

快中子诱发裂变测定铀同位素丰度

乔亚华, 张敏, 吴继宗, 杨毅, 刘世龙

(中国原子能科学研究院, 北京 102413)

摘要: 铀同位素丰度分析是核燃料循环中重要的分析项目。本工作中在中子活化基础上提出用 $T(d, n)^4\text{He}$ 反应产生的快中子诱发裂变铀样品来测定铀同位素丰度的分析方法。该方法利用铀同位素丰度与特定裂变产物的平均产额比呈指数关系的特点, 选择 $\bar{Y}^{(92}\text{Sr})/\bar{Y}^{(105}\text{Ru})$ 、 $\bar{Y}^{(92}\text{Sr})/\bar{Y}^{(135}\text{I})$ 与铀同位素丰度间的关系曲线作为工作曲线, 并对模拟样品进行分析。结果表明, $\bar{Y}^{(92}\text{Sr})/\bar{Y}^{(105}\text{Ru})$ 、 $\bar{Y}^{(92}\text{Sr})/\bar{Y}^{(135}\text{I})$ 计算结果与模拟样品的相对偏差分别为 0.8% 和 1.8%, RSD 优于 3%, 与 γ 能谱法的分析结果相符合。

关键词: 快中子; 诱发裂变; 铀同位素丰度

中图分类号: O571.43

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2011)02-0156-05

Determination of Uranium Isotope Abundance by Fast Neutron-Induced Fission

QIAO Ya-hua, ZHANG Min, WU Ji-zong, YANG Yi, LIU Shi-long

(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: The determination of uranium isotope abundance is the important analysis item in nuclear fuel cycle. Based on neutron activation analysis, a new method was presented for determination of uranium isotope abundance by fission induced by fast neutron generated by $T(d, n)^4\text{He}$. The exponential relation between different abundances of ^{235}U and the averaged fission yields ratio of special fission production was used in this method. Through a series of experiments, the working curve selected the relationships between abundances and the ratios of fission yields ($\bar{Y}^{(92}\text{Sr})/\bar{Y}^{(105}\text{Ru})$, $\bar{Y}^{(92}\text{Sr})/\bar{Y}^{(135}\text{I})$). The simulation samples were measured. The relative deviations are 0.8% and 1.8% respectively, RSD is excelled 3%, and the result is coincident with that of γ spectrometry method.

Key words: fast neutron; induced fission; uranium isotope abundance

核能作为一种新型能源, 以其安全、洁净等特点在世界范围内得到广泛应用。目前, 核电站的主要堆型所用的铀, 除重水堆燃料为天然铀

外, 其它堆型所用的燃料铀均有一定富集度, 因此, 从铀同位素浓缩到燃料元件制造、铀同位素丰度的测量均是核燃料生产的重要环节。

现在应用于分析测量铀同位素丰度的方法主要有质谱法^[1]、 γ 能谱法^[2]和堆中子活化法^[3]等,它们各有其独特的优势。质谱法为破坏性分析方法,分析过程中会产生废气和废液,对环境产生二次污染; γ 能谱法由于器壁和周边环境干扰严重,灵敏度相对较低;堆中子活化法则需要反应堆为源,无法在核燃料生产厂使用,使用范围受到限制。目前,小型中子发生器(密封中子管)的技术发展速度非常快,是一种非常好的活化分析激发源,以其为激发源有可能建立一种灵敏、快速、直接测定铀同位素丰度的方法和装置。为此,本工作在中子活化基础上,提出利用 $T(d,n)^4He$ 反应产生快中子,诱发裂变铀样品来测定铀同位素丰度,旨为以小型中子发生器(密封中子管)为激发源建立直接测定铀同位素丰度的方法和装置提供依据和基础。

1 方法原理

图 1 示出不同能量中子诱发 ^{235}U 裂变的质量分布^[4]。峰区最大的产额与谷区最小的产额之比称为峰谷比。由图 1 可见,该比值随激发能增大而减小。图 2 示出不同裂变核的质量分布^[5]。由图 2 可见,重峰的位置几乎保持不变,而轻峰的位置随靶核质量增大向右移动。这可

用壳效应加以解释:质量数为 132 附近的产物核因位于质子数 50 和中子数 82 区域,因而特别容易生成,重峰的左肩因而保持不移动。

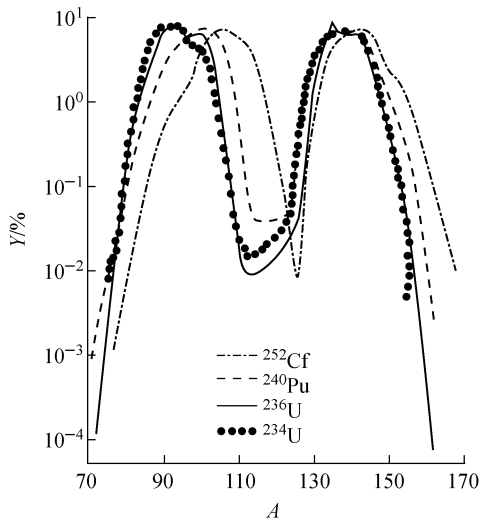


图 2 不同裂变核的裂变质量分布
Fig. 2 Fission mass distributions of different fission nuclides

根据上述分析可看出,利用 $T(d,n)^4He$ 反应产生的能量为 14 MeV 左右的快中子照射不同丰度的铀样品,选择在 ^{235}U 、 ^{238}U 轻峰处裂变产额有较大差异的特定裂变核素,测量其特征 γ 射线,拟合出样品丰度与两种核素平均裂变产额之比的关系式 $\bar{Y}_i/\bar{Y}_j = f(H_0)$, 根据此关系式可对铀样品的成分进行分析。样品丰度与两种核素平均裂变产额之比的关系为:

$$\frac{\bar{Y}_i}{\bar{Y}_j} = \frac{Y_i(^{235}U)H_0\delta(^{235}U) + Y_i(^{238}U)(1-H_0)\delta(^{238}U)}{Y_j(^{235}U)H_0\delta(^{235}U) + Y_j(^{238}U)(1-H_0)\delta(^{238}U)} \quad (1)$$

式中: \bar{Y}_i 、 \bar{Y}_j 为某裂变产物核素 i 、 j 的平均裂变产额; $Y_i(^{235}U)$ 、 $Y_i(^{238}U)$ 分别为 ^{235}U 、 ^{238}U 裂变后某裂变产物核素的产额; H_0 为 ^{235}U 的丰度; $\delta(^{235}U)$ 、 $\delta(^{238}U)$ 分别为 ^{235}U 、 ^{238}U 的裂变截面。

裂变产额的变化取决于中子能量。实验中通过测量裂变产物核衰变的特征 γ 射线来导出裂变产额。选用平均产额比则可克服样品和标准中中子注量率不同引起的误差,解决了参考核素裂变产额的精准性问题。

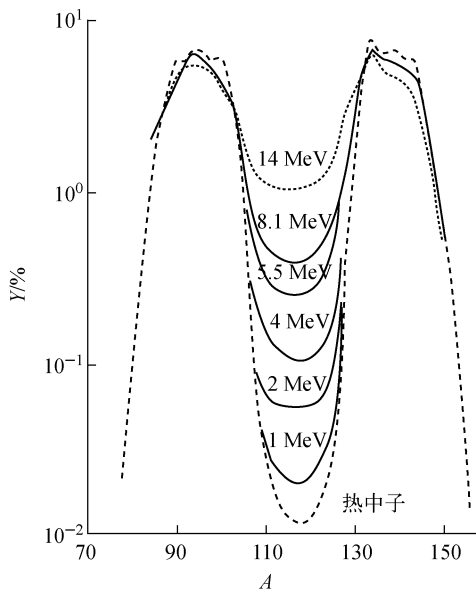


图 1 中子诱发 ^{235}U 裂变的质量分布
Fig. 1 Mass distributions of fission induced by neutron of different energy

2 实验

根据以上分析可看出,分析核素必须选择在 ^{235}U 、 ^{238}U 轻峰处裂变产额有较大差异的裂变产物核素,通过查阅快中子诱发裂变产物核素的核数据^[6-9],初步选取了 ^{235}U 、 ^{238}U 裂变后的裂变产额有较大差异的核素 ^{87}Kr 、 ^{88}Kr 、 ^{105}Ru 、 ^{92}Sr 、 ^{135}I 、 ^{88}Rb 、 ^{104}Tc 作为分析核素。但由于这些核素的核数据在不同的核数据库具有一定差异,因此,需对铀样品照射后进行测量加以比较,以获得最佳分析核素及其特征谱线。

2.1 仪器与试剂

所用仪器为:高压倍加器;GEM30185P型HPGe探测器,相对效率为30%,1332.5 keV处FWHM为1.7~1.85 keV。

所用试剂为:标准物质 U_3O_8 ,GBW-04205,丰度为0.72%;90.2%的高浓铀, ^{234}U 、 ^{235}U 、 ^{236}U 、 ^{238}U 的丰度分别为1.1%、90.2%、0.3%、8.4%。

2.2 实验步骤

快中子在中国原子能科学研究院核物理研究所高压倍加器的90°靶管上通过 $\text{T}(\text{d},\text{n})^4\text{He}$ 反应获得,靶为TiT,Ti镀层质量厚度为1.2 mg/cm²,T吸附原子比为1.65。靶距样品1 cm,此处中子注量率为 $0.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。中子注量率通过伴随 α 粒子法监测。

将制备好的样品进行自吸收校正后置于高压倍加器上照射,用HPGe探测器测定照射后铀样品特定裂变产物的 γ 射线能谱,通过解谱和裂变产额计算软件算出裂变产额,研究铀同位素丰度与裂变产物产额比间的关系。

2.3 样品制备

将标准物质 U_3O_8 和90.2%的高浓铀按一定比例配制成丰度为0.722%、5.16%、9.73%、18.7%、27.7%、36.3%、54.9%、72.2%、90.2%的样品,样品成分列于表1。样品质量约为1.7 g,在其中加入5%的纤维素,研磨均匀后,用压片机压制直径为18 mm的圆片,再将其用502胶封装在样品盒中,并检验其气密性。

2.4 样品自吸收因子测量

实验中,由于样品在压片过程中填加了纤维素,成型后的体积必然增大,变为大体积样品,一般实验室分析样品时所用效率曲线是用一定质

表1 混合标准样品成分

Table 1 Compositions of mix standard sample

标准物质 质量/g	高浓铀 质量/g	样品片 净质量/g	丰度/%
0	1.808	1.774	0.722
0.089	1.716	1.748	5.16
0.180	1.620	1.742	9.73
0.358	1.436	1.613	18.7
0.538	1.254	1.611	27.7
0.717	1.093	1.754	36.3
1.102	0.724	1.749	54.9
1.442	0.365	1.753	72.2
1.799	0	1.745	90.2

量的体源测定的,虽然待测样品几何形状可做到与标准源几何形状完全一致,但其质量很难相同,故必须考虑样品的自吸收修正^[10]。

样品自吸收测量是将装于相同规格样品盒的9个不同成分的样品置于探测器上方,1块发射多个 γ 射线的标准点源($^{152}\text{Eu} + ^{137}\text{Cs}$)放置在准直器上,用HPGe探测器对不同能量的 γ 射线测量9个不同成分的样品自吸收校正因子 F , F 与中子和 γ 射线穿透率的关系为:

$$F = \frac{A_u}{A_0} = \frac{-\ln T_n}{1 - T_n} \cdot \frac{T_\gamma - T_n}{\ln T_\gamma - \ln T_n} \quad (2)$$

式中: A_u 为测得的 γ 射线计数率; A_0 为不考虑自吸收时的 γ 射线计数率; T_n 为中子穿透率; T_γ 为 γ 射线对靶的穿透率。

样品的自吸收曲线示于图3。

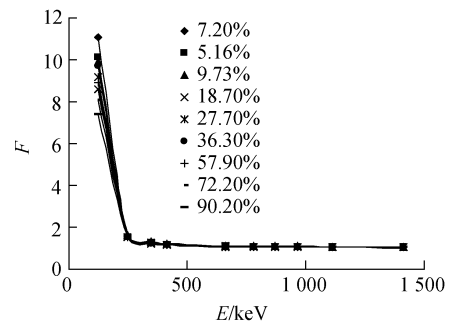


图3 不同丰度铀的自吸收曲线

Fig. 3 Curves of self absorption coefficient for different abundance uraniums

从图3可见,在样品质量相近时,不同丰度的铀样品的自吸收曲线趋势几乎相同,均随着 γ 射线能量的增高而呈现下降趋势。当 γ 射线能量低于200 keV时,9个不同丰度的铀样品

受自吸收影响均十分明显;当 γ 射线能量高于 200 keV 时,样品受自吸收影响减小,曲线趋于平缓。所以,测量裂变产物 γ 射线能量时应尽量测高能的 γ 射线,以减小样品自吸收的影响。

3 结果与讨论

3.1 工作曲线的选择

样品在高压倍加器上照射后,分别测量了 8 个样品中 7 个监测体的两种裂变核素平均产额比 $\bar{Y}(^{92}\text{Sr})/\bar{Y}(^{105}\text{Ru})$ 、 $\bar{Y}(^{92}\text{Sr})/\bar{Y}(^{135}\text{I})$ 、 $\bar{Y}(^{87}\text{Kr})/\bar{Y}(^{104}\text{Tc})$ 、 $\bar{Y}(^{88}\text{Rb})/\bar{Y}(^{104}\text{Tc})$ 、 $\bar{Y}(^{105}\text{Ru})/\bar{Y}(^{107}\text{Rh})$ 、 $\bar{Y}(^{88}\text{Rb})/\bar{Y}(^{107}\text{Rh})$ 、 $\bar{Y}(^{92}\text{Sr})/\bar{Y}(^{104}\text{Tc})$, 绘制它们与铀同位素丰度的关系曲线。其中,铀同位素丰度为 72.2% 的模拟样品的丰度测量结果列于表 2,并以此数据选择最佳工作曲线。

所得拟合曲线的方程式为:

$$\bar{Y}(^{92}\text{Sr})/\bar{Y}(^{105}\text{Ru}) = 1.2046e^{0.7264H_0} \quad (3)$$

$$\bar{Y}(^{92}\text{Sr})/\bar{Y}(^{135}\text{I}) = 0.712e^{0.5644H_0} \quad (4)$$

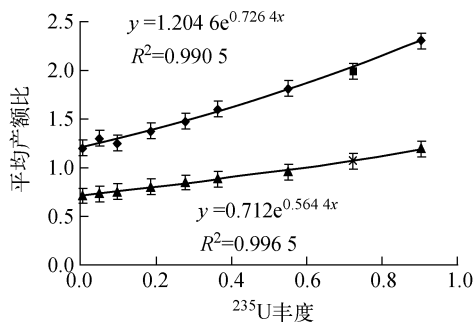


图 4 工作曲线

Fig. 4 Working curves

◆—Sr/Ru 曲线; ▲—Sr/I 曲线;
■, × —72.2% 模拟样品

表 2 监测体与铀同位素丰度的关系曲线数据

Table 2 Data of relation curve of monitoring and isotope abundance

监测体	相关系数 R^2	丰度测量结果/%	相对偏差/%
$^{87}\text{Kr}/^{104}\text{Tc}$	0.981	64.0	-11.4
$^{88}\text{Rb}/^{104}\text{Tc}$	0.994	62.7	-13.2
$^{92}\text{Sr}/^{135}\text{I}$	0.998	73.5	1.80
$^{105}\text{Ru}/^{107}\text{Rh}$	0.993	74.8	3.60
$^{88}\text{Rb}/^{107}\text{Rh}$	0.997	67.1	-7.10
$^{92}\text{Sr}/^{104}\text{Tc}$	0.991	59.1	-18.1
$^{92}\text{Sr}/^{105}\text{Ru}$	0.992	72.8	0.80

综合考虑表 2 中关系曲线的相关系数与丰度测量结果的相对偏差,最终选择 $\bar{Y}(^{92}\text{Sr})/\bar{Y}(^{105}\text{Ru})$ 、 $\bar{Y}(^{92}\text{Sr})/\bar{Y}(^{135}\text{I})$ 监测体与铀丰度的关系曲线为工作曲线,其相对统计误差分别小于 2% 和 6% (表 3),两条工作曲线示于图 4。

表 3 两条工作曲线的数据

Table 3 Data of working curves

丰度/%	$\bar{Y}(^{92}\text{Sr})/\bar{Y}(^{135}\text{I})$	相对统计误差	$\bar{Y}(^{92}\text{Sr})/\bar{Y}(^{105}\text{Ru})$	相对统计误差
0.722	0.708 55	0.008 0	1.198 6	0.024
5.16	0.732 30	0.018	1.295 8	0.025
9.73	0.750 00	0.009 1	1.246 4	0.023
18.7	0.797 70	0.010	1.374 1	0.032
27.7	0.845 61	0.014	1.470 4	0.038
36.3	0.876 98	0.014	1.596 5	0.052
54.9	0.954 15	0.016	1.828 5	0.057
90.2	1.088 3	0.015	2.099 9	0.048

3.2 方法精密度

为了验证方法的精密度,分别利用两条工作曲线测量模拟样品各 5 次,结果列于表 4。

由表 4 可看出,利用所选两条工作曲线分析,方法的精密度均优于 3%。

3.3 F 的干扰分析

在铀的浓缩和燃料元件制造过程中,产品和原料均为 UF_6 ,分析铀同位素丰度时 F 的影响是必须考虑的干扰之一。为此,选择了丰度为 72.2% 的模拟样品和同一丰度加入 F 的样品在相同的测量条件下比较研究 F 的干扰,结果列于表 5。

表 4 方法精密度

Table 4 Precision of method

监测体	不同测量次数下的丰度/%						RSD/%
	1	2	3	4	5	均值	
Sr/I	72.8	71.2	77.2	73.6	72.5	73.5	2.33
Sr/Ru	74.7	70.5	73.0	74.2	72.2	72.8	2.08

表 5 F 干扰数据

Table 5 Interference data of F

样品	丰度测量值 (Sr/I)/%	相对偏差/%	丰度测量值 (Sr/Ru)/%	相对偏差/%
72.2% 样品	73.52	1.83	72.82	0.801
72.2% 样品+F	72.83	0.873	72.58	0.526

从表 5 可见,加 F 后的测量结果与未加 F 相比反而减小,可见,F 干扰对测量的影响很小。

3.4 与 γ 能谱法的比较

为进一步验证方法的准确性,将丰度为 72.2% 的模拟样品的丰度测量结果与利用 ^{235}U 自身发射的 185.72 keV γ 射线的强度与丰度间关系曲线所测丰度结果进行了比较(表 6)。从表 6 可见,在两种方法规定的误差范围内,测量结果一致。可见,本分析方法可作为测量铀同位素丰度的一种新方法。

表 6 测量结果比较

Table 6 Comparison of measuring result

测量方法	丰度测量结果/%	相对偏差%
γ 能谱法	72.98	1.08
Sr/I	73.52	1.80
Sr/Ru	72.82	0.801

4 结论

本工作中子活化基础上提出用 $\text{T}(d,n)^4\text{He}$ 反应产生的快中子诱发裂变铀样品来测定铀同位素丰度。该方法利用铀同位素丰度与特定裂变产物的平均产额比呈指数关系的特点,通过实验研究,选择了 $\bar{Y}(^{92}\text{Sr})/\bar{Y}(^{105}\text{Ru})$ 、 $\bar{Y}(^{92}\text{Sr})/\bar{Y}(^{135}\text{I})$ 与铀同位素丰度间的关系曲线作为工作曲线,并对模拟样品进行了分析,相对偏差分别为 0.8% 和 1.8%,RSD 优于 3%,与 γ 能谱法的分析结果相符,进一步研究表明 F 对分析的干扰很少。

该方法选用裂变产物的平均产额比作为分析对象,克服了每次实验引入的人为误差及由于样品和标准中的中子注量率不同引起的误差,解决了参考核素裂变产额的精准性问题,且不受试剂空白影响,为以小型中子发生器(密封中子管)为激发源建立一种直接测定铀同位素丰度比的方法和装置提供了实验依据和基础。

参考文献:

[1] MORAL J, ETCHEVERRY M. Uranium enrichment measurement by X- and γ -ray spectrometry with the "URADOS" process[J]. Appl Radiat Isot, 1998, 49(9-11): 1 251-1 257.

[2] 唐培家,李鲲鹏. γ 能谱法测定铀、钚同位素丰度[J]. 同位素,2001,14(3-4):166-173.
TANG Peijia, LI Kunpeng. Determination of isotopic abundance of uranium and plutonium by γ -ray spectrometry [J]. Journal of Isotopes, 2001, 14(3-4): 166-173(in Chinese).

[3] 张存和,刘伯里. 用中子活化分析法测定铀同位素丰度比[J]. 核化学与放射化学,1982,4(3): 167-175.
ZHANG Cunhe, LIU Boli. Determination of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ isotopic ratio by neutron activation analysis[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 1982, 4(3): 167-175(in Chinese).

[4] CRAIG R A, PEURRUNG A J, STROMSWOLD D C. Mine detection using timed neutron moderation[R]. [S. l.]: Pacific Northwest National Laboratory, 2002.

[5] 张丕禄. 裂变化学[M]. 北京:原子能出版社,1996.

[6] 原子能研究所裂变产额组. 3 MeV 中子诱发裂变 ^{238}U 裂变质量分布[J]. 核化学与放射化学,1985,7(2):1-5.
Cumulative Yield Group. Distribution of fission yields in the 3.0 MeV neutron-induced fission of ^{238}U [J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 1985, 7(2): 1-5(in Chinese).

[7] 卢玉楷. 简明放射性同位素应用手册[M]. 北京:原子能出版社,2001.

[8] KNOLL G F. Radiation detection and measurement[M]. New York: John Wiley & Sons Inc., 1979.

[9] 雷巴可夫 B B,西道洛夫 B A. 快中子能谱测量[M]. 中国科学院原子核科学委员会编辑委员会,译. 北京:科学出版社,1961.

[10] 中国科学院原子能研究所快中子激发曲线组. 加速器单能中子源常用手册[R]. 北京:中国科学院原子能研究所,1976.

[11] 吉长余,张素杰. 环境样品 γ 射线自吸收修正因子与样品质量的相关性[J]. 辐射防护,2003,23(2):111-115.
JI Changyu, ZHANG Sujie. Relativity between γ self-absorption correction factor of environmental samples and the mass of samples[J]. Radialization Protection, 2003, 23(2): 111-115(in Chinese).