^{\pi} \sigma_i^0 A_i (1 + \Delta_B) (1 + \Delta_P)}{\lambda_M I_f^M \epsilon k_c b \langle Y_M \rangle p_0^{(1)} N_a}, \quad (8)$$

где  $p_0^{(1)}$  — количество топлива в отрезке твэла единичной длины или в пробе.

Средний выход осколка-монитора выражается формулой:

$$\langle Y_M \rangle = \frac{\sum_f^{235} Y_M^{235} + \sum_f^{238} Y_M^{238} + \sum_f^{239} Y_M^{239} + \sum_f^{241} Y_M^{241}}{\sum_f^{235} + \sum_f^{239} + \sum_f^{238} + \sum_f^{241}}, \quad (9)$$

где  $\sum_f^{235}$ ,  $\sum_f^{238}$ ,  $\sum_f^{239}$ ,  $\sum_f^{241}$  — макроскопические сечения деления  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ;

$Y_M^{235}$ ,  $Y_M^{238}$ ,  $Y_M^{239}$ ,  $Y_M^{241}$  — выходы осколка-монитора при делениях перечисленных нуклидов.

Вклад плутония может быть значительным. Например, при выгорании топлива ВВЭР около 32 (МВт-сут)/кг на долю плутония приходится 34 % всех делений. Данные о выходах  $^{137}\text{Cs}$  при делениях нуклидов тепловыми (Т) и быстрыми (F) нейтронами даны в табл. 5.

Таблица 5

Нуклид	$^{235}\text{U}$	$^{238}\text{U}$	$^{239}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}$	$^{233}\text{U}$	$^{232}\text{Th}$
Выход $^{137}\text{Cs}$ (Т)	6,22 (0,5) *	—	6,69 (0,5)	6,86 (1,4)	6,80 (0,7)	—
(%) (F)	6,15 (0,7)	6,00 (1,0)	6,47 (1,4)	6,57 (2)	6,62 (6)	6,64 (6)

\* В скобках приведены погрешности данных в %.

Погрешности данных о выходах могут вносить значительный вклад в погрешность оценки выгорания, а в случае плутоний-уранового топлива быстрых реакторов их вклад определяющий. Погрешность оценки возрастает с увеличением концентрации плутония (особенно его тяжелых изотопов) в исходном топливе.

Надежность определения выгорания можно повысить, если использовать несколько мониторов выгорания —  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ;  $^{106}\text{Ru}$ . Величину выгорания в этом случае вычисляют как средневзвешенное по результатам измерений с каждым из мониторов.

Выход  $^{106}\text{Ru}$  при делении разных нуклидов существенно различен, в тепловом реакторе  $Y_{106}^{235} = 0,394$ ;  $Y_{106}^{239} = 6,1$ . Пренебрегая вкладами  $^{238}\text{U}$  и  $^{241}\text{Pu}$  в деление, устанавливают простые связи между содержаниями  $^{106}\text{Ru}$  и  $^{137}\text{Cs}$  в топливе и выгораниями  $^{235}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$ :

$$N_{137} = Y_{137}^{235} N_f^{235} + Y_{137}^{239} N_f^{239}; \quad (10)$$

$$N_{106} = Y_{106}^{235} N_f^{235} + Y_{106}^{239} N_f^{239}.$$

Измерив содержание в топливе  $^{106}\text{Ru}$  и  $^{137}\text{Cs}$  можно оценить выгорание  $^{235}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$  с погрешностью 6–8 %.

Используя результаты измерений содержания в топливе двух продуктов деления с существенно различающимися периодами полураспада (например,  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{144}\text{Ce}$ ) можно определить время охлаждения топлива:

$$t_{\text{выд}} = \frac{1}{\lambda_{144} - \lambda_{137}} \times \ln \left[ \frac{N_{144}(t_{\text{выд}}) \cdot Y_{137} (\lambda_{144} + \sigma_c^{144} \varphi - \sigma_a^{235} \varphi) (e^{-\sigma_a^{235} \varphi t_{\text{обл}}} - e^{-(\lambda_{137} + \sigma_c^{137} \varphi) t_{\text{обл}}})}{N_{137}(t_{\text{выд}}) \cdot Y_{144} (\lambda_{137} + \sigma_c^{137} \varphi - \sigma_a^{235} \varphi) (e^{-\sigma_a^{235} \varphi t_{\text{обл}}} - e^{-(\lambda_{144} + \sigma_c^{144} \varphi) t_{\text{обл}}})} \right] \quad (11)$$

Проверка данных о времени охлаждения может проводиться, например, с целью контроля за использованием топлива. Точность оценки  $t_{\text{выд}}$  составляет около 5 % при временах охлаждения 0,5–5,0 лет.

Таким образом, измерения спектра  $\gamma$ -излучения отработавшего топлива дают информацию о выгорании топлива, о парциальных выгораниях  $^{235}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$ , о времени охлаждения топлива после окончания облучения. Погрешности определения абсолютной величины выгорания при  $\gamma$ -спектрометрических измерениях (%) даны в табл. 6. Наибольший вклад в погрешность при неразрушающих измерениях может давать разброс результатов при повторных опытах. Плохая воспроизводимость объясняется неоднородностью сердечника твэла, обусловленной частичным разрушением топливных таблеток.

Т а б л и ц а 6

Тип реактора	Неразрушающие измерения	Разрушающие измерения	Требуемая точность
Тепловой	5–8	1,5–2	1,0
Быстрый	5–8	2–3	1,0

### Итоги рассмотрения

Выгорание – важнейшая характеристика отработавшего топлива ядерного реактора, определяющая его энерговыработку и накопление продуктов деления.

Наиболее распространенный метод оценки выгорания основан на  $\gamma$ -спектрометрических измерениях содержания в топливе радиоактивных осколков-мониторов выгорания. Обычно монитором служит  $^{137}\text{Cs}$ . Измерения проводят с помощью полупроводниковых детекторов (ППД).

Анализы выгорания проводятся путем неразрушающих (с целыми твэлами, ТВС) и разрушающих (с пробами раствора топлива) измерений.

При проведении разрушающих анализов  $\gamma$ -спектрометрический метод определения выгорания более прост, но несколько менее точен, чем масс-спектрометрический.

## 2.2. Метод изотопных корреляций

При облучении топлива в результате реакций деления и захвата нейтронов в нем накапливаются осколочные и тяжелые нуклиды. Под изотопными корреляциями понимают связи между концентрациями этих нуклидов, в том числе: корреляции между содержаниями в топливе радиоактивных продуктов деления, изотопов тяжелых элементов и выгоранием; между содержанием тяжелых нуклидов и выгоранием.

Применение метода изотопных корреляций дает возможность по результатам неразрушающих измерений спектров  $\gamma$ -излучения топлива получать информацию об изотопных составах и массовых содержаниях тяжелых элементов в топливе, для прямых определений которых необходимы высокотрудоемкие разрушающие эксперименты.

Спектр  $\gamma$ -излучения отработавшего топлива содержит линии, принадлежащие продуктам деления ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ) и вторичным нуклидам, образовавшимся в результате захвата нейтронов продуктами деления ( $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ ) (см. рис. 8). Активность  $i$ -го продукта деления в первом приближении по флюенсу нейтронов  $\Phi t$  можно записать:  $A_i \sim \Sigma_f \Phi t$ , активность  $j$ -го вторичного нуклида во втором приближении по  $\Phi t$  дается выражением:  $A_j \sim \Sigma_f \sigma_c^{j-1} \Phi t$ , тогда  $A_j/A_i \sim \sigma_c^{j-1} \Phi t$ . Аналогично записываются выражения для выгорания:  $B \sim \Sigma_f \Phi t$  и элементного отношения плутоний/уран в топливе:  $N_{Pu}/N_U \sim \sigma_c^{238} \Phi t$ . Проведенное рассмотрение показывает, что между выгоранием, отношением плутоний/уран и отношением активностей осколочных нуклидов должны существовать линейные связи. Эти связи имеют следующий вид:

$$R_y = c + m R_x, \quad (12)$$

где  $R_y$  — либо выгорание\*, либо отношение  $N_{Pu}/N_U$ ,

$$R_x = {}^{134}\text{Cs} / {}^{137}\text{Cs}.$$

Величины  $c$  и  $m$  зависят от спектра нейтронов, которыми облучалась ТВС и истории облучения. Зависимость от истории облучения объясняется тем, что период полураспада  $^{134}\text{Cs}$  сравним с временем облучения ТВС. Убыль  $^{134}\text{Cs}$  в результате радиационного захвата нейтронов существенно влияет на его накопление в топливе. Захват идет преимущественно на резонансных нейтронах, поэтому коэффициенты  $c$  и  $m$  зависят от жесткости спектра нейтронов.

В процессе исследований топлива реактора ВВЭР-440 измерялось выгорание и отношение  ${}^{134}\text{Cs}/{}^{137}\text{Cs}$ . Было установлено, что в диапазоне изменения выгорания 7–41 МВт·сут/кг действительно наблюдается линейная зависимость. Среднеквадратичное отклонение значений, вычисленных по корреляционной формуле, от результатов прямых измерений равнялось 4%.

Для исследований корреляций отношений  $N_{Pu}/N_U$  и  ${}^{134}\text{Cs}/{}^{137}\text{Cs}$  использовали данные разрушающих измерений содержания плутония и урана

\* При определении выгорания через отношение  ${}^{134}\text{Cs}/{}^{137}\text{Cs}$  можно обойтись без калибровки абсолютной эффективности спектрометра, что необходимо, если использовать методику, описанную в 2.1.

в топливе и  $\gamma$ -спектрометрических измерений  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ . Наблюдаемый разброс экспериментальных точек относительно корреляционной прямой мал (1–2%). Дело в том, что  $\sigma_c^{238}$  и  $\sigma_c^{133}$  имеют близкие зависимости от жесткости спектра нейтронов и поэтому коэффициенты  $c$  и  $m$  сохраняют свои значения при вариациях спектра.

Для уточнения корреляционных зависимостей нужно учитывать распад и выгорание нуклидов, что лишает метод корреляций его важного достоинства — простоты. Однако, в силу указанных причин, реальные зависимости могут существенно отличаться от линейных. В таких случаях корреляционные зависимости устанавливаются согласно экспериментальным данным и аппроксимируются подходящими функциями [4]. Например, связи между изотопными отношениями  $R$  и выгоранием  $B$  могут быть представлены формулой:

$$\lg R = k + a \lg B, \quad (13)$$

где  $k$  и  $a$  — коэффициенты, связывающие  $R$  и  $B$ .

В табл. 7 приведены параметры формулы (13) для топлива из реактора ВВЭР-440 с начальным обогащением 3,6%.

Таблица 7

$R$	$a$	$k$
$^{240}\text{Pu} / ^{239}\text{Pu}$	$0,71 \pm 0,04$	$-1,52 \pm 0,04$
$^{242}\text{Pu} / ^{241}\text{Pu}$	$1,23 \pm 0,04$	$-2,36 \pm 0,05$
$^{240}\text{Pu} / ^{238}\text{U}$	$1,03 \pm 0,06$	$-4,2 \pm 0,1$
$^{242}\text{Cm} / ^{238}\text{U}$	$2,2 \pm 0,2$	$-8,2 \pm 0,4$
$^{244}\text{Cm} / ^{238}\text{U}$	$4,7 \pm 0,2$	$-12,0 \pm 0,4$

#### Итоги рассмотрения

Относительные концентрации ряда изотопов тяжелых элементов и некоторых осколочных нуклидов одинаково зависят от флюенса нейтронов, и по результатам измерений относительной интенсивности  $\gamma$ -излучений этих нуклидов можно определять изотопный состав топлива.

Для каждого типа реакторов корреляционные зависимости имеют индивидуальный характер. Их устанавливают по результатам радиохимических исследований состава топлива.

Погрешность неразрушающего анализа состава топлива целой ТВС существенно больше, чем при анализах отдельных твэлов из-за необходимости введения поправок для учета неодинакового распределения  $^{137}\text{Cs}$  и

$^{134}\text{Cs}$  по диаметру ТВС и сильного поглощения их излучений внутри ТВС.

### 2.3. Определение выгорания по интенсивности нейтронного излучения топлива

Собственное нейтронное излучение отработавшего топлива возникает в результате спонтанного деления тяжелых нуклидов и  $(\alpha, \pi)$ -реакций на присутствующем в оксидном топливе  $^{18}\text{O}$ . Данные о выходах нейтронов спонтанного деления и нейтронов по  $(\alpha, \pi)$ -реакций для различных нуклидов приведены в табл. 8. Эти данные показывают, что интенсивными излучателями нейтронов спонтанного деления являются  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Cm}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ . Эти же нуклиды вместе с  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{241}\text{Am}$  образуют нейтроны путем  $(\alpha, \pi)$ -реакций.

В отработавшем топливе содержатся осколочные нуклиды, испускающие  $\gamma$ -излучения. В некоторых случаях под действием этих излучений могут происходить  $(\alpha, \pi)$ -реакции на  $^9\text{Be}$  и  $^2\text{H}$ . Однако при выдержке топлива более полугода только излучение  $^{106}\text{Ru}$  способно вызывать фотонейтронные реакции в дейтерии (порог реакции 2,23 МэВ), а излучения  $^{106}\text{Ce}$  и того же  $^{106}\text{Ru}$  в бериллии (порог 1,67 МэВ). Окружая топливо бериллием и тяжелой водой, можно по измерениям интенсивности фотонейтронного излучения определить содержание  $^{106}\text{Ru}$  и  $^{144}\text{Ce}$  с точностью около 4%, а затем, используя данные об их выходах при делении, оценить выгорание (5).

Собственное нейтронное излучение отработавшего топлива образуют несколько нуклидов, причем их относительные вклады зависят от глубины выгорания и времени охлаждения топлива. Выход собственных нейтронов сильно изменяется с глубиной выгорания: при увеличении выгорания топлива ВВЭР от 12 (МВт·сут)/кг до 28 (МВт·сут)/кг удельный выход нейтронов увеличивается в 60 раз. На рис. 9 показаны вклады отдельных нуклидов в нейтронное излучение при разных временах охлаждения топлива. Установлено, что при выгорании менее 15 (МВт·сут)/кг и временах охлаждения больше двух лет основным излучателем нейтронов является  $^{244}\text{Cm}$ , вклад других нуклидов и  $(\alpha, \pi)$ -реакций пренебрежимо мал. Содержание  $^{244}\text{Cm}$  в зависимости от выгорания изменяется по степенному закону:

$$N^{244} = 4,8 \cdot 10^{-12} B^{4,3} \quad (14)$$

Наблюдаемая корреляция между собственным нейтронным излучением топлива и его выгоранием послужила основой для создания метода и аппаратуры контроля за выгоранием [7]. Созданы установки для измерений нейтронной активности ТВС непосредственно в бассейне выдержки отработавших ТВС. В качестве детекторов используют камеры деления, снабженные

Таблица 8

Нуклид	Период спонтанного деления, лет	$\gamma$ (нейтр/деление)	Число спонтанных делений, 1/г·с	Число нейтронов, 1/г·с	Период $\alpha$ -распада, лет	Число $\alpha$ -частиц, 1/г·с	Число нейтронов (ожидаемы), 1/г·с
$^{235}\text{U}$	$3,5 \cdot 10^{17}$	1,7	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$7,03 \cdot 10^8$	$8,00 \cdot 10^4$	
$^{238}\text{U}$	$8,6 \cdot 10^{15}$	1,99	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$4,47 \cdot 10^9$	$1,25 \cdot 10^4$	
$^{239}\text{Pu}$	$5,5 \cdot 10^{15}$	2,3	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	24065	$2,33 \cdot 10^9$	38
$^{240}\text{Pu}$	$1,34 \cdot 10^{11}$	2,14	419	946	540	$8,43 \cdot 10^9$	140
$^{242}\text{Pu}$	$7,2 \cdot 10^{10}$	2,12	780	1600	$3,7 \cdot 10^5$	$1,45 \cdot 10^8$	2
$^{241}\text{Am}$	$1,15 \cdot 10^{14}$	2,4	0,50	1,15	433	$1,27 \cdot 10^{11}$	3700
$^{242}\text{Cm}$	$6,6 \cdot 10^6$	2,50	$8,2 \cdot 10^6$	$2,1 \cdot 10^7$	0,447	$1,22 \cdot 10^{14}$	$1,1 \cdot 10^7$
$^{244}\text{Cm}$	$1,34 \cdot 10^7$	2,69	$4,0 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^7$	18,11	$3,0 \cdot 10^{12}$	$9 \cdot 10^4$

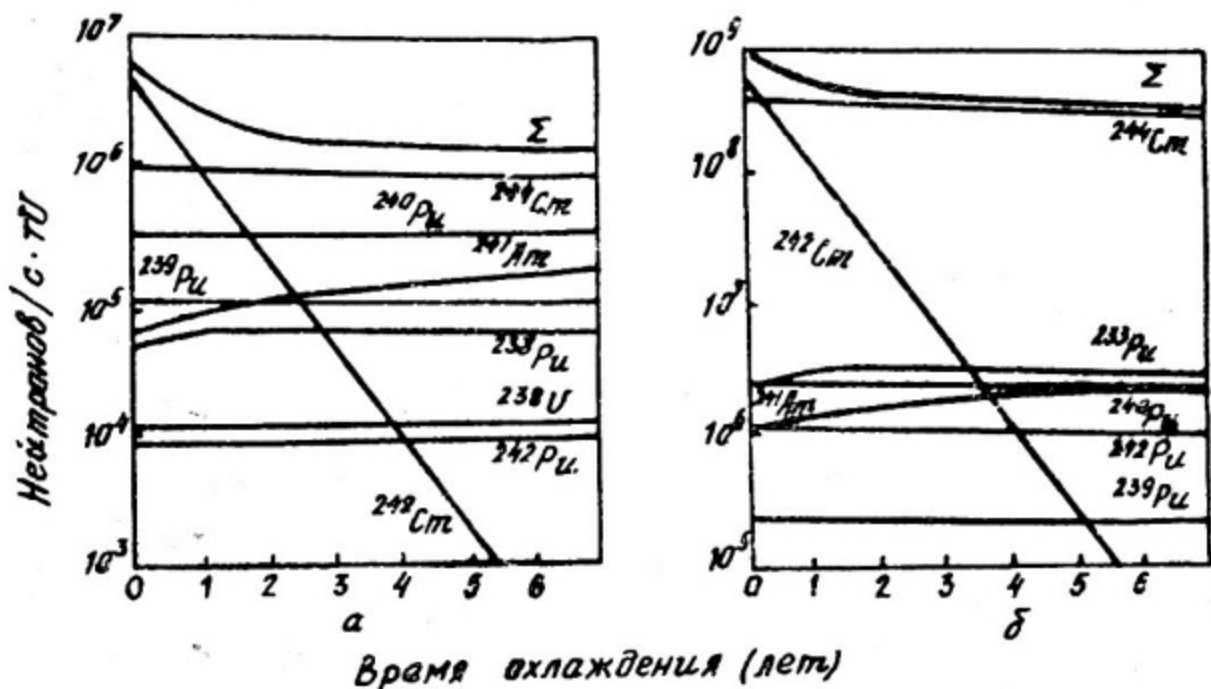


Рис. 9. Относительные вклады нуклидов в нейтронную активность топлива ВВЭР:  
 а – выгорание 6 МВт·сут/кг; б – выгорание 32 МВт·сут/кг

зарядочувствительными предусилителями. Рациональный выбор уровня дискриминации позволит отделить импульсы, созданные нейтронами, от фоновых импульсов, образованных  $\gamma$ -квантами. Герметизированная измерительная головка, содержащая несколько соединенных параллельно детекторов, одевается на чехол с ТВС и перемещается по высоте. Время измерения с одной ТВС составляет 5–10 мин. Погрешность определения содержания  $^{244}\text{Cm}$  около 5%. Затем по формуле (14) подсчитывают выгорание. Указанная формула дает усредненную зависимость, отклонения для отдельных ТВС обусловлены конкретными условиями их облучения в реакторе. Особенно велики различия в реакторах РБМК, где спектр нейтронов во время облучения не остается постоянным из-за изменений паросодержания в каналах и перегрузок топлива в соседних ячейках. В результате погрешность оценок выгорания по измерениям собственного нейтронного излучения около 30%.

В настоящее время накоплен опыт проведения измерений при временах охлаждения отработавшего топлива более полугода. При уменьшении времени охлаждения усиливается фон  $\gamma$ -излучения (и тормозного излучения возбуждаемого  $\beta$ -частицами), его спектр становится более жестким. При выдержках менее полугода большой вклад в собственное нейтронное излучение топлива вносит  $^{242}\text{Cm}$ . Связь между выходом нейтронов и глубиной выгорания усложняется, она представляет сумму вкладов  $^{244}\text{Cm}$  и  $^{242}\text{Cm}$ , которые описываются разными степенными функциями.

Измерения собственного нейтронного излучения топлива при малых временах охлаждения открывают возможность для оперативного контроля за выгоранием ТВС в процессе перегрузок реактора и более точного определения оптимальных позиций для их последующего размещения в активной зоне.

#### *Итоги рассмотрения*

Достоинства методов, основанных на регистрации собственного нейтронного излучения топлива и фотонейтронов, образующихся при окружении топлива мишенями из  $Be$  и  $D_2O$  обусловлены следующими причинами: простотой и надежностью аппаратуры, применяемой для регистрации нейтронов;

высокой проникающей способностью нейтронов и, следовательно, малым их поглощением внутри ТВС;

высокой скоростью измерений, обусловленной большой интенсивностью нейтронного излучения топлива;

возможностью проведения измерений вскоре после извлечения топлива из реактора, в то время как  $\gamma$ -спектрометрические измерения выгорания возможны только после определенного охлаждения топлива, когда излучения осколков-мониторов выделяются в спектре. При использовании  $(\gamma, n)$ -реакций на  $Be$  и  $D_2O$  фотонейтроны образуются  $\gamma$ -квантами с энергией 1,8–2,3 МэВ, поглощение которых внутри ТВС в 5–6 раз меньше, чем поглощение  $\gamma$ -квантов с энергией 500–800 кэВ, которые обычно регистрируют при  $\gamma$ -спектрометрических измерениях выгорания.

Несмотря на невысокую точность, методы определения выгорания по измерениям нейтронного излучения из-за своей простоты и экспрессивности находят практическое применение. Их используют, например, для контроля при комплектовании партий ТВС, направляемых на химическую переработку: в одну партию целесообразно объединять ТВС с одинаковым начальным обогащением и близким выгоранием.

## 2.4. Элементный анализ с помощью спектрометрии рентгеновского излучения

Характеристическое рентгеновское излучение атома происходит вследствие удаления электрона с оболочки. Образовавшаяся вакансия заполняется электроном с более высокого уровня. При этом испускается электромагнитное излучение с энергией, эквивалентной разности энергий уровней, между которыми совершается электронный переход.

Электронные оболочки атома обозначают символами  $K$  ( $n=1$ ),  $L$  ( $n=2$ ),  $M$  ( $n=3$ ),  $N$  ( $n=4$ ) и т.д. На каждой оболочке может находиться максимальное число электронов, равное  $2n^2$ . Энергии связи элект-

рона на каждой оболочке имеют определенные значения, которые зависят от заряда ядра  $Z$ . Поэтому спектр рентгеновского излучения атомов каждого химического элемента имеет индивидуальный характер.

Характеристическое рентгеновское излучение вещества можно возбуждать, облучая образец  $\gamma$ -лучами, заряженными частицами, излучением рентгеновской трубки [8]. Возбуждение происходит в результате поглощения первичного излучения (фотоэффект) или его рассеяния. Вероятность фотоэффекта зависит от энергии  $\gamma$ -лучей и атомного номера элемента. Вероятность максимальна, если энергия  $\gamma$ -лучей незначительно превышает энергию связи электронов на соответствующей оболочке. При рентгенометрических исследованиях образцов на содержание тяжелых элементов возложены разные варианты опыта:

1. Образец содержит внутренние источники возбуждения рентгеновского излучения (сильно радиоактивный образец, содержащий, например, осколки деления).

2. Для анализа требуется подсветка образца внешним источником (образец очищен от осколков деления).

3. Используется комбинированная подсветка внутренним и внешним источниками (например, анализа проб раствора топлива, где вероятность фотопоглощения  $\gamma$ -лучей осколков мала из-за малой плотности материала).

Самопоглощение рентгеновских излучений внутри топлива и образцов тяжелых нуклидов велико, наибольшей проникающей способностью обладают кванты излучений  $K$ -серий, энергии которых (кэВ) даны в табл. 9.

Т а б л и ц а 9

Элемент	${}_{90}Th$	${}_{91}Pa$	${}_{92}U$	${}_{93}Np$	${}_{94}Pu$	${}_{95}Am$	${}_{96}Cm$
$K_{\alpha 1}$	93,33	95,85	98,42	100,78	103,3	105,95	108,74
$K_{\alpha 2}$	89,94	92,27	94,65	96,84	99,17	101,61	104,17

Для возбуждения рентгеновских  $K$ -излучений актиноидов используются радиоактивные источники  ${}^{57}Co$  (энергия  $\gamma$ -излучения 122 кэВ) и  ${}^{153}Gd$  (энергия  $\gamma$ -излучения около 100 кэВ), а также  ${}^{192}Ir$  (310,6 кэВ). При использовании  ${}^{192}Ir$  меньше вероятность возбуждения, но меньше и фон рассеянных квантов в области  $K$ -линий актиноидов, а значит лучше соотношение эффект/фон. Активности перечисленных источников десятки Ки. Схема экспериментальной установки с внешним источником дана на рис. 10.

Для спектрометрии рентгеновских излучений используют ППД разных типов: планарные  $Ge(Li)$  и из сверхчистого  $Ge$ , а также  $Si(Li)$ , все они оснащаются охлаждаемыми предусилителями. Такие ППД обладают

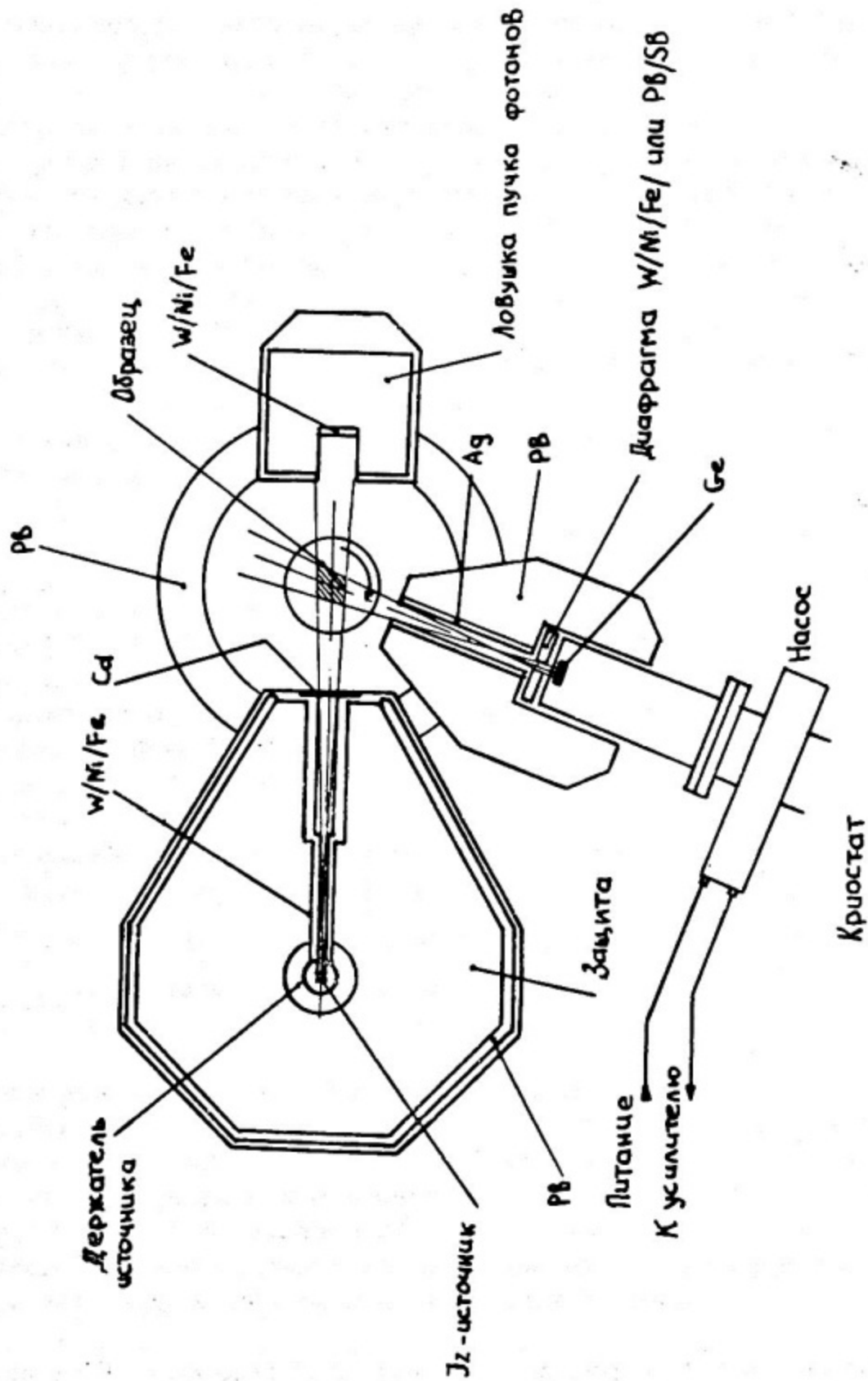


Рис. 10. Схема экспериментальной установки при активном рентгенофлуоресцентном анализе

максимальной разрешающей способностью (500 эВ) и достаточно высокой эффективностью в диапазоне энергий  $K$ - и  $L$ -излучений актиноидов.

Электронные системы полупроводниковых спектрометров способны пропускать без искажений лишь несколько тысяч импульсов в секунду. При измерениях с образцами отработавшего топлива импульсы, создаваемые рентгеновским излучением актиноидов, составляют малую часть от всех импульсов, проходящих по спектрометрическому тракту, поэтому набор полезной информации длится долго — десятки минут. Если с помощью коллиматора сформировать пучок квантов от образца, направить его на подходящую кристаллическую решетку и расположить ППД под соответствующим углом к решетке, то в ППД будут попадать лишь кванты определенных энергий (например, кванты с энергиями 90–130 кэВ). В этом случае загрузка спектрометра импульсами от квантов других энергий ослабевает, скорость набора полезной информации многократно повышается, продолжительность измерения уменьшается.

При измерениях спектров излучения отработавших урановых твэлов наблюдаются линии характеристических рентгеновских излучений урана и плутония [9], источником возбуждения которых являются  $\gamma$ -кванты продуктов деления. Число квантов рентгеновского излучения  $i$ -го элемента  $I_i$  связано с содержанием этого элемента  $N_i$ , функцией возбуждения  $K$ -излучения  $W_i^K$  и его выходом  $\omega_i^K$  следующим соотношением:

$$I_i = N_i W_i^K \omega_i^K. \quad (15)$$

Функция возбуждения представляет собой произведение сечения фотоэффекта на  $K$ -оболочке  $\sigma_{\varphi}^i(E)$  на поток  $\gamma$ -квантов  $\Phi_{\gamma}^i(E)$  ( $E_{\text{гр}}^i$  — порог фотоэффекта):

$$W_i^K = \int_{E_{\text{гр}}^i}^{\infty} \sigma_{\varphi}^i(E) \Phi_{\gamma}^i(E) dE. \quad (16)$$

С учетом зависимости сечения фотоэффекта от заряда атомов исследуемого элемента и энергии  $\gamma$ -квантов ( $\sigma_{\varphi}^i \sim \frac{Z_U^2}{E_{\gamma}^3}$ ) получаем формулу для определения отношения концентраций в топливе урана и плутония по результатам измерений интенсивностей их рентгеновских излучений:

$$\frac{N_{Pu}}{N_U} = \frac{I_{Pu}}{I_U} \left( \frac{Z_U}{Z_{Pu}} \right)^5 \left\{ 1 + \frac{\int_{E_K^U}^{E_{Pu}} [\Phi_{\gamma}(E)/E_{\gamma}^3] dE}{\int_{E_K^{Pu}}^{\infty} [\Phi_{\gamma}(E)/E_{\gamma}^3] dE} \right\} \frac{\omega_{\gamma}^K}{\omega_{Pu}^K}. \quad (17)$$

Для оценок отношения интегралов нужно знать спектр  $\gamma$ -излучения продуктов деления  $N_{\gamma}(E)$  в области энергии выше  $E_K^U$ , который изменяется в зависимости от времени охлаждения топлива.

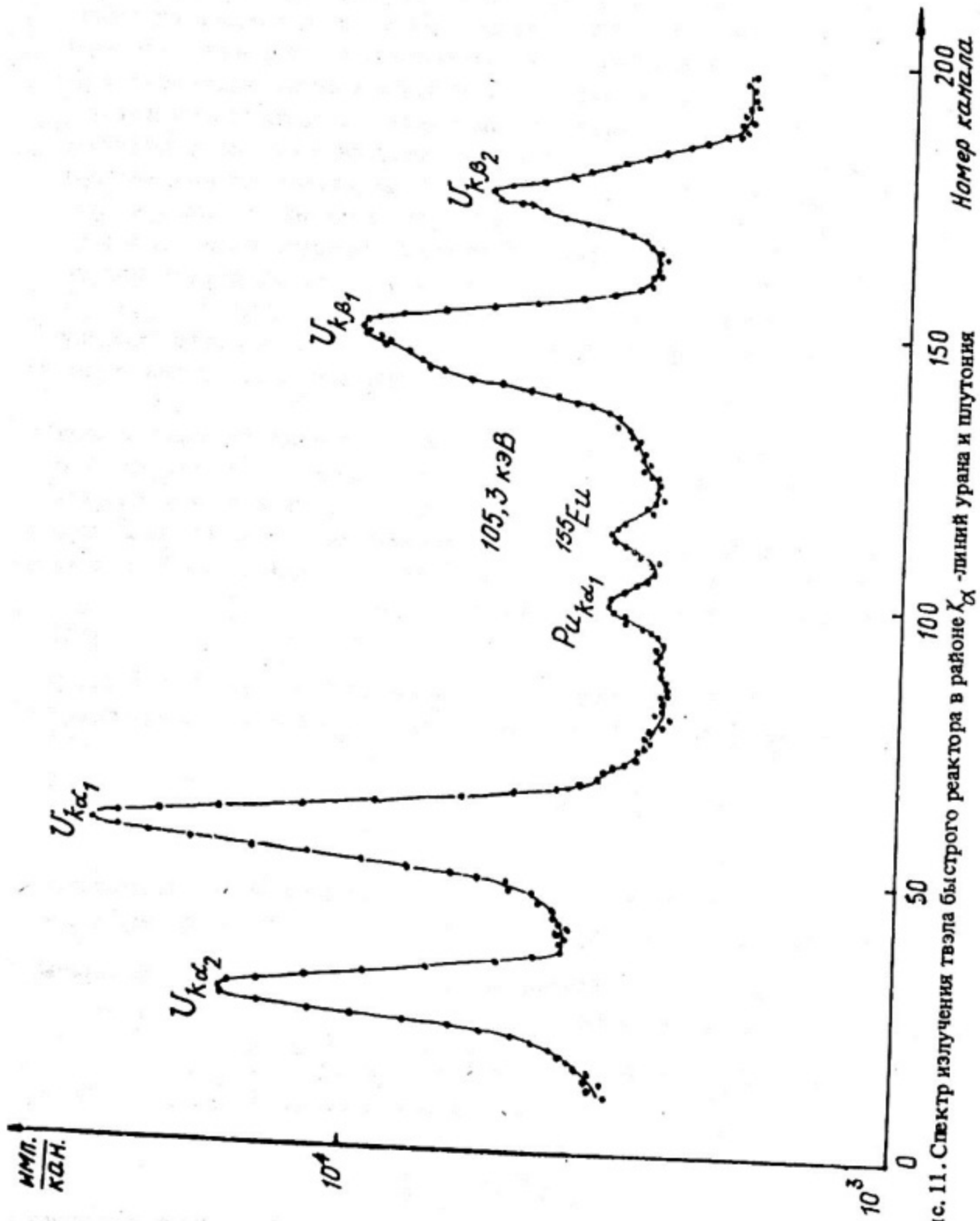


Рис. 11. Спектр излучения твэла быстрого реактора в районе  $K_{\alpha}$ -линий урана и плутония

По относительной интенсивности рентгеновских линий 103,7 кэВ ( $Pu$ ) и 98,4 кэВ ( $U$ ) (рис. 11) можно определять отношение  $N_{Pu}/N_U$  в поверхностном слое топлива\*. Если плутоний распределен равномерно по диаметру твэла (ТВС), полученный результат характеризует содержание плутония в твэле (ТВС), если неравномерно — для определения содержания нужны сведения о распределении плутония по диаметру.

Распределение плутония зависит от спектра нейтронов, которыми облучалось топливо. Из-за малой величины сечения реакции  $^{238}U(p, f)$  и малого диаметра твэлов в активных зонах быстрых реакторов блокировка внутреннего объема твэлов мала и плутоний распределен равномерно по их поперечным сечениям. В тепловых реакторах сечение захвата нейтронов в  $^{238}U$  большое и скорость образования плутония к центру твэлов снижается. Поэтому измерения рентгеновского излучения дают завышенную оценку содержания плутония и требуется ее корректировка на основе данных о распределении плутония по диаметру твэла (ТВС). Погрешность корректировки и относительно низкое содержание плутония в топливе тепловых реакторов из-за его интенсивного выгорания обуславливает низкую точность оценки (15–20 %).

Для определения содержания плутония в отработавших ТВС быстрых реакторов проводят измерения излучения со всех 6 граней на уровне ее полувысоты, по результатам измерений вычисляют среднее значение  $(N_{Pu}/N_U)_0$  и вносят следующие поправки:

$K_Z$  — учитывает изменение содержания плутония по высоте ТВС. Ее определяют по результатам специальных измерений или из расчета;

$K_Z$  — учитывает повышенное (на несколько процентов) накопление плутония в твэлах, расположенных вблизи оболочки ТВС;

$K_C^{Pu-U}$  — учитывает некоторые различия коэффициентов поглощения рентгеновских квантов  $Pu$  и  $U$  и эффективностей их регистрации. Поправка мала (1-2 %), так как указанные эффекты почти полностью компенсируют друг друга.

Исправленное значение  $(N_{Pu}/N_U)'_0 = (N_{Pu}/N_U)_0 K_Z K_Z K_C^{Pu-U}$  используют для определения содержания плутония в ТВС:

$$N_{Pu}^{TBC} = (N_{Pu}/N_U)'_0 \cdot (N_U^{TBC} - B - N_{Pu}^{TBC}). \quad (18)$$

Точность такого анализа может достигать 4 %. Достоверность получаемых данных неоднократно подтверждена путем взвешивания плутония, выделенного из ТВС и твэлов, ранее подвергнутых рентгеноспектрометрическим исследованиям.

\* Для излучения с энергией 100 кэВ слой половинного поглощения в  $UO_2$  равен 0,12 мм.

Измерения возможны, если содержание плутония в топливе превосходит 0,5 %, с ростом концентрации плутония точность результатов повышается. Метод пригоден для анализов элементного состава необлученного и облученного смешанного плутоний-уранового и уран-ториевого топлива (в растворах, порошках и изделиях — твэлах, ТВС).

#### *Итоги рассмотрения*

Анализ, основанный на спектрометрии рентгеновского излучения, может являться неразрушающим или разрушающим, анализируемое вещество может находиться в разных агрегатных состояниях.

Для измерений используют ППД, их разрешающая способность в диапазоне  $K$ -излучений антиноидов должна быть не хуже 600–700 эВ.

Рентгеноспектрометрическая методика определения содержания плутония в отработавших ТВС может использоваться для массовых анализов отработавших ТВС быстрых реакторов на АЭС и на предприятиях внешнего топливного цикла.

Разрушающие рентгеноспектрометрические анализы с применением внешних источников возбуждения могут проводиться на относительно малых образцах, содержащих несколько микрограммов вещества.

### 3. РАЗРУШАЮЩИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### 3.1. Метод изотопного разбавления

Метод изотопного разбавления [10] служит для определения количества  $m_x$  элемента  $Z$  в образце-исследуемого вещества. Изотопный состав  $x_i$  этого элемента должен быть известен.

Метод основан на использовании известного количества индикатора в виде того же элемента, имеющего изотопный состав, отличающийся от состава элемента в анализируемом образце.

В раствор исследуемого вещества добавляется определенное количество индикатора  $m_0$  с изотопным составом  $x_i^0$ . После их смешивания берут пробу, изотопный состав элемента в пробе  $\bar{x}_i$  отличен от состава в образце и индикаторе:

$$\sum_i x_i = \sum_i x_i^0 = 1 ,$$

$$\bar{x}_i = \frac{1}{A_i} [m_x x_i + m_0 x_i^0] / \sum_i \frac{1}{A_i} [m_x x_i + m_0 x_i^0] , \quad (19)$$

где  $A_i$  — атомная масса  $i$ -го изотопа элемента  $Z$ . Отношение содержаний изотопов  $i$  и  $j$  в смеси дается выражением:

$$\frac{\bar{x}_i}{\bar{x}_j} = \frac{1}{A_i} [\pi_x x_i + \pi_0 x_i^0] / \frac{1}{A_j} [\pi_x x_j + \pi_0 x_j^0]. \quad (20)$$

Откуда получают формулу для определения  $\pi_x$ :

$$\pi_x = \pi_0 \frac{\bar{x}_j^2}{x_i^0} \left[ 1 - \frac{x_j^0}{\bar{x}_j} \frac{\bar{x}_i A_i}{A_j} \right] / \left[ \frac{\bar{x}_i}{\bar{x}_j} - \frac{x_j A_i}{x_i A_j} - 1 \right]. \quad (21)$$

Минимальная погрешность нахождения  $\pi_x$  будет, если  $x_i^0 \gg x_j^0$  и  $x_i \ll x_j$  при  $\pi_x \approx \pi_0$ , т.е. желательно, чтобы в индикаторе был изотоп, которого нет в исследуемом образце и отсутствовал изотоп, концентрация которого в образце наибольшая.

Чтобы использовать метод изотопного разбавления, нужно иметь подходящий индикатор с известным составом и прибор для измерений изотопных отношений в образце и смеси (обычно масс-спектрометр, реже  $\alpha$ -спектрометр). С помощью метода изотопного разбавления определяют содержание в топливе урана, плутония и осколочных нуклидов.

При анализах содержания урана в образцах топлива в качестве индикатора используют  $^{233}\text{U}$ , содержание плутония определяют с помощью индикаторов из  $^{242}\text{Pu}$  или  $^{238}\text{Pu}$ . В процессе приготовления смеси выполняются сложные операции дистанционного взвешивания образца и отбора определенных количеств растворов образца и индикатора. Необходимо добиваться хорошего смешивания образца и индикатора, чтобы уран (плутоний) из образца и индикатора приобрели одинаковые свойства и в процессе последующих превращений (при выделении элемента из раствора топлива, при образовании ионов в ионном источнике масс-спектрометра) вели себя идентично. Для этого применяют многократные окислительно-восстановительные циклы.

Чувствительность метода изотопного разбавления определяется количеством индикатора, которое необходимо для анализа, а также количеством исследуемого материала, которое нужно использовать, чтобы изотопные составы смеси и индикатора стали существенно различаться. При работе вблизи предела чувствительности, а также в случае, если количество элемента в образце намного превышает количество добавленного индикатора, погрешности анализа велики. Важный ограничивающий фактор — загрязнения из воздуха, со стенок установки, из химических реактивов (например, загрязнение образца ураном из окружающей среды). Обычно для анализов используют образцы урана массой несколько микрограммов и плутония массой несколько десятых долей микрограмма.

Метод изотопного разбавления с масс-спектрометрическим окончанием дает возможность определять содержание плутония в топливе с погрешностью 0,5 %, если его содержание достигает 0,5 % и более.

#### Итоги рассмотрения

Метод изотопного разбавления применяется для определения содержания определенного химического элемента в образце с неизвестным составом. Он может быть применен примерно к 80 % существующих элементов.

Метод должен быть использован при масс-спектрометрических, а также  $\alpha$ - и  $\beta$ -спектрометрических измерениях.

### 3.2. Масс-спектрометрия

Траектории движения ионов в электрических и магнитных полях зависят от их масс и скоростей. Уравнение, описывающее движение ионов, имеет вид:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = qe\vec{E} + qe[\vec{v} \vec{B}], \quad (22)$$

где  $m$  — масса иона;  $qe$  — заряд;  $\vec{v}$  — скорость иона;  $\vec{E}$  — напряженность электрического поля;  $\vec{B}$  — вектор индукции магнитного поля.

Если пучок моноэнергетических ионов направить в поперечное магнитное поле, то их траектории будут представлять собой круговые орбиты с радиусами кривизны, пропорциональными массам ионов. Поэтому ионы разных масс имеют разные траектории, что позволяет их разделить и идентифицировать [11, 12].

Не все ионные источники производят моноэнергетические ионы. В статическом магнитном поле немонаэнергетические ионы разделяются и по массам и по энергиям, что затрудняет их анализ. Чтобы преодолеть эту трудность, вместе с магнитным полем используют электрическое поле. Подобрать соответствующие магнитное и электрическое поля, можно скомпенсировать эффект разделения ионов по энергии. Приборы, использующие такой принцип, называются спектрометрами с двойной фокусировкой.

В переменных электрических полях ионы изменяют свою энергию или траекторию (или то и другое). Эти изменения зависят от частоты изменений напряженности поля, скорости движения и массы ионов. Если в переменном поле изменяется энергия ионов и это изменение связано с массой ионов, то, анализируя их распределение по энергии, можно определить распределение по массам.

На современных масс-спектрометрах можно разделять изотопы самых тяжелых элементов, если даже их содержания в смеси отличаются в  $10^4$  раз.

Процесс масс-спектрометрического анализа включает этапы формирования ионного пучка из атомов (молекул) исследуемого вещества, разделения ионов с помощью магнитного или электрического полей и улавливания ионов с одинаковым отношением массы к заряду.

Масс-спектрометр состоит из следующих элементов: источника ионов (выполняет функцию получения и ускорения ионов, формирования пучка или пакета ионов); анализатора (служит для разделения ионов в зависимости от соотношения между их массами); детектирующей системы (осуществляет регистрацию ионов, накопление и обработку информации).

Процесс анализа распадается на ряд этапов:

- ввод газа (пара) исследуемого вещества в источник ионов;
- получение ионов из атомов или молекул газа (пара) и формирование их в пучок или пакет;
- разделение ионов по массам;
- детектирование ионов;
- регистрация ионных токов;
- обработка результатов.

Интенсивности линий в измеренном масс-спектре связаны с содержанием отдельных компонент в исследуемом образце:

$$H_i = k_i P_{i0}, \quad (23)$$

$H_i$  — высота (или площадь) пика в масс-спектре,  $P_{i0}$  — весовое или относительное количество отдельной компоненты в образце,  $k_i$  — коэффициент пропорциональности.

Величина  $k_i$  зависит от того, какая часть анализируемой компоненты образца попала в детектор и была зарегистрирована, что, как правило, неизвестно. Поэтому с помощью масс-спектрометров обычно проводят только относительные измерения.  $k_i$  является характеристикой чувствительности прибора, и для каждого вида атомов (молекул) имеет свое значение. Требуется, чтобы коэффициент  $k_i$  оставался неизменным во время измерения, что не всегда выполняется. Для проведения абсолютных количественных измерений градуируют приборы для определения величин  $k_i$ .

Начальная стадия анализа — ввод пробы в источник. Ввод твердого вещества в область ионизации осуществляется путем его нанесения на эмиттер. Для получения ионов из атомов твердых легколетучих веществ используют испарение. Для ионизации тугоплавких веществ применяют искровой разряд, лазерное облучение, ионную или электронную бомбардировку.

Масс-спектрометры используют для изотопного и элементного (методом изотопного разбавления) анализов состава отработавшего топлива.

Для проведения изотопных анализов готовят образцы выделенных из топлива урана, плутония, ТПЭ. При элементных анализах и измерениях выгорания образцы топлива смешивают с индикаторами-метками.

Атомы актиноидов могут находиться в разных валентных состояниях и химических соединениях. Процесс приготовления смеси материалов образца и индикатора не сводится к простому механическому перемешиванию, требуется придать им одинаковые свойства, чтобы на последующих этапах масс-спектрометрического анализа их поведение было идентичным. Количество материала в образце ограничено следующими обстоятельствами:

экспериментальная установка обслуживается вручную, не дистанционно, ее загрязнение радиоактивными веществами не должно превышать нормы безопасной работы;

при слишком малом количестве анализируемого материала результат опыта может быть искажен из-за попадания в образец веществ из окружающей среды.

Обычно масса уранового образца составляет несколько десятых долей микрограммов. Снижение необходимого для анализа количества материала дает существенные преимущества: малое загрязнение химического оборудования и спектрометра, что позволяет поддерживать максимальную чувствительность\*, расширения круга задач, для решения которых может быть использована масс-спектрометрия (в том числе анализ ТПЭ). При усовершенствовании конструкции ионного источника и системы регистрации ионов удается проводить анализы образцов с содержанием изотопов  $10^{-8}$ – $10^{-9}$  г (ошибка в определении содержания 1–2 %) и даже  $10^{-10}$ – $10^{-11}$  г (ошибка 5–10 %) [13].

Развитие методики анализа нанограммовых образцов создало основу для использования так называемой техники *Resin - Bead*: зерно анионообменной смолы диаметром менее 1 мм выдерживается в растворе кислоты, содержащей смесь элементов в течение 20–40 час. Уран и плутоний сорбируются на этом зерне, которое служит образцом для масс-спектрометрического анализа. Применение такой техники устраняет необходимость транспортировки высокоактивных образцов топлива в аналитическую лабораторию.

В ионном источнике атомы образца превращаются в ионы, которые с помощью электрического поля направляются в анализатор. Энергии ионов пропорциональны их зарядам, и, если заряды одинаковые, то источник производит моноэнергетические ионы. При использовании некоторых типов источников разброс ионов по энергиям меньше 0,05 % и даже 0,01 %.

Для исследований образцов тяжелых нуклидов широко используется масс-спектрометрия с термоэмиссионными источниками ленточного типа. В таком источнике анализируемый образец наносят на ленту-испаритель, ионизация происходит вблизи другой ленты – ионизатора. Коэффициент извлечения ионов равен нескольким процентам. Вакуум ниже  $10^{-7}$ .

\* Изотопическая чувствительность – отношение фонового тока ионов в точке спектра масс  $M \pm 1$  к току ионов с массой  $M$ .

В последнее время используют ионные источники кассетного типа, содержащие несколько образцов (до 11) для последовательных анализов. При этом достигается экономия времени на замену и откачку, поскольку образцы сменяются без потери вакуума.

В начале масс-спектрометрического анализа в результате преимущественного испарения легких изотопов состав элемента в паре отличается от его состава в образце (дискриминация по массе, эффект возрастает при анализах малых образцов). Лишь спустя определенное время в паре устанавливаются истинные значения изотопных отношений. Из-за выгорания образца ток ионов изменяется со временем. Эти эффекты могут вносить систематические погрешности в результаты анализов.

Для введения поправок на дискриминационный эффект используют индикатор, содержащий по два различающихся по массе и отсутствующих в образце изотопа урана и плутония:  $^{233}\text{U} + ^{236}\text{U} + ^{242}\text{Pu} + ^{244}\text{Pu}$ . Смешав этот индикатор с образцом и измерив масс-спектр смеси, можно по линиям указанных изотопов оценить дискриминационный эффект и скорректировать его влияние на результат анализа состава образца.

Ионы из источника под действием электрического поля выходят в анализатор, где сканирование масс-спектра может производиться магнитным полем: в зависимости от напряженности поля происходят изменения траекторий движения ионов, так что в детектор последовательно попадают ионы разных масс. Если вместо медленного сканирования магнитным полем использовать быстрое сканирование электрическим полем с помощью изменений ускоряющего напряжения на источнике в сочетании с методом счета отдельных ионов детектором, то выгоранием образца в источнике можно пренебречь. Ускоряющее напряжение на источнике ионов изменяется, каждому значению напряжения соответствует определенная масса ионов регистрируемых детектором. Сканирование электрическим напряжением используется, когда диапазон различий масс ионов мал, сканирование магнитным полем — когда широк.

Для регистрации ионов применяют разные детекторы и разные режимы измерений (счетный и токовый). Токовый режим применяют при анализах относительно больших образцов. Распространенный тип детектора — электронные умножители (ВЭУ) с коэффициентом усиления  $\sim 10^6$ .

В настоящее время получают распространение многоколлекторные детектирующие системы. Каждый из коллекторов (цилиндр Фарадея) настроен на определенную массу иона, система в целом одновременно дает информацию о содержании в образце нескольких изотопов (до 9). Например, при анализе образца плутония можно сразу накапливать информацию о содержании в нем изотопов с массами 238—244. Анализ ведется без сканирования. Применение многоколлекторной системы позволяет в несколько раз сократить продолжительность измерений.

При использовании обычного масс-спектрометра (один образец в ионном источнике, один коллектор) за неделю удастся проанализировать

лишь один-два образца (включая анализы содержания  $U$ ,  $Pu$ ,  $Am$  и их изотопных составов).

В процессе масс-спектрометрического исследования топлива образцы растворяют и отбирают пробы раствора для анализов. Для изотопных анализов выделяют из раствора образцы урана и плутония и производят их очистку. В урановом образце определяют содержание изотопов  $^{234}U$ ,  $^{235}U$ ,  $^{236}U$ ,  $^{238}U$ , в плутониевом образце —  $^{238}Pu$ ,  $^{239}Pu$ ,  $^{240}Pu$ ,  $^{241}Pu$ ,  $^{242}Pu$ . Точность при изотопных анализах топлива ВВЭР достигает 0,1–0,5%. Для определения содержания  $^{238}Pu$  необходима тщательная очистка плутония от урана, иначе результат может быть искажен из-за присутствия  $^{238}U$ .

Для определения массовых долей урана и плутония в топливе применяют изотопное разбавление, индикаторами служат  $^{235}U$  и  $^{242}Pu$ . При одновременном анализе содержания урана, плутония и выгорания топлива в пробу раствора вносят комплексную метку — индикатор  $^{235}U + ^{242}Pu + ^{142}Nd$ , а затем выделяют уран, плутоний и неодим и измеряют их масс-спектры. По результатам измерений, используя формулу (21), подсчитывают содержание в топливе осколка-монитора выгорания и суммарные содержания изотопов урана и плутония. Выгорание топлива в % определяют по формуле:

$$B = \frac{100 N_M}{N_0 \langle Y_M \rangle} / \left( 1 + \frac{N_{Pu}}{N_U} + \frac{N_M}{N_U \langle Y_M \rangle} \right), \quad (24)$$

где  $N_M$ ,  $N_U$ ,  $N_{Pu}$  — концентрации осколка-монитора, урана и плутония в топливе;  $\langle Y_M \rangle$  — выход осколка-монитора с учетом вкладов от делений всех тяжелых нуклидов, присутствующих в топливе.

Выгорание топлива определяют путем изотопного разбавления, меткой-индикатором служит  $^{150}Nd$ . В качестве монитора выгорания при анализах топлива ВВЭР используют  $^{148}Nd$ , выход которого одинаковый при делении  $^{235}U$  (1,69%) и  $^{239}Pu$  (1,70%). В быстрых реакторах выходы продуктов деления могут изменяться в зависимости от спектра нейтронов и захват нейтронов в осколке-мониторе заметно влияет на его накопление: при выгорании 10% топлива потеря монитора из-за выгорания может достигать 5%. При анализах топлива быстрых реакторов мониторами служат  $^{143}Nd$ ,  $^{145}Nd$ ,  $^{146}Nd$ . Их суммарный выход для всех делящихся изотопов одинаковый и практически не зависит от спектра нейтронов, они не имеют изобаров среди других элементов.

Выгорание топлива тепловых реакторов определяется с погрешностью 1,5–2,0%, выгорание топлива быстрых реакторов — с несколько большей погрешностью.

#### Итоги рассмотрения

Масс-спектрометрию с изотопным разбавлением используют для анализов элементного состава топлива.

Масс-спектрометрия является наиболее точным методом определения изотопных концентраций  $^{239}Pu$ ,  $^{240}Pu$ ,  $^{241}Pu$ ,  $^{242}Pu$ ,  $^{235}U$ ,  $^{236}U$  и

выгорания топлива, практически единственным методом определения  $^{242}\text{Pu}$  и  $^{236}\text{U}$ .

Возможны анализы на рекордно малых количествах вещества, что позволяет использовать масс-спектрометрию при исследованиях изотопного состава ТПЭ (рис. 12).

Недостатком метода является необходимость специальной химической подготовки образцов, сложность техники измерений. При анализах методом изотопного разбавления требуется дополнительная операция смешивания образца и индикатора.

### 3.3. $\gamma$ -Спектрометрия

В результате  $\alpha$ - и  $\beta$ -распадов часто образуются ядра в возбужденных состояниях. Переходы ядер из одного состояния в другое сопровождаются испусканием  $\gamma$ -квантов с энергиями  $10^4$ – $10^6$  эВ. Их спектр дискретный, различия энергий квантов одного перехода порядка ширины уровней, т.е. не превосходит нескольких эВ.

При регистрации  $\gamma$ -квантов в зависимости от вида взаимодействия в детекторе может поглощаться вся энергия кванта или лишь некоторая ее часть. В первом случае возникающий импульс регистрируется в пике полной энергии. Такой импульс возникает при фотоэлектрическом поглощении кванта или в результате многократного рассеяния кванта в реакторе и последующего фотопоглощения. При  $\gamma$ -спектрометрических измерениях содержание радиоактивного нуклида в образце определяют по числу испускаемых им  $\gamma$ -квантов, которое прямо пропорционально площади соответствующего фотопика в полученном спектре.

Применения  $\gamma$ -спектрометрии при анализах выгорания топлива были описаны в разделе 2.1. Рассмотрим возможности использования этого метода для исследований изотопных составов тяжелых элементов [14].

При  $\alpha$ -распадах изотопов плутония испускается  $\gamma$ -излучение, однако сильный фон, создаваемый продуктами деления, делает невозможным их наблюдение в спектре отработавшего топлива. Для исследований используют образцы выделенного и очищенного плутония (уровень очистки  $\leq 20 \frac{5 \text{ г. осколка}}{\text{г. плутония}}$ ).

В спектрах излучений образцов плутония присутствуют 8 групп линий с энергиями около 100 кэВ и выше (табл. 10). Вероятности испускания перечисленных  $\gamma$ -квантов изотопами плутония малы. Для спектрометрии во всех указанных интервалах энергии могут быть использованы коаксиальные  $\text{Ge}(\text{Li})$ -детекторы с достаточно высокой разрешающей способностью (около 1,5 кэВ при  $E_{\gamma} = 662$  кэВ).

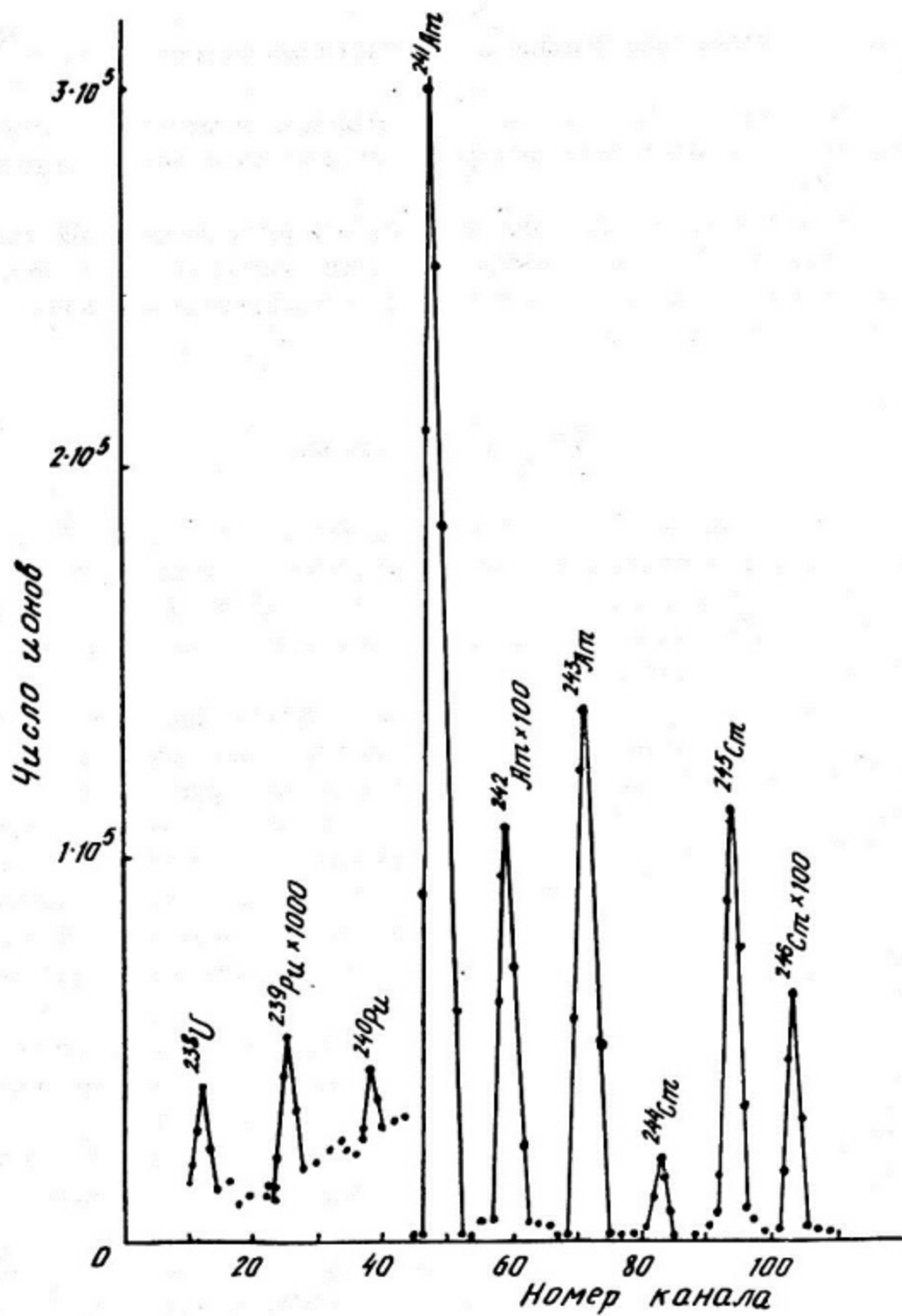


Рис. 12. Масс-спектр смеси изотопов америция и юрия

Энергия $\gamma$ -лучей (кэВ)	Число пиков	Излучающие изотопы
94–104	14	Все изотопы плюс рентгеновское излучение
110–129	18	Все изотопы плюс рентгеновское излучение
141–152	8	$^{238}\text{Pu}$ , $^{239}\text{Pu}$ , $^{241}\text{Pu}$ , $^{241}\text{Am}$
160–164	5	$^{238}\text{Pu}$ , $^{239}\text{Pu}$ , $^{241}\text{Pu}$ , $^{241}\text{Am}$
203–208	2	$^{239}\text{Pu}$ , $^{241}\text{Pu}$ , $^{241}\text{Am}$
332–345	6	$^{239}\text{Pu}$ , $^{241}\text{Pu}$ , $^{241}\text{Am}$
367–382	8	$^{239}\text{Pu}$ , $^{241}\text{Pu}$ , $^{241}\text{Am}$
632–644	14	$^{239}\text{Pu}$ , $^{240}\text{Pu}$ , $^{241}\text{Am}$

С наибольшими вероятностями при распадах изотопов плутония испускаются  $\gamma$ -кванты с энергиями 30–60 кэВ (рис. 13). Для измерений в этом диапазоне используют планарные германиевые и  $\text{Si}(\text{Li})$ -детекторы\* с разрешением  $\leq 500$  эВ при энергии квантов 60 кэВ. Скорость набора информации при измерениях в диапазоне 30–60 кэВ во много раз выше, чем при регистрации излучений, перечисленных в табл. 9.

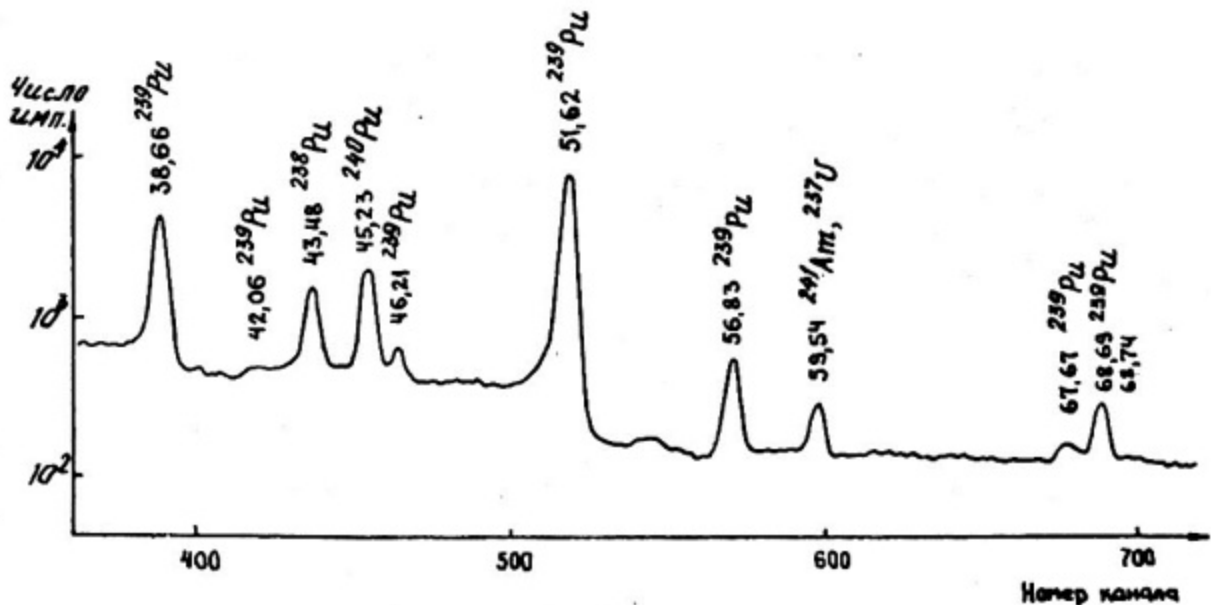


Рис. 13. Спектр  $\gamma$ -излучения образца плутония, очищенного от америция в диапазоне энергии 30–100 кэВ, измеренный с помощью планарного германиевого детектора

\* Эффективность  $\text{Si}(\text{Li})$ -детекторов ниже, чем германиевых, и быстро уменьшается с ростом энергии: эффективности при энергии квантов равной 60 кэВ различаются почти в 10 раз.

Низкоэнергетические  $\gamma$ -кванты 43, 48 кэВ, 45,23 кэВ, 51,63 кэВ, 59,54 кэВ и 64,83 кэВ характеризуют содержание  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  и  $^{242}\text{Pu}$  в образце (см. рис.13). Наблюдению линий 43,48 кэВ, 45,2 кэВ и 54,63 кэВ может мешать сильный фон, создаваемый рассеянными квантами излучения 59,54 кэВ  $^{241}\text{Am}$ . При определении содержания  $^{238}\text{Pu}$  следует учитывать вклад излучения 43,42 кэВ  $^{241}\text{Am}$  (его квантовый выход равен  $7,3 \cdot 10^{-4}$ ) в пик 43,48 кэВ  $^{238}\text{Pu}$ . Для повышения точности анализа перед началом измерений образец очищают от америция. Если изотопное отношение  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  в образце мало, при определении площади пика 45,2 кэВ следует учитывать присутствие близко расположенных пиков 46,2 кэВ и 46,7 кэВ (их суммарный выход равен  $0,8 \cdot 10^{-5}$ ) и пользоваться соответствующими программами разложения спектра на ЭВМ.

Определив площади пиков исследуемых изотопов  $S_i$ ,  $S_j$  в измеренном спектре, находят искомое изотопное отношение по формуле:

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{S_i I_j \varepsilon_j k_c^j \lambda_j}{S_j I_i \varepsilon_i k_c^i \lambda_i}, \quad (25)$$

где  $\lambda$  — постоянная распада изотопа;  $I$  — квантовый выход его излучения;  $\varepsilon$  — эффективность регистрации этого излучения в фотопике;  $k_c$  — поправка, учитывающая поглощение излучения внутри образца (самопоглощение).

В табл. 11 приведены сведения о наиболее интенсивных  $\gamma$ -излучениях изотопов плутония.

Таблица 11

Нуклид	Энергия излучения (кэВ)	Выход излучения (квантов на $10^5$ распадов)
$^{238}\text{Pu}$	43,48	38,2
	99,95	3,43
$^{239}\text{Pu}$	51,6	27,1
	129,3	6,41
	375,1	1,55
	413,7	1,46
$^{240}\text{Pu}$	45,2	43,5
	104,2	7,18
	160,3	0,40
	64,8	0,031
$^{241}\text{Pu}$	148,6	0,186

Измерения интенсивности низкоэнергетических  $\gamma$ -излучений представляют определенные трудности из-за их поглощения внутри образца. Однако энергии мягких излучений изотопов плутония ниже порога фотоэффекта на  $K$ -оболочке плутония, и их самопоглощение не очень велико (приблизительно такое же, как для  $\gamma$ -лучей с энергиями 90–130 кэВ). Для определения поправки на самопоглощение  $k_c = \frac{1 - \exp(-\mu d)}{\mu d}$  необходимо знать толщину образца  $d$ . В спектре излучения плутониевого образца присутствует по несколько линий, принадлежащих одному нуклиду (например, линии  $^{239}\text{Pu}$  с энергиями 38,66 кэВ, 51,63 кэВ, 68,72 кэВ), что дает возможность по отношению площадей пиков  $S_1/S_2$  оценить толщину образца:

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{I_{51,6} \varepsilon_{51,6} \mu_{38,7} [1 - \exp(-\mu_{51,6} d)]}{I_{38,7} \varepsilon_{38,7} \mu_{51,6} [1 - \exp(-\mu_{38,7} d)]}, \quad (26)$$

где  $\mu$  — массовый коэффициент поглощения излучения в материале образца (величины  $I$  и  $\mu$  берут из справочников);  $\varepsilon$  — эффективность регистрации излучения (получают путем калибровки спектрометра).

В некоторых случаях измерения в диапазоне энергии 30–60 кэВ дополняют измерениями в диапазоне выше 100 кэВ, чтобы получить данные о содержании  $^{241}\text{Pu}$  по величине пика 148,6 кэВ. Образцы плутония, выделенного из отработавшего уранового топлива быстрых реакторов, содержат мало  $^{241}\text{Pu}$ , и его концентрацию можно точнее определить не из прямого измерения, а по пику 59,5 кэВ  $^{241}\text{Am}$  (см. рис. 2).

Проблемы, связанные с калибровкой эффективности и учетом самопоглощения, можно устранить или ослабить, если использовать эталонированный образец плутония. Для изготовления эталона применяют раствор плутония, состав которого измерен на масс-спектрометре с высокой точностью. При использовании эталона искомое изотопное отношение находят по формуле:

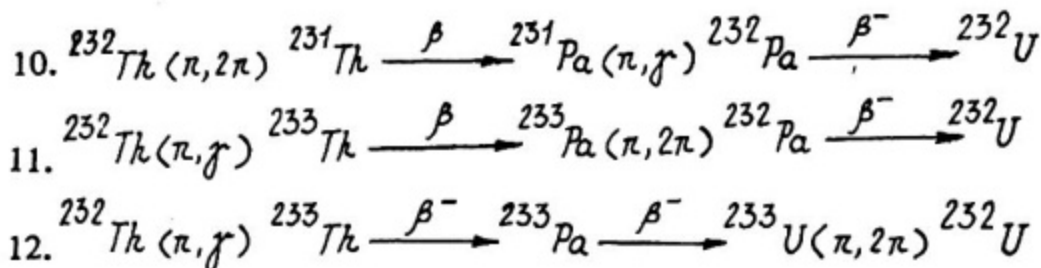
$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{N_i^{\text{эт}}}{N_j^{\text{эт}}} \frac{S_i S_j^{\text{эт}}}{S_j S_i^{\text{эт}}} k_{\text{обр}}^{\text{эт}}, \quad (27)$$

где  $k_{\text{обр}}^{\text{эт}}$  — поправка, учитывающая различие самопоглощений  $\gamma$ -лучей в образце и эталоне. Вычисляется по результатам оценки  $d_{\text{обр}}$  и  $d_{\text{эт}}$ .

Для определения изотопного состава плутония путем измерений мягкого  $\gamma$ -излучения требуется 10–30 мкг материала. Время единичного анализа несколько часов. Содержание  $^{242}\text{Pu}$  определить не удастся из-за его большого периода полураспада и малого количества.

С помощью  $\gamma$ -спектрометрии можно измерить концентрацию  $^{236}\text{Pu}$  в плутонии, но для этого требуются другие образцы и детектор. Процесс накоп-





Для анализов готовят образцы из плутония и урана, очищенных от продуктов деления (степень очистки  $10^{-6}-10^{-7}$   $\frac{\text{г. осколков}}{\text{г. плутония (урана)}}$ ). Масса плутониевого образца около 10 мг, уранового 50–100 мг. С помощью коаксиального  $\text{Ge}(\text{Li})$ -детектора регистрируют  $\gamma$ -излучения  ${}^{208}\text{Tl}$  с энергиями 583 кэВ и 2614 кэВ, причем скорость набора информации в первом пике в  $\sim 10$  раз выше, но для его наблюдения требуется на порядок более высокая степень очистки. Погрешности  $\gamma$ -спектрометрических определений изотопных отношений в образцах плутония даны в табл. 12.

Таблица 12

Отношение	${}^{236}\text{Pu}/{}^{239}\text{Pu}$	${}^{238}\text{Pu}/{}^{239}\text{Pu}$	${}^{240}\text{Pu}/{}^{239}\text{Pu}$	${}^{241}\text{Pu}/{}^{239}\text{Pu}$
Погрешность определения (%)	10–15	4–6	1,5–2,0	6–8

$\gamma$ -Спектрометрию применяют и для анализов изотопного состава урановых образцов. Содержание  ${}^{235}\text{U}$  чаще всего определяют путем регистрации  $\gamma$ -излучения с энергией 185,7 кэВ. Для определения содержания  ${}^{238}\text{U}$  могут быть практически использованы лишь две слабые линии 766,8 кэВ и 1001 кэВ или дублет с энергией около 92,5 кэВ, маскируемый фоновыми линиями рентгеновского излучения актиноидов (его можно выделить лишь с помощью специальных программ разложения спектра на ЭВМ).

Еще одна задача, для решения которой используют  $\gamma$ -спектрометрию — изотопный анализ ТПЭ (анализы содержания  ${}^{241}\text{Am}$ ,  ${}^{243}\text{Am}$  в америции,  ${}^{243}\text{Cm}$ ,  ${}^{244}\text{Cm}$ ,  ${}^{245}\text{Cm}$  в кюри).

#### Итоги рассмотрения

$\gamma$ -Спектрометрический метод используется в разрушающих и неразрушающих опытах для решения широкого круга задач. Обеспечивает удовлетворительную точность определения содержания  ${}^{238}\text{Pu}$ ,  ${}^{239}\text{Pu}$ ,  ${}^{240}\text{Pu}$ ,

$^{244}\text{Pu}$ ,  $^{238}\text{Pu}$  в образцах плутония,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{U}$  в образцах урана. Является наилучшим методом для анализов содержания  $^{238}\text{Pu}$  в плутонии и  $^{232}\text{U}$  в уране.

Для  $\gamma$ -спектрометрических анализов требуются образцы, масса которых в  $10^2$  раз и более превосходит массу образцов, используемых для масс-спектрометрии. Для изготовления таких образцов необходимо перерабатывать относительно большое количество облученного топлива, что создает определенные трудности и ограничения.

Процедура  $\gamma$ -спектрометрических анализов проще, их трудоемкость ниже, чем при масс-спектрометрических и  $\alpha$ -спектрометрических анализах.

$\gamma$ -Спектрометрические измерения проводят с помощью германиевых детекторов, разрешающая способность лучших полупроводниковых  $\gamma$ -спектрометров приближается к теоретическому пределу. Дальнейший прогресс  $\gamma$ -спектрометрии будет все больше связан с усовершенствованием программ разложения спектров на ЭВМ.

### 3.4. $\alpha$ -Спектрометрия

Радиоактивные распады с испусканием  $\alpha$ -частиц испытывают две группы нуклидов: нуклиды тяжелее свинца и редкоземельные с числом нейтронов  $\geq 84$  (табл. 13). Спектр  $\alpha$ -частиц, испускаемых при радиоактивных распадах, дискретный. Энергии  $\alpha$ -частиц лежат в диапазоне 4–7 МэВ. Моноэнергетический характер  $\alpha$ -излучений дает возможность проводить точные спектрометрические измерения.

Т а б л и ц а 13

Нуклид	Период полураспада (лет)	Энергия $\alpha$ -частиц (кэВ)	Выходы %
$^{232}\text{Th}$	$1,405 \cdot 10^{10}$	3953	23,3
$^{231}\text{Pa}$	$3,276 \cdot 10^4$	4010	77,3
		4950	22,3
$^{232}\text{U}$	72	5011	25,4
		5263	31,2
$^{233}\text{U}$	$1,592 \cdot 10^5$	5320	68,6
		4824	84,4
$^{234}\text{U}$	$2,445 \cdot 10^5$	4724	27,5
		4776	72,5
$^{235}\text{U}$	$709,8 \cdot 10^6$	4364	11
		4396	55,3

Нуклид	Период полураспада (лет)	Энергия $\alpha$ -частиц (кэВ)	Выходы %
$^{236}\text{U}$	$2,34 \cdot 10^7$	4445	26,4
$^{238}\text{U}$	$4,468 \cdot 10^9$	4494	74,4
		4147	23
$^{237}\text{Np}$	$2,14 \cdot 10^6$	4196	77
		4771	25,6
$^{236}\text{Pu}$	2,85	4788	47,9
		5722	31,8
$^{238}\text{Pu}$	87,74	5770	68,1
		5456	28,3
$^{239}\text{Pu}$	24065	5499	71,6
		5106	10,6
$^{240}\text{Pu}$	6537	5145	15,1
		5157	72,7
$^{242}\text{Pu}$	$3,763 \cdot 10^5$	5123	27
		5168	73
$^{241}\text{Am}$	432,2	4856	22,4
		4901	77,5
$^{243}\text{Am}$	7380	5442	12,8
		5486	85,2
$^{242}\text{Cm}$	0,446	5275	87,8
		6069	25,9
$^{244}\text{Cm}$	18,11	6113	74,1
		5763	23,6
		5805	76,4

Прецизионная  $\gamma$ -спектрометрия проводится с помощью магнитных спектрометров разных типов, которые представляют собой сложные много-тонные системы внушительных размеров. Они отличаются высокой разрешающей способностью и малой светосилой (а значит и малой эффективностью). Например, создан спектрометр с двойной фокусировкой пучка  $\alpha$ -частиц на угол  $\alpha \sqrt{2}$  при телесном угле около  $10^{-4}/4\pi/15$ . Для детектирования  $\alpha$ -частиц применяют фотопластинки или мозаичные системы позиционно-чувствительных счетчиков — ППД.

Наиболее часто для спектрометрии  $\alpha$ -частиц используют поверхностно-барьерные  $\text{Si}(\text{Au})$ -детекторы, которые имеют тонкое входное окно

(толщиной несколько микрометров) и работают без охлаждения. Площадь чувствительной поверхности  $Si(Au)$ -детекторов может достигать  $10-15 \text{ см}^2$ . Однако разрешающая способность больших детекторов обычно хуже, чем малых. Это объясняется увеличением емкости и поверхностных токов утечки. Высокая стабильность полупроводниковых спектрометров позволяет проводить длительные измерения со слабыми источниками. Полупроводниковые спектрометры имеют важное преимущество, благодаря большому телесному углу, в котором регистрируются вылетающие из образца  $\alpha$ -частицы: этот угол (а значит и светосила прибора) в  $10^3-10^6$  раз выше, чем при измерениях на магнитном  $\alpha$ -спектрометре.

Энергетическое разрешение  $Si(Au)$ -детектора площадью  $1 \text{ см}^2$  может достигать  $13-15 \text{ кэВ}$ . С помощью кремниевого спектрометра нельзя разделять  $\alpha$ -частицы, энергии которых отличаются менее чем на  $50 \text{ кэВ}$ .

Ширина линий в измеренном  $\alpha$ -спектре зависит не только от разрешающей способности спектрометра, но и от ряда искажающих факторов:

1.  $\alpha$ -Частицы теряют энергию внутри образца — в слое радиоактивного вещества и в покрывающей его пленке. Для  $\alpha$ -частиц с энергией  $6 \text{ МэВ}$  потери составляют около  $0,2 \text{ кэВ/мкг/см}^2$ . Ионизационные потери приводят к уменьшению энергии вылетающих из образца  $\alpha$ -частиц и увеличению их разброса по энергиям, т.е. к уширению и сдвигу линий в сторону низких энергий, появлению у линии длинных "хвостов", простирающихся по энергии на несколько сот килоэлектронвольт.

Для изготовления образцов с тонким и равномерным слоем радиоактивного вещества используют разные способы: испарение в вакууме, катодное распыление, электрохимическое выделение, а в последнее время — лазерное напыление [16]. Чтобы уширение линий из-за торможения  $\alpha$ -частиц внутри образца не превосходило  $10 \text{ кэВ}$ , слой вещества не должен быть толще  $5-10 \text{ мкг/см}^2$ . Материалами для подложек образцов служат нержавеющая сталь или стекло.

2.  $\alpha$ -Частицы могут терять энергию в результате взаимодействий с молекулами воздуха в пространстве между образцом и детектором. Поэтому образец и детектор помещают в вакуумную камеру. Чтобы уширение и смещение линий не превышало  $10 \text{ кэВ}$ , давление воздуха в камере не должно превышать  $10 \text{ мм рт.ст.}$

3.  $\alpha$ -Частицы могут терять энергию во входном окне ("мертвом" слое) детектора. Из-за разных углов падения  $\alpha$ -частиц длины их пробегов во входном окне различны, что вызывает разные потери энергии. Это ведет к уширению линий и возрастанию их "хвостов". Чтобы уравнивать пробеги, либо удаляют образец от детектора, либо используют диафрагму с коллимационными отверстиями. Применяемые винтовые устройства позволяют изменять расстояние детектор-образец без нарушения вакуума в камере.

Существенную роль в искажении линий могут играть краевые эффекты, возникающие при попадании  $\alpha$ -частиц на края детектора, где его свойства изменяются. Краевой эффект можно ослабить путем коллимации пучка  $\alpha$ -частиц.

Искажение формы линий усложняет обработку  $\alpha$ -спектров на ЭВМ. Асимметрия формы линий возникает при измерениях с толстыми образцами, при использовании детекторов с толстым входным окном, из-за плохого сбора носителей заряда в детекторе. Для обработки спектров в таких случаях нужно использовать специальные вычислительные программы, в которых линии аппроксимируются асимметричными гауссианами.

При измерениях  $\alpha$ -спектров источником фона могут стать дочерние  $\alpha$ -активные ядра отдачи (особенно опасны короткоживущие), испускаемые из образца и накапливающиеся на поверхности детектора. Для защиты детектора используют фольгу-фильтр, поскольку пробег ядер отдачи меньше, чем у  $\alpha$ -частиц. Однако из-за неоднородности толщины фильтра происходит уширение линий в спектре. Существуют и другие способы: некоторое повышение давления воздуха в камере не позволяет ядрам отдачи достигать детектора, включение разности потенциалов заставляет эти ядра возвращаться в образец. Например, увеличение давления до 30 мм рт.ст. и включение обратного напряжения 225 В между образцом и детектором позволило снизить фон ядер отдачи в 50 раз при незначительном ухудшении разрешения с 17 до 20 кэВ.

Рассмотрим пример широкого использования  $\alpha$ -спектрометрии при анализе отработавшего топлива [15]. Образец топлива растворяют, пробу раствора наносят на подложку и высушивают. В спектре излучения образца (рис. 14) наблюдаются 4 группы  $\alpha$ -частиц: с энергией около 5,16 МэВ ( $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$ ), около 5,5 МэВ ( $^{238}\text{Pu} + ^{241}\text{Am}$ ), 5,8 МэВ ( $^{244}\text{Cm}$ ) и 6,1 МэВ ( $^{242}\text{Cm}$ ). Таким образом, для определения содержания  $^{244}\text{Cm}$  и  $^{242}\text{Cm}$  не требуется выделять и очищать кюрий. Сочетание измерений удельной  $\alpha$ -активности исходного раствора и спектра его  $\alpha$ -излучения позволяет определить содержание  $^{242}\text{Cm}$  и  $^{244}\text{Cm}$  в единице массы анализируемого горючего.

Затем из раствора топлива выделяют плутоний, готовят образец и измеряют спектр. С помощью  $\text{Si}(\text{Au})$ -спектрометра разделить  $\alpha$ -линии  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{240}\text{Pu}$ , а также  $^{238}\text{Pu}$  и  $^{241}\text{Pu}$  не удается\*. В спектре, измеренном вскоре после химической сепарации плутония (и сброса  $\text{Am}$ ), выделяется излучение  $^{238}\text{Pu}$ , что дает возможность определить отношение  $\frac{^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}}{^{238}\text{Pu}}$ . Через несколько месяцев в результате  $\beta$ -распадов  $^{241}\text{Pu}$  в образце накапливается  $^{241}\text{Am}$  и площадь суммарного пика  $^{238}\text{Pu} + ^{241}\text{Am}$  ( $E \approx 5,5$  МэВ) увеличивается. Вычитая ранее измеренную площадь пика  $^{238}\text{Pu}$ , находят

\* При использовании магнитного спектрометра с разрешением лучше 6–7 кэВ можно разделить линии  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{240}\text{Pu}$  и определить их относительные интенсивности с погрешностью 3–4 %.

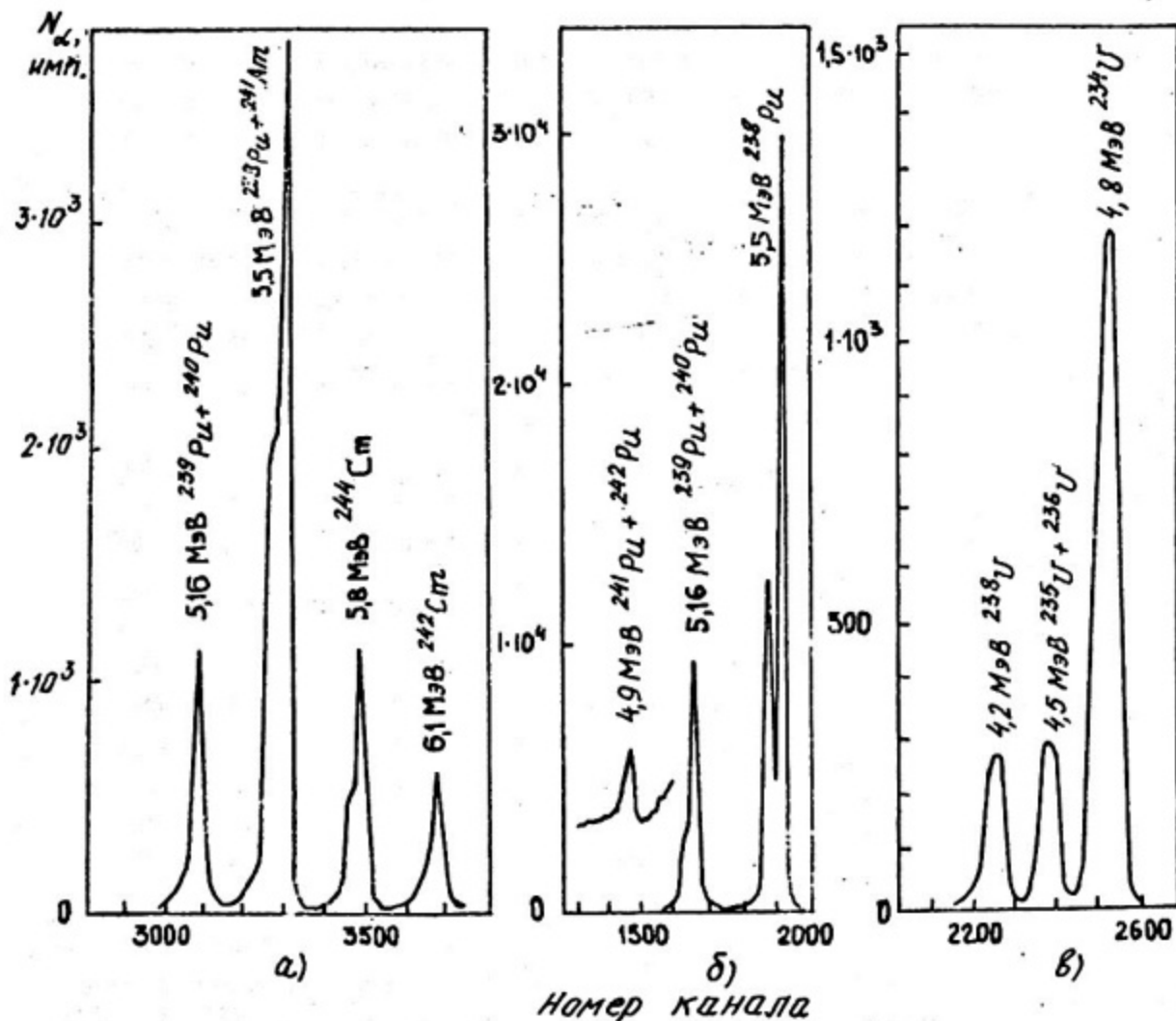


Рис. 14. Спектр  $\alpha$ -излучения отработавшего топлива ВВЭР-440 (а) и выделенных из него плутония (б) и урана (в)

вклад  $^{241}\text{Am}$ , а по накоплению  $^{241}\text{Am}$  вычисляют содержание  $^{241}\text{Pu}$  и изотопное отношение  $^{241}\text{Pu}/^{238}\text{Pu}$  в образце.

Для определения содержания  $^{242}\text{Pu}$  можно использовать линию 4,9 МэВ, которую создают очень близкие по энергии  $\alpha$ -частицы  $^{241}\text{Pu}$  и  $^{242}\text{Pu}$ , не разделяемые даже на лучших магнитных спектрометрах. Эта линия располагается в области "хвостов" от гораздо более сильных линий 5,16 МэВ ( $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$ ) и 5,5 МэВ ( $^{238}\text{Pu}$ ). Чтобы снизить фон вблизи линии 4,9 МэВ до приемлемого уровня необходимо использовать коллиматор. Зная содержание  $^{241}\text{Pu}$ , вычитают его вклад из суммарной линии 4,9 МэВ и по разности определяют интенсивность излучения  $^{242}\text{Pu}$  и его концентрацию в образце.

Энергия  $\alpha$ -излучения  $^{236}\text{Pu}$  (5,7 МэВ) существенно выше, чем у других изотопов плутония. Однако эти изотопы испускают в единицу времени в  $10^4 - 10^6$  раз больше  $\alpha$ -частиц, а импульсы, создаваемые  $\alpha$ -частицами в

спектрометрическом тракте, могут накладываться, суммироваться. В результате возникают импульсы большой амплитуды, создающие фон, который маскирует слабую линию 5,7 МэВ. Эффект суммирования нарастает с увеличением загрузки спектрометра, а повышение загрузки желательно, чтобы сокращать время измерений, достигающее при измерениях  $\alpha$ -излучения  $^{236}\text{Pu}$  десятков часов. Для ослабления эффекта суммирования применяют специальные электронные схемы-системы режекции наложенных импульсов, что позволяет увеличить загрузку спектрометра в несколько раз (и соответственно сократить время измерения).

Для анализа содержания в топливе изотопов америция сначала отделяют фракцию, содержащую америций, кюрий и РЗЭ и измеряют концентрацию  $^{241}\text{Am}$ . Затем отделяют и очищают америций, и измеряют в нем изотопное отношение  $^{242}\text{Am} / ^{241}\text{Am}$ . Этот же образец используют для оценки содержания  $^{242\text{m}}\text{Am}$  по накоплению его дочернего нуклида —  $^{242}\text{Cm}$ . В табл. 14 приведены погрешности  $\alpha$ -спектрометрических анализов топлива ВВЭР.

Таблица 14

Нуклид	$^{236}\text{Pu}$	$^{238}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}$	$^{242}\text{Pu}$	$^{241}\text{Am}$	$^{242}\text{Am}$	$^{242}\text{Cm}$	$^{244}\text{Cm}$
Погрешность (%)	8-12	< 1	3	8	5	3-10	2,5	2

Возможности  $\alpha$ -спектрометрии при исследованиях изотопного состава урана невелики: в полученных с помощью ППД спектрах наблюдаются линии 4,2 МэВ  $^{238}\text{U}$ , 4,5 МэВ — суммарная  $^{236}\text{U} + ^{235}\text{U}$ , 4,8 МэВ  $^{234}\text{U}$  и относительно слабая линия 5,3 МэВ  $^{232}\text{U}$ . По относительной интенсивности линий 5,3 МэВ и 4,2 МэВ определяют содержание  $^{232}\text{U}$  в образце с погрешностью около 10 % (требуется очень высокая степень очистки образца от плутония).

#### Итоги рассмотрения

$\alpha$ -Спектрометрический метод малочувствителен к присутствию в образцах радиоактивных продуктов деления, но требует приготовления однородных тонких ( $\sim 10 \text{ мкг/см}^2$ ) образцов.

В практической  $\alpha$ -спектрометрии наиболее применимы  $\text{Si}(\text{Au})$ -спектрометры. Их разрешающая способность недостаточна для решения некоторых важных задач (нельзя разделить излучения  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{235}\text{U}$  и  $^{236}\text{U}$ ). Делаются попытки решить эти задачи путем разложения спектров с помощью ЭВМ (рис. 15).

$\alpha$ -Спектрометрия является наилучшим методом для определения содержания некоторых важных, но присутствующих в малых количествах нуклидов:  $^{236}\text{Pu}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Cm}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ .

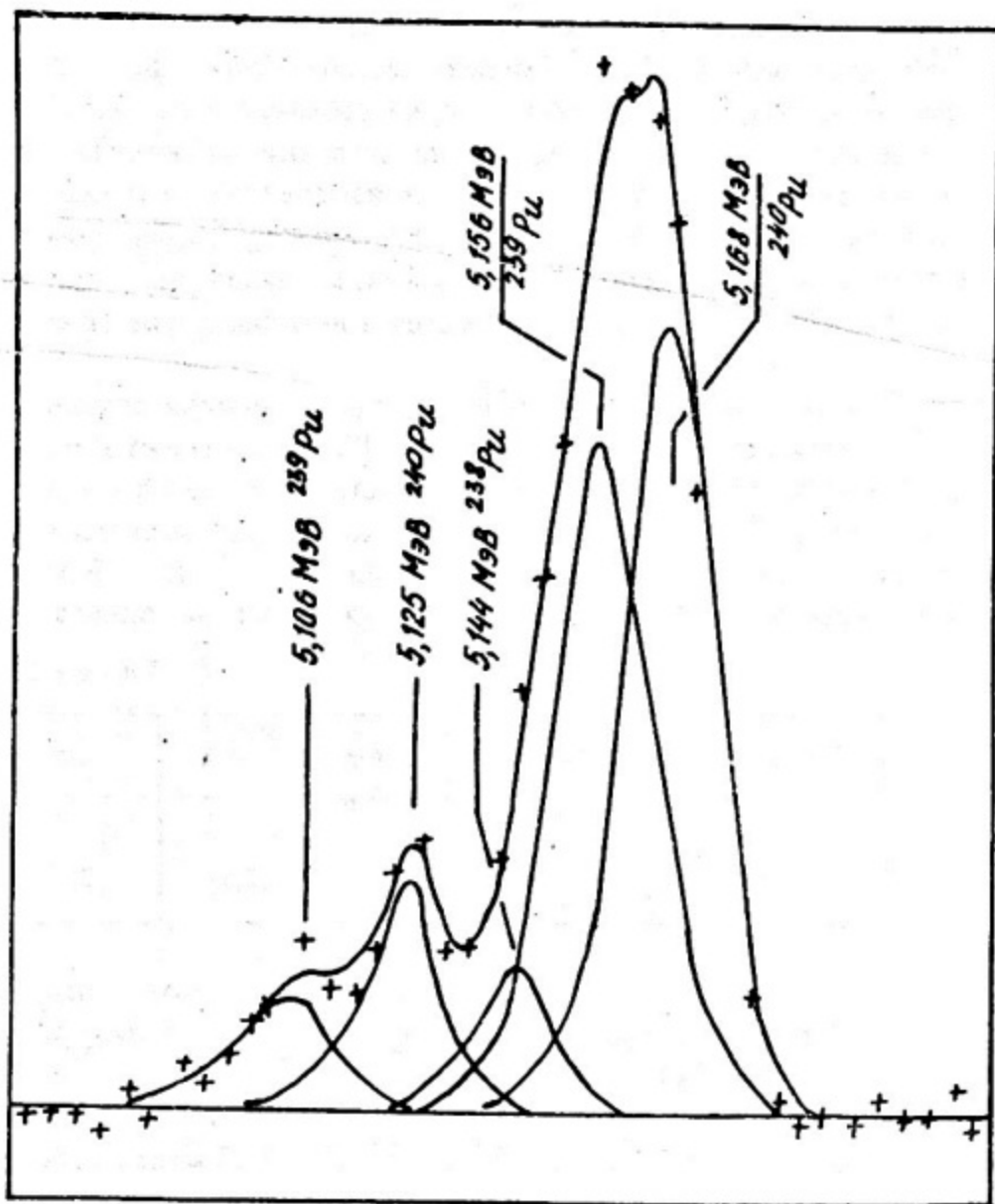


Рис. 15. Пример разделения с помощью ЭВМ пяти слившихся  $\alpha$ -линий  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{240}\text{Pu}$  в спектре, полученном с помощью  $\text{Si}(\text{Au})$ -детектора

#### 4. ПРИМЕРЫ КОМПЛЕКСНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СОСТАВА ОТРАБОТАВШЕГО ТОПЛИВА

В Советском Союзе и за рубежом осуществляются программы исследований топлива ядерных реакторов с использованием комплексов различных экспериментальных методов. Схемы исследований топлива ВВЭР и БН представлены на рис. 16 и 17.

Эксперименты включали определение выгорания топлива, элементный и изотопный анализы его состава. Схемы исследований и применяемые методы различались. Это объясняется, во-первых, существенными различиями в составах анализируемого топлива (например, в отработавшем урановом топливе БН содержится очень мало ТПЭ) и, во-вторых, разной оснащенностью исследовательских лабораторий. В процессе исследований топлива БН были переработаны относительно большие массы топлива, что позволило приготовить большие образцы и использовать менее чувствительные методы анализа, в том числе гравихимию (элементный состав определялся путем выделения и дистанционного взвешивания отдельных фракций топлива).

Для повышения надежности данных некоторые важные анализы проводились различными методами. Точность почти всех полученных данных удовлетворяет требованиям или даже их превосходит.

##### *Итоги рассмотрения*

В настоящее время для проведения почти каждого анализа могут быть использованы несколько методов. Выбор зависит от конкретных условий проведения анализа.

Полный объем необходимой экспериментальной информации о составе топлива может быть получен лишь при использовании комплекса методов.

Дальнейшее развитие методов анализа нуклидного состава топлива основывается на широком и эффективном применении ЭВМ для извлечения полезной информации путем расшифровки сложных масс-,  $\gamma$ - и  $\alpha$ -спектров, для повышения скорости обработки информации и автоматизации измерений.

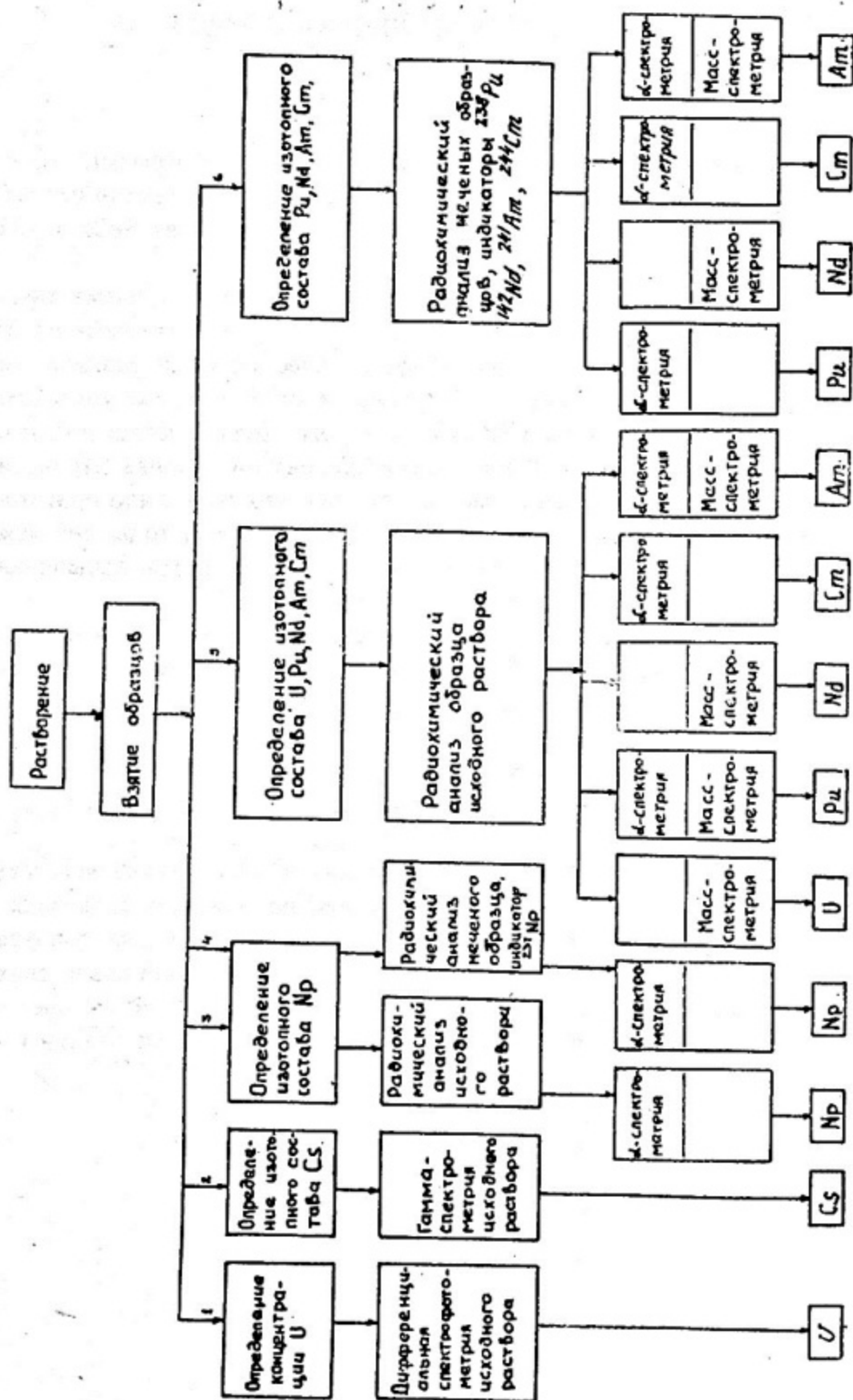


Рис. 16. Схема комплексного анализа топлива ВВЭР

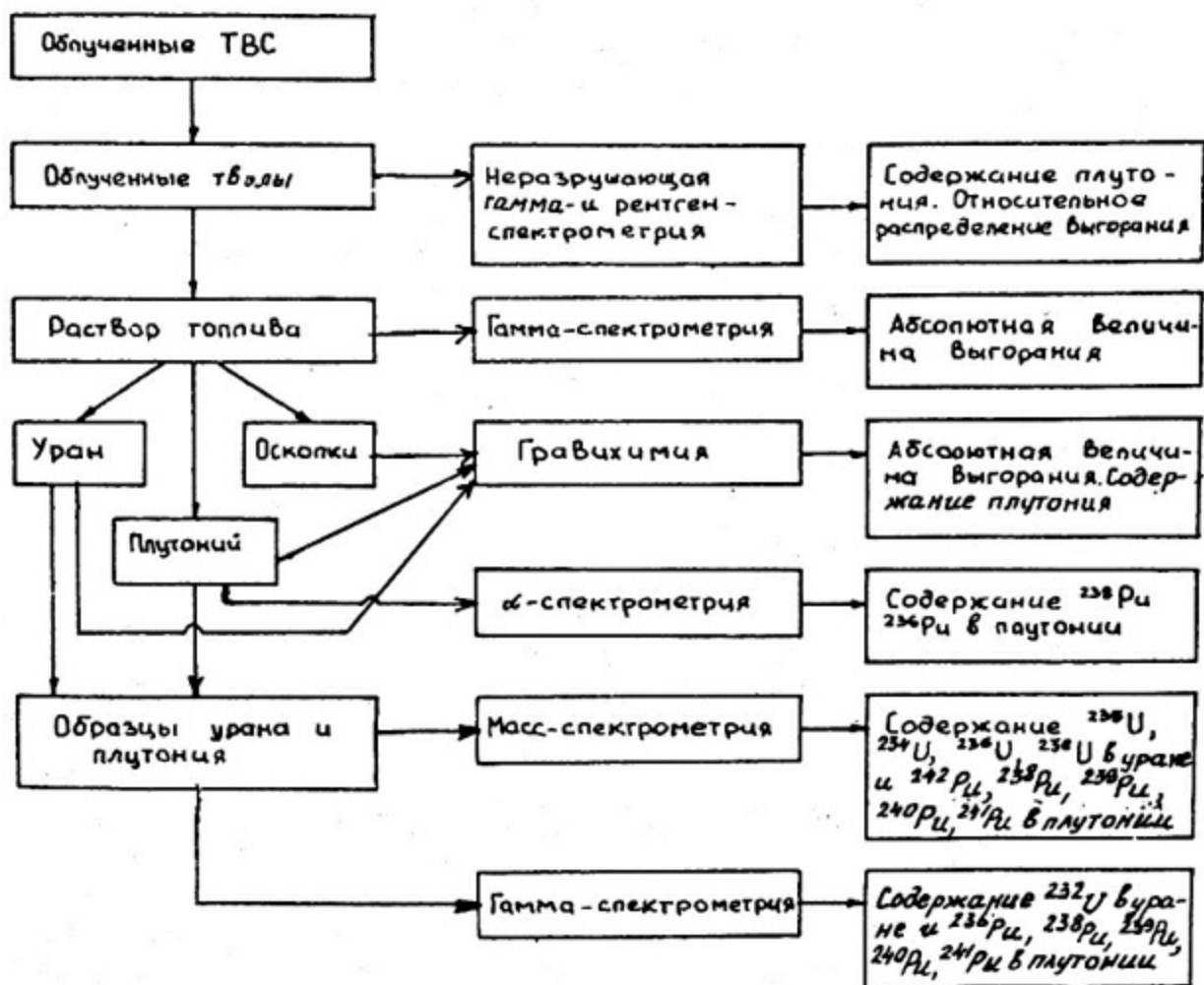


Рис. 17. Схема комплексного анализа топлива БН

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Report to the American Physical Society by the study group on nuclear fuel cycles. Rev. of Mod. Phys, vol 50, N1, part II, 1978, p1.
2. Proceedings of intern. conf. "Nucl power and its fuel cycle". Salzburg, 1977.
3. Кривохатский А.С., Романов Ю.Ф. Получение трансурановых элементов при нейтронном облучении. М.: Атомиздат, 1970.

4. Степанов А.В., Макарова Т.П. и др. Радиохимические исследования отработавшего топлива ВВЭР. Радиохимия, 1982, № 5, с. 656.
5. *Graber H, Kedder A - Gamma - spectrometric determination of burnup of irradiation fuel assemblies - IAEA - SM 231/129.*
6. Трунов А.А. Определение выгорания топлива в тепловых и быстрых реакторах: Реферат. Атомная техника за рубежом, 1980, № 6, с. 18.
7. *Fedotov P.I., Kazarikov N.M., Voronkov A.A. - the use of inherent and induced neutron radiation for non-destructive analysis. -proc Intern symp "Nucl mater safeguards" - vol 1, p. 395, Vienna, 1978.*
8. Вальдсет Р. Прикладная спектрометрия рентгеновского излучения. М.: Атомиздат, 1977.
9. Бушуев А.В., Галков В.И. и др. Неразрушающий метод определения отношения плутоний-уран в твэлах быстрого реактора, основанный на спектрометрии рентгеновского излучения. АЭ, 1982, Т. 52, вып. 5, с. 322.
10. Тельдеш Ю., Браун Т., Кирш М. Анализ методом изотопного разбавления. М.: Атомиздат, 1975.
11. Сысоев А.А. Физика и техника масс-спектрометрических приборов и электромагнитных установок. М.: Энергоатомиздат, 1983.
12. *Paul de Biver - Adv. Mass Spectrom. № 7, 1977, p. 895,*
13. Беляев Б.Н., Ловцюс А.В. и др. Масс-спектрометрический анализ наногаммовых количеств трансплутониевых элементов. Радиохимия, 1982, № 2, с. 185.
14. Бушуев А.В., Озерков В.Н. Применение гамма-спектрометрии в исследованиях по физике ядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1989.
15. Матвеев Л.В., Центер Э.М. Уран-232 и его влияние на радиационную обстановку в ядерном топливном цикле. М.: Энергоатомиздат, 1985.
16. Зеленков А.Г., Пирожков С.В. и др. Применение методов альфа-и гамма-спектрометрии для анализа содержания трансураниевых нуклидов в топливе АЭС. 20 (1984) П, 407.
17. *Helmbold H, Allelein H.C, Koch H.R. The combination of laser micro-boring and  $\alpha$ -spectrometry for the analysis  $\alpha$ -emitting isotopes. Nucl Instr and Meth 196 (1980) p 235.*

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие .....	3
<b>1. Задачи и методы исследований отработавшего топлива ядерных реакторов .....</b>	<b>4</b>
1.1. Задача исследований нуклидного состава отработавшего топлива .....	4
1.2. Понятия о неразрушающих и разрушающих методах анализа .....	10
<b>2. Неразрушающие исследования .....</b>	<b>15</b>
2.1. Измерения выгорания топлива .....	15
2.2. Метод изотопных корреляций .....	22
2.3. Определение выгорания по интенсивности нейтронного излучения топлива .....	25
2.4. Элементный анализ с помощью спектрометрии рентгеновского излучения .....	28
<b>3. Разрушающие исследования .....</b>	<b>34</b>
3.1. Метод изотопного разбавления .....	34
3.2. Масс-спектрометрия .....	36
3.3. $\gamma$ -Спектрометрия .....	41
3.4. $\alpha$ -Спектрометрия .....	48
<b>4. Примеры комплексных исследований состава отработавшего топлива .....</b>	<b>55</b>
Список использованной литературы .....	57

Анатолий Васильевич Бушуев

МЕТОДЫ АНАЛИЗА НУКЛИДНОГО СОСТАВА  
ОТРАБОТАВШЕГО ТОПЛИВА ЯДЕРНЫХ  
РЕАКТОРОВ

Редактор Н.В. Шумакова  
Техн. редактор Н.М. Воронцова  
Корректор Г.А. Станкевич

Тем. план 1989 г., поз. 19Д

---

Л.-21725	Подписано в печать 27.11.89г.	Формат 60x84 1/16
Объем 3,75 п.л.	Уч.-изд.л. 3,5	Тираж 200 экз.
Заказ 2072	Цена 20 коп.	Изд. № 098-1

---

Московский инженерно-физический институт. Типография МИФИ.  
115409, Москва, Каширское шоссе, 31