

# **Handbook of Nuclear Safeguards Measurement Methods**

Date Published: September 1983

Edited by: Donald R. Rogers, Monsanto Fellow

Contractor:  
Monsanto Research Corporation  
Mound Laboratory  
Miamisburg, OH 45342

Prepared for:  
Division of Facility Operations  
Office of Nuclear Regulatory Research  
U.S. Nuclear Regulatory Commission  
Washington, DC 20555

Contract No. FIN A-1083-1

*Учет и контроль ядерных материалов*

---

---

**Справочник  
по методам измерений  
ядерных материалов**

Под редакцией Дональда Роджерса

Перевод с английского  
ВНИИА

Книга является справочным пособием по применению методов разрушающего и неразрушающего анализа ядерных материалов, включая методы измерения массы и объема материалов в балк-форме. Оригинальное издание книги является частью четырехтомника по измерениям параметров и контролю ядерных материалов, подготовленного по заказу Комиссии по ядерному регулированию США и известного как «черная серия». Перевод книги на русский язык предназначен для работников атомной промышленности, а также студентов и аспирантов инженерно-физических специальностей высших учебных заведений.

Перевод книги выполнен Всероссийским научно-исследовательским институтом автоматики (ФГУП ВНИИА) на основании контракта с Брукхейвенской национальной лабораторией (БНЛ, США) №8, Соглашение 835812.

Руководители проекта: А.С. Свиридов, В.В. Свиридова (ВНИИА), Л.Неймогин (БНЛ, США).

Редакторы: Н.В. Мошкина, И.Н. Сазонов (ВНИИА).

Консультанты: А.М. Петров, В.С. Руденко, Н.А. Шорохов (ВНИИНМ).

© US NRC, 1983

© Перевод на русский язык,  
ВНИИА, 2007

## Предисловие к русскому изданию

Русское издание книги является результатом сотрудничества Всероссийского научно-исследовательского института автоматики им. Н.Л. Духова (ФГУП «ВНИИА», Россия) и Брукхейвенской национальной лаборатории (БНЛ, США) по изданию русскоязычной версии книги «Handbook of Nuclear Safeguards Measurement Methods» – второй переведенной книги из так называемой «черной серии» книг Комиссии США по ядерному регулированию (КЯР). Серия получила такое неофициальное название из-за цвета обложки книг и включает: книгу Ц.Гозани по активному неразрушающему анализу ядерных материалов, справочник по статистическим методам в управлении ядерными материалами под редакцией В.М. Боуэна и К.А. Боннета, монографию по пассивному неразрушающему анализу ядерных материалов под редакцией Д. Райлли, Н.Энслина, Х. Смита и С. Крайнер (перевод осуществлен ВНИИА в 2000 г.) и настоящий справочник по методам измерений ядерных материалов.

О необходимости перевода этой книги многократно высказывались российские специалисты в области учета и контроля ядерных материалов на предприятиях ядерного топливного цикла, испытывающие недостаток в подобных справочных изданиях, представляющих в доступной для широкого круга читателей форме весь диапазон методов измерений, применяемых для целей учета и контроля ядерных материалов.

Представляемая книга задумывалась КЯР как пособие для выбора метода измерения в зависимости от типа материала, необходимой точности измерений и т.п. и объединяет в себе методы измерений массы и объемов материалов в балк-форме, методы химического и масс-спектрометрического анализа ядерных материалов, а также активные и пассивные методы неразрушающего анализа.

При подготовке перевода книги переводчики и редакторы столкнулись с некоторыми трудностями, связанными с приведением в соответствие американской и российской терминологии. Перевод ряда терминов, по которым отсутствует устоявшаяся терминология, был оставлен в редакции переводчиков. Также для части терминов возникла необходимость в дополнительных пояснениях. Тем не менее выражаем надежду, что ознакомление с этой книгой не вызовет значительных затруднений у читателя.

Издание этой книги осуществлялось по инициативе Б. Брэнсона (NNSA/DOE), Б. Дженсона (P2S) и А.С. Свиридова (ВНИИА). Отраслевая рабочая группа по совершенствованию аппаратурно-методического обеспечения УиК ЯМ выражает благодарность офису Министерства энергетики США «Национальная инфраструктура и жизнестойкость» за финансирование работ по переводу и изданию на русском языке этой книги в рамках российско-американского сотрудничества в области учета, контроля и физической защиты. Большая благодарность также выражается команде проекта отделения ONIS «Измерения для УиК ЯМ» за поддержку данной работы.

В заключение хочется выразить признательность всем специалистам, без напряженного труда которых появление этого издания было бы невозможно:

- переводчикам Н.В. Бабкиной, И.С. Бельскому, Н.В. Мошкиной, Г.В. Орловой, Е.И.Поповой (ВНИИА);
- научно-техническим редакторам: Н.В. Мошкиной, И.Н. Сазонову (ВНИИА);
- научным консультантам и редакторам: А.М. Петрову, В.С. Руденко, Н.А. Шорохову (ВНИИНМ),
- а также К.А. Свиридову за верстку и подготовку книги к изданию.

Мы будем признательны всем читателям этой книги за присланные в наш адрес замечания и советы (наш адрес: ВНИИА, Моспочтамт, а/я 918, Москва, 101000 или Россия, 127055, Москва ул. Сушевская, 22; тел.(499) 978-66-74, факс:(499) 978-09-03, 978-05-78, адрес электронной почты: [vniia@vniia.ru](mailto:vniia@vniia.ru)).

# Содержание

Предисловие.....	ix
Список сокращений и обозначений.....	xiii
<b>Глава 1. Введение.....</b>	<b>1</b>
1.1 Измерения и гарантии нераспространения ядерных материалов.....	1
1.2 Назначение и область применения справочника.....	1
1.3 Структура и использование справочника.....	3
<b>Глава 2. Краткий обзор методов измерений и их характеристик погрешности.....</b>	<b>5</b>
2.1 Введение.....	5
2.1.1 Обзор методов.....	5
2.1.2 Источники информации.....	5
2.1.3 Форма таблиц.....	6
2.1.4 Определения терминов характеристик погрешности.....	6
2.1.4.1 Случайная погрешность.....	6
2.1.4.2 Систематическая погрешность.....	6
2.1.4.3 Смещение.....	6
2.1.4.4 Точность.....	7
2.2 Краткое изложение методов балк-измерений.....	7
2.2.1 Взвешивание материалов, содержащих уран и плутоний.....	7
2.2.2 Измерение объемов урановых и плутониевых растворов.....	7
2.2.3 Измерение расхода технологических потоков.....	7
2.3 Краткое изложение методов измерений урана.....	8
2.3.1 Неоднородность урансодержащих материалов.....	8
2.3.2 Анализ урана в материалах готовых продуктов и сырья.....	8
2.3.3 Анализ урана в твердых отходах и скрапе.....	9
2.3.4 Анализ урана в растворах отходов.....	10
2.3.5 Измерение отложений урана в технологическом оборудовании.....	10
2.3.6 Изотопный анализ урана.....	10
2.4 Краткое изложение методов измерения плутония.....	10
2.4.1 Неоднородность плутонийсодержащих материалов.....	10
2.4.2 Анализ плутония в материалах готовых продуктов и сырья.....	11
2.4.3 Анализ плутония в твердых отходах и скрапе.....	11
2.4.4 Измерение отложений плутония в технологическом оборудовании.....	11
2.4.5 Изотопный анализ плутония.....	12
<b>Глава 3. Методы измерений материалов в балк-форме.....</b>	<b>71</b>
3.1 Введение.....	71
3.2 Измерение веса и массы.....	71
3.2.1 Введение.....	71
3.2.2 Измерение массы на механических весах.....	75
3.2.3 Измерения массы на электронных весах.....	89
3.3 Измерения объема.....	98
3.3.1 Методы измерения уровня жидкости.....	98
3.3.1.1 Градуировка технологических резервуаров.....	98
3.3.1.2 Визуальные уровнемеры.....	102
3.3.1.3 Метод дифференциального давления.....	112
3.3.1.4 Измерение времени отражения сигнала.....	120
3.3.1.5 Прочие методики измерения уровня жидкости.....	125
3.3.2 Методы химического и изотопного разбавления.....	126
3.4 Измерение потоков.....	129
Литература.....	142

<b>Глава 4. Методы химического анализа</b> .....	<b>147</b>
4.1 Введение .....	147
4.2 Общие проблемы .....	148
4.2.1 Нагрев .....	148
4.2.2 Радиация .....	148
4.2.3 Полимеризация .....	151
4.2.4 Радиоактивный распад и изотопный состав .....	152
4.3 Неоднородность и пробоотбор .....	152
4.3.1 Введение .....	152
4.3.2 Перемешивание материалов в случае неоднородности по объему контейнера .....	157
4.3.3 Гомогенизация материалов в случае неоднородности между контейнерами или между группами контейнеров .....	158
4.3.4 Общие методы случайного пробоотбора .....	158
4.3.5 Характеристики методов пробоотбора .....	161
4.4 Перевод пробы в раствор .....	162
4.4.1 Введение .....	162
4.4.2 Урансодержащие материалы .....	163
4.4.2.1 Растворение в азотной кислоте .....	163
4.4.2.2 Растворение в фосфорной кислоте .....	163
4.4.2.3 Растворение в хлорной кислоте .....	163
4.4.2.4 Растворение в серной кислоте .....	163
4.4.2.5 Растворение урансодержащих материалов .....	164
4.4.3 Плутонийсодержащие материалы .....	164
4.4.3.1 Растворение в кислотах .....	164
4.4.3.2 Сплавление .....	165
4.4.3.3 Комбинация методов растворения в кислотах и сплавления .....	166
4.4.3.4 Другие замечания .....	166
4.4.3.5 Растворение плутонийсодержащих материалов .....	166
4.4.4 Материалы смешанного топлива .....	167
4.4.4.1 Растворение в кислотах .....	167
4.4.4.2 Сплавление .....	168
4.5 Методы разделения .....	172
4.5.1 Химические методы выделения урана .....	172
4.5.1.1 Ионный обмен .....	172
4.5.1.2 Экстракция растворителем .....	173
4.5.1.3 Осаждение .....	175
4.5.2 Химические методы выделения плутония .....	175
4.5.2.1 Ионный обмен .....	175
4.5.2.2 Экстракция растворителем .....	176
4.5.2.3 Осаждение .....	177
4.6 Стандартные образцы для химического анализа .....	178
4.7 Определение содержания урана .....	179
4.7.1 Гравиметрия: метод прокаливания с поправкой на примеси .....	179
4.7.2 Окислительно-восстановительная титриметрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ .....	189
4.7.3 Альтернативные методы окислительно-восстановительной титриметрии .....	203
4.7.4 Комплексонометрические методы .....	212
4.7.5 Кулонометрия с контролируемым потенциалом .....	218
4.7.6 Спектрофотометрия .....	231
4.7.7 Флюорометрия .....	243
4.8 Определение изотопного состава урана .....	251
4.8.1 Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией .....	251
4.8.2 Масс-спектрометрия с газовой ионизацией .....	263
4.9 Определение содержания плутония .....	274
4.9.1 Гравиметрия: метод прокаливания с поправкой на примеси .....	274
4.9.2 Окислительно-восстановительная титриметрия .....	277
4.9.3 Комплексонометрические методы .....	292

4.9.4	Кулонометрия с контролируемым потенциалом .....	297
4.9.5	Спектрофотометрия .....	309
4.9.6	Регистрация альфа-излучения .....	320
4.10	Определение изотопного состава плутония .....	325
4.10.1	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией .....	325
4.10.2	Альфа-спектрометрия .....	337
4.11	Одновременное определение урана и плутония .....	343
4.11.1	Масс-спектрометрия с изотопным разбавлением .....	343
4.11.2	Рентгено-флюоресцентный спектрометрический анализ .....	351
	Литература .....	367
<b>ГЛАВА 5. Методы пассивного неразрушающего анализа .....</b>		<b>393</b>
5.1	Введение .....	393
5.1.1	Содержание главы .....	393
5.1.2	Применение НРА .....	394
5.1.3	Градуировка систем пассивного НРА .....	394
5.2	Определение полного содержания ям .....	396
5.2.1	Пассивная гамма- и рентгеновская спектрометрия .....	397
5.2.1.1	Детектор гамма-излучения и другие измерительные приборы .....	399
5.2.1.2	Гамма-анализ с компенсацией эффекта ослабления .....	402
5.2.1.3	Анализ с поправкой на пропускание .....	421
5.2.1.4	Абсорбциометрия гамма-излучения .....	432
5.2.1.5	Двухлучевой гамма-абсорциометр DUEGG .....	435
5.2.1.6	Плотнометрия по краю поглощения рентгеновского излучения .....	439
5.2.1.7	Концентратометр .....	446
5.2.1.8	Сопутствующая радиоактивность .....	449
5.2.1.9	Пассивный анализ рентгеновского излучения .....	455
5.2.1.10	Измерение изотопных корреляций .....	460
5.2.2	Пассивные нейтронные методы .....	469
5.2.2.1	Детекторы и аппаратура для регистрации медленных нейтронов .....	469
5.2.2.2	Анализ полного потока нейтронов .....	470
5.2.2.3	Метод медленных совпадений тепловых нейтронов .....	481
5.2.3	Методы быстрых совпадений: анализ совпадений быстрых нейтронов и гамма-квантов .....	493
5.2.4	Регистрация альфа-излучения: измерения альфа-излучения в технологической линии .....	500
5.2.5	Калориметрический анализ .....	504
5.3	Определение изотопного состава урана и плутония .....	518
5.3.1	Гамма-спектрометрия .....	519
5.3.1.1	Измеритель обогащения .....	519
5.3.1.2	Отношения интенсивностей гамма-линий .....	527
5.3.1.3	Прямые измерения .....	544
5.3.2	Пассивные нейтронные измерения обогащения .....	550
5.4	Определение отложений .....	553
5.4.1	Анализ отложений с помощью пассивных гамма-методов .....	554
5.4.2	Анализ отложений с использованием пассивных нейтронных методов .....	563
	Литература .....	567
<b>ГЛАВА 6. Методы активного неразрушающего анализа .....</b>		<b>577</b>
6.1	Введение .....	577
6.1.1	Основные понятия .....	578
6.1.2	Градуировка и контроль качества измерений .....	584
6.1.3	Источники погрешностей .....	587
6.1.4	Оборудование .....	589
6.1.5	Предварительный обзор главы .....	593
6.2	Методики на основе запаздывающих нейтронов .....	595
6.2.1	Генераторы нейтронов с энергией 14 МэВ .....	596

6.2.2	Ускоритель Ван-де-Граафа .....	602
6.2.3	Циклическое облучение изотопным источником .....	605
6.2.4	Ядерный реактор .....	611
6.3	Методики с использованием источников подпороговых нейтронов .....	612
6.3.1	Метод с использованием изотопных источников фотонейтронов .....	614
6.3.2	Методика с использованием возраста по Ферми .....	621
6.3.3	Метод с использованием замедленных нейтронов источника $^{252}\text{Cf}$ .....	623
6.4	Методики на основе регистрации совпадений .....	628
6.4.1	Быстрые системы совпадений .....	629
6.4.2	Активный колодезный счетчик совпадений .....	649
6.5	Методики на основе запаздывающих гамма-квантов .....	652
6.5.1	Сканеры топливных стержней .....	653
6.5.2	Системы анализа небольших образцов .....	661
6.6	Методики с использованием ускорителя электронов .....	664
6.6.1	Методика на основе фотоделения .....	665
6.6.2	Методика на основе фотонейтронов (с энергией ниже мегаэлектронвольт) .....	670
6.7	Другие методики .....	673
6.7.1	Спектрометр со свинцовым замедлителем .....	673
6.7.2	Реактивность реактора .....	676
6.7.3	Нейтронный резонанс .....	678
	Литература .....	681
	Предметный указатель .....	688

**Соавторы**

- Кеннет Р. Альвар**, корпорация «АйЭрТи» (глава 5)  
**М. Эдвард Андерсон**, корпорация «Монсанто ресёрч» (главы 2 и 6)  
**Ричард Л. Брамлетт**, корпорация «АйЭрТи» (глава 5)  
**Д. Чарльз Картер**, корпорация «Монсанто ресёрч» (главы 2 и 4)  
**Брюс А. Дайректор**, корпорация «Сайенс Эпликейшенс» (глава 6)  
**Цахи Гозани**, корпорация «Сайенс Эпликейшенс» (глава 6)  
**Ральф Г. Гутмахер**, Лос-Аламосская национальная лаборатория (глава 4)  
**Яромир А. Мейли**, корпорация «Сайенс Эпликейшенс» (глава 3)  
**У. Уильям Роденбург**, корпорация «Монсанто ресёрч» (глава 5)  
**Дональд Р. Роджерс**, корпорация «Монсанто ресёрч» (главы 1 – 3)  
**Клиффорд Р. Руди**, корпорация «Монсанто ресёрч» (главы 2 и 5)  
**Альфред А. Шугамэн**, корпорация «Сайенс Эпликейшенс» (глава 3)  
**Чарльз К. Томас**, Лос-Аламосская национальная лаборатория (глава 4)

---

## Предисловие

---

Конструкторы, ученые и административные работники, связанные с областью обеспечения гарантий нераспространения ядерных материалов, сталкиваются с задачей выбора, реализации и оценки методов измерений для широкого разнообразия находящихся в обращении ядерных материалов (ЯМ). Эффективность систем учета и контроля ядерных материалов с точки зрения обнаружения критических потерь ЯМ в значительной степени зависит от характеристик погрешности методов измерений, которые они выбирают для каждой конкретной задачи. К сожалению, конструкторы и инженеры в области обеспечения гарантий нераспространения часто не имеют доступа к данным по областям применения и характеристикам погрешности методов. Информация сильно разбросана по научной литературе, монографиям и правительственным отчетам. И очень редко приводятся данные по опыту использования методов в реальных условиях производства.

Комиссия по ядерному регулированию (КЯР), Управление по разработке стандартов давно признали необходимость предоставления информации и данных по измерениям в форме справочника для КЯР и ядерной промышленности. В ответ на такую потребность по поручению КЯР и был подготовлен данный справочник. (Хотя эта книга и заказана КЯР, за ее содержание отвечает только редактор, и оно может не отражать политику, правила или нормативные документы КЯР). Предназначение этой книги состоит в том, чтобы являться руководством по выбору методов, удовлетворяющих конкретным требованиям к измерениям, а не научным трудом по методам измерений. Содержащаяся здесь информация по методам, областям их применения и характеристикам погрешности была собрана из трех источников: обзора производственных установок, обзора литературы и обзора текущих программ межлабораторных сличений.

Обзор производственных установок был подготовлен на основе посещения 22 коммерческих и принадлежащих Министерству энергетики (МЭ) США установок по производству ядерного топлива и оценки используемых на каждой установке методов:

### *Производственные установки МЭ:*

Хэнфордская лаборатория инженерно-технических разработок, Ричланд, штат Вашингтон

Айдахский химико-перерабатывающий завод, Айдахо Фолс, штат Айдахо

Айдахская национальная техническая лаборатория, Айдахо Фолс, штат Айдахо

Маундская лаборатория, Майамисбург, штат Огайо

Ок-Риджский газо-диффузионный завод, Ок-Ридж, штат Теннесси

Падьюкский газо-диффузионный завод, Падьюка, штат Кентукки

Портсмутский газо-диффузионный завод, Пайктон, штат Огайо

Хэнфордская экспериментальная установка им. Роквелла, Ричланд, штат Вашингтон

Завод «Рокки Флэтс», Голден, штат Колорадо

Саванна-Риверский завод, Айкен, штат Южная Каролина

Завод Y-12, Ок-Ридж, штат Теннесси

*Коммерческие производственные установки:*

Корпорация «Бэбкок энд Вилкоккс», Аполло, штат Пенсильвания

Корпорация «Бэбкок энд Вилкоккс» (ВМС), Линчбург, штат Вирджиния

Корпорация «Кэмбастен инжиниринг», Хемэтейт, штат Миссури

Корпорация «Кэмбастен инжиниринг», Виндзор, штат Коннектикут

Корпорация «Эксон ньюклеар корпорейшен», Ричланд, штат Вашингтон

Корпорация «Дженерал атомикс», Сан-Диего, штат Калифорния

Корпорация «Дженерал электрик», Вилмингтон, штат Северная Каролина

Корпорация «Роквелл интернешенел», Канога Парк, штат Калифорния

Корпорация «Вестингауз электрик», Коламбия, штат Южная Каролина

Корпорация «Кэмбастен инжиниринг» (Чесвик), Питтсбург, штат Пенсильвания

Объединенная ядерная корпорация, Анкасвилл, штат Коннектикут

Обзор включал измерения материалов в балк-форме, химический анализ, методики пробоотбора, измерения изотопного состава, методы пассивного неразрушающего анализа (НРА) и активного НРА, применяемые для всех типов находящихся в обращении ЯМ; однако в обзор были включены только те методы, которые использовались в текущем производстве и оценивались с помощью задокументированной программы контроля качества измерений.

Наиболее часто используемым на установках в текущих операциях в целях УиК ЯМ методом была комбинация балк-измерений (обычно массы), пробоотбора, химического анализа и измерений изотопного состава. В особенности это справедливо для основных потоков материалов (сырье, промежуточные продукты, беспримесные регенерированные материалы и готовые продукты), которые составляют более 90 % перерабатываемых ЯМ. Поскольку эти основные потоки материалов в общем случае не имеют примесей, хорошо охарактеризованы и являются гомогенными, можно отобрать представительные пробы этих материалов простыми методиками физического пробоотбора. Методики химического анализа, как правило, более точные и прецизионные, чем методы НРА. Поскольку методики пробоотбора и разрушающего анализа обычно необходимы для проверки химического состава, наличия примесей и структурных характеристик для целей технологического контроля и контроля качества, то очевидно, что дополнительные пробы, необходимые для химического анализа ЯМ, не сильно увеличивают потоки отходов.

Методики неразрушающего анализа в основном применяются для анализа скрапа и отходов, а также других материалов, которые трудно отбирать, растворять или анализировать. С помощью этих методов измеряется полное содержание ЯМ в резервуарах и, поскольку, как правило, они довольно быстрые, можно измерить все резервуары в потоке. Методы НРА обычно менее точны, чем методы

химического анализа (за исключением случаев, когда погрешность пробоотбора делает химический анализ неэффективным); поэтому они не часто используются для измерения материалов основного потока. Двумя примечательными исключениями являются 1) использование калориметрии для плутонийсодержащих материалов основного и побочного потоков с точностью, сопоставимой с химическим анализом, и 2) использование сканеров стержней для проверки содержания делящегося материала в топливных стержнях с целью контроля качества и обеспечения гарантий нераспространения. Без сомнения, методы НРА будут использоваться более часто для измерения материалов основного потока, в особенности, если требуется учет в режиме, близком к режиму реального времени.

Обзоры литературы для этого справочника были выполнены корпорацией «Сайенс Эпликейшенс» (по методам балк-измерений и активного НРА), корпорацией «АйЭрТи» (методы пассивного НРА) и Лос-Аламосской национальной лабораторией (методы химического анализа) по тем методам, что были отмечены в обзоре производственных установок, а также другим методам, которые могли бы использоваться для целей обеспечения гарантий нераспространения в будущем. Ссылки на эту литературу приведены в этом справочнике с целью направить читателя к более подробным оценкам методов и процедур для их реализации.

Существует несколько программ межлабораторных сличений, в рамках которых образцы ЯМ циркулируют между установками, работающими с ураном и плутонием, с целью сравнения результатов анализа. Целью этих программ сличений является определение неизвестных смещений в методах анализа, используемых на участвующих в программе установках. Наиболее часто в текущих программах межлабораторных сличений испытываются методы химического анализа и методы разрушающих измерений изотопного состава. Однако, в последнее время в эти программы были включены весовые измерения (баллонов с  $UF_6$ ) и методы НРА (калориметрия).

Собранные из этих трех обзоров данные и информация были оценены и сформатированы в соответствии со структурой этого справочника. Структура справочника организована так, чтобы позволить читателю быстро оценить потенциальную возможность применения методов измерений для решения конкретной задачи. Структура справочника и его рекомендуемое использование описываются в главе 1.

Сбор, оценка и объединение огромного количества представленных здесь данных и информации было крайне трудным и часто утомительным занятием. Очевидно, что проект такого размера не мог бы быть реализован без посторонней помощи, консультаций и поддержки огромного количества людей, перед которыми я нахожусь в неоплатном долгу.

Ральф Дж. Джонс и Филипп Тинг из Управления КЯР по исследованиям в области ядерной безопасности признали необходимость этой книги и предложили этот проект. В.Б. Браун, Дж.И.Кент, Фрэнк Ф. Джиллеспай и Сандра Фраттали из Управления КЯР по исследованиям в области ядерной безопасности поддержали проект, оказав всевозможную помощь и выказав при этом большое терпение. Др. Фраттали, которая контролировала программу во время подготовки рукописи, прочитала множество черновиков этой книги и сделала полезные комментарии и предложения.

Джеймс Партлоу и Эдвард Макальпин из Управления КЯР по ядерной безопасности и гарантиям нераспространения предоставили нам большое количество информации и помогли организовать посещения коммерческих установок.

Управление МЭ по гарантиям нераспространения и ядерной безопасности и различные оперативные управления помогли в организации посещений и сборе данных на производственных установках МЭ. Я признателен за их помощь и содействие.

Джеймс Чарльз (завод Y-12), Роберт Карпентер (завод «Рокки Флэтс») и Дэвид Ланд (Нью-Брунswickская лаборатория) предоставили данные и информацию из программ межлабораторных сличений. Лесли Дж. Фишбон (Брукхейвенская национальная лаборатория) любезно снабдил меня сигнальным экземпляром своей публикации «Приборы в области гарантий. Компьютеризированный каталог», из которой я извлек полезные данные и информацию.

Вследствие важности информации и данных обзора производственных установок я бы хотел выразить свою благодарность управляющим, ученым-специалистам по измерениям и статистикам с производственных площадок, которые мы посетили. Они бескорыстно предоставили свое время и поделились с нами своим опытом и данными. Хотя я не могу сейчас выделить каждого из них, я выражаю свою признательность всем.

Также спасибо штатным сотрудникам Управления по ядерной безопасности и гарантиям нераспространения, Управления инспекций и надзора, а также региональным управлениям КЯР за рецензирование рукописи и предложения по исправлениям.

Книга такого размера никогда бы не была завершена без сильного напряжения зрения и тяжелой работы. Я глубоко ценю помощь и сотрудничество со стороны технических редакторов Марьори Ф. Хауштайн и Стефана Новки, верстальщиков Нэнси А. Панелла и Джеми А. Лэндрам, а также библиотекаря Сью Мур, работающих в корпорации «Монсанто ресёрч».

Если этот справочник облегчит бремя выбора методов и будет способствовать совершенствованию гарантий нераспространения ядерных материалов, то все наши усилия будут не напрасными.

Дональд Р. Роджерс  
Майамисбург, штат Огайо.

---

## Список сокращений и обозначений

---

АЦП – аналого-цифровой преобразователь  
БНЛ – Брукхейвенская национальная лаборатория  
БТФА – бензоилтрифторацетон  
ВОУ – высокообогащенный уран  
ГСИ – государственная система обеспечения единства измерений  
ДТПА – диэтилентриамин пентауксусная кислота  
ЕВРАТОМ – Европейское сообщество по атомной энергии  
ККП – кулонометрия с контролируемым потенциалом  
КЯР – Комиссия по ядерному регулированию США  
ЛЛНЛ – Ливерморская национальная лаборатория им. Лоуренса  
ЛЭУ – линейный электронный ускоритель  
МАГАТЭ – Международное агентство по атомной энергии  
МИБК – метилизобутилкетон  
МКА – многоканальный анализатор  
МОКС – смешанное (уран-плутониевое) оксидное топливо  
МЭ – Министерство энергетики США  
НБЛ – Нью-Брунсвикская лаборатория  
НБС – Национальное бюро стандартов США  
НКЭ – насыщенный каломельный электрод  
НОУ – низкообогащенный уран  
НРА – неразрушающий анализ  
ОКА – одноканальный анализатор  
ОЧГ – особо чистый германий  
ПАДАФ – 2-(2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенол  
ПАН – 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол  
ПАР – 4-(2-пиридилазо) резорцинол  
ПВХ – поливинилхлорид  
ПУРЭКС – процесс извлечения урана и плутония из облученного урана  
РФА – рентгено-флюоресцентный анализ  
СКП – средняя квадратическая погрешность  
СО – стандартный образец  
СЯМ – специальный ядерный материал  
ТБФ – трибутилфосфат  
ТВС – тепловыделяющая сборка  
ТОРЭКС – процесс извлечения тория из облученного урана  
ТОФО – три-*n*-октилфосфиноксид  
ТТА – теноилтрифторацетон  
УиК ЯМ – учет и контроль ядерных материалов  
ФЭУ – фотоэлектронный умножитель  
ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота  
ЯМ – ядерный материал

ATR – усовершенствованный исследовательский реактор  
AVR – немецкий высокотемпературный газоохлаждаемый реактор с топливом в виде сфер  
AWCC – активный колодезный счетчик совпадений  
BWR – реактор с кипящей водой  
CANDU – канадский тяжеловодный урановый ядерный реактор  
DUEGG – двухлучевой гамма-абсорбциометр  
FBR – быстрый реактор-размножитель  
FFTF – высокопоточная испытательная установка на быстрых нейтронах  
FIDLER – полевой прибор для регистрации низкоэнергетического излучения  
GAE – программа общей аналитической оценки  
GAMAS – система анализа материалов компании «Дженерал Атомик»  
HEPA – высокоэффективный сухой воздушный фильтр  
HLNCC – пассивный нейтронный счетчик совпадений для больших количеств  
HTGR – высокотемпературный газоохлаждаемый реактор с графитовым замедлителем  
HTR – высокотемпературный ядерный реактор  
ISAF – регулируемый измеритель делений с изотопным источником  
ISAS – система анализа с изотопным источником  
LWBR – легководный реактор-размножитель  
LWR – легководный ядерный реактор  
MECAS – многоэнергетическая система анализа с калифорнием  
MEGAS – мультиэнергетическая система гамма-анализа  
MTR – материаловедческий испытательный реактор  
NWCC – колодезный счетчик нейтронных совпадений  
PAPAS – система анализа таблеток и тепловыделяющих элементов  
PBF – установка импульсов мощности  
PRTR – реактор для исследований рецикла плутония с топливом из оксида урана природного обогащения  
PWR – реактор с водой под давлением  
SALE – программа оценки аналитических лабораторий обеспечения гарантий нераспространения  
SAM – стабилизированный аналитический измеритель  
SGS – сегментный гамма-сканер  
SNAP – направленный нейтронный зонд  
SPERT – специальная установка для испытания реакторов на отклонение мощности от номинального значения  
SSAS – система анализа небольших образцов  
TRIGA – учебный исследовательский реактор для производства изотопов фирмы «Дженерал Атомик»  
TRTR – учебный исследовательский реактор  
UNH – гексагидрат нитрата уранила (плав)  
WEP – полиэфир с водным наполнением  
ZPPR – плутониевый реактор нулевой мощности  
ZPR – реактор нулевой мощности

# Глава 1

---

## Введение

---

### 1.1 Измерения и гарантии нераспространения ядерных материалов

Предприятия, имеющие в обращении и осуществляющие переработку специальных ядерных материалов (ЯМ: уран-235, уран-233, плутоний), несут за них юридическую и моральную ответственность и должны предотвращать и/или обнаруживать переключение этих ядерных материалов с целью их нелегального использования. В систему гарантий нераспространения ядерных материалов входят как системы физической защиты, так и системы учета и контроля ядерных материалов.

Системы физической защиты предназначены для предотвращения и/или обнаружения незаконного перемещения или изъятия ЯМ с территории предприятия или с контролируемых зон на предприятии. Меры физической защиты включают в себя качественные измерения с целью обнаружения, физические барьеры, наблюдение и строгие рабочие правила и процедуры.

Системы учета и контроля ядерных материалов (УиК ЯМ) предназначены для обнаружения потерь ЯМ в ходе технологического процесса и основаны на количественных измерениях, которые используются для формирования баланса материалов в технологическом процессе. Таким образом, возможность обнаруживать значительные потери ЯМ в технологическом процессе с использованием баланса материалов, полученного с помощью измерений, в большой степени зависит от погрешности измерения. Выбор и правильное применение адекватных методов измерений для каждой формы материала в ядерном топливном цикле являются важнейшими условиями для соблюдения предприятиями порога обнаружения потерь, установленного федеральным законодательством.

### 1.2 Назначение и область применения справочника

Этот справочник в первую очередь служит источником надежной информации по областям применения, возможностям и характеристикам методов измерений и предназначен для Комиссии США по ядерному регулированию (КЯР) и ее лицензиатов. Он разработан в качестве единой основы для сотрудников КЯР с целью:

- 1) разработки руководящих документов;
- 2) оценки программ УиК ЯМ, разработанных лицензиатами;
- 3) оценки работы систем УиК ЯМ на предприятиях;
- 4) инициирования исследовательских работ.

Лицензиаты и другие предприятия могут использовать эту книгу для:

- 1) выбора методов измерений для разработки и усовершенствования систем УиК ЯМ с целью их приведения в соответствие с федеральным законодательством;
- 2) оценки применимости этих методов на практике;
- 3) инициирования научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ (НИОКР).

В этом справочнике описаны применяемые методы измерений характеристик материалов в балк-форме, методы химического анализа, методы пассивного и активного неразрушающего анализа (НРА) для всех уран- и плутонийсодержащих материалов, наиболее часто используемых на ядерных установках США, включая сырье и исходные материалы для производства ядерного топлива, промежуточные и конечные продукты, материалы, полученные в результате переработки, запасы материалов, скрап и отходы, измеренные безвозвратные потери и отложения в технологическом оборудовании.

Представленная информация в основном касается специфики применения и характеристик погрешности методов измерений, факторов, влияющих на характеристики погрешности, и других критериев, влияющих на выбор и оценку метода. Подробное описание экспериментальных процедур не приводится, но даются ссылки на литературу, в которой описываются исследования и процедуры для выбранных методов.

Данные и информация об измерениях были собраны из литературных источников, в ходе исследования производственных установок и программ межлабораторных сличений. С целью получения информации о возможном применении и характеристиках погрешности методов, которые используются в повседневном производстве, было обследовано несколько лицензиатов КЯР и предприятий Министерства энергетики США. Эти данные отражают состояние дел на практике и являются самой достоверной оценкой ожидаемых характеристик. Каждый изученный на предприятиях метод использовался в соответствии с установленной системой измерений и применялся на практике для обеспечения гарантий нераспространения. Большая часть информации из литературных источников была получена в ходе научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, поэтому данные о характеристиках погрешности методов могут не включать данные рутинных процедур. В обзор программ межлабораторных сличений включены такие программы, как Оценка аналитических лабораторий обеспечения гарантий нераспространения (программа SALE), Общая аналитическая оценка (программа GAE), Обмен образцами металлического урана и Обмен образцами металлического плутония. Условия, в которых собирались данные о характеристиках

погрешности методов, не были точно указаны. Некоторые участники проводили измерения в ходе научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, некоторые – в реальных условиях, а некоторые использовали программы межлабораторных сличений в качестве учебного курса для аналитиков. Данные этих трех типов исследований не объединены, а представлены и прокомментированы по отдельности.

### 1.3 Структура и использование справочника

Данная книга структурирована в виде справочника. Глава 2 представляет собой краткую сводку областей применения, методов и характеристик погрешности методов в форме таблиц и предназначена для быстрого поиска информации о характеристиках методов и для предварительного просмотра методов, пригодных для конкретных задач, исходя только из характеристик погрешности (случайной и систематической). Таблицы в главе 2 содержат различные области применения, существующие подходящие методы и характеристики погрешности методов для данного применения. Источник данных по характеристикам погрешности помечен буквами Л (обзор литературы), П (обзор производственных установок) или С (обзор программ межлабораторных сличений). Можно подыскать варианты, близкие к материалу, подлежащему измерениям, и выбрать подходящий метод, необходимый для удовлетворения требований по точности. Перекрестные ссылки в последнем столбце отсылают пользователя к соответствующим разделам глав 3 – 6 для более детального ознакомления.

В главах 3 – 6 описываются измерения материалов в балк-форме, химический анализ, методы пассивного и активного НРА. Информация о каждом методе разделена на 10 подразделов, включающих следующую информацию:

- 1) Описание метода
  - краткое описание базовых принципов
  - краткое описание методик и процедур
- 2) Области применения
  - тип материала
  - химическая/физическая форма
  - условия применения
  - ограничения
- 3) Характеристики погрешности
  - область применения
  - особые условия
  - случайная погрешность
  - систематическая погрешность
  - точность
  - смещение
- 4) Оборудование
  - необходимые средства измерения и вспомогательное оборудование
  - приблизительная стоимость (на начало 80-х годов)<sup>1</sup>
  - специальные требования к средствам измерения и оборудованию

<sup>1</sup> Примечание редактора.

- 5) Основные источники погрешности
  - основные факторы, влияющие на погрешность измерений
- 6) Требования по контролю качества измерений
  - стандартные образцы, эталоны и связь с национальной системой измерений
  - процедура и частота градуировки
  - процедура и частота проверки градуировки
  - построение градуировочного графика и метод аппроксимации данных
- 7) Требования по анализу результатов измерений
  - требования по обработке результатов измерений
  - требования по контролю обработки результатов измерений
  - требования к программным и аппаратным средствам
- 8) Обзор выбранной литературы
  - описание конкретных вариантов применений метода
  - обсуждение характеристик погрешности
- 9) Обзор производственных установок
  - описание конкретных вариантов применений метода
  - обсуждение характеристик погрешности
- 10) Обзор программ межлабораторных сличений
  - варианты применения метода
  - сводка характеристик погрешности

Используя эту дополнительную информацию, можно произвести окончательный выбор метода, который будет использован в системе УиК ЯМ. Информация, полученная из ссылок, может быть использована для реализации выбранных методов измерений.

# Глава 2

---

## Краткий обзор методов измерений и их характеристик погрешности

---

### 2.1 Введение

#### 2.1.1 Обзор методов

Представленные в данной главе таблицы, в которых приведены области применения методов измерений, их краткие описания и характеристики погрешности, предназначены для того, чтобы облегчить выбор методов, пригодных для конкретных задач. Они также полезны для быстрого ознакомления с ожидаемыми характеристиками погрешности методов для конкретных типов материалов или образцов.

Самыми важными критериями выбора метода для измерения конкретного типа образца или материала являются следующие:

- 1) Какие методы использовались для выполнения измерений с этим типом образца или материала?
- 2) Какие из применяемых методов дают результаты, согласующиеся с требованиями системы учета и контроля ядерных материалов (УиК ЯМ)?

С помощью этих таблиц пользователь может провести более глубокую оценку выбранных им методов путем ознакомления с более подробной информацией, представленной в главах 3 – 6 этого справочника.

#### 2.1.2 Источники информации

Информация и данные по областям применения и характеристикам погрешности методов были собраны из обзоров производственных установок, предоставленных пользователями этих методов, из обзоров литературы и обзоров программ межлабораторных сличений. Данные из этих трех источников не объединяются, а указываются в таблицах по отдельности, поскольку каждый из них может представлять информацию, полученную в различных условиях или для различных целей. В процессе создания обзоров производственных установок соблюдалась определенная осторожность, чтобы собрать данные только по тем методам, которые используются в повседневных производственных условиях, определяемых типами материалов, степени подготовки и образования аналитиков, загруженностью пробами, контролем качества измерений и статистической оценкой. Усло-

вия и цели, для которых были получены данные обзоров литературы и программ межлабораторных сличений, также не были точно указаны. Следовательно, применимость данных по характеристикам погрешности методов к повседневным производственным условиям является менее определенной.

### 2.1.3 Форма таблиц

Таблицы разделены на четыре основных столбца: область применения, метод, характеристики погрешности и перекрестные ссылки к другим разделам справочника. Столбец, описывающий области применения, представляет наиболее характерные атрибуты материала/образца, подлежащие измерениям. В описывающем методы столбце перечисляются методы, которые использовались для данной области применения. В столбце характеристик погрешности представлены относительные случайная и систематическая погрешности (когда они доступны) для каждой комбинации области применения и метода. В столбце, содержащем перекрестные ссылки, указывается источник информации: обзор литературы, обзор производственных установок, обзор программ межлабораторных сличений, а также ссылка на соответствующий раздел справочника для получения более подробной информации.

### 2.1.4 Определения терминов характеристик погрешности

#### 2.1.4.1 Случайная погрешность

Случайные погрешности, указанные в таблице, представляют собой относительные средние квадратические погрешности (СКП)<sup>1</sup> единичного определения. Случайные погрешности оценивались из параллельных измерений, проводимых, как правило, на пробах, но иногда и на стандартных образцах.

#### 2.1.4.2 Систематическая погрешность

В большинстве случаев систематические погрешности, представленные в этом справочнике, относятся к погрешности градуировки. Систематическая погрешность обычно оценивается из 15 параллельных градуировочных измерений с использованием соответствующих требованиям стандартов стандартных образцов. Это – статистическая комбинация средней квадратической погрешности среднего значения, определенного во время градуировки, и суммарной неопределенности, связанной с заявленным значением характеристики соответствующего требованиям стандартов стандартного образца.

#### 2.1.4.3 Смещение

Для представленных в этом справочнике данных предполагается, что результаты измерения образца корректируются на известное смещение, оцененное во время градуировки. Представленные в таблицах значения смещения относятся к

<sup>1</sup> На практике также применяется термин «среднее квадратическое отклонение» (СКО), представляющее собой отклонение единичных результатов в ряду измерений от их среднего арифметического значения. В метрологии это отклонение называется погрешностью, поэтому в соответствии с рекомендациями РМГ 29-99 «Метрология. Основные термины и определения» с точки зрения упорядочения совокупности терминов, родовым среди которых является термин «погрешность измерения», целесообразно применять термин «средняя квадратическая погрешность» (здесь и далее – примечания редактора).

смещению, наблюдаемому между двумя скорректированными на смещение методами, и могут свободно рассматриваться, как систематические погрешности.

#### **2.1.4.4 Точность**

В некоторых примерах, в частности, для данных, полученных из литературы, представлены значения точности. Точность является неопределенным термином, имеющим множество определений. В большинстве случаев авторы, представляющие значения точности, намеревались выразить суммарную погрешность единичного определения, включающую случайную и систематическую погрешности, однако уверенности в этом нет.

## **2.2 Краткий обзор методов балк-измерений**

### **2.2.1 Взвешивание материалов, содержащих уран и плутоний (Таблица 2.1)**

В этих таблицах области применения упорядочены в порядке увеличения массы объекта и по типам взвешивающих устройств, пределам взвешивания и цене деления, сгруппированными для каждого диапазона области применения. В общем случае, когда в столбце характеристик погрешности представлен диапазон значений, более низкой массе объекта соответствует более высокое значение погрешности.

Обычно самые лучшие характеристики погрешности будет демонстрировать взвешивающее устройство, наибольший предел взвешивания которого чуть больше массы взвешиваемого объекта, а цена деления является наименьшей.

### **2.2.2 Измерение объемов урановых и плутониевых растворов (Таблица 2.2)**

Отличие от весовых измерений, измерения объемов, основанные на определении уровня жидкости, зависят от конструкции резервуара, содержащего раствора. При заданной емкости резервуара, резервуары небольшого диаметра обеспечивают более точные измерения объема, чем резервуары большого диаметра, вне зависимости от метода, используемого для измерения высоты уровня жидкости. Когда для обеспечения ядерной безопасности к резервуарам добавляются кольца Рашига, результаты измерений объема обычно ухудшаются.

Области применений упорядочены в соответствии с увеличением объемов. Методы измерений, применимые к данному диапазону объемов, сгруппированы по измеряемым растворам и характеристикам резервуаров, когда они известны. В случае, когда данные по характеристикам погрешности представлены в виде диапазона значений, более низкое значение погрешности обычно относится к верхней границе диапазона объемов.

### **2.2.3 Измерение расхода технологических потоков (Таблица 2.3)**

Хотя измерения расхода регулярно применяются на установках ядерного топливного цикла для контроля технологических процессов, для целей УиК эти измерения используются довольно редко. В результате, данные о характеристиках погрешности этих методов являются немногочисленными и не могут непосредст-

венно применяться к измерениям, проводимым в условиях радиоактивных сред. Представленные в таблице данные предназначены для того, чтобы дать грубое представление о точности измерений, которая может быть достигнута с применением адекватных процедур контроля качества измерений. Измерения расхода потоков материалов могут обеспечивать балк-измерения в реальном масштабе времени на потоках материалов, которые в настоящий момент не могут быть оценены другими методами балк-измерений.

## 2.3 Краткий обзор методов измерений урана

### 2.3.1 Неоднородность урансодержащих материалов (Таблицы 2.4 и 2.5)

Цель данных по неоднородности – продемонстрировать потенциальное влияние элементной и изотопной неоднородности и пробоотбора урансодержащих материалов на характеристики погрешности методов анализа урана. В некоторых случаях погрешность пробоотбора может доминировать в суммарной погрешности анализа независимо от того, какой метод анализа используется.

Некоторые данные погрешности пробоотбора (вынесенные в сноски) были оценены из случайной погрешности измерений пробы и случайной погрешности измерений материала стандартного образца во время градуировки. Другие данные были определены с помощью повторного пробоотбора и анализа.

Чтобы снизить погрешность пробоотбора в случае неоднородного материала необходимо тщательно выбирать метод пробоотбора. Некоторые материалы, такие как материалы отходов и скрапа, как правило, являются неоднородными, и, следовательно, для них могут потребоваться более передовые методы пробоотбора с целью снижения погрешности до приемлемых пределов. Материалы готовых продуктов и сырья, как правило, более однородны, поэтому в этом случае может быть удовлетворительным более простой метод пробоотбора.

### 2.3.2 Анализ урана в материалах готовых продуктов и сырья (Таблица 2.6)

Исходные, конечные и промежуточные продукты в общем случае являются хорошо определенными, однородными материалами, относительно свободными от примесей. В разделе Таблицы 2.6 по областям применения материалы выстроены в следующем порядке:

- 1) металлический уран, сплавы
- 2) гексафторид урана ( $UF_6$ )
- 3) тетрафторид урана ( $UF_4$ )
- 4) оксид урана ( $U_3O_8$ )
- 5) диоксид урана ( $UO_2$ )
- 6) карбид урана
- 7) кристаллы нитрата уранила
- 8) растворы урана
- 9) оксиды урана/тория

- 10) карбиды урана/тория
- 11) растворы урана/тория
- 12) оксиды урана/плутония
- 13) карбиды урана/плутония
- 14) растворы урана/плутония
- 15) топливные стержни, пластины, элементы
- 16) стержни отработавшего топлива

Чтобы оценить погрешность для суммарного количества урана, погрешность химического анализа должна быть объединена с погрешностью балк-измерений и погрешностью пробоотбора. Погрешности химического анализа, для которых точно известно, что они включают погрешности пробоотбора, отмечены в таблицах особо.

Для методов неразрушающего анализа (НРА) представленные случайная и систематическая погрешности в определенной степени зависят от нескольких факторов, включая время измерения, детектор, матрицу и геометрию. Следовательно, в некоторых случаях диапазоны погрешностей могут относиться к диапазону изменения этих факторов. Более подробная классификация факторов и характеристик погрешности представлена в главах 5 и 6.

### 2.3.3 Анализ урана в твердых отходах и скрапе (Таблица 2.7)

Скрап и отходы являются плохо определенными материалами, которые могут быть повторно использованы, обработаны с целью уменьшения объема, восстановлены или зачислены в безвозвратные потери (переведены в отходы). В общем случае, скрап высокой концентрации считается восстанавливаемым, а отходы низкой концентрации – списываемыми в безвозвратные потери; однако, в данном случае данные подбираются не на этом основании. Области применения упорядочены, в основном, по мере снижения концентрации в следующем порядке:

- 1) чистый скрап – высокая концентрация
- 2) смешанный скрап – высокая концентрация
- 3) грязный скрап – высокая концентрация
- 4) грязный скрап/отходы
- 5) грязный скрап/отходы – низкая концентрация

Случайная погрешность методов химического анализа может включать, а может и не включать, погрешность пробоотбора. Данные по характеристикам погрешности, в отношении которых известно, что они включают погрешность пробоотбора, отмечены особо. Чтобы оценить суммарную погрешность определения количества урана, погрешности балк-измерений, пробоотбора и аналитические погрешности должны быть объединены. Диапазон характеристик погрешности методов НРА в некоторых случаях может охватывать диапазон экспериментальных условий. Разбивку данных по характеристикам погрешности в виде функции экспериментальных факторов см. в главах 5 и 6.

### 2.3.4 Анализ урана в растворах отходов (Таблица 2.8)

Растворы отходов урана включают растворы, которые содержат примеси или являются разбавленными, или и то и другое. Эти растворы могут перерабатываться с целью восстановления урана или обрабатываться на установках переработки отходов и списываться в безвозвратные потери.

### 2.3.5 Измерение отложений урана в технологическом оборудовании (Таблица 2.9)

Отложения определяются в виде урана, остающегося в технологическом оборудовании установок после освобождения технологической линии или установки от находящихся в процессе материалов, хранящихся учетных единиц и контейнеров, или после зачистки оборудования. Вследствие сложности и трудности таких измерений в обзорах производственных установок или в литературе доступно очень мало информации. В этой области измерений требуется проведение множества дополнительных исследований и разработок.

### 2.3.6 Изотопный анализ урана (Таблица 2.10)

Изотопный анализ урансодержащих материалов обычно относится к процентному содержанию  $^{235}\text{U}$  относительно суммарного элементного содержания урана (обогащение по  $^{235}\text{U}$ ). Области применения расположены в следующем порядке:

- 1) металлический уран, сплавы
- 2) гексафторид урана ( $\text{UF}_6$ )
- 3) тетрафторид урана ( $\text{UF}_4$ )
- 4) оксид урана ( $\text{U}_3\text{O}_8$ )
- 5) диоксид урана ( $\text{UO}_2$ )
- 6) карбид урана
- 7) растворы урана
- 8) оксиды урана/плутония
- 9) карбиды урана/плутония
- 10) скрап

## 2.4 Краткий обзор методов измерения плутония

### 2.4.1 Неоднородность плутонийсодержащих материалов

Хотя по неоднородности плутонийсодержащих материалов не было собрано данных, можно ожидать, что проблемы пробоотбора для плутония будут аналогичны проблемам, представленным для урана в таблицах 2.4 и 2.5. Например, ожидается, что материалы готовых продуктов и сырья будут довольно однородными и будут представлять меньше проблем с пробоотбором, в то время, как материалы скрапа и отходов предполагаются более неоднородными, что требует более совершенных методов пробоотбора.

### 2.4.2 Анализ плутония в материалах готовых продуктов и сырья (Таблица 2.11)

В общем случае, материалы исходного и конечного продукта являются хорошо определенными, однородными материалами, имеющими немного примесей. Области применения выстроены в следующем порядке:

- 1) металлический плутоний, сплавы
- 2) фторид плутония
- 3) неспеченный кек плутония
- 4) диоксид плутония ( $\text{PuO}_2$ )
- 5) растворы плутония
- 6) таблетки карбидов плутония/тория
- 7) сплав металлов плутония/урана
- 8) оксиды плутония/урана
- 9) карбиды плутония/урана
- 10) растворы плутония/урана
- 11) топливные стержни

Чтобы оценить погрешность измерения для определения суммарного количества плутония, погрешность химического анализа должна быть объединена с погрешностью балк-измерения и погрешностью пробоотбора. Погрешности химического анализа, которые, как точно известно, включают погрешности пробоотбора, отмечены в таблицах особо.

Характеристики погрешности методов неразрушающего анализа (НРА) зависят от множества экспериментальных факторов. Диапазон характеристик погрешности, представленный в этой таблице, может в некоторых случаях включать диапазон этих факторов. Более подробная разбивка информации по характеристикам погрешности представлена в главах 5 и 6.

### 2.4.3 Анализ плутония в твердых отходах и скрапе (Таблица 2.12)

Скрап и отходы, полученные в результате обработки плутония, являются плохо определенными, как правило, содержащими примеси материалами, которые могут быть восстановлены, повторно использованы или списаны в безвозвратные потери (переведены в отходы). Области применения в таблице 2.12 упорядочены, в основном, в порядке снижения концентрации плутония:

- 1) грязный скрап – высокая концентрация
- 2) грязный скрап/отходы
- 3) грязный скрап/отходы – низкая концентрация

Диапазоны характеристик погрешности методов НРА могут охватывать диапазон экспериментальных факторов. Подробности см. в главах 5 и 6.

### 2.4.4 Измерение отложений плутония в технологическом оборудовании (Таблица 2.13)

Отложения определяются как материал, остающийся в технологических линиях, оборудовании и установках после того, как весь находящийся в процессе ма-

териал, находящиеся на линии инвентарные количества и хранящиеся материалы были удалены, а технологические линии были зачищены. Доступно очень мало данных по областям применения и характеристикам погрешности: в этой области необходимо проводить множество дополнительных исследований и разработок.

#### **2.4.5 Изотопный анализ плутония (Таблица 2.14)**

Изотопный анализ плутония относится к определению относительного содержания одного или нескольких изотопов плутония относительно суммарного элементного содержания плутония. Он также может относиться к отношению содержания двух изотопов, например,  $^{239}\text{Pu}/^{241}\text{Pu}$ .

Области применения в этой таблице расположены в следующем порядке:

- 1) металлический плутоний, сплавы
- 2) диоксид плутония ( $\text{PuO}_2$ )
- 3) растворы плутония
- 4) оксиды плутония/урана
- 5) облученное топливо

Таблица 2.1 – Весовые измерения уран- и плутонийсодержащих материалов

Область применения (масса объекта)	Метод (НПВ <sup>1)</sup> /цена деления)	Характеристики погрешности (СКП), %			Перекрестная ссылка
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Источник <sup>2)</sup>	
Диапазон взвешивания от 0,1 до 1 кг					
0,1 – 1	Механическое устройство с верхним расположением чашек (1,2 кг/0,01 г)	0,0045 – 0,00045	0,003 – 0,00031	П	75
0,1 – 0,2	Электронное устройство с верхним расположением чашек (1,2 кг/0,01 г)	0,0060 – 0,008	0,0090 – 0,005	П	89
0,5	Механическое устройство с верхним расположением чашек (3 кг/0,1 г)	0,011	0,0024	П	75
0,5	Механическое устройство с верхним расположением чашек (5 кг/0,1 г)	0,036	0,018	П	75
0,7	Электронное устройство с верхним расположением чашек (5 кг/1 г)	0,08	0,045	П	89
0,2	Механическое устройство с верхним расположением чашек (10 кг/1 г)	0,23	0,16	П	75
0,1 – 0,2	Электронное устройство с верхним расположением чашек (10 кг/1 г)	0,45 – 0,41	0,32 – 0,18	П	89
0,5	Механическое устройство с верхним расположением чашек (13 кг/1 г)	0,19	0,058	П	75
0,2	Тройной рычаг (20 кг/1 г)	0,23	0,16	П	75
0,5	Электронный преобразователь нагрузки (50 кг/5 г)	0,29	0,29	П	89

Примечание – см. сноски в конце таблицы

Таблица 2.1 – Весовые измерения уран- и плутонийсодержащих материалов (продолжение)

Область применения (масса объекта)	Метод (НПВ <sup>1)</sup> /цена деления)	Характеристики погрешности (СКП), %			Перекрестная ссылка
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Источник <sup>2)</sup>	
Диапазон взвешивания от 1 до 5 кг					
1,0 – 1,2	Механическое устройство с верхним расположением чашек (1,2 кг/0,01 г)	0,00045 – 0,00038	0,00031-0,00026	П	75
2,5	Механическое устройство с верхним расположением чашек (3 кг/0,1 г)	0,0021	0,0012	П	75
3,0	Механическое устройство с верхним расположением чашек (5 кг/0,1 г)	0,0033	0,0012	П	75
2,6	Электронный преобразователь нагрузки (5 кг/0,1 г)	0,0029	–	П	89
2,1 – 5	Электронный преобразователь нагрузки (5 кг/0,5 г)	0,0071 – 0,0045	–	П	89
1,3 – 4,4	Механическое устройство с верхним расположением чашек (5 кг/1 г)	0,017 – 0,023	0,022 – 0,0085	П	75
2,4 – 4,4	Электронный преобразователь нагрузки (5 кг/1 г)	0,029 – 0,015	0,014 – 0,0073	П	89
1 – 5	Механическое устройство с верхним расположением чашек (6 кг/1 г)	0,05 – 0,01	0,031 – 0,01	П	75
2,5	Электронное устройство с верхним расположением чашек (10 кг/0,1 г)	0,0011	–	П	89
2 – 5	Механическое устройство с верхним расположением чашек (10 кг/1 г)	0,043 – 0,013	0,018 – 0,0065	П	75
2 – 5	Электронное устройство с верхним расположением чашек (10 кг/1 г)	0,088 – 0,037	0,027 – 0,011	П	89
1 – 3,5	Механическое устройство с верхним расположением чашек (13 кг/1 г)	0,094 – 0,019	0,029 – 0,0082	П	75
3 – 5	Электронный преобразователь нагрузки (50 кг/5 г)	0,10 – 0,041	0,025 – 0,030	П	89

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.1 – Весовые измерения уран- и плутонийсодержащих материалов (продолжение)

Область применения (масса объекта)	Метод (НПВ <sup>1)</sup> /дана деления)	Характеристики погрешности (СКП), %			Перекрестная ссылка
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Источник <sup>2)</sup>	
Диапазон взвешивания от 5 до 10 кг					
7,3 – 10	Электронный преобразователь нагрузки (10 кг/1 г)	0,015	0,0049	П	89
5 – 10	Тройной рычаг (10 кг/1 г)	0,013	0,0065 – 0,0042	П	75
7 – 10	Механическое устройство с верхним расположением чашек (13 кг/1 г)	0,013 – 0,0094	0,0041 – 0,0029	П	75
10	Электронный преобразователь нагрузки (50 кг/5 г)	0,021	0,015	П	89
10	Электронный преобразователь нагрузки (100 кг/5 г)	0,045	0,018	П	89
Диапазон взвешивания от 10 до 50 кг					
15	Большие механические весы (20 кг/10 г)	0,053	0,023	П	75
14	Большие механические весы (32 кг/28 г)	0,12	0,067	П	75
30	Большие механические весы (45 кг/25 г)	0,048	0,027	П	75
10 – 41	Электронный преобразователь нагрузки (50 кг/5 г)	0,021 – 0,014	0,015 – 0,0050	П	89
13	Рычажные весы с маятником (50 кг/5 г)	0,017	–	П	75
15 – 40	Электронный преобразователь нагрузки (40 кг/10 г)	0,028 – 0,008	0,019	П/Л	89
23 – 50	Рычажные весы с маятником (75 кг/25 г)	0,056 – 0,025	0,035 – 0,016	П	75
10 – 26	Электронный преобразователь нагрузки (100 кг/5 г)	0,045 – 0,028	0,018 – 0,0088	П	89
50	Рычажные весы с маятником (150 кг/5 г)	0,012	0,0043	П	75
20 – 30	Рычажные весы с маятником (1145 кг/0,1 кг)	0,15 – 0,10	0,15 – 0,10	П	75

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.1 – Весовые измерения уран- и плутонийсодержащих материалов (окончание)

Область применения (масса объекта)	Метод (НПВ <sup>1)</sup> /цена деления)	Характеристики точности (СКП), %			Перекрестная ссылка
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Источник <sup>2)</sup>	
Диапазон взвешивания от 50 до 100 кг					
55	Рычажные весы с маятником (57 кг/25 г)	0,029	0,015	П	75
60	Равноплечие весы (60 кг)	0,001	0,001	П	75
69	Рычажные весы с маятником (90 кг/25 г)	0,0003	–	Л	75
62	Электронный преобразователь нагрузки (100 кг/5 г)	0,018	0,011	П	75
95	Рычажные весы с маятником (150 кг/5 г)	0,026	0,0069	П	89
Диапазон взвешивания от 100 до 1000 кг					
360	Рычажные весы с маятником (360 кг/0,1 кг)	0,03	0,03	Л	75
580 – 700	Рычажные весы с маятником (1145 кг/100 г)	0,019 – 0,016	0,0060 – 0,0051	П	75
455 – 683	Рычажные весы с маятником (4500 кг/0,45 кг)	0,057 – 0,047	0,029 – 0,019	П	75
228 – 909	Электронный преобразователь нагрузки (4540 кг/0,9 кг)	0,19 – 0,75	0,12 – 0,034	П	89
Диапазон взвешивания > 1000 кг					
2769	Рычажные весы с маятником (4500 кг/0,45 кг)	0,013	0,0047	П	75
1818 – 3182	Электронный преобразователь нагрузки (4540 кг/0,9 кг)	0,066 – 0,054	0,022 – 0,016	П	89
18000	Рычажные весы с маятником (18000 кг/2,3 кг)	0,01	0,01	Л	75

1) НПВ – наибольший предел взвешивания.

2) Л – обзор литературы, П – обзор производственных установок.

Таблица 2.2 – Измерения объемов растворов урана и плутония

Область применения (объем)	Метод (цена деления)	Характеристики погрешности (СКП), %			Перекрестная ссылка
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Источник <sup>1)</sup>	
Диапазон объемов <100 л					
ВОУ; резервуары, заполненные кольцами Рашига; 8 резервуаров (75 – 85 л)	Визуальный уровнемер (0,1 см)	0,13 – 0,30 (средн.: 0,18)	0,16 – 1,44 (средн.: 0,49)	П	102
ВОУ; резервуары диаметром 5 дюймов (12,7 см) без колец Рашига; 9 резервуаров (12 – 22 л)	Градуированный цилиндр (0,1 см)	0,029 – 0,038 (средн.: 0,034)	0,09 – 0,28 (средн.: 0,27)	П	102
Рч; резервуары, заполненные кольцами Рашига; 6 резервуаров (9 – 31 л)	Визуальный уровнемер (0,05 см)	–	0,32 – 2,1 (средн.: 0,97)	П	102
Рч; резервуары без колец Рашига; 3 резервуара (90 л)	Дифференциальный датчик давления, манометр	0,10 – 0,22	0,50 – 0,66	П	116
Градуировочные резервуары (вода); 14 резервуаров (90 л)	Визуальный уровнемер или градуированный цилиндр (0,25 дюймов)	–	0,087	П	102
Диапазон объемов от 100 до 200 л					
ВОУ; резервуары, заполненные кольцами Рашига; 3 резервуара (139 – 153 л)	Визуальный уровнемер (0,1 см)	0,09 – 0,1 (средн.: 0,091)	0,11 – 0,19 (средн.: 0,14)	П	102
Рч; резервуары, заполненные кольцами Рашига; 7 резервуаров (100 – 200 л)	Визуальный уровнемер (0,05 см)	–	0,21 – 0,80 (средн.: 0,48)	П	102
Диапазон объемов от 200 до 300 л					
Рч; резервуары, заполненные кольцами Рашига; 22 резервуара (210 – 290 л)	Визуальный уровнемер (0,05 см)	–	0,13 – 1,3 (средн.: 0,47)	П	102

Примечание – см. сноску в конце таблицы.

Таблица 2.2 – Измерения объемов растворов урана и плутония (продолжение)

Область применения (объем)	Метод (цена деления)	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
Диапазон объемов от 300 до 400 л				
Рч; резервуары, заполненные кольцами Рашига; 11 резервуаров (310 – 400 л)	Визуальный уровнемер (0,05 см)	–	0,05 – 1,6 (средн.: 0,56)	П 102
НОУ; резервуары, заполненные кольцами Рашига; 3 резервуара (315 – 364 л)	Визуальный уровнемер (0,25 дюймов)	0,83 – 2,79 (средн.: 1,6)	0,34 – 1,02 (средн.: 0,74)	П 102
НОУ; резервуары, заполненные кольцами Рашига; 1 резервуар (315 л)	Визуальный уровнемер (0,12 дюймов)	0,83	–	П 102
Смешанные растворы; 1 резервуар (300 л)	Дифференциальный датчик давления (0,001 фунт на кв. дюйм)	0,015 – 0,017	0,030 – 0,056	Л 112
Диапазон объемов от 400 до 500 л				
Рч; резервуары, заполненные кольцами Рашига; 14 резервуаров (405 – 483 л)	Визуальный уровнемер (0,05 см)	–	0,10 – 0,59 (средн.: 0,32)	П 102
НОУ; резервуары, заполненные кольцами Рашига; 7 резервуаров (403 – 494 л)	Визуальный уровнемер (0,25 дюймов)	1,1 – 3,5 (средн.: 2,2)	0,44 – 1,3 (средн.: 0,76)	П 102
Диапазон объемов от 500 до 600 л				
Рч; резервуары, заполненные кольцами Рашига; 9 резервуаров (505 – 570 л)	Визуальный уровнемер (0,05 см)	–	0,14 – 0,46 (средн.: 0,31)	П 102
НОУ; резервуары, заполненные кольцами Рашига; 6 резервуаров (506 – 579 л)	Визуальный уровнемер (0,25 дюймов)	0,71 – 2,2 (средн.: 1,4)	0,26 – 0,74 (средн.: 0,53)	П 102

Примечание – см. сноску в конце таблицы.

Таблица 2.2 – Измерения объемов растворов урана и плутония (продолжение)

Область применения (объем)	Метод (цена деления)	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка	
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность		Источник <sup>b)</sup>
Диапазон объемов от 600 до 700 л					
Рч; резервуары, заполненные кольцами Рашига; 2 резервуара (610 л)	Визуальный уровнемер (0,05 см)	–	0,082 – 0,16 (средн.: 0,12)	П	102
НОУ; резервуары, заполненные кольцами Рашига; 1 резервуар (627 л)	Визуальный уровнемер (0,25 дюймов)	0,71	0,26	П	102
Диапазон объемов от 700 до 800 л					
Рч; резервуары, заполненные кольцами Рашига; 2 резервуара (770 л)	Визуальный уровнемер	–	0,73	П	102
Диапазон объемов от 800 до 900 л					
Рч; резервуары, заполненные кольцами Рашига; 4 резервуара (800 – 900 л)	Визуальный уровнемер (0,05 см)	–	0,15 – 0,33 (средн.: 0,25)	П	102
Диапазон объемов > 1000 л					
Рч; резервуары, заполненные кольцами Рашига; 3 резервуара (1550 – 2320 л)	Визуальный уровнемер (0,05 см)	–	0,22 – 0,40 (средн.: 0,30)	П	102
ВОУ; резервуары без колец Рашига; 1 резервуар (5300 л)	Визуальный уровнемер (заполняется до метки)	–	0,83	П	102
Смешанные растворы; резервуары 2000 – 20000 л	Метод дифференциального давления, водяные манометры	0,08 – 0,24	0,07 – 0,85	Л	112
Смешанные растворы; резервуары 2000 – 20000 л	Метод дифференциального давления, масляные манометры (0,01 дюймов)	0,11 – 0,85	0,09 – 0,35	Л	112
Смешанные растворы; резервуары 2000 л	Метод дифференциального давления, пневматический датчик давления	0,1 – 0,3	0,04 – 0,4	Л	112

Примечание – см. сноску в конце таблицы.

Таблица 2.2 – Измерения объемов растворов урана и плутония (окончание)

Область применения (объем)	Метод (цена деления)	Характеристики погрешности (СКП), %			Перекрестная ссылка
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Источник <sup>1)</sup>	
Смешанные растворы; резервуары 3000 л	Метод дифференциального давления, электроманометр (0,001 фунтов на кв. дюйм)	0,11	0,038	Л	112
Смешанные растворы; резервуары (объем неизвестен)	Визуальные уровнемеры:				
	3 м (0,1 см)	0,014	–	Л	102
	1,4 м (0,1 см)	0,1	0,05	Л	102
	0,767 м (0,1 см)	0,54	0,18	Л	102
	Динамический рефлектометр				
19,3 см	5	2,6	Л	120	
2 м	0,1	–	Л	120	
Метод химического и/или изотопного разбавления	магниева метка <sup>6</sup> Li/ <sup>7</sup> Li цинковая метка				
			0,34 (точность)	Л	126
			0,31 (точность)	Л	126
			0,33 (точность)	Л	126

ВОУ – высокообогащенный уран; НОУ – низкообогащенный уран.

1) Л – обзор литературы, П – обзор производственных установок.

Таблица 2.3 – Измерения расхода на технологических потоках

Область применения	Метод	Характеристики погрешности			Перекрестная ссылка
		Чувствительность, % длины шкалы	Точность, %	Источник <sup>1)</sup>	
Измерение количества жидкости	Расходомеры вытеснительного типа:				
	Поршневой	1	0,2 – 1	Л	129
	Качающийся диск	1	0,2 – 1	Л	129
	Вращающийся лопастной	1	0,2 – 1	Л	129
Измерение скорости потока	Дозирующий насос	2	0,5 – 1	Л	129
	Расходомеры с переменным напором:				
	Диафрагменный	2	0,5 – 2	Л	129
	Трубка Венгури	2	1	Л	129
	Трубка Пито	2	1 – 3	Л	129
	Расходомеры с переменным сечением:				
	Ротаметр	2	0,5 – 2	Л	129
	Цилиндр с поршнем (глухим или с отверстиями)	–	0,5 – 2	Л	129
Измерители скорости течения потока:	Эрлифт	–	3 – 10	Л	129
	Эжектор	–	5 – 20	Л	129
	Электромагнитный	–	1	Л	129
	Турбинный	0,25	0,25 – 1	Л	129
	Вихревой	–	0,25 – 1	Л	129
	Тепловой	–	2	Л	129
Ультразвуковой	–	0,1 – 1	Л	129	

1) Л – обзор литературы.

Таблица 2.4 – Неоднородность урансодержащих материалов – элементная

Область применения	Метод	Характеристики		Перекрестная ссылка	
		погрешности (СКП), %	погрешности		
		Тип неоднородности	Случайная погрешность	Источник <sup>1)</sup>	Страница справочника
Исходный, конечный, промежуточный продукт: UO <sub>2</sub> , порошок:					
87,6% U в металлических банках объемом 5 галлонов (20 кг)	Перемешать (переворачивая банку) 12 минут, отобрать пробы из центра банки, по одной пробе массой 50 г из каждой из трех банок партии; одна проба из каждой банки.	от банки к банке	0,032 <sup>2)</sup>	П	152
88% U в транспортных контейнерах объемом 3 галлона (25 кг)	Отобрать черпаком пробы – по одной пробе массой 5 г из контейнера; по одному контейнеру из партии.	от партии к партии	0,005 <sup>2)</sup>	П	152
88% U в банках с полиэтиленовым покрытием высотой 46 см, диаметром 30,5 см (29 кг)	Отобрать ложкой пробы массой 10 г с глубины 3 дюйма ниже центра банки – по одной пробе из каждых трех случайным образом выбранных банок в партии.	от банки к банке	0,014 <sup>2)</sup>	П	152
87% смесь в контейнерах из стекловолокон высотой 30,5 см, диаметром 25 см (18 кг)	Перемешать (вращая) 10 минут. Отобрать из центра контейнера 3 пробы массой от 30 до 40 г и смешать.	от контейнера к контейнеру	< 0,020 <sup>2)</sup>	П	152
Смешанный материал в банках	Перемешать (в конусном смесителе V-типа) 10 минут 2 банки из партии смеси нескольких банок, отобрать ложкой по две пробы массой 50 г из каждой перемешанной банки.	по объему банки	< 0,027 <sup>2)</sup>	П	152
UO <sub>2</sub> , таблетки:					
88% U партиями по 100 лотков, от 900 до 1200 таблеток в лотке	Случайным образом выбрать по 1 таблетке из каждых 25 лотков (4 таблетки от партии), объединить, раздробить	от партии к партии	< 0,020 <sup>2)</sup>	П	152
88,1% U, лотки с таблетками	Случайным образом выбрать 5 таблеток из последней трети партии таблеток.	внутри партии	< 0,025 <sup>2)</sup>	П	152

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.4 – Неоднородность урансодержащих материалов – элементная (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка
		Тип неоднородности	Случайная погрешность	
88% U в партиях из 290 кассет, по 2000 таблеток в кассете	Случайным образом выбрать 5 таблеток из каждой трети партии, объединить и размолоть каждую пятитаблеточную треть.	внутри партии	< 0,008 <sup>2)</sup>	П 152
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , порошок, 75% субемесь в контейнерах из стекловолокна (30,5 см высота, 25 см диаметр), 18 кг	Перемешать (вращая) 10 минут. Отобрать из центра контейнера 3 пробы массой от 30 до 40 г и смешать.	от контейнера к контейнеру	2,2 <sup>2)</sup>	П 152
UO <sub>2</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , порошок, топливо для реактора HTGR в банках объемом 1 галлон (3,5 кг)	Отобрать из центра каждой банки пробу массой 15 г, смешать, провести параллельные анализы.	от партии к партии	0,01	П 152
Уран, металлические пластины, топливо для реактора TRIGA	Случайным образом выбрать параллельные пробы из 20% пластин в партии.	–	< 0,06 <sup>3)</sup>	П 152
(U, Th), оксид, порошок, материал топлива для HTGR в полиэтиленовых бутылках объемом 0,5 – 1 галлон (~ 1 кг)	Отобрать из центра бутылки параллельные пробы массой 15 г.	–	0,04 – 0,18 <sup>3)</sup>	П 152
(U, Th), оксиды, покрытия SiC, материал топлива для HTGR в полиэтиленовых бутылках объемом 0,5 – 1 галлон (~ 1 кг)	Отобрать из центра бутылки параллельные пробы массой 15 г.	–	0,4 <sup>3)</sup>	П 152
(U, Th) карбид, частицы размером 100 – 300 мкм в металлических бутылках по 8 – 9 кг	С помощью 10-ходового делителя пробы отобрать параллельные пробы массой 15 г из каждой двух из десяти бутылок.	–	0,03 (300 мкм) <sup>3)</sup> 0,19 (100 мкм) <sup>3)</sup>	П 152
(U, Th) карбид, покрытия SiC частицы размером 100 – 400 мкм в металлических банках объемом 1 галлон (3,6 кг)	Перемешать, использовать пропорциональный ротационный делитель потока Хоббса (1/10), отобрать 30 г, с помощью делителя отобрать параллельные пробы массой 15 г.	–	0,40 (100 мкм) <sup>3)</sup> 1,30 (300 мкм) <sup>3)</sup>	П 152

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.4 – Неоднородность уранодержащих материалов – элементная (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики		Перекрестная ссылка	
		погрешности (СКП), %	погрешности		
		Тип неоднородности	Случайная погрешность	Источник <sup>1)</sup>	Страница справочника
U-Zr, сульфид, гидрид:					
Порошок (гранулы топлива реактора TRIGA) в полиэтиленовых бутылках объемом ½ – 1 галлон (~ 1 кг)	Отобрать из центра бутылки три пробы массой 5 г и объединить	–	2,4 <sup>3)</sup>	П	152
Короткие стержни (топливная часть для TRIGA) диаметром 1,27 – 3,81 см, длиной 12,7 – 14 см	Случайным образом выбрать 2 стержня (большие топливные части) или 3 стержня (малые топливные части), отрезать по 1 – 2 г с каждого конца каждого стержня.	–	0,65 <sup>3)</sup>	П	152
Растворы нитрата уранила в цилиндрических резервуарах объемом 300 галлонов с кольцами Рашига	Перемешать (перекачкой раствора), отобрать пробу (через отвод в циркуляционной линии) объемом 10 – 20 мл, снова перемешать, отобрать вторую пробу.	по объему резервуара	0,22 <sup>1)</sup>	П	152
ВОУ, растворы из ядерно-безопасных аппаратов-растворителей диаметром 12,7 см, высотой 180 см	Перемешивать (перекачкой между двумя резервуарами) в течение 20 минут, отобрать пробу объемом 10 мл (на выходе насоса), снова перемешивать в течение 5 минут, отобрать вторую пробу	по объему резервуара	0,86 <sup>1)</sup>	П	152
Скрап:					
Чистый скрап: гомогенный порошок UO <sub>2</sub> с примесями (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> и NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	Перемешать (механическим перемешиванием), зачерпнуть параллельные пробы, выполнить параллельные анализы каждой пробы.	по объему контейнера	0,03	П	152

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.4 – Неоднородность урансодержащих материалов – элементная (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка	
		Тип неоднородности	Случайная погрешность		Источник <sup>1)</sup> Страница справочника
Грязный скрап:				П	152
Порошок $UO_2 / U_3O_8$ в металлических банках объемом 5 галлонов (20 – 35 кг)	Перемешивать (переворачиванием) 12 минут, отобрать ложкой параллельные пробы массой 40 – 50 г из верха центральной части, выполнить повторные анализы каждой пробы.	по объему банки	3,7	П	152
Неоднородный порошок $UO_2$ , $Gd_2O_3$ , $NH_4HCO_3$ , $(NH_4)_2C_2O_4$ и твердый скрап	Отобрать параллельные пробы с помощью черпака, выполнить параллельные анализы каждой пробы.	по объему контейнера	0,6	П	152
Шлам, сметки, золы, выбивки фильтров (30 – 79% U) в контейнерах из стекловолокна, облицованных полиэтиленом, объемом 2 – 3 галлона (15 кг)	Отобрать из центра каждого контейнера четыре пробы массой 50 г; отбирать пробы только из определенной доли контейнеров, содержащих материал конкретной категории.	по объему контейнера	6,4 (0,8 – 23)	П	152
Прокаленный материал (30% U) в лодочках для отжига	Зачерпнуть ложкой две пробы массой 10 г с поверхности.	внутри партии	9,1 <sup>2)</sup>	П	152
Шлак из муфельной печи (30% U) в полиэтиленовой бутылке объемом 2 л	Перемешивать (в шаровой мельнице) в течение 30 минут, отобрать с помощью черпака две пробы массой 10 г из сыпучего продукта мельницы (в бутылке).	по объему бутылки	24 <sup>2)</sup>	П	152
Зола ( $\approx 31\%$ U) в банках высотой 46 см и диаметром 25 см (12 кг)	Отобрать ложкой пробу массой 50 г из верхней четверти банки.	от банки к банке	13 <sup>2)</sup>	П	152
Шлам из дробилки в пластиковых ведрах объемом 5 галлонов (18 кг)	Перемешать (взболтать черпаком), отобрать черпаком одинаковые пробы объемом 20 – 25 мл из верха центральной части, выполнить повторные анализы каждой пробы	по объему ведра	3,5	П	152

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.4 – Неоднородность урансодержащих материалов – элементная (окончание)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка
		Тип неоднородности	Случайная погрешность	
Диуранат аммония (влажный, клееобразный) в пластиковых ведрах объемом 5 галлонов (18 кг)	Перемешать (взболтать черпаком), отобрать черпаком одинаковые пробы объемом 20 – 25 мл из верха центральной части, выполнить повторные анализы каждой пробы.	По объему ведра	12	П 152
(U-Zr), оксид, очень мелкозернистый порошок (сухие остатки и осадок TRIGA) в полиэтиленовых бутылках объемом 2 л	Перемешивать (в роликковой мельнице) в течение 15 минут, отобрать из центральной части параллельные пробы массой 5 г.	–	2,4 <sup>3)</sup>	П 152
Раствор рафината в цилиндрическом резервуаре объемом 300 галлонов с кольцами Рашига	Перемешать (переканкой раствора), отобрать пробу (через отвод в циркуляционной линии) объемом 10 – 20 мл, снова перемешать, отобрать вторую пробу.	По объему резервуара	0,62 <sup>2)</sup>	П 152

HTGR – высокотемпературный газоохлаждаемый реактор с графитовым замедлителем; TRIGA – учебный исследовательский реактор для производства изотопов фирмы «Дженерал Атомик».

1) Обзор производственных установок.

2) Оценка (см. раздел 4.3).

3) Метод расчета погрешности не указан.

Таблица 2.5 – Неоднородность урансодержащих материалов – изотопная

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка	
		Тип неоднородности	Случайная погрешность	Источник <sup>1)</sup>	Страница справочника
UO <sub>2</sub> , порошок: смесь материалов (НОУ) в контейнерах из стекловолоконной высотой 30,5 см и диаметром 25 см (18 кг)	Перемешать (расслоить), зачерпнуть пробу однограммовой ложкой – по 1 г из каждого четвертого контейнера (с различных уровней).	от контейнера к контейнеру	0,24 <sup>2)</sup>	П	152
UO <sub>2</sub> , таблетки: материал НОУ, партиями по 100 лотков, от 900 до 1200 таблеток в лотке	Случайным образом выбрать по одной таблетке из каждых 25 лотков, объединить, раздробить	от партии к партии	0,39 <sup>2)</sup>	П	152
UO <sub>2</sub> , порошок и таблетки, чистые и в виде скрапа НОУ в нескольких партиях с различным обогащением	Отобрать пробу с помощью черпака, по 1 пробе из партии – для чистого порошка, по 2 пробы из партии – для таблеток, по 3 пробы из партии – для порошка скрапа.	от партии к партии	0,31	П	152
Зола (НОУ) в банках высотой 46 см и диаметром 25 см (12 кг)	Отобрать ложкой пробу массой 50 г из верхней половины каждой банки.	от банки к банке	1,9 <sup>2)</sup>	П	152

НОУ – низкообогащенный уран.

1) Обзор производственных установок.

2) Оценка (см. раздел 4.3).

Таблица 2.6 – Анализ урана в материалах готовых продуктов и сырья

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
		Источник <sup>1)</sup>	Страница справочника	
Металлический уран, сплавы:				
Металл	Титриметрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	«нет смещения»	Л	189
		0,004	С	189
	Титриметрия: восстановление Джонса, избыток $\text{Cr(VI)}$ , обратное титрование с $\text{Fe(II)}$ , потенциометрическое определение точки окончания	0,031	П	203
		0,007	С	203
	Титриметрия: восстановление с $\text{Ti(III)}$ , окисление $\text{Fe(III)}$ , титрование образовавшегося $\text{Fe(II)}$ с $\text{Ce(IV)}$ , потенциометрическое определение точки окончания	0,002	С	203
Металл, стандартный образец NBS-960	Титриметрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	0,06	П	189
	Кулонометрия с контролируемым потенциалом	0,15	П	218
	Рентгено-флюоресцентный анализ	0,33 <sup>2)</sup>	П	368
Металлические частицы, топливо реактора TRIGA	Титриметрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	0,06 <sup>2)</sup>	П	189
Металлические диски, $\text{VO}_2$ , от 0,5 до 4 кг $^{235}\text{U}$ на образец	Активный коллоидный счетчик совпадений	0,5 – 3,2	Л	649
Материал сплава	Титриметрия: метод Дэвиса-Грея	$\leq 0,04$ (смещение)	Л	189
Сплав на основе циркалия, от 3% до 10% $\text{U}$	Титриметрия: восстановление Джонса, титрование с $\text{Ce(IV)}$ , визуальное определение точки окончания с ферроином	0,25	Л	203
Стандартный образец сплава $\text{U}$	Титриметрия: восстановление Джонса, титрование с $\text{Ce(IV)}$ , визуальное определение точки окончания с ферроином	0,16	П	203

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.6 – Анализ урана в материалах готовых продуктов и сырья (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка	
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность		Источник <sup>1)</sup>
Технологический материал сплава U	Титриметрия: восстановление Дюжона, титрование с Se(IV), визуальное определение точки окончания с ферроином	0,43 <sup>2)</sup>	0,049	П	203
Материал стандартного образца сплава топлива реактора TRIGA	Титриметрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	0,06	0,018	П	189
Технологический материал сплава топлива реактора TRIGA	Титриметрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	0,65 <sup>2)</sup>	0,018	П	189
Сплав, порошок $UAl_x$ , $VOU$ , в банке объемом 1 галлон, 90 банок в партии, партия весом 320 кг	Запаздывающие нейтроны: нейтроны с энергией 14 МэВ	0,2±0,95	(точность для всей партии)	Л	596
Сплав, порошок $UAl_x$ , $VOU$ , в банке объемом 1 галлон, от 0,5 до 4,5 кг $^{235}U$ на банку	Фотоделение: линейный ускоритель	2,8	–	Л	665
Пластины $^{235}U$ , $VOU$	Фотонейтроны: линейный ускоритель	1 – 10 (точность)	–	Л	670
Гексафторид урана ( $UF_6$ )	Гравиметрия	0,08 0,039 <sup>2)</sup> (0,02 – 0,062)	– 0,017	Л П	179 179
	Титриметрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	0,038, 0,075	–	С	179
	Кулонометрия с контролируемым потенциалом	0,28 0,044; 0,46	–	С	189 218
Тетрафторид урана ( $UF_4$ )	Гравиметрия	0,02	–	Л	179
	Гравиметрия	0,058	–	П	179

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.6 – Анализ урана в материалах готовых продуктов и сырья (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка	
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Источник <sup>1)</sup>	Страница справочника
Оксид урана (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ):					
Порошок, стандартный образец	Титриметрия: восстановление Джонса, избыток Cr(VI), обратное титрование с Fe(II), потенциометрическое определение точки окончания	0,006	–	Л	203
	Титриметрия: восстановление с свинцом, окисление с Fe(III), титрование образовавшегося Fe(II) с Cr(VI)	0,049	–	П	203
	Титриметрия: восстановление с Cr(III), титрование с Cr(VI), потенциометрическое определение точки окончания	0,03	–	Л	203
	Титриметрия: восстановление с Cr(III), титрование с Cr(VI), потенциометрическое определение точки окончания	0,085	0,033	П	203
	Титриметрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	0,091; 0,12	0,034; 0,040	П	189
	Титриметрия: метод Дэвиса-Грея, визуальное определение точки окончания	0,12	0,032	П	189
Порошок, ВОР, от 0,25 до 2 кг <sup>235</sup> U на банку	Активный коллоидный счетчик совпадений	0,048 – 0,20	–	Л	649
Порошок, 2 кг U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Запаздывающие нейтроны: ускоритель Ван-де-Графа	6 – 0,5	–	Л	602
Дюксид урана (UO <sub>2</sub> ):			2,6 (точность)	Л	602
Порошок, без примесей, продукт и стандартный образец	Гравиметрия	0,024 <sup>2)</sup>	0,014	П	179
		(0,008 – 0,059)	(0,001 – 0,023)	С	179
		0,017	–	С	179
		(0,004 – 0,053)	–	С	179
	Титриметрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	0,11	0,035	П	189
		0,046	–	С	189
		(0,004 – 0,11)	–	С	189

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.6 – Анализ урана в материалах готовых продуктов и сырья (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
		Источник <sup>1)</sup>	Страница справочника	
Титриметрия: метод Дэвиса-Грея, визуальное определение точки окончания		0,078; 0,56	С	189
		0,26 <sup>2)</sup>	П	189
Кулонометрия с контролируемым потенциалом		0,080 <sup>2)</sup>	П	218
		0,066	С	218
Титриметрия: восстановление Джексона, титрование с $\text{Cr(VI)}$ , визуальное определение точки окончания, или обратное титрование избытка $\text{Cr(VI)}$ с $\text{Fe(II)}$ с потенциометрическим определением точки окончания		0,021	С	203
Титриметрия: восстановление Джексона, титрование с $\text{Ce(IV)}$ , визуальное определение точки окончания с ферроинном		0,015; 0,70	С	203
Рентгено-флуоресцентный анализ: метод внутреннего стандарта		0,15	С	351
Порошок, 9,3 г $^{235}\text{U}$ на банку		1,8	Л	614
		<1 (оценка)		
Порошок, НОУ, от 2,7 до 3,8 кг U на банку		1,8	Л	665
Порошок или таблетки, содержит $\text{ZrO}_2$ , от 1,4 до 3,6 г U на образец		1,3 (точность)	Л	596
Порошок, ВОУ, банки объемом 1 кварта		2,0 (точность)	Л	629
Порошок, полиэтиленовые ампулы		0,4	Л	661
Топливо для НТGR: порошок $\text{U}_3\text{O}_8$ , порошок $\text{UO}_2$ , порошок (U, Th) $\text{O}_2$		0,89 <sup>3)</sup>	П	189
		0,017		

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.6 – Анализ урана в материалах готовых продуктов и сырья (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики		Перекрестная ссылка
		погрешности (СКП), %	погрешности	
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Источник <sup>1)</sup> справочника
Порошок топлива установки РВФ в 1/2-галлонных банках, ≈600 г <sup>235</sup> U на банку	Система анализа с изотопным источником	1,5 (точность)	Л	629
Топливо реактора BWR (макет)	Запаздывающие нейтроны: ускоритель Ван-де-Графа	6 (точность)	Л	602
Образцы для физической инвентаризации НОУ и ВОУ, от 5 до 500 мг <sup>235</sup> U на образец	Запаздывающие нейтроны: циклическое облучение изотопным источником	2,9 (точность)	Л	605
Проверочные образцы, от долей грамма до нескольких грамм U на образец	Запаздывающие нейтроны: нейтроны с энергией 14 МэВ	3	Л	596
Таблетки: беспримесный материал продукта	Гравиметрия	0,011 <sup>2)</sup> (0,004 – 0,025) 0,007	П С	179 179
Таблетки, НОУ, 1/2-галлонные банки	Фотоделение: линейный ускоритель	2,2 (точность)	Л	665
UO <sub>2</sub> -нержавеющая сталь	Рентгено-флюоресцентный анализ	0,5 – 1,0	Л	351
UO <sub>2</sub> – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Рентгено-флюоресцентный анализ	1,8	Л	351
Таблетки топлива реактора BWR, природный уран	Система анализа небольших образцов	0,73	Л	661
Таблетки топлива BWR, 3,3% обогащения по <sup>235</sup> U	Система анализа небольших образцов	0,33	Л	661
Таблетки топлива установки РВФ в 1/2-галлонных банках, от 60 до 400 г <sup>235</sup> U на банку	Система анализа с изотопным источником	3,2 (точность)	Л	629

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.6. Анализ урана в материалах готовых продуктов и сырья (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики		Перекрестная ссылка
		погрешности (СКП), %	погрешности	
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Источник <sup>1)</sup> справочника
Карбид урана	Рентгено-флуоресцентный анализ	0,2	–	Л
	Титриметрия: метод Дэвиса-Грея, визуальное определение точки окончания	0,22 <sup>2)</sup>	0,034	П
	Титриметрия: восстановление с Cr(II), титрование с Cr(VI), потенциометрическое определение точки окончания	0,13	0,033	П
Растворы урана:	Стандартный раствор, 20 г/л	0,10 <sup>2)</sup>	0,060	П
	Стандартные растворы, 319 г/л	0,07	–	П
	Стандартные растворы	5 – 2,2	–	Л
	Спектрофотометрия: комплекс тринитрата тетрапропиламмоний-уранила, от 1 до 30 мг U	0,6	–	П
	Спектрофотометрия: комплекс дибензоилметана	2	0,51	П
Нитрат уранила	Спектрофотометрия: пероксидный комплекс	0,4	–	П
	Титриметрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	0,060 (0,009 – 0,15)	–	С
	Титриметрия: метод Дэвиса-Грея, визуальное определение точки окончания	0,14; 0,07	–	С
	Титриметрия: восстановление Джонса, титрование с Cr(VI), визуальное определение точки окончания, или обратное титрование избытка Cr(VI) с Fe(II) с потенциометрическим определением точки окончания	0,23; 0,078	–	С
	Титриметрия: восстановление Джонса, титрование с Se(IV), визуальное определение точки окончания с ферроинном	0,11	–	С

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.6 – Анализ урана в материалах готовых продуктов и сырья (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка	
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность		
		Источники <sup>1)</sup>	Страница справочника		
Кулонометрия с контролируемым потенциалом, от 150 до 300 мг U		0,2 – 0,1	–	Л	218
Кулонометрия с контролируемым потенциалом, от 2 до 20 мг U		0,034 – 0,20	–	С	218
Рентгено-флюоресцентный анализ		0,41	–	С	351
Нитрат уранила, от 50 до 500 г/л, проба объемом 20 мл	Плотнометрия по К-краю поглощения	0,4	–	Л	439
Нитрат уранила, ячейка для образца, от 2 до 400 мг/мл ВОУ	Гамма-анализ, NaI	0,5 – 1,0 (точность)		Л	402
Нитрат уранила, монитор на технологической линии, от 2 до 25 мг/мл ВОУ	Гамма-анализ, NaI	1,0 (точность)		Л	402
Сплав U-Al <sub>x</sub>	Кулонометрия с контролируемым потенциалом	0,1	–	Л	218
Сплав U-Mo	Титрометрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	0,074 <sup>2)</sup>	0,018	П	189
Сплав U-Nb	Кулонометрия с контролируемым потенциалом	0,3 – 0,7	–	Л	218
Синтетический сплав U	Кулонометрия с контролируемым потенциалом	0,1 – 0,5	–	Л	218
Сплав U-Mo-Ru (95% U)	Кулонометрия с контролируемым потенциалом	0,1 – 0,2	–	Л	218
Смешанные растворы	Рентгено-флюоресцентный анализ	0,11 <sup>2)</sup>	0,034	П	351
	Титрометрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	0,07	–	Л	189
		(0,02 – 0,15)			
	Титрометрия: метод Дэвиса-Грея / высокоточный метод	0,003 – 0,008	–	Л	189

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.6 – Анализ урана в материалах готовых продуктов и сырья (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка	
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Источник <sup>1)</sup>	Страница справочника
	Титриметрия: восстановление Джонса, титрование с $\text{Ce(IV)}$ , визуальное определение точки окончания с ферроином	0,09	–	Л	203
	Комплексонометрия: ЭДТА, от 1,2 до 27 мг U	0,5 – 0,095	–	Л	212
	Комплексонометрия: ЭДТА, 0,012 мг U	5,0	–	Л	212
	Комплексонометрия: ЭДТА, от 0,1 до 100 мг U	3 – 0,3 (точность)	–	Л	212
	Комплексонометрия: ДППА, от 47,2 до 953 мкг U	1,3 – 0,8 (погрешность, 2 $\sigma$ )	–	Л	212
	Кулонометрия с контролируемым потенциалом, от 7,5 до 8 мкг U	2,3	–	Л	218
	Кулонометрия с контролируемым потенциалом, от 0,75 до 75 мг U	0,3 – 0,06	–	Л	218
	Спектрофотометрия: измерение линий 416 и 426 нм	<5 (погрешность, %)	–	Л	231
	Спектрофотометрия: измерение только линии 416 нм	15 – 30 (погрешность, %)	–	Л	231
	Спектрофотометрия: дифференциальная, от 20 до 60 мг/мл	0,04; 0,3	–	Л	231
	Спектрофотометрия: комплекс карбоната уранила, от 0,1 до 10 мг/мл	<1%	–	Л	231
	Спектрофотометрия: комплекс дибензоилметана, от 1 до 750 мкг	25 – 0,57	–	Л	231
	Спектрофотометрия: комплекс арсенazo-III, от 1 до 200 мкг	10 – 0,36	–	Л	231
	Спектрофотометрия: комплекс тринитрата тетрапропиламмоний-уранила, автоматизированная, от 0,12 до 10 мг	10,4 – 0,2	–	Л	231

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.6 – Анализ урана в материалах готовых продуктов и сырья (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка	
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность		
		Источник <sup>1)</sup>	Страница справочника		
Оксиды урана/тория:	Спектрофотометрия: комплекс бензоилтрифторацетона, от 5 до 85 мкг	2,9 – 0,2	–	Л	231
	Спектрофотометрия: комплекс 4-(2-пиридилazo)резорцинола, > 30 мкг	1	–	Л	231
	Комплексонометрия: избыток ЭДТА, обратное титрование со стандартным раствором тория до точки окончания, определяемой визуально с помощью ксиленолового оранжевого	<1	–	Л	212
Карбиды урана/тория:					
Гранулированное топливо	Титриметрия: восстановление Джексона, титрование с Ce(IV), визуальное определение точки окончания с ферроином	0,13	–	Л	203
	Технологический материал для HTGR	Титриметрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	0,07 – 0,28 <sup>2)</sup>	П	189
Стандартный образец, покрытый SiC	Рентгено-флюоресцентный анализ	0,80 <sup>2)</sup>	0,085	П	351
	Технологический материал, покрытый SiC	Титриметрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	0,62	П	189
Частицы топлива HTGR, покрытые карбидом Th/U, в банках объемом 1 галлон	Рентгено-флюоресцентный анализ	0,26	1,0	П	351
	Микросферы топлива HTGR	Титриметрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	0,2 – 3 <sup>2)</sup>	П	189
Растворы урана/тория	Рентгено-флюоресцентный анализ	0,61 <sup>2)</sup>	1,0	П	351
	Запаздывающие нейтроны: ускоритель Ван-де-Граафа	Прибор «Рэндом драйвер»	0,8 – 1,5	0,8 – 1,6	П
	Рентгено-флюоресцентный анализ	0,67	–	Л	602
	Рентгено-флюоресцентный анализ	1	–	Л	351

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.6 – Анализ урана в материалах готовых продуктов и сырья (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка	
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность		Источник <sup>1)</sup>
Оксиды урана/плутония:					
Порошок	Титрометрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	0,17; 0,31	–	С	189
	Кулонометрия с контролируемым потенциалом	0,095	–	С	218
	Рентгено-флюоресцентный анализ	0,31	–	С	351
		0,4	–	Л	351
	Рентгено-флюоресцентный анализ: непрерывный анализ в потоке	0,2; 0,5	–	Л	351
Таблетки	Титрометрия: метод Дэвиса-Грея / визуальное определение точки окончания	0,29 <sup>2)</sup>	0,034	П	189
	Кулонометрия с контролируемым потенциалом	0,18	–	С	218
		0,27	–	Л	218
Таблетки топлива ректора LWR, таблетки <sup>233</sup> UO <sub>2</sub> /ThO <sub>2</sub>	Запаздывающие нейтроны: циклическое облучение изоготным источником	0,1	1,5	Л	605
Карбиды урана/плутония:					
Карбидный материал	Титрометрия: метод Дэвиса-Грея / визуальное определение точки окончания	0,45 <sup>2)</sup>	0,034	П	189
Таблетки, 76% U	Кулонометрия с контролируемым потенциалом	0,17 <sup>3)</sup>	0,039	П	218
Карбидный, оксидный, нитридный материал	Кулонометрия с контролируемым потенциалом	0,07 – 0,15	–	Л	218
UO <sub>2</sub> + PuO <sub>2</sub> + C, 63% U	Кулонометрия с контролируемым потенциалом	0,39 <sup>2)</sup>	0,039	П	218

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.6 – Анализ урана в материалах готовых продуктов и сырья (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка	
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность		Источник <sup>1)</sup>
Растворы урана/плутония:					
Раствор ПУРЭКС-процесса	Спектрофотометрия: комплекс ТГА, от 0,2 до 1,4 мг/мл	2	–	Л	231
	Спектрофотометрия: комплекс торона, от 25 до 250 мкг	2	–	Л	231
Облученные растворы	Рентгено-флуоресцентный анализ	0,3 – 3	–	Л	351
	Рентгено-флуоресцентный анализ: автоматический, непрерывный анализ в потоке	0,5 – 1	–	Л	351
Смешанные растворы	Масс-спектрометрия с изотопным разбавлением, весовой отбор аликвоты	0,15	–	Л	343
	Масс-спектрометрия с изотопным разбавлением, объемный отбор аликвоты	0,6 – 1,3	–	Л	343
	Масс-спектрометрия с изотопным разбавлением, метод смоляных шариков	0,6	–	Л	343
Топливные стержни, пластины и элементы:					
Топливный элемент реактора АTR	Фотоделение: линейный ускоритель			Л	665
Топливный стержень реактора ВWR	Сканер стержней компании «Дженерал Электрик»	1,5	0,5	Л	653
Топливный стержень реактора FBR	Сканер стержней реактора FBR	1	0,2	Л	653

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.6 – Анализ урана в материалах готовых продуктов и сырья (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка	
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Источник	Страница справочника
Топливные стержни реактора NTGR	Запаздывающие нейтроны: ядерный реактор	0,3	–	Л	611
	Двухлучевой гамма-абсорбциометр	0,25	–	Л	435
Подпороговый метод: изотопный источник фотонейтронов		1	2	Л	614
			1,5 (точность)		
Подпороговый метод: замедленные нейтроны от <sup>252</sup> Cf		0,5	≤1 (оценка)	Л	623
	Запаздывающие нейтроны: циклическое облучение изотопным источником	0,5	–	Л	605
Система анализа с изотопным источником			1,2 (точность)	Л	629
	Прибор «Рэндом драйвер»		1,5 (точность)	Л	629
Топливная пластина реактора ATR, 70 г <sup>235</sup> U на пластину	Система анализа с изотопным источником		1,5 (точность)	Л	629
Топливо реактора AVR (U, Th и графит)	Подпороговый метод: возраст нейтрона по Ферми	1	(оценка точности)	Л	621
	Подпороговый метод: возраст нейтрона по Ферми	1	(оценка точности)	Л	621
Топливный стержень реактора LWR	Коммерческие сканеры стержней	0,25 – 1	(суммарная)	Л	653
	Система анализа таблеток и тепловыделяющих элементов	1	(суммарная)	Л	653
Топливный элемент реактора MTR	Запаздывающие нейтроны: нейтроны с энергией 14 МэВ	1	(точность)	Л	596
Топливный стержень установки RBF	Система анализа с изотопным источником	2,2	(точность)	Л	629
Топливный стержень реактора PWR	Подпороговый метод: замедленные нейтроны от <sup>252</sup> Cf	1 – 1,5	(точность)	Л	623

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.6 – Анализ урана в материалах готовых продуктов и сырья (окончание)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
		Источник <sup>1)</sup>	Источники <sup>1)</sup>	Страница справочника
Топливные стержни программы «Ровер», от 20 до 130 г $^{235}\text{U}$ на стержень	Система анализа с изотопным источником	Л	3,5 (точность)	629
Топливные стержни программы «Ровер», 7 стержней, измеренных одновременно	Подпороговый метод: изотопный источник фотонейтронов	Л	0,85 0,4	614
Топливный стержень установки SPERT, 35 г $^{235}\text{U}$ на стержень	Система анализа с изотопным источником	Л	2,3 (точность)	629
Обработавшие топливные стержни:				
Сборки обработавшего топлива реактора LWR	Запаздывающие нейтроны: циклическое облучение изотопным источником	Л	5 (оценка) 5 (оценка точности)	605 623
Обработавший топливный элемент реактора MTR в 5000-фунтовом свинцовом контейнере	Запаздывающие нейтроны: нейтроны с энергией 14 МэВ	Л	2 (точность)	596
Обработавшие топливные стержни $^{233}\text{UO}_2$ - $\text{ThO}_2$	Реактивность реактора	Л	0,5 (оценка точности)	676
Выщелоченные отходы в виде шелухи	Гамма-анализ, NaI ( $^{144}\text{Pr}$ )	Л	1 г U на тонну шелухи (предел обнаружения)	460
Уран в отходах, загрязненных продуктами деления в 55-галлонных бочках	Запаздывающие нейтроны: циклическое облучение изотопным источником	Л	40 (оценочная точность)	605

VOU – высокообогащенный уран; ДППА – диэтилентриамин пентакусная кислота; НБЛ – Нью-Брунswickская лаборатория; НОУ – низкообогащенный уран; ТПА – теноил-трифтороацетон; ЭДТА – этилендиаминтетракусная кислота; АTR – усовершенствованный исследовательский реактор; AVR – немецкий высокотемпературный газоохлаждаемый реактор с топливом в виде сфер; BWR – реактор с кипящей водой; HTGR – высокотемпературный газоохлаждаемый реактор с графитовым замедлителем; FBR – быстрый реактор-размножитель; LWR – легководный реактор; MTR – материалловедческий испытательный реактор; PBF – установка импульсов мощности; PWR – реактор с водой под давлением; SPERT – специальная установка для испытания реакторов на отклонение мощности от номинального значения; TRIGA – учебный исследовательский реактор для производства изотопов фирмы «Дженерал Атомик», США.

1) Л – обзор литературы, П – обзор производственных установок, С – обзор программ межлабораторных сравнений.

2) Включает погрешность проработки.

Таблица 2.7 – Анализ урана в твердых отходах и скрапе

Область применения	Метод	Характеристики		Перекрестная ссылка	
		погрешности (СКП), %	погрешности		
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Источник <sup>1)</sup>	Страница справочника
Чистый скрап, высокой концентрации:					
Субсмесь $U_3O_8$ , 75% U	Гравиметрия	2,2 <sup>2)</sup>	0,023	П	179
Спеченные таблетки, от 75 до 85 %	Гравиметрия	8,3 <sup>2)</sup> (1,3 – 19)	0,023	П	179
Твердый скрап, 88 % U	Гравиметрия	0,014 <sup>2)</sup>	0,023	П	179
Лазерная пыль, 88 % U	Гравиметрия	0,009 <sup>2)</sup>	0,023	П	179
Неспеченные таблетки, 87 % U	Гравиметрия	0,30 <sup>2)</sup>	0,023	П	179
Неспеченные таблетки, 84 % U	Титрометрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	3,1 <sup>2)</sup>	0,035	П	189
Неспеченный скрап, 86 % U	Титрометрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	1,0 <sup>2)</sup> (0,32 – 1,4)	0,035	П	189
Смеси скрапа $U_3O_8$	Титрометрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	0,85 <sup>2)</sup>	0,071	П	189
Скрап, $UO_2$ , 81,7% U	Титрометрия: метод Дэвиса-Грея/визуальное определение точки окончания	0,076	0,028	П	189
Смешанный скрап, высокая концентрация:					
Мелкие фракции переработки, металлический U	Титрометрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	0,34 <sup>2)</sup>	0,018	П	189
Скрап, шихта, металлический U	Титрометрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	2,3 <sup>2)</sup>	0,018	П	189
$UAl_x$ , 70% U	Титрометрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	0,25 – 12 <sup>2)</sup>	0,018	П	189
Сплав U-Mo-Ru, от 0,2 до 80 % U	Рентгено-флюоресцентный анализ	0,27 – 84 <sup>2)</sup>	0,034	П	351
Порошок/таблетки/скрап $UO_2$ с $(NH_4)_2C_2O_4$ и $NH_4HCO_3$	Гравиметрия	0,03 – 0,07	0,008	П	179

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.7 – Анализ урана в твердых отходах и скрапе (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики		Перекрестная ссылка	
		погрешности (СКП), %	погрешности		
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Источник <sup>1)</sup>	Страница справочника
UO <sub>2</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Гравиметрия	0,02	–	П	179
UNH	Гравиметрия	0,06	–	П	179
Диуранат аммония/UO <sub>2</sub> /U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , от 67 до 80 % U	Титриметрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	7,2 <sup>2)</sup> (2,4 – 10)	0,035	П	189
Порошок и скрап UO <sub>2</sub> ; порошок UO <sub>2</sub> с Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; порошок UO <sub>2</sub> с (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> и NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> ; мокрый/сухой осадок; диуранат аммония; шлак	Титриметрия: метод Дэвиса-Грея / визуальное определение точки окончания	4,4	0,037	П	189
Таблетки и твердый скрап UO <sub>2</sub> плюс от 2 % до 5 % Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Титриметрия: метод Дэвиса-Грея / визуальное определение точки окончания	2,0	0,037	П	189
Отходы реактора TRIGA: сплав, гидрид, оксид	Титриметрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	2,6 <sup>2)</sup>	0,018	П	189
Диуранат аммония, сухой, от 70 до 75 % U	Титриметрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	3,5 <sup>2)</sup> (0,69 – 4,8)	0,035	П	189
Диуранат аммония, влажный, 50 % U	Титриметрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	19 <sup>2)</sup>	0,035	П	189
НОУ: грязный скрап U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (>80 % U) и зола (<30 % U), от 0,1 до 15 кг U на образец	Запаздывающие нейтроны: нейтроны с энергией 14 МэВ	10	–	Л	596
Твердый скрап UO <sub>2</sub> в 5-галлонных банках, НОУ	Регулируемый измеритель делений с изотопным источником	4,0 (точность)		Л	629
Грязный скрап, высокая концентрация:					
Сметки с пола, UO <sub>2</sub> , от 60 до 80 % U	Титриметрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	13 <sup>2)</sup> (4,8 – 19)	0,035	П	189

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.7 – Анализ урана в твердых отходах и скрапе (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка	
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность		
		Источник <sup>1)</sup>	Страница справочника		
Осадок из мельницы, UO <sub>2</sub> , сухой, от 73 до 85 % U	Титрометрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	5,3 <sup>2)</sup> (0,31 – 18)	0,035	П	189
Осадок из мельницы, UO <sub>2</sub> , влажный, от 76 до 82% U	Титрометрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	5,0 <sup>2)</sup> (2,7 – 7,8)	0,035	П	189
Загрязненный (облученный) скрап, UO <sub>2</sub> , от 57 до 78% U	Титрометрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	30 <sup>2)</sup> (3,5 – 39)	0,035	П	189
Небольшие отжимки, от 52 до 75 % U	Титрометрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	23 <sup>2)</sup> (9,5 – 31)	0,035	П	189
Зола, 31 % U	Титрометрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	19 <sup>2)</sup>	0,053	П	189
Прокаленный скрап	Титрометрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	9,1 <sup>2)</sup>	0,071	П	189
Грязный скрап UO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> в 5-галлонных банках	Регулируемый измеритель делений с изотопным источником	5,0 (точность)		Л	629
Прессованный скрап UO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> в 5-галлонных банках	Регулируемый измеритель делений с изотопным источником	3,5 (точность)		Л	629
Опилки, 1-галлонная банка, бутылка, до 150 г	Гамма-анализ, NaI	4,4 – 13	4,2 – 8,9	П	402
Нерастворимые осадки, зола, до 200 г ВОУ, поддон диаметром 61 см	Гамма-анализ, NaI	3,3	11	П	402
Грязный скрап/отходы:					
Зола/обожженный материал, NO <sub>2</sub> , скрап, до 38 г, 5-галлонный контейнер	Гамма-анализ, NaI	6,6 – 14	2,7 – 17	П	402
Зола и шифовальный песок, ВОУ, до 50 г <sup>235</sup> U, 5-галлонные контейнеры	Гамма-анализ, NaI	1,0 – 7,5	0,5 – 3,8	П	402

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.7 – Анализ урана в твердых отходах и скрапе (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка	
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность		Источник <sup>1)</sup>
Осадок, до 143 г <sup>235</sup> U на образец	Система анализа с изотопным источником	–	1,0 – 1,7	П	629
Осадок NaF, до 142 г <sup>235</sup> U на образец	Система анализа с изотопным источником	–	1,2	П	629
Отходы U/Th, контейнеры объемом 2 л и 5 галлонов, до 60 г ВΟΥ	Сегментное гамма-сканирование, Ge(Li)	2,4 – 6,2	0,7 – 5,0	П	421
Горючие и негорючие вещества, картонные цилиндры размером 7,62×17,78 см, до 38,0 г ВΟΥ	Гамма-анализ, NaI	1,1 – 3,5	9,4 – 17	П	402
Горючие вещества, пластиковый мешок, до 200 г ВΟΥ	Гамма-анализ, NaI	3,4	–	П	402
Горючие отходы, негорючие вещества, картонный ящик, до 172 г ВΟΥ	Гамма-анализ, NaI	1,5 – 23	2,0 – 28	П	402
Негорючие отходы, осадок, полиэтиленовая бутылка объемом 2 кварты, до 15 г ВΟΥ	Гамма-анализ, NaI	6,6 – 12	2,2 – 8,6	П	402
Горючие материалы в 55-галлонных бочках, от 5 до 22 г <sup>235</sup> U на бочку, ВΟΥ	Прибор «Рэндом драйвер»	6,7	7,9	П	629
Горючие и негорючие вещества, 55-галлонные бочки, до 107 г ВΟΥ	Гамма-анализ, NaI	0,4 – 13	2,9 – 13	П	402
Горючие и негорючие вещества, 55-галлонные бочки, до 30 г ВΟΥ	Гамма-анализ, NaI	1,8 – 20	3,4 – 10	П	402
Отходы и скрап в банках объемом от 1 до 5 галлонов, от 10 г до 1 кг U на банку	Подороговый метод: изотопный источник фотонейтронов	2 – 10 (оценка)	1 – 3	Л	614
Материал загрузки фильтра, от 9 до 50 г <sup>235</sup> U на образец	Система анализа с изотопным источником	–	1,2	П	629

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.7 – Анализ урана в твердых отходах и скрапе (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
Медноспинцовый гидрид, скрап продукта, влажный и сухой скрап реактора с жидкой подложкой и очистки в банках объемом 1 галлон и менее, от 0,1 до 1,6 кг <sup>235</sup> U на банку	Система анализа с изотопным источником	6,0 (точность)	–	Л 629
Технологические осадки U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , VO <sub>2</sub> , пузырек объемом 3 драхмы (11,664 г)	Западывающие нейтроны: ускоритель Ван-де-Граафа	1–2	–	Л 602
Ил, VO <sub>2</sub> , 55-галлонная бочка, до 15 г	Гамма-анализ, NaI	<16	3,5	П 402
Ил, VO <sub>2</sub> , бутылки объемом 2 л, до 60 г U на бутылку	Регулируемый измеритель делений с изотопным источником	2,4	8,3	П 629
Остатки с диффузионной установки, NO <sub>2</sub> , от 0,16 до 31 кг U в банке объемом 7,6 л	Колодезный счетчик нейтронов совпадений	5–15	–	Л 481
Отходы МОКС, 5-галлонный контейнер, до 15 г VO <sub>2</sub>	Гамма-анализ, NaI	1,8–11	2,7–3,6	П 402
Грязный скрап/отходы, низкая концентрация:				
Отходы VO <sub>2</sub> в большом ящике (122x122x244 см)	Гамма-анализ, NaI	19	–	П 402
Отходы NO <sub>2</sub> в большом ящике (106,7x121,9x121,9 см), до 750 г U	Гамма-анализ, NaI (дочерние продукты <sup>238</sup> U)	43 («средел погрешности»)		Л 449
Отходы в 55-галлонной бочке, до 100 г VO <sub>2</sub>	Сегментное гамма-сканирование, Ge(Li)	2,2–5,1	0,5–4,4	П 421
Части печей и остатки от восстановления, VO <sub>2</sub> в 30-галлонных бочках	Западывающие нейтроны: циклическое облучение изотопным источником		20 (точность)	Л 605

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.7 – Анализ урана в твердых отходах и скрапе (окончание)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка	
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность		
		Источник <sup>1)</sup>	Источник <sup>1)</sup>	Страница справочника	
Осадки урана, до 0,6 г U	Гамма-анализ, NaI (коллоидный)	1,4 – 2,7	0,4 – 1,4	П	402
<sup>232</sup> UO <sub>2</sub> в 55-галлонной бочке, до 12,5 г <sup>232</sup> U	Гамма-анализ, NaI (дочерние продукты <sup>232</sup> U)	6 – 7	(доверительный уровень 95%)	Л	449
Фильтры НЕРА, до 33 г НОУ	Гамма-анализ, NaI	1,2 – 10	0,47 – 7,5	П	402
Фильтр НЕРА, ВОУ, до 11 г	Гамма-анализ, NaI	–	1,3	П	402
Фильтр НЕРА, НОУ, до 20 г	Прибор «Рэндом драйвер»	–	2,4	П	629
Фильтры НЕРА в картонных коробках, 15 г U на коробку	Регулируемый измеритель делений с изотопным источником	3,9	9,6	П	629
Ветошь, 55-галлонная бочка, до 8 г НОУ	Гамма-анализ, NaI	4,3 – 6,3	1,6 – 6,9	П	402
Ветошь, 55-галлонная бочка, до 6 г ВОУ	Гамма-анализ, NaI	<24	1,7	П	402
Ветошь, НОУ, 55-галлонная бочка, до 10 г	Прибор «Рэндом драйвер»	4,8	6,6	П	629

НОУ – высокообогащенный уран; МОКС – смешанное оксидное топливо; НБЛ – Нью-Брунswickская лаборатория; НОУ – низкообогащенный уран.

НЕРА – высокоэффективный сухой воздушный фильтр; TRIGA – учебный исследовательский реактор для производства изотопов фирмы «Дженерал Атомик», США; UNH – гексагидрат нитрата урана(VI) (шлав).

1) Л – обзор литературы, П – обзор производственных установок.

2) Включает погрешность преобразования.

Таблица 2.8 – Анализ урана в растворах отходов

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
Смешанные растворы урана:				
Потоки карбоната урана	Спектрофотометрия: комплекс 2,3-дигидроксинафталин-6-сульфоновой кислоты, непрерывный контроль потока, от 8 до 60 мкг/мл	9,9 – 1,1	–	Л 231
Раствор отходов ПУРЭС-процесса	Спектрофотометрия: комплекс арсенazo-III, от 1 до 10 мкг U	20 – 2	–	Л 231
Низкоактивные растворы урана:				
Нитрат уранила, 0,1 г U на грамм р-ра	Титриметрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	13 <sup>2)</sup>	0,035	П 189
	Гравиметрия	0,08	–	Л 179
Отходы, скрап нитрата уранила	Титриметрия: метод Дэвиса-Грея / визуальное определение точки окончания	0,33	0,037	П 189
	Титриметрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	0,24 <sup>2)</sup>	0,071	П 189
Нитрат уранила, ВОУ, 55-галлонная бочка (200 кг), от 2 до 100 г ВОУ	Гамма-анализ, NaI	0,6	0,7	П 402
Растворы урана, ВОУ, фляга объемом 250 мл, от 1 до 50 мг/мл	Гамма-анализ, NaI	10 (точность)		Л 402
Растворы урана, ВОУ, ампула объемом 50 мл, от 0,2 до 6,0 мг/мл	Гамма-анализ, NaI	0,4	–	П 402
Растворы урана, ВОУ, пробирка объемом 3 мл, от 0,006 до 5,0 мг/мл	Гамма-анализ, NaI (колодец)	1,0 – 20	0,82	П 402
Растворы урана, ВОУ, ампула объемом 100 мл, от 0,005 до 2,0 мг/мл	Гамма-анализ, Ge(Li)	9,8	1,0	П 402
UNH, рафинат, UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , разнообразные водные/органические растворы	Титриметрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ	0,63 <sup>2)</sup>	0,071	П 189

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.8 – Анализ урана в растворах отходов (окончание)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
Водные растворы, от 10 до 200 мкг/мл	Рентгено-флуоресцентный анализ	44 – 3,7	11 – 0,95	П 351
Растворы отходов, NO <sub>3</sub> , F	Рентгено-флуоресцентный анализ	57 <sup>2)</sup>	–	П 351
Жидкие сливные растворы, от 0,2 до 50 мкг/мл	Спектрофотометрия: комплекс дибензоилметана	76 <sup>2)</sup>	0,51	П 231
Фильтрат диуранага аммония, 68 мкг/мл	Спектрофотометрия: пероксидный комплекс	4,0 <sup>2)</sup>	–	П 231
Вода из дробилки со взвешенными твердыми частицами	Флюорометрия: стандартные добавки, 2000 мкг U/g	23 <sup>2)</sup>	5,8	П 243
Смешанные растворы	Флюорометрия: экстракция тетрапропиламмонием, 5 мкг U/мл	13	–	Л 243
	Флюорометрия: экстракция тетрапропиламмонием, < 0,2 мкг U	7,2	–	П 243
	Флюорометрия: экстракция этилацетатом, от 0,1 до 0,5 мг U/g	6 – 5	–	Л 243
	Флюорометрия: экстракция этилацетатом, от 0,05 до 50 мкг U/g	11,3	–	Л 243
	Флюорометрия: экстракция ТОФО, от 0,005 до 100 мкг U/g	51 – 3,1	–	П 243
	Флюорометрия: стандартные добавки, 10 мкг U/мл	14	3,6	П 243
	Флюорометрия: прямой метод, лазерный, от 0,05 до 50 мкг U/g	5,3	–	Л 243

БОУ – высокообогащенный уран; НЕЛ – Нью-Брунswickская лаборатория; НОУ – низкообогащенный уран.  
ТОФО – три-*н*-октилфосфиноксид; UNH – гексагидрат нитрата уранила (плав).

1) Л – обзор литературы, П – обзор производственных установок.

2) Включает погрешность пробоотбора.

Таблица 2.9 – Измерение отложений урана в технологическом оборудовании

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
Отложения ВОУ – диффузионный каскад:				
Насос	Гамма-анализ, NaI	15 и 46 г (предел обнаружения)	Л	554
Конвертер	Гамма-анализ, NaI	5 и 8 г (предел обнаружения)	Л	554
Заслонка	Нейтронный метод (SNAP)	65 г на расстоянии 15 см (предел обнаружения)	Л	563
Отложения ВОУ – завод по изготовлению топлива:				
Трубопровод	Гамма-анализ, NaI	10 – 33 (суммарная погрешность)	Л	554
Фильтр и трубопровод	Гамма-анализ, NaI	16	П	554

ВОУ – высокообогащенный уран.

SNAP – направленный нейтронный зонд.

Л) – обзор литературы, П – обзор производственных установок.

Таблица 2.10 – Изотопный анализ урана

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
Металлический уран, сплавы:				
U, металл, 93 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,017	–	П 251
U, металл, ВΟΥ	Гамма-анализ, NaI	–	1,9	Л 519
U, сплав, 97 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,008	0,008	П 251
Материал реактора ATR/TRTR, 93 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,008 <sup>a)</sup>	0,052	П 251
Гексафторид урана (UF <sub>6</sub> )				
От 0,3 % до 98 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с газовой ионизацией, метод с двумя стандартными образцами	0,14 – 0,005	–	П 263
От 3,1 % до 97,7 % <sup>235</sup> U, баллон типа 5A	Гамма-анализ, NaI	–	3,3	Л 519
От 1,3 % до 3,1 % <sup>235</sup> U, 2,5-тонный баллон типа 30A/B	Гамма-анализ, NaI	–	5,3	Л 519
0,7 % <sup>235</sup> U	Нейтронные измерения, SNAP	1,5	5,6, 6,5	Л 550
	Масс-спектрометрия с газовой ионизацией	0,027 (0,014 – 0,075)	–	С 263
	Масс-спектрометрия с газовой ионизацией, метод с одним стандартным образцом	0,015	–	П 263
	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,66 (0,036 – 1,8)	–	С 251

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.10 – Изотопный анализ урана (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
1,7 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с газовой ионизацией	0,044 (0,015 – 0,083)	–	C 263
UF <sub>6</sub> в трубопроводе, 2 – 3 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,38 (0,029 – 0,88)	–	C 251
3,1 % <sup>235</sup> U	Нейтронные измерения	–	1,3	Л 550
Тетрафторид урана (UF <sub>4</sub> ), 93 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с газовой ионизацией, метод с одним стандартным образцом	0,012	–	П 263
Оксид урана (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ): Субсмесь различных обогащений, 2,8 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,032	–	П 251
Порошок, 20 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	4,3 <sup>2)</sup>	0,059	П 251
Порошок, 93 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,11	–	П 251
Диоксид урана (UO <sub>2</sub> ): Порошок, 2,5 – 3 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,019	–	П 251
Порошок, 2,8 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с газовой ионизацией	0,22 (0,046 – 0,68)	–	C 251
Порошок, 0,2 – 4,4 % <sup>235</sup> U, ведра объемом 18,9 л	Масс-спектрометрия с газовой ионизацией Гамма-анализ, NaI	0,039 0,12, 0,28 <sup>2)</sup> 0,6	–	C 263 П 251 Л 519

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.10 – Изотопный анализ урана (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка	
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность		
			Источник <sup>1)</sup>	Страница справочника	
Порошок, таблетки, скрап, 0,2 – 20 % <sup>235</sup> U	Гамма-анализ, Ge(Li)	–	6 – 7	Л	527
Порошок, таблетки, 1,8 – 4,0 % <sup>235</sup> U	Гамма-анализ, ОЧГ	–	<1	Л	527
Топливные таблетки реактора BWR	Многоэнергетическая система анализа с калифорнием		1,5 (точность)	Л	661
Порошок, таблетки и скрап оксидов НОУ и ВОУ и ZrO <sub>2</sub> , от 1,4 до 3,6 г оксида урана на образец	Запаздывающие нейтроны: нейтроны с энергией 14 МэВ		1,6 ( <sup>235</sup> U) (точность)	Л	596
Таблетки, 2,8 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,41 <sup>2)</sup>	0,059	П	251
Таблетки, 1,1 – 4,0 % <sup>235</sup> U	Нейтронный резонансный метод		6; 2 (суммарная погрешность)	Л	678
Карбид урана:					
Топливо реакторов HTGR/TRIGA, 70 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,07 <sup>2)</sup>	–	П	251
Топливо реакторов HTGR/TRIGA, 20 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,16 <sup>2)</sup>	–	П	251
Растворы урана:					
Стандартные:					
1,5 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,2; 0,4	–	Л	251
1 – 50 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,15	0,063	П	251
1,5 – 4 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,14	0,061	П	251

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.10 – Изотопный анализ урана (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
3,0 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,067 (0,018 – 0,14)	0,054	П 251
49,4 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,009; 0,029	0,052	П 251
92 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,02	–	Л 251
93,3 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,003; 0,007	0,005	П 251
97,7 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,013 (0,005 – 0,032)	0,004	П 251
Материал НОУ:				
1,5 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с газовой ионизацией, метод с одним стандартным образцом	0,039	–	Л 263
1 – 5 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с газовой ионизацией, метод с одним стандартным образцом	0,1	–	Л 263
2 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с газовой ионизацией, метод с двумя стандартными образцами	0,014	–	Л 263
2,01 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с газовой ионизацией, абсолютный метод	0,25	–	Л 263
3,0 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,083 <sup>2)</sup>	0,062	П 251
Жидкий образец, НОУ	Гамма-анализ, NaI (колодец)	0,3 – 0,6	0,08 – 0,16	П 544

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.10 – Изотопный анализ урана (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка	
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность		Источник <sup>1)</sup>
Материал ВΟΥ:					
89 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,001 <sup>2)</sup>	0,003	П	251
90,1 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с газовой ионизацией, метод с одним стандартным образцом	0,17	–	Л	263
92 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с газовой ионизацией, метод с двумя стандартными образцами	0,028	–	Л	263
92,19 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с газовой ионизацией, абсолютный метод	0,011	–	Л	263
93 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с газовой ионизацией, метод с одним стандартным образцом	0,02	–	Л	263
93,17 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,01	–	П	251
	Масс-спектрометрия с газовой ионизацией, абсолютный метод	0,03	–	Л	263
97 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,015 <sup>2)</sup>	0,003	П	251
Нитрат уранила:					
2,8 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,40 <sup>2)</sup>	0,059	П	251
3 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,17 (0,048 – 0,44)	–	С	251
2 – 5 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с газовой ионизацией	0,028	–	С	263
	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,1	–	П	251
54 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,038	–	П	251

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.10 – Изотопный анализ урана (окончание)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка	
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Источник <sup>1)</sup>	Страница справочника
93 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,026	–	П	251
Оксид урана/плутония:					
Порошок, 0,7 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,58 (0,51 – 0,66)	–	С	251
Таблетки, 0,7 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,94	–	С	251
Карбиды урана/плутония:					
Карбид, 72 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,014 <sup>2)</sup>	0,052	П	251
Карбидный и оксидный материал, 38 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,31 <sup>2)</sup>	0,051	П	251
Скрап:					
Скрап, 97 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,015 <sup>2)</sup>	0,003	П	251
Зола, 80 % U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , 1 – 20 % <sup>235</sup> U	Гамма-анализ, Ge(Li)	≤1	–	Л	519
Скрап, НОУ	Гамма-анализ, NaI (колодец)	4,2	1,1	П	544
НОУ, грязный U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , >80 % U, и зола, <30 % U, 0,1-15 кг U	Запаздывающие нейтроны; нейтроны с энергией 14 МэВ	12 ( <sup>235</sup> U)	–	Л	596
на образце					
Зола, 2,8 % <sup>235</sup> U	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	1,9 <sup>2)</sup>	0,059	П	251

ВОУ – высокообогащенный уран; НОУ – низкообогащенный уран.

ATR – усовершенствованный исследовательский реактор; BWR – реактор с кипящей водой; HTGR – высокотемпературный газоохлаждаемый реактор с графитовым замедлителем; SNAP – направленный нейтронный зонд; TRIGA – учебный исследовательский реактор для производства изотопов фирмы «Дженерал Атомик»; TRR – учебный исследовательский реактор.

1) Л – обзор литературы, П – обзор производственных установок, С – обзор программ межлабораторных сличений.

2) Включает погрешность пробоотбора.

Таблица 2.11 – Анализ плутония в материалах готовых продуктов и сырья

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %			Перекрестная ссылка
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Источник <sup>1)</sup>	
Сплавы, металлический плутоний:					
Металл, сплавы	Кулонометрия с контролируемым потенциалом	0,17 0,024; 0,025	0,045 –	П С	297 297
	Титрометрия: пара Pu(VI)-Pu(IV), амперометрическое определение точки окончания	0,038 0,049	0,038 –	П С	277 277
	Титрометрия: пара Pu(III)-Pu(IV), спектрофотометрическое определение точки окончания (с ферроином)	0,086 0,021; 0,049	– –	П С	277 277
Металлический блок, 1,4 – 2,2 кг	Регистрация полного потока (SNAP)	2	–	Л	470
Инвентаризационные образцы металлических дисков в банках объемом 1 галлон	Система анализа с изотопным источником		4,2 (точность)	Н	629
Фторид плутония:	Прибор «Рэндом драйвер»		2,6 (точность)	Н	629
Инвентаризационные образцы в банках объемом 1 галлон	Система анализа с изотопным источником		11 (точность)	Н	629
Фториды Pu	Прибор «Рэндом драйвер»		17 (точность)	Н	629
Неспеченный кек плутония:	Фотоделение: линейный ускоритель		7,6 (точность)	Л	665
Инвентаризационные образцы в банках объемом 1 галлон	Система анализа с изотопным источником		0,9 (точность)	Н	629
	Прибор «Рэндом драйвер»		6,8 (точность)	Н	629

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.11 – Анализ плутония в материалах готовых продуктов и сырья (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %			Перекрестная ссылка
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Источник <sup>1)</sup>	
Дioксид плутония (PuO <sub>2</sub> ):					
Порошок	Кулонометрия с контролируемым потенциалом	0,05	–	Л	297
		0,019 <sup>2)</sup>	0,045	П	297
		0,26	–	С	297
		0,42 <sup>2)</sup>	0,038	П	277
Титрометрия: пара Pu(VI)-Pu(IV), амперометрическое определение точки окончания		0,13 <sup>2)</sup>	0,011	П	277
		0,059	–	С	277
Титрометрия: пара Pu(VI)-Pu(IV), потенциометрическое определение точки окончания		0,079; 0,098	–	С	277
		Титрометрия: пара Pu(III)-Pu(IV), потенциометрическое определение точки окончания	0,085 – 0,15	–	С
Порошок, 900 г, банка	Колодезный счетчик нейтронных совпадений	4,5	–	Л	481
Таблетки	Титрометрия: пара Pu(VI)-Pu(IV), амперометрическое определение точки окончания	0,24 <sup>2)</sup>	0,11	П	277
		Система анализа с изотопным источником	7,4 (точность)	Н	629
Инвентаризационные образцы в банках объемом 1 галлон	Прибор «Рэндом драйвер»	6,5 (точность)		Н	629
	Фотоделение: линейный ускоритель	5,7 (точность)		Л	665
Оксиды Pu	Оксиды, металл, МОКС (20 % Pu): Жестяная банка типа 404, от 200 до 2200 г Pu	0,05 – 0,59 (средн.: 0,17)	0,07 – 0,42 (средн.: 0,22)	Л	504
		0,13 – 0,63 (средн.: 0,3)	0,07 – 2,0 <sup>3)</sup> (средн.: 0,5)	П/С	504
		0,06 – 1,1 (средн.: 0,4)	0,07 – 0,33 (средн.: 0,15)	Л	504

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.11 – Анализ плутония в материалах готовых продуктов и сырья (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %			Перекрестная ссылка
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Источник <sup>1)</sup> Источник <sup>1)</sup>	
Жестяная банка типа 404, от 200 до 2200 г Pu	Калориметрия, гамма-спектрометрия растворов и изотопная корреляция	0,09 – 0,36	0,08	Л	504
	Калориметрия, гамма-спектрометрия твердых веществ, изотопная корреляция	0,1 – 1,5	0,1 – 0,5	Л/П	504
Растворы плутония: Нитрат плутония	Титрометрия: пара Pu(VI)-Pu(IV), амперометрическое или потенциометрическое определение точки окончания, от 4 до 150 мг Pu	0,26 – 0,03	–	Л	277
	Титрометрия: пара Pu(VI)-Pu(IV), потенциометрическое определение точки окончания	0,23, 0,24	–	С	277
	Титрометрия: пара Pu(III)-Pu(IV), потенциометрическое определение точки окончания	0,12 – 0,22	–	С	277
	Гравиметрия	0,05 – 0,2	–	Л	274
	Комплексонометрия: ЭДТА	0,4 – 0,6	–	Л	292
	Комплексонометрия: диэтилендиамин пентауксусная кислота	1,0 (точность)	–	Л	292
	Кулонометрия с контролируемым потенциалом	0,12; 0,21	–	С	297
Спектрофотометрия: Pu(III); 565 нм	0,05	–	Л	309	
Спектрофотометрия: Pu(VI); 830 нм; от 7 до 140 мг/л Pu	2,0 – 2,9	–	Л	309	
Рентгено-флюоресцентный анализ		4,0	–	П	351

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.11 – Анализ плутония в материалах готовых продуктов и сырья (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %			
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Источник <sup>1)</sup>	Перекрестная ссылка справочника
Смешанные:	Титрометрия: пара Pu(VI)-Pu(IV), амперометрическое определение точки окончания	0,36 0,099; 0,24	0,11 –	П С	277 277
	Титрометрия: пара Pu(III)-Pu(IV), потенциометрическое определение точки окончания, от 25 до 600 мг Pu	0,1 – 0,02	–	Л	277
	Титрометрия: пара Pu(III)-Pu(IV), потенциометрическое определение точки окончания, от 4 до 50 мг Pu	2,25 – 0,2	–	Л	277
	Титрометрия: пара Pu(III)-Pu(IV), спектрофотометрическое определение точки окончания (с ферроином)	0,07 – 0,14	–	Л	277
	Рентгено-флюоресцентный анализ	1; 1,2	–	Л	351
	Регистрация альфа-излучения: прямой метод, пропорциональный газовый счетчик с 2л-геометрией	1,8	–	П	320
	Плотнометрия по К-краю поглощения, Ge(Li), от 140 до 350 г/л	0,1	≤0,4	Л	439
	Гамма-анализ, поправка на дифференциальное поглощение, Ge(Li), от 200 до 250 г/л, бутылка объемом 10 л	≤2	<5	Л	421
	Титрометрия: пара Pu(VI)-Pu(IV), амперометрическое определение точки окончания	2,9 <sup>2)</sup>	0,038	П	277
	Таблетки карбида Pu/Th				
Сплав металлического Pu/U: слитки, ≤4 кг каждый		3 (точность)	Л	605	

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.11 – Анализ плутония в материалах готовых продуктов и сырья (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %			Перекрестная ссылка
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Источник <sup>1)</sup>	
Оксиды Pu/U:					
Порошок	Кулонометрия с контролируемым потенциалом	0,082; 0,088	–	С	297
	Рентгено-флуоресцентный анализ	0,4 8,5	–	Л П	351 351
	Рентгено-флуоресцентный анализ: непрерывный анализ в потоке	0,2; 0,5	–	Л	351
	Титрометрия: пара Pu(VI)-Pu(IV), амперометрическое определение точки окончания	0,081	–	С	277
	Титрометрия: пара Pu(III)-Pu(IV), потенциометрическое определение точки окончания	0,17; 0,35	–	С	277
Таблетки	Титрометрия: пара Pu(VI)-Pu(IV), амперометрическое определение точки окончания	0,62 <sup>2)</sup> 0,14; 0,18	0,038	П С	277 277
	Кулонометрия с контролируемым потенциалом	0,15 0,19	–	Л С	297 297
	Гамма-анализ, Ge(Li)	0,3 – 0,4	–	Л	519
Таблетки установки FFTF	Западывающие нейтроны: нейтроны с энергией 14 МэВ, <sup>238</sup> U		0,6 (точность) 1,4 (точность)	Л Л	596 596
	Западывающие нейтроны: нейтроны с энергией 14 МэВ, <sup>239</sup> Pu				
Карбиды Pu/U:					
Таблетки	Титрометрия: пара Pu(VI)-Pu(IV), амперометрическое определение точки окончания	0,56 <sup>2)</sup>	0,038	П	277
	Кулонометрия с контролируемым потенциалом	0,29 <sup>2)</sup>	0,045	П	297

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.11 – Анализ плутония в материалах готовых продуктов и сырья (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %			Перекрестная ссылка
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Источник <sup>1)</sup> справочника	
PuO <sub>2</sub> + UO <sub>2</sub> + С Растворы Pu/U:	Кулонометрия с контролируемым потенциалом	2,8 <sup>2)</sup>	0,045	П	297
	Кулонометрия с контролируемым потенциалом	1,1	–	Л	297
	Спектрофотометрия: комплекс с тетрапропиламмонием, от 2 до 20 мг Pu/мл	2, 0 – 0,2	–	Л	309
	Спектрофотометрия: комплекс с арсенazo-III, от 2 до 10 мкг Pu	1,9 – 0,58	–	Л	309
	Спектрофотометрия: комплекс с ксиленоловым оранжеем, от 2 до 5 мкг Pu/мл	0,3 – 0,1	–	Л	309
	Спектрофотометрия: Pu(VI); 830 нм; от 50 до 250 мг Pu/л	3 – 0,2	–	Л	309
	Регистрация альфа-излучения: экстракция с ТТА, анализ органической фазы	3 – 5	–	Л	320
	Регистрация альфа-излучения: экстракция с ТТА, обратное извлечение, анализ водной фазы	0,8	–	Л	320
	Регистрация альфа-излучения: прямой метод, газовый пропорциональный счетчик с 2л-геометрией	1,8	–	П	320
	Масс-спектрометрия с изотопным разбавлением, весовой отбор аликвоты	0,15	–	Л	343
Масс-спектрометрия с изотопным разбавлением, объемный отбор аликвоты	0,6	–	Л	343	
Масс-спектрометрия с изотопным разбавлением, метод смоляных шариков	0,9	–	Л	343	

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.11 – Анализ плутония в материалах готовых продуктов и сырья (окончание)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %			
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Источник <sup>1)</sup>	Перекрестная ссылка справочника
Облученные растворы	Рентгено-флюоресцентный анализ	0,3 – 3	–	Л	351
	Рентгено-флюоресцентный анализ: автоматический, непрерывный анализ в потоке	0,5 – 1	–	Л	351
Топливные стержни:					
Топливные стержни <sup>235</sup> U/ <sup>239</sup> Pu	Подпороговый метод, изотопный источник фотонейтронов, <sup>235</sup> U	1 <sup>4)</sup>	–	Л	614
Топливные стержни <sup>235</sup> U/ <sup>239</sup> Pu	Подпороговый метод, изотопный источник фотонейтронов, <sup>239</sup> Pu	2 <sup>4)</sup>	–	Л	614
Топливные стержни <sup>235</sup> U/ <sup>239</sup> Pu	Спектрометр со свинцовым замедлителем, <sup>235</sup> U	5 (точность)		Л	673
Топливный элемент реактора ZPPR, сплав Pu-U-Mo	Спектрометр со свинцовым замедлителем, <sup>239</sup> Pu	5 (точность)		Л	673
	Гамма-анализ, сканирование, Ge(Li)	0,25	0,04	Л	402
Pu в топливном стержне МОКС (1×15 см), 12 и 23 г Pu на стержень	Колодезный счетчик нейтронов совпадений	1,4	–	Л	481
Обработавшие топливные стержни и растворы:					
Отношение Pu/U в облученных сборках реактора PWR	Отношение <sup>134</sup> Cs/ <sup>137</sup> Cs Отношение <sup>154</sup> Eu/ <sup>137</sup> Cs	0,5 – 0,8 5,2; 6,8	1,3, 2,0 5,6; 8,7	Л Л	460 460
Отношение Pu/U в растворенном топливе	Отношение <sup>134</sup> Cs/ <sup>137</sup> Cs Отношение <sup>154</sup> Eu/ <sup>137</sup> Cs	0,5 1,0	1,2 2,0	Л Л	460 460

МОКС – смешанное (уран-плутониевое) оксидное топливо; ПТА – тенолитрифторид; ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота; FFTF – высокопоточная испытательная установка на быстрых нейтронах; PWR – реактор с водой под давлением; SNAP – направленный нейтронный зонд; ZPPR – плутониевый реактор нулевой мощности.

1) Л – обзор литературы, Н – неопубликованные данные, П – обзор производственных установок, С – обзор программ межлабораторных сличений.

2) Включает погрешность пробоотбора.

3) Межлабораторное смещение.

4) Оценка значения.

Таблица 2.12 – Анализ плутония в отходах и скрапе

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %			Перекрестная ссылка
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Источник <sup>1)</sup>	
Грязный скрап, высокая концентрация:					
Инвентаризационные образцы расплавленной соли Pu, банки объемом 1 галлон	Система анализа с изотопным источником	7,9 (точность)		Н	629
Шлак Pu, графитовая зачистка, изоляционное стекло и корки золы, банки объемом 1 галлон (стандартные образцы из «Рокки Флэтс»)	Система анализа с изотопным источником	6,6	1,0	Л	629
Сухие остатки Pu, от 0,001 до 100 % Pu	Рентгено-флюоресцентный анализ	0,63	–	Л	351
Порошок PuO <sub>2</sub> , до 150 г, в банке объемом 1 кварта	Колодезный счетчик нейтронных совпадений	4,4	3,0	П	481
Порошок PuO <sub>2</sub> , 0,43 г Pu/g	Рентгено-флюоресцентный анализ	2,9	–	П	351
Pu в золе печи для сжигания отходов, стандартные образцы весом 21 и 51 г, банка объемом 0,5 л	Плотнометрия по К-краю поглощения	–	2	Л	439
Pu в золе/графите, контейнер объемом 4 л, от 10 до 700 г Pu	Гамма-анализ, NaI, поправка на пропускание		<16 (точность)	Л	421
Pu в золе/фторидах/оксидах, банка объемом 1 галлон, до 500 г Pu на банку	Сегментное гамма-сканирование, Ge(Li)		2 –4 (точность)	Л	421
Технологические остатки Pu, от 8 до 10 г на банку	Колодезный счетчик нейтронных совпадений	9	–	Л	481
Зола Pu, банка объемом 5 галлонов	Фотоделение: линейный ускоритель		4,5 (точность)	Л	665
Ниграт плутония из выщелоченной золы, от 0,5 до 5 г/л	Гамма-анализ, Ge(Li)	0,5	1,3	Л	421

Примечание – см. сноску в конце таблицы.

Таблица 2.12 – Анализ плутония в отходах и скрапе (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %			Перекрестная ссылка
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Источник <sup>1)</sup>	
Скрап Pu:					
50 – 500 г, в контейнерах объемом 1 галлон	Калориметрия и масс-спектрометрия	0,28 – 1,0	0,1 – 0,65	Л/П	504
	Калориметрия, масс-спектрометрия и альфа-спектрометрия	0,25 – 1,3	0,08 – 0,39	П	504
20 – 1200 г, в контейнерах объемом 1 галлон	Калориметрия и гамма-спектрометрия растворов	0,09 – 0,36	0,08	Л	504
	Калориметрия и гамма-спектрометрия твердых веществ	0,9 – 3,6	0,10 – 1,1	П	504
Грязный скрап/отходы:					
Pu в нескольких матрицах, влажный и сухой, от 25 до 195 г Pu на баррель	Фотоделение: линейный ускоритель	4,2 – 7,4	–	Л	665
Стандартные образцы отходов и скрапа Pu, несколько влажных и сухих матриц, 55-галлонные бочки	Запаздывающие нейтроны: нейтроны с энергией 14 МэВ	36 (точность)		Л	596
Грязный скрап/отходы, низкая концентрация:					
Pu <sub>2</sub> в спрессованных отходах, мешок объемом ≈29 л, до 4 г Pu	Колодезный счетчик нейтронных совпадений	7,6	5,6	П	481
Pu <sub>2</sub> в пластмассовых отходах, картонная коробка объемом 2 л, до 20 г Pu	Колодезный счетчик нейтронных совпадений	11	13	П	481
Pu, горючее вещество низкой активности (4 нКи/г), от 5,6 до 7,0 кг отходов в картонной коробке объемом 60 л	Рентгеновское излучение L-серии, мультисенсорная система гамма-анализа, NaI	10	–	Л	455
			≤50 (точность)		

Примечание – см. сноску в конце таблицы.

Таблица 2.12 – Анализ плутония в материалах скрапа и отходов (окончание)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %			Перекрестная ссылка
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Источник <sup>1)</sup> справочника	
Pu, горючее вещество, бочки объемом 55 галлонов, 37 г Pu	Регистрация полного потока нейтронов, плоский детектор	37	–	Л	470
Pu, горючий скрап, бочки объемом 55 галлонов, 0,16 г <sup>240</sup> Pu	Регистрация быстрых нейтронов совпадений	16	–	Л	493
Pu, горючее вещество, банка объемом 4 л	Сегментное гамма-сканирование, Ge(Li)	2,5 (точность)		Л	421
Pu/МОКС, горючие вещества, ведро объемом 5 галлонов, до 15,0 г Pu	Гамма-анализ, Ge(Li)	3,7 – 12	4,5 – 5,8	П	402
Фильтры HEPA, до 100 г Pu	Гамма-анализ, ОЧГ	1,6 – 22	1,6 – 6,0	П	402
Pu, отходы, гомогенная матрица, банки объемом 1 галлон	Запаздывающие нейтроны: нейтроны с энергией 14 МэВ	3 (точность)		Л	596
Pu, отходы, гетерогенная матрица, банки объемом 1 галлон	Запаздывающие нейтроны: нейтроны с энергией 14 МэВ	8 (точность)		Л	596
Pu, обедненные илы, от 10 до 1800 мкг/г	Рентгено-флюоресцентный анализ	10	–	Л	351
Раствор урана, 400 г на литр, 0,4 г <sup>239</sup> Pu на литр	Регистрация альфа-излучения: прямой метод, газовый пропорциональный счетчик с 2л-геометрией	1,8	–	П	320

HEPA – высокоэффективный сухой воздушный фильтр; МОКС – смешанное (уран-плутониевое) оксидное топливо.

1) Л – обзор литературы, Н – неопубликованные данные; П – обзор производственных установок.

Таблица 2.13 – Измерение отложений плутония в технологическом оборудовании

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Перекрестная ссылка
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
Завод по изготовлению смешанных оксидов: суммарные отложения из 6 помещений Другие заводы по изготовлению топлива:	Нейтронный метод, плоский детектор; гамма-анализ, NaI		1,27; 1,5 <sup>2)</sup>	Л 563
2 перчаточных бокса, 1 кг Pu на бокс	Нейтронный метод, SNAP		-16; -17 <sup>3)</sup>	Л 563
3 перчаточных бокса	Гамма-анализ, NaI		14; -7, 9 <sup>3)</sup>	Л 554

SNAP – направленный нейтронный зонд.

1) Л – обзор литературы.

2) Отложения нейтронных излучателей/ отложения гамма-излучателей.

3) 100×(HРА-восстановленный)/восстановленный.

Таблица 2.14 – Изотопный анализ плутония

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Источник <sup>1)</sup> Перекрестная ссылка справочника
Плутоний металлургический, сплавы:				
0,01 % <sup>238</sup> Pu	Масс спектрометрия с поверхностной ионизацией	20	–	П 325
93,8 % <sup>239</sup> Pu		0,10	–	
5,8 % <sup>240</sup> Pu		0,26	–	
0,3 % <sup>241</sup> Pu		0,81	–	
0,03 % <sup>242</sup> Pu		7,1	–	
Дюоксид плутония (PuO <sub>2</sub> ):				
Порошок, 1,5 % <sup>241</sup> Pu	Масс спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,91 (0,52 – 1,4)	–	С 325
Порошок, 86 % <sup>241</sup> Pu	Масс спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,024 (0,012 – 0,038)	–	С 325
Порошок	Отношения интенсивностей гамма-линий, ОЧГ, 148 – 345 кэВ: <sup>239</sup> Pu/ <sup>241</sup> Pu <sup>241</sup> Am/ <sup>239</sup> Pu	1,1 – 3,7 2,4 – 9,0	– –	Л 527
Порошок, 94 % <sup>239</sup> Pu	Отношение интенсивностей гамма-линий, ОЧГ, 94 – 104 кэВ: <sup>238</sup> Pu <sup>239</sup> Pu <sup>240</sup> Pu <sup>241</sup> Pu <sup>241</sup> Am	0,7 – 5,1 0,013 – 0,17 0,2 – 2,3 0,1 – 1,2 0,4 – 2,5	2,5 0,03 0,33 – 0,62 0,88 – 1,3 2,7 – 4	Л 527

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.14 – Изотопный анализ плутония (продолжение)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %			Перекрестная ссылка
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Источник <sup>1)</sup>	
Растворы плутония:					
0,001 – 100 % изотопа	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	5 – 0,05	–	Л	325
83 % <sup>239</sup> Pu	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,070 (0,013 – 0,14)	–	С	325
1,3 % <sup>241</sup> Pu	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,61 (0,30 – 1,0)	–	С	325
атомное отношение 0,00012 – 0,25, <sup>α</sup> Pu/ <sup>239</sup> Pu	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	3,8 – 0,054	–	С	325
0,01 % <sup>238</sup> Pu	Альфа-спектрометрия, детектор Si с поверхностным барьером/масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	2	–	Л	337
93 % <sup>239</sup> Pu	Гамма-анализ, ОЧГ, 43 – 200 кэВ: <sup>238</sup> Pu <sup>239</sup> Pu <sup>240</sup> Pu <sup>241</sup> Pu	5 0,05 0,5 2	–	П	544
Оксиды плутония/урана:					
Порошок, 88 % <sup>239</sup> Pu	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,031 <sup>2)</sup>	0,01	П	325
Порошок, 1,7 % <sup>241</sup> Pu	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,83	–	С	325
Порошок, 86 % <sup>239</sup> Pu	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,047	–	С	325

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 2.14 – Изотопный анализ плутония (окончание)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %			
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Источник <sup>1)</sup>	Перекрестная ссылка справочника
Порошок, 71 – 87 % <sup>239</sup> Pu	Гамма-анализ, измеритель обогащения, Ge(Li): <sup>238</sup> Pu <sup>239</sup> Pu <sup>240</sup> Pu <sup>241</sup> Pu	1,0	–	Л	519
		0,3	–		
		4,3	–		
		0,3	–		
Таблетки, 1,7 % <sup>241</sup> Pu	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,78	–	С	325
Таблетки, 86 % <sup>239</sup> Pu	Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией	0,064	–	С	325
Стандартные образцы	Отношения интенсивностей гамма-линий, 2 детектора Ge: <sup>238</sup> Pu/ <sup>241</sup> Pu <sup>240</sup> Pu/ <sup>239</sup> Pu <sup>241</sup> Pu/ <sup>239</sup> Pu <sup>241</sup> Am/ <sup>239</sup> Pu	1,6 – 7,6	2,4	Л	527
		2,1 – 3,7	2,0		
		1,2 – 2,7	1,3		
		1,3 – 2,0	1,2		
		1,3 – 1,6	–		
Стержни, таблетки, стандартные образцы Pu	Отношения интенсивностей гамма-линий, Ge(Li), 332 – 345 кэВ, <sup>239</sup> Pu/ <sup>241</sup> Pu	–	–	Л	527
Содержание изотопов в облученном топливе: стержни с выгоранием до 8000 МВт·сут/т	Нейтронный резонанс: <sup>239</sup> Pu <sup>240</sup> Pu	4,3% <sup>3)</sup>	–	Л	678
		12% <sup>3)</sup>	–		
		–	–		

1) Л – обзор литературы, П – обзор производственных установок, С – обзор программ межлабораторных сличений.

2) Включает погрешность пробоотбора.

3) Смещение относительно результатов химического анализа.



# Глава 3

---

## Методы измерений материалов в балк-форме

---

### 3.1 Введение

В этой главе описывается методология измерений количеств сыпучих, газообразных и жидких веществ, не имеющих отношения к содержанию или химическому составу специальных ядерных материалов (ЯМ). Система измерений материалов в балк-форме включает измерения веса (или массы), объема и потока. Эти виды измерений являются наиболее часто встречающимися методами, используемыми для контроля технологических процессов и потоков материалов при производстве ядерного топлива. Измерения материалов в балк-форме<sup>1</sup> обладают целым рядом преимуществ по сравнению с другими видами измерений. Они являются неразрушающими, относительно легко и быстро выполняются, не требуют длительного обучения и специальной подготовки персонала, относительно дешевы и применимы для измерения различных материалов. Безусловно, недостатком этих измерений является то, что их результаты не связаны непосредственно с количеством ядерных материалов (ЯМ). Для обеспечения надежного контроля и обнаружения потерь ЯМ балк-измерения используются непосредственно или совместно с другими видами измерений (такими, как химический анализ или радиометрический неразрушающий анализ, НРА).

В этой главе основное внимание будет уделено рассмотрению возможностей использования и техническим характеристикам балк-измерений (массы, объема, потока) для контроля находящихся в обращении в атомной промышленности материалов, содержащих ЯМ.

### 3.2 Измерение веса и массы

#### 3.2.1 Введение

*Взвешивание материалов, содержащих ЯМ*

Измерение массы<sup>2</sup> является самым точным из всех методов балк-измерений и широко используется для измерения количеств материалов, содержащих ЯМ:

---

Здесь и далее – примечания редактора:

1 Далее – балк-измерения.

2 На самом деле измеряется вес объекта (см. следующий раздел «Вес и масса»), однако в соответствии с ГСИ для измерения количества вещества применяется понятие массы. Поэтому далее по тексту вместо термина «вес» будет использоваться термин «масса» за исключением случаев, когда вес рассматривается как сила.

исходного сырья, материалов в технологических процессах, промежуточных и конечных продуктов, скрапа и материалов, находящихся на хранении. Взвешивание используется для контроля технологических процессов производства и переработки, контроля качества продукции, а также для учета и контроля ядерных материалов (УиК ЯМ). Эти измерения являются неразрушающими, быстрыми и легко выполняются персоналом, имеющим минимальную подготовку.

Операция взвешивания обычно включает юстировку шкалы с целью определения положения нуля, когда платформа весов не нагружена, измерение массы пустой тары (масса тары) и измерение массы той же самой тары, заполненной материалом, содержащим ЯМ (масса брутто). Масса нетто материала, содержащего ЯМ, равна разности между массой брутто и массой тары. Некоторые весы могут иметь функцию тарирования шкалы, т.е. при размещении на платформе незагруженной тары шкала весов установлена на ноль. В этом случае при взвешивании заполненной тары непосредственно определяется масса нетто материала.

### *Вес и масса*

Вес, в отличие от объема и других параметров, характеризующих количество вещества в балк-форме, не зависит от изменений температуры или плотности и может быть соотнесен с массой – фундаментальной величиной количества вещества. Вес является результирующей силой, действующей на массу благодаря гравитационному притяжению Земли:

$$\text{вес (сила)} = \text{масса} \times \text{ускорение свободного падения}$$

Ускорение свободного падения является постоянным для данного местоположения, но не является постоянным по всей Земле: оно зависит от высоты и широты. На величину ускорения свободного падения также могут оказывать влияние такие местные эффекты, как близость залежей железной или других тяжелых руд.

Поскольку все приборы для взвешивания могут быть легко откалиброваны с помощью доступных эталонов массы, соответствующих международной системе единиц, то эффекты, обусловленные изменениями величины ускорения свободного падения и другими местными факторами, могут быть сведены к минимуму. Следовательно, вес может быть непосредственно соотнесен с массой.

### *Устройства для взвешивания*

Основополагающий принцип при измерении веса состоит в обеспечении равновесия между точно направленной вниз силой, являющейся результатом гравитационного взаимодействия Земли с неизвестной массой, и известной силой, действующей в противоположном направлении (вверх). Для измерения массы используются весы. Имеется много типов весов и несколько принципов измерения силы, действующей на взвешиваемую массу в результате ее гравитационного взаимодействия с Землей. В этой главе устройства для взвешивания подразделяются на механические и электронные. В продаже доступны механические и электронные весы для различных применений и удовлетворяющие различным

требованиям по точности измерений. Механические весы были созданы задолго до электронных и традиционно широко используются там, где требуется высокая точность. Однако в последнее время электронные весы были существенно усовершенствованы и имеют точность, сравнимую с точностью механических весов. И хотя электронные весы, как правило, более дороги, они обладают некоторыми преимуществами, которые позволяют использовать их в атомной промышленности для дистанционного взвешивания.

#### *Контроль погрешности взвешивания [1, 2]*

Для оценки и контроля погрешности взвешивания необходимы процедуры контроля качества измерений. Эти процедуры, являющиеся общими для всех устройств для взвешивания и методов измерения массы, подробно рассмотрены в стандарте ANSI N15.18-1975 [1]. Устройства для взвешивания должны довольно часто поверяться и калиброваться с использованием эталонов массы. Для контроля калибровки должны использоваться, по крайней мере раз в день, калиброванные контрольные гири, соответствующие по массе упаковкам продукции, масса которых будет регулярно измеряться. Операция взвешивания контрольных гирь должна точно соответствовать операции взвешивания упаковок продукции. Если измеренное значение массы контрольной гири выходит за допустимые пределы, то такое устройство необходимо прекратить использовать для взвешивания и немедленно перекалибровать. Воспроизводимость устройства для взвешивания должна также контролироваться путем повторных измерений контрольных гирь и упаковок продукции. Ухудшение воспроизводимости может служить показателем того, что требуется техническое обслуживание и/или чистка. Для того, чтобы своевременно выявить загрязнение, коррозию, повреждения и износ весов, необходимо проводить регулярные проверки и техническое обслуживание.

Калибровка устройств для взвешивания проводится с использованием эталонов массы, сертифицированных Национальным бюро стандартов. Эти первичные эталоны массы могут использоваться непосредственно для поверки весов или для калибровки вторичных или третичных эталонов, используемых, в свою очередь, для калибровки или в качестве контрольных гирь.

#### *Погрешности, общие для всех методов взвешивания [3-6]*

Некоторые материалы, перерабатываемые на установках топливного цикла, обладают способностью самопроизвольно терять или приобретать массу, что не является результатом потери ЯМ. Изменение массы может происходить по следующим причинам:

- 1) адсорбция или десорбция воды;
- 2) реакции окисления или восстановления;
- 3) химическое разложение;
- 4) потеря летучих компонентов, не содержащих ЯМ;
- 5) другие реакции, приводящие к изменению концентрации ЯМ в материалах, подлежащих взвешиванию.

Использование методов взвешивания для контроля за такими нестабильными материалами может привести к серьезным систематическим погрешностям. При определении общего содержания ЯМ, ввиду того, что масса материала зависит от времени, его массу нельзя сравнивать с массой, измеренной в другой момент времени, или использовать с результатами измерений концентрации, произведенных в другое время.

Неправильная установка нуля или тарировка весов приведут к систематической погрешности, равной этому смещению. Положение нуля (показания весов при ненагруженной платформе) должно периодически проверяться и/или регулироваться. Для каждой используемой тары должна тщательно измеряться масса тары (показания весов с пустой тарой на платформе).

Весы, которые не уравновешены как следует или установлены на нестабильном основании, могут давать ошибочные показания массы, которые по своей природе могут быть как случайными, так и систематическими.

Чтобы избежать больших ошибок при измерении массы, весы, особенно механические, находящиеся в пыльной или способствующей коррозии окружающей среде, должны регулярно проходить чистку, проверку на отсутствие повреждений, техническое обслуживание и перекалибровку. Для того, чтобы обеспечить обнаружение ухудшения состояния весов на более ранней стадии, необходимо вести контрольную карту воспроизводимости результатов взвешивания как контрольных гирь, так и взвешиваемых образцов. Чрезмерная вибрация может вызвать повреждение прецизионных кромок опорных призм весов, что приведет к ошибкам в измерении массы и затруднит снятие показаний при взвешивании.

При взвешивании двух объектов с одинаковыми массами, но разными объемами, объект, имеющий больший объем, будет иметь меньший вес. Разница весов равна разнице объемов, умноженной на плотность вытесненного воздуха. Эта систематическая погрешность, часто именуемая как «эффект выталкивающей силы» (плавучести), обычно мала, но может стать существенной, когда имеет место значительное различие в плотностях взвешиваемых тел. Поправки должны быть сделаны на основании следующего выражения

$$W_{\text{корр}} = W_0 + (V_0 - V_{\text{см}}) \times \rho_e \quad (3-1)$$

где

- $W_{\text{корр}}$  – вес объекта с учетом «эффекта выталкивающей силы»;
- $W_0$  – измеренный вес объекта;
- $V_0$  – объем воздуха, вытесняемый объектом;
- $V_{\text{см}}$  – объем воздуха, вытесняемый образцовой гирей;
- $\rho_e$  – плотность воздуха.

Плотность воздуха зависит от температуры, давления и относительной влажности и должна определяться на месте во время определения поправки на «эффект выталкивающей силы». Например, поправка на выталкивающую силу для баллона типа 48G для  $\text{UF}_6$  (имеющего объем  $3,94 \text{ м}^3$  и номинальную массу  $13\,880 \text{ кг}$ ) и объема такой же массы латуни ( $1,65 \text{ м}^3$  латуни плотностью  $8,4 \text{ г/см}^3$  при температуре  $20^\circ\text{C}$ ) вычисляется следующим образом: при плотности воздуха  $1,2 \text{ мг/см}^3$

$$\begin{aligned}
 \text{Поправка на выталкивающую силу} &= (V_o - V_{cm}) \times \rho_g \\
 &= (3,94 - 1,65) \times 0,0012 \cdot 10^6 \text{ г} \\
 &= 2748 \text{ г}
 \end{aligned}$$

В общем случае, поправка на выталкивающую силу должна оцениваться для каждого типа измеряемого образца, с целью оценки необходимости этой поправки.

Погрешности, обусловленные округлением данных или ценой деления шкалы устройства для взвешивания, могут быть основным источником случайных погрешностей взвешивания. Суммарная случайная дисперсия взвешивания ( $\sigma_{вз}^2$ ) равна сумме случайной дисперсии ( $\sigma_{инстр}^2$ ), обусловленной устройством для взвешивания, и дисперсии ( $\Delta^2/12$ ), обусловленной округлением, где  $\Delta$  – цена деления<sup>3</sup> шкалы или инкремент округления:

$$\sigma_{вз}^2 = \sigma_{инстр}^2 + \frac{\Delta^2}{12} \quad (3-2)$$

### 3.2.2 Измерение массы на механических весах

#### Описание метода [3-11]

Для измерения массы на механических весах используются три основные методики: прямое сравнение с разновесами, определение деформации пружины и использование датчика нагрузки.

#### Прямое сравнение с разновесами

Весы прямого сравнения, включающие коромысловые (рычажные) и маятниковые весы, базируются на принципе, основанном на использовании прецизионных рычагов. Когда груз неизвестной массы подвешивается на одном конце коромысла, установленного на опорной точке (например, опорной призме), то коромысло может быть уравновешено с помощью грузов с известными массами, которые подвешиваются на другом конце коромысла, как показано на рисунке 3.1. Коромысло уравновешивается, и неизвестная масса  $W_1$  сравнивается с известной массой  $W_2$ , когда

$$\begin{aligned}
 W_1 L_1 &= W_2 L_2 \\
 W_1 &= \left( \frac{L_2}{L_1} \right) W_2
 \end{aligned} \quad (3-3)$$

где  $L_1$  и  $L_2$  – расстояния от опорной призмы до точек, в которых к коромыслу подвешены грузы с массами  $W_1$  и  $W_2$ , соответственно.

3 Цена деления – разность значений массы, соответствующих двум соседним отметкам шкалы весов с аналоговым отсчетным устройством, или значение массы, соответствующее дискретности отсчета цифровых весов. Далее везде по тексту – цена деления.

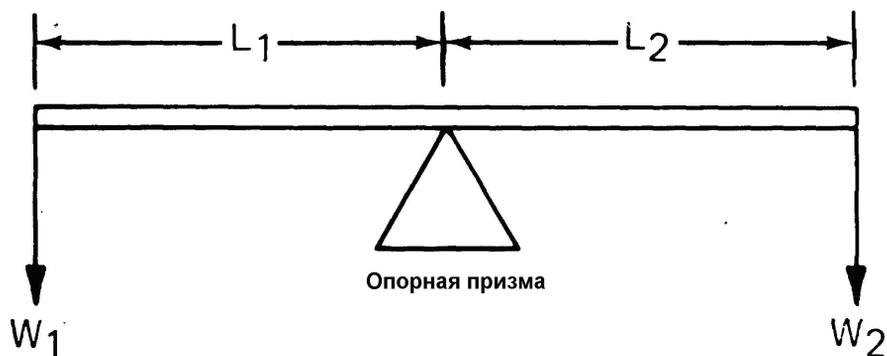


Рис. 3.1. Баланс сил для коромысла

Однако, в примере, показанном на рисунке 3.1, даже самый незначительный разбаланс может привести коромысло в движение и повернуть его на угол  $90^\circ$  от положения равновесия. Поэтому, в добавление к коромыслу, обычно используется маятниковый груз, как показано для равноплечих весов на рисунке 3.2. Когда два равных плеча коромысла разбалансированы, коромысло будет наклоняться, и маятниковый груз будет отклоняться от вертикали, проходящей через опорную призму, и действовать как противовес (см. рисунок 3.3).

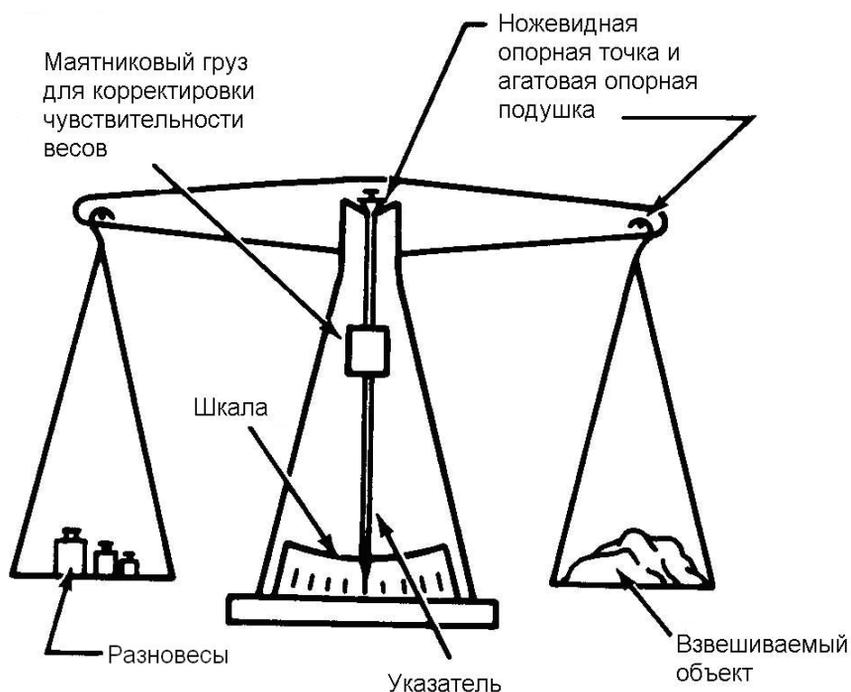


Рис. 3.2. Равноплечие весы

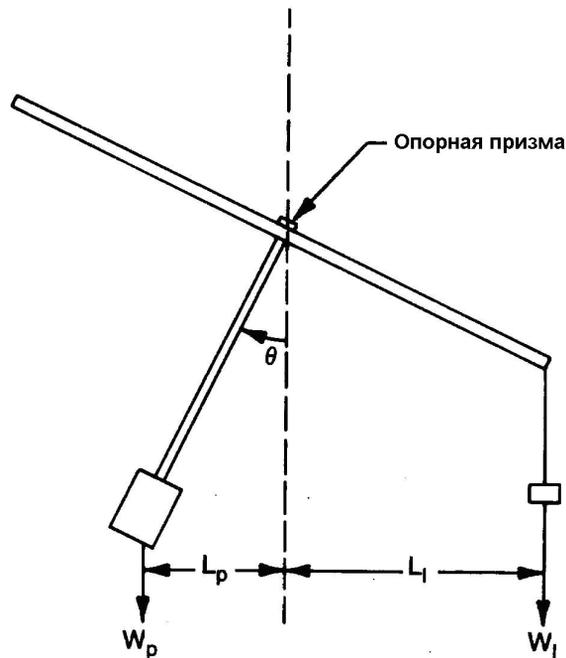


Рис. 3.3. Принцип действия маятникового груза

По мере того, как добавляются разновесы, коромысло будет приходить в состояние равновесия, и маятник будет возвращаться в нейтральное положение. Длина маятника и масса его груза используются для корректировки чувствительности весов (величина отклонения коромысла на единицу массы разбалансирующего груза).

Равноплечие весы являются старейшими из известных устройств для взвешивания и благодаря своей чувствительности и простоте конструкции могут стать самым точным инструментом для взвешивания. Высокая точность равноплечих весов позволяет использовать их в атомной промышленности в основном для калибровки вторичных и третичных образцовых гирь, используемых в программах контроля качества измерений.

Промышленные рычажные весы, обычно используемые для взвешивания контейнеров с продукцией, имеют, в основном, меньшую точность, но обладают большим быстродействием и менее чувствительны к повреждениям. Весы этого типа обычно имеют неравноплечие коромысла, точно установленные на опорных призмах, что позволяет взвешивать тяжелые грузы с использованием небольших подходящих противовесов.

В рычажных весах, показанных на рисунке 3.4, результирующая сила от неизвестной массы измеряется с помощью размещения груза известной массы (противовеса) на градуированном плече. Груз передвигается вручную до тех пор, пока произведение неизвестной массы на длину плеча не будет уравновешено с помощью фиксированной массы груза, умноженной на расстояние, на которое груз был передвинут по коромыслу. Диапазон взвешивания грузов для этого типа весов может быть увеличен путем добавления известного количества гирь на конец коромысла.

$$W_1 = W_2(\text{фиксир.}) \frac{L_2(\text{перемен.})}{L_1(\text{фиксир.})} + W_3(\text{перемен.}) \frac{L_3(\text{фиксир.})}{L_1(\text{фиксир.})} \quad (3-4)$$

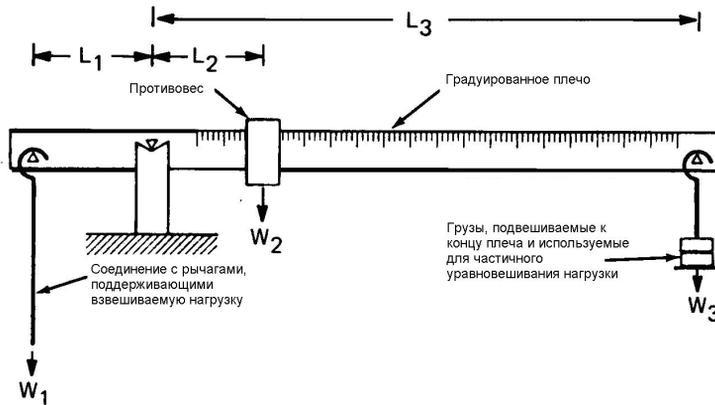


Рис. 3.4. Рычажные весы

Маятниковые весы снижают необходимость проведения таких ручных операций, как добавление разновесов для уравнивания равноплечих весов, или перемещение груза для уравнивания рычажных весов. В маятниковых весах, показанных на рисунке 3.5, используется тот же самый принцип, который был рассмотрен ранее для рычажных.

Когда груз неизвестной массы помещается на маятниковые весы, сила, приложенная к одному концу рычага, поддерживающему вес маятника, автоматически поворачивает маятник и отклоняет маятниковый груз (противовес) известной массы от вертикали до тех пор, пока груз неизвестной массы не уравнивается. Величина отклонения маятника может быть измерена с помощью индикаторной стрелки, приводимой в движение механизмом ременной передачи. В некоторых промышленных весах концепции коромысла и маятника используются вместе. В этом случае большая часть нагрузки уравнивается с помощью добавления разновесов на противоположный конец коромысла, а с помощью маятника измеряется дополнительный вес, который требуется, чтобы уравновесить груз неизвестной массы.

### Пружинные весы

Пружина представляет собой тело, которое упруго деформируется пропорционально величине силы, приложенной к ней (закон Гука). Спиральные пружины, торсионные ленты или рычаги из пружинящих материалов могут быть использованы для растяжения, сжатия, изгибания или сгибания на определенную величину, прямо зависящую от приложенной нагрузки. Основным принципом пружинных весов является градуировка отклонения (растяжения, сжатия, прогиба) в зависимости от приложенного веса. Отклонение может быть измерено либо непосредственно механически, либо путем его увеличения с использованием механизма ременной передачи, как показано на рисунках 3.6а и 3.6б. В обоих случаях взвешиваемый объект подвешивается или помещается на чашку весов, поддерживаемую пружиной, и отклонение соотносится непосредственно с массой с помощью предварительно градуированной шкалы.

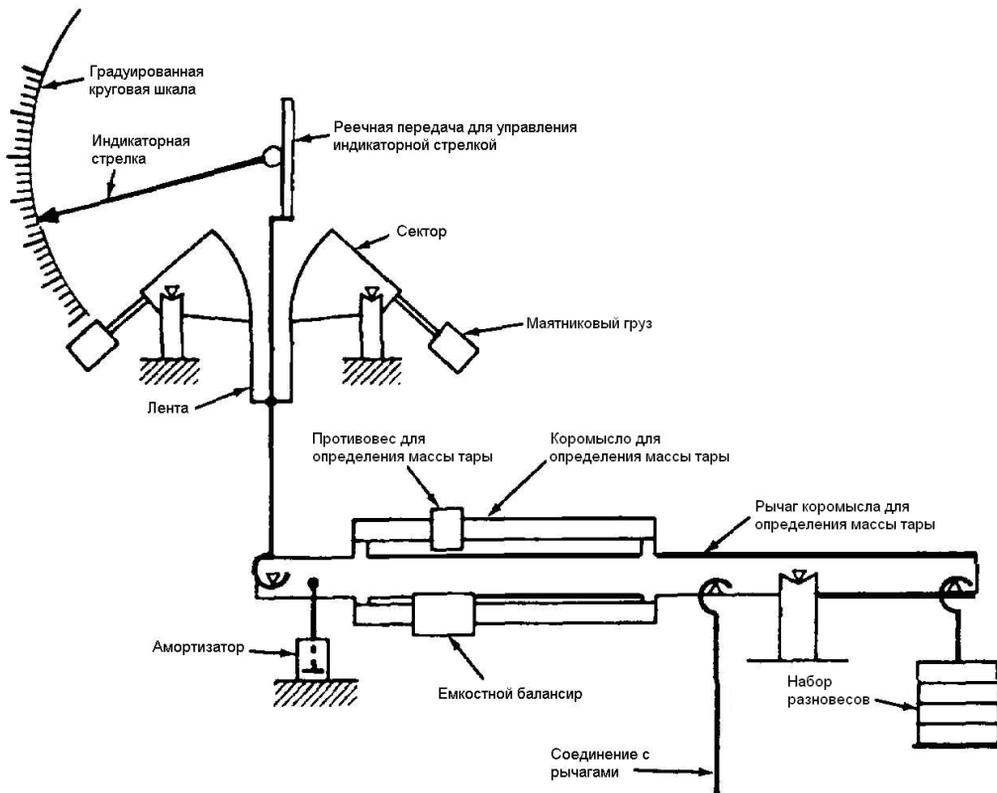


Рис. 3.5. Маятниковые весы

### Механические датчики нагрузки

Когда взвешиваемый объект помещается на гидравлический или пневматический поршень, как показано на рисунке 3.7, то увеличение давления жидкости или газа, необходимое для удержания груза, пропорционально весу объекта.

Давление может быть измерено с помощью манометра с трубкой Бурдона или других устройств для измерения давления, откалиброванных так, чтобы показывать массу груза. В зависимости от размера взвешиваемого объекта и длины шкалы могут использоваться несколько датчиков нагрузки. Сумматор складывает нагрузки, приложенные к каждому датчику (см. рисунок 3.8). Таким образом, гидравлическое оборудование выполняет функции, подобные механическому рычагу, преобразуя нагрузку в легко измеряемую силу.

### Области применения

Рассмотренные выше методы измерения веса (массы) могут эффективно применяться для взвешивания любых материалов, содержащих относительно стабильные ЯМ, включая сырье, промежуточные и конечные продукты, продукцию, находящуюся на хранении, скрап и отходы.

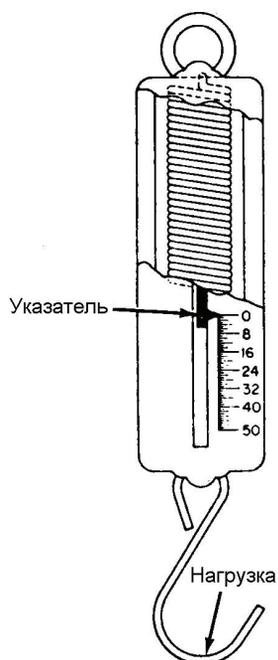


Рис. 3.6а. Пружинные весы – непосредственное определение отклонения

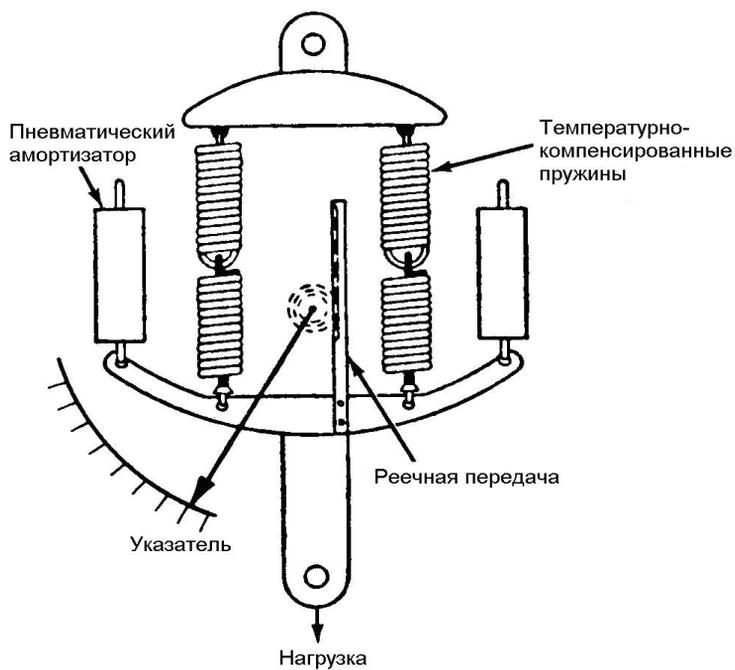


Рис.3.6б. Пружинные весы – отклонение увеличивается с помощью зубчатой рейки и шестерни и считывается по шкале

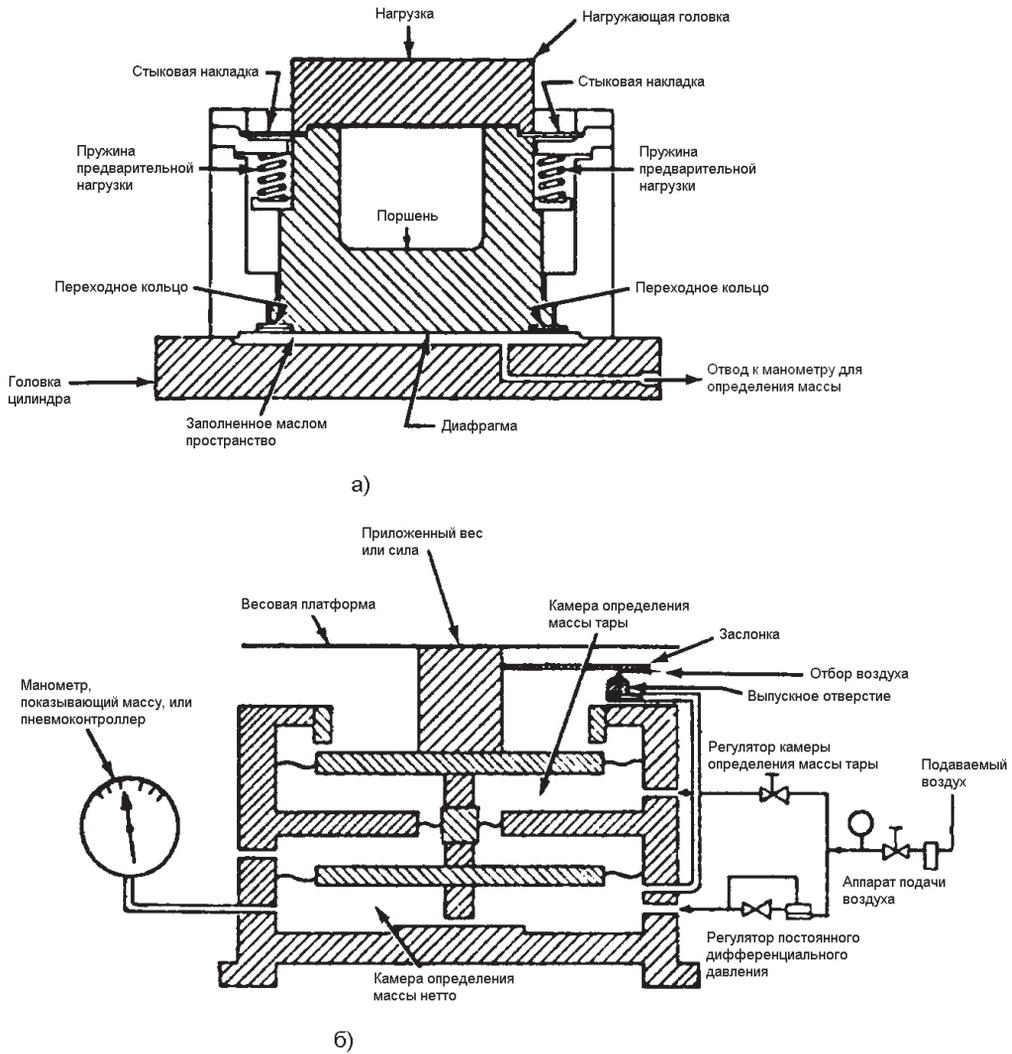


Рис. 3.7. Механические датчики нагрузки

а – гидравлический датчик нагрузки; б – пневматический датчик нагрузки

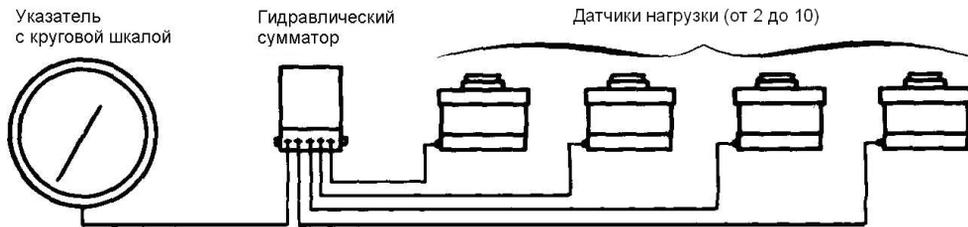


Рис. 3.8. Гидравлический сумматор

### *Характеристики погрешности*

Сводка характеристик погрешности весов приведена в таблице 3.1.

### *Оборудование*

В настоящее время серийно изготавливаются механические устройства для определения массы с широким диапазоном принципов действия, конструкций, характеристик и стоимости. Устройства для взвешивания должны выбираться таким образом, чтобы обеспечить выполнение специальных требований, определяемых условиями их применения. Первоначальной основой для выбора являются размер, форма и масса учетных единиц, подлежащих взвешиванию, требования по применению, условия, в которых прибор будет эксплуатироваться, а также требуемые характеристики погрешности.

Платформа весов должна быть достаточно большой, чтобы удерживать взвешиваемую учетную единицу и чтобы перемещение образца по платформе не сказывалось существенно на величине случайной или систематической погрешности при измерении массы. Обычно рекомендуется, чтобы значение массы взвешиваемых учетных единиц находилось ближе к концу шкалы устройства для взвешивания. Цена деления шкалы и чувствительность весов должны быть таковы, чтобы случайная составляющая погрешности была соизмерима с требованиями, предъявляемыми к характеристикам погрешности взвешивания. Несмотря на то, что цена деления шкалы не определяет качество весов, абсолютная случайная погрешность весов, приобретенных у производителей с хорошей репутацией, обычно находится вблизи нее.

Для большинства больших механических весов доступны вспомогательные приспособления. Печатающие устройства могут регистрировать на ярлыке или этикетке как массу, так и время, и другие данные, обеспечивающие подробный протокол результатов взвешивания. Для передачи информации о результатах измерения массы на удаленные печатающие устройства или непосредственно на компьютеры для регистрации или контроля могут использоваться аналого-цифровые преобразователи. Тем не менее, необходимо убедиться, что использование этих приспособлений не приводит к ухудшению показателей точности весов.

### *Основные источники погрешности*

К основным источникам погрешности относятся:

- 1) нестабильность взвешиваемого материала (увеличение или потеря массы);
- 2) неправильная установка шкалы на нуль;
- 3) негоризонтальное или нестабильное положение весов;
- 4) избыточная вибрация;
- 5) неподходящая окружающая среда/неправильная эксплуатация;
- 6) ошибка округления;
- 7) погрешность, обусловленная выталкивающей силой;
- 8) погрешности в массе контрольных гирь и/или в процедуре калибровки;
- 9) неправильная методика взвешивания.

Ввиду того, что прецизионные механические устройства для взвешивания чувствительны к влиянию окружающей среды, их эксплуатация должна осуществляться в условиях, по возможности исключающих вибрацию, коррозион-

ную атмосферу и наличие пыли. Подставка для весов должна быть устойчивой, чтобы обеспечить точное горизонтальное выравнивание. Плохая подставка или неподходящая окружающая среда могут привести к повреждению весов и ухудшению их характеристик. Весы должны регулярно проверяться на отсутствие повреждений и чиститься. Ведение контрольных карт результатов ежедневных контрольных взвешиваний и воспроизводимости результатов взвешивания учетных единиц может помочь в раннем выявлении необходимости технического обслуживания (см. также раздел 3.2.1).

#### *Требования по контролю качества измерений*

Требования по контролю качества измерений для устройств, используемых для измерения массы, приведены в стандарте ANSI N15.18–1975 [1] и в разделе 3.2.1. Механические весы должны калиброваться с помощью образцовых гирь, по крайней мере, один раз в течение инвентаризационного периода, и довольно часто должны взвешиваться контрольные гири (в зависимости от частоты использования) для проверки правильности калибровки. Измерения случайной погрешности должны выполняться с использованием повторных измерений контейнеров с технологическими продуктами. Для каждого веса должны вестись контрольные карты измеренных значений массы контрольных гирь и значений случайной погрешности.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Ввиду того, что весы показывают массу непосредственно, вычисления являются очень простыми:

$$\text{масса нетто} = \text{масса брутто} - \text{масса тары.}$$

Все расчеты могут быть выполнены с использованием простого калькулятора или вручную.

#### *Обзор использованной литературы*

В литературе имеется очень мало сообщений о применении и характеристиках погрешности механических весов, специально предназначенных для взвешивания ЯМ. Специалисты Ок-Риджской лаборатории [6, 7] изучили характеристики погрешности нескольких типов промышленных весов, используемых для взвешивания баллонов с  $UF_6$ . Обогащенный уран производится в виде  $UF_6$  и отправляется пользователям в стандартных баллонах, емкость которых варьируется в широких пределах, как показано в таблице 3.2. Это исследование было выполнено в интересах решения очень важного, как с экономической, так и со стратегической точки зрения, вопроса контроля этого материала, в частности, при исполнении договоров, заключенных между отправителем и получателем. В этих публикациях описываются рекомендованные процедуры калибровки и контроля для различных видов весов. В таблице 3.3 представлены характеристики весов для измерений как массы брутто, так и массы тары баллонов с  $UF_6$ , а также ожидаемое расхождение между данными отправителя и получателя.

Таблица 3.1 – Характеристики погрешности механических весов

Предел взвешивания, кг	Цена деления шкалы, г	Оценка массы, кг	Относительная средняя квадратическая погрешность (СКП), %		Источник <sup>1)</sup>
			Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
18000	2300	18000	0,01	0,01	Л
4500	450	2769	0,013	0,0047	П
		683	0,047	0,019	П
		635	0,030	–	П
		455	0,057	0,029	П
1145	100	700	0,016	0,0051	П
		580	0,019	0,0060	П
		30	0,10	0,10	П
		20	0,15	0,15	П
360	100	360	0,03	0,03	Л
150	5	95	0,0065	0,0023	П
		50	0,012	0,0043	П
90	25	69	0,018	0,011	П
75	25	50	0,025	0,016	П
		22,5	0,056	0,035	П
60 <sup>2)</sup>	–	60	0,001	0,001	П
60 <sup>2)</sup>	–	60	0,0003	–	Л
57	25	55	0,029	0,015	П
50	5	13	0,017	–	П
45	25	30	0,048	0,027	П
32	28	13,6	0,12	0,067	П
20	10	15	0,053	0,023	П
13	1	10	0,0094	0,0029	П
		8	0,012	0,0036	П

Примечание – см. сноску в конце таблицы.

Таблица 3.1 – Характеристики погрешности механических весов (окончание)

Предел взвешивания, кг	Цена деления шкалы, г	Оценка массы, кг	Относительная средняя квадратическая погрешность (СКП), %		Источник <sup>1)</sup>
			Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
13 (продолжение)	1	7	0,013	0,0041	П
		3,5	0,019	0,0082	П
		1,0	0,094	0,029	П
10		0,5	0,19	0,058	П
	1	10	0,013	0,0042	П
		5	0,013	0,0065	П
6		2	0,043	0,018	П
		0,2	0,23	0,16	П
	1	5	0,01	0,01	П
5		1	0,05	0,031	П
	0,1	3,0	0,0033	0,0012	П
		0,5	0,036	0,018	П
5		4,4	0,023	0,0085	П
		2,4	0,016	0,013	П
		1,3	0,017	0,022	П
3		2,5	0,0021	0,0012	П
	0,1	0,5	0,011	0,0024	П
		1,2	0,00038	0,00026	П
1,2		1,0	0,00045	0,00031	П
		0,8	0,00056	0,00039	П
		0,5	0,00090	0,00062	П
		0,3	0,0015	0,0010	П
		0,2	0,0022	0,0015	П
		0,1	0,0045	0,0030	П

1) Л – обзор литературы; П – обзор производственных установок.

2) Равноплечие весы.

Производители весов предоставляют большое количество информации о своих устройствах для взвешивания, включая ожидаемую точность и линейность результатов измерений. Большинство производителей гарантируют, что их продукция обладает хорошей точностью, необходимой калибровкой и самой мелкой ценой деления шкалы. Гарантия устанавливает допустимый интервал нагрузки, на которую рассчитаны данные весы, и который определяется их механической прочностью. Погрешность калибровки весов непосредственно зависит от погрешности образцовых гирь и процедуры калибровки.

**Таблица 3.2 – Характеристики баллонов с UF<sub>6</sub> [6, 7]**

Тип баллона	Масса брутто, фунт <sup>1)</sup>	Масса тары, фунт <sup>1)</sup>	Масса нетто UF <sub>6</sub> , фунт <sup>1)</sup>
48G	30600	2600	28000
48Y	32760	5200	27560
48X	25530	4500	21030
30B	6420	1400	5020
30A	6350	1400	4950
12A	645	185	460
12B	645	185	460
8A	375	120	255
5A	110	55	55
25	9,1	4,2	4,9
15	2,75	1,75	1

1) 1 фунт = 0,454 кг

#### *Обзор производственных установок*

Механические устройства для взвешивания в целях контроля материалов, технологического процесса и качества продукции широко используются всеми рассмотренными заводами по производству ядерного топлива. Большие рычажные или рычажные с маятником платформенные весы используются в основном для взвешивания баллонов с UF<sub>6</sub>, бочек с раствором нитрата урана и топливных сборок в диапазоне масс от 12 до 14 000 кг. Для взвешивания сырьевых материалов, промежуточных продуктов и конечной продукции в диапазоне масс от 0,5 до 30 кг широко используются настольные рычажные и маятниковые весы, а также различные типы механических загрузочных устройств с верхним расположением чашек. Для поверки эталонных масс используются большие точные равноплечие двухчашечные весы (от 50 до 70 кг). Иногда равноплечие весы использовались для высокоточных учетных измерений, однако время, необходимое для проведения измерений, было чрезмерно большим для повседневного применения.

Каждое значение случайной погрешности из обзоров производственных установок, представленное в разделе «Характеристики погрешности», рассчитывалось на основании 10–20 параллельных измерений массы технологических материалов, выполненных в один день, или из 15–1300 повторных измерений эталона массы, произведенных за период от 2 до 10 месяцев. Как видно из рисунка 3.9, случайная погрешность весов зависит, главным образом, от цены деления шкалы и не зависит от предела взвешивания. Усредненное отношение случайной пог-

решности к цене деления шкалы составляет в среднем 0,72 для всех типов весов с наибольшим пределом взвешивания от 1,2 до 4500 кг. Это не означает, что цена деления шкалы механических весов является мерой их качества, но это дает возможность оценить случайную погрешность, которую можно ожидать при использовании высокоточных весов, исходя из цены деления их шкалы при стандартных условиях эксплуатации. Все проанализированные весы поддерживались в рабочем состоянии и соответствовали требованиям системы контроля качества весовых измерений.

Каждое значение систематической погрешности, представленное в таблице 3.1, было вычислено на основании повторных измерений эталонов массы за период от 2 до 10 месяцев. Для целей сравнения систематическая погрешность  $S_{сист}$  вычислялась на основании воспроизводимости измерений этих же эталонов массы в предположении, что в ходе калибровки было сделано только 15 измерений:

$$S_{сист}^2 = \frac{S_r^2}{15} + S_0^2 + \frac{\Delta^2}{12} \quad (3-5)$$

где

$S_r$  – средняя квадратическая погрешность результата измерения эталона массы;

$S_0$  – паспортная погрешность эталона массы;

$\Delta$  – интервал округления (цена деления шкалы).

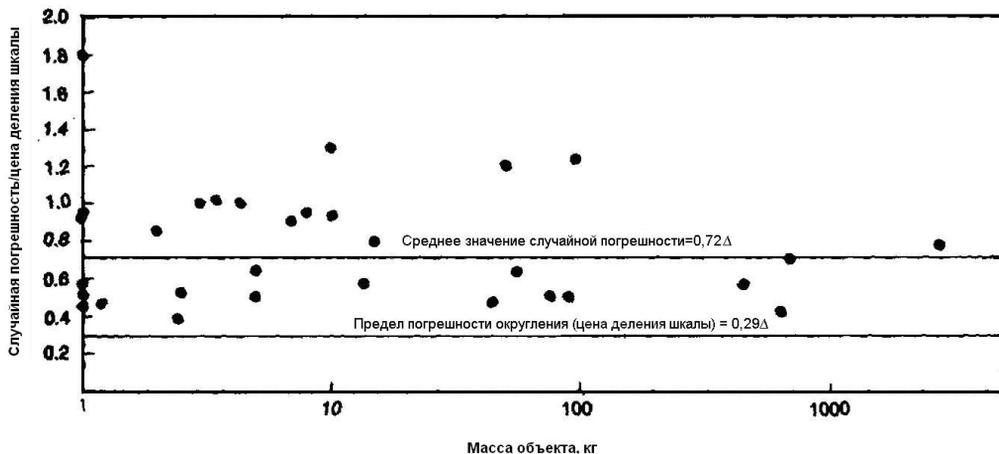


Рис. 3.9. Случайная погрешность механических весов в стандартных производственных условиях (из обзора производственных установок)

На рисунке 3.10 показано отношение систематической погрешности к цене деления шкалы ( $S_{сист}/\Delta$ ) для всех рассмотренных механических весов. Эти данные показывают, что систематическая составляющая погрешности измерений, выполненных на этих весах, составляет  $(0,34 \pm 0,04) \Delta$  и приближается к погрешности округления ( $0,29 \Delta$ ) по всему диапазону наибольших пределов взвешивания весов (от 1,2 до 4500 кг).

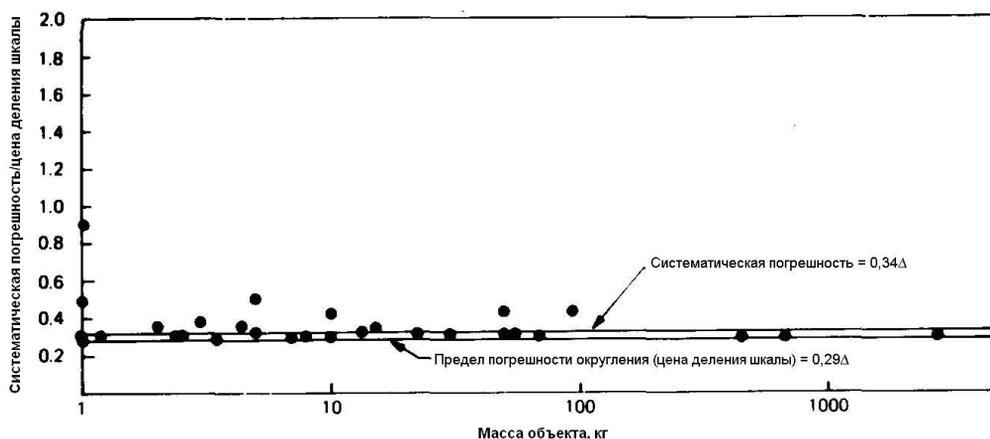


Рис. 3.10. Систематическая погрешность механических весов в стандартных производственных условиях (из обзора производственных установок)

Контрольные взвешивания эталонов массы выполнялись регулярно, по крайней мере, дважды в неделю или даже чаще, в зависимости от частоты взвешиваний на конкретных весах или важности измерений. Первоначальная калибровка выполняется с использованием набора эталонов массы, который перекрывает диапазон масс подлежащих взвешиванию объектов. Плановые повторные калибровки выполняются с частотой от одного раза в неделю до одного раза в четыре месяца. Сами эталоны массы подвергаются повторным взвешиваниям в другой организации с использованием набора образцовых гирь с частотой не более одного раза в год. Все измерения масс, в конечном счете, отслеживаются Национальным бюро стандартов.

Таблица 3.3 – Характеристики погрешности весов, используемых для взвешивания баллонов с  $UF_6$  [6, 7]

Тип весов (предел взвешивания)	Взвешиваемый материал	Оценка массы	Случайная погрешность	Допустимое расхождение данных отправителя/получателя
Весы типа безмен (40000 фунтов <sup>1)</sup> )	Баллоны с $UF_6$ :	30000 фунтов <sup>1)</sup>	2 фунта <sup>1)</sup>	10 фунтов <sup>1)</sup>
	48A, 48F, 48G, 48X, 48Y	5000 фунтов <sup>1)</sup>	2 фунта <sup>1)</sup>	8 фунтов <sup>1)</sup>
Платформенные весы (10000 фунтов <sup>1)</sup> )	Баллоны с $UF_6$ :	5000 фунтов <sup>1)</sup>	2 фунта <sup>1)</sup>	8 фунтов <sup>1)</sup>
	30A, 30B	1500 фунтов <sup>1)</sup>	2 фунта <sup>1)</sup>	5 фунтов <sup>1)</sup>
Платформенные весы (800 фунтов <sup>1)</sup> )	Баллоны с $UF_6$ :	от 125 до 600 фунтов <sup>1)</sup>	0,25 фунта <sup>1)</sup>	–
Равноплечие весы (60 кг)	Баллоны с $UF_6$ :	от 1 до 50 кг	0,5 г	–
	15, 25, 5A			
Веерные весы (5 кг)	Баллоны с $UF_6$ :	от 1 до 4 кг	0,5 г	–
	15, 25			

1) 1 фунт = 0,454 кг

### 3.2.3 Измерения массы на электронных весах [12-18]

#### Описание метода

В электронных весах используются четыре основные технологии: преобразователи нагрузки с тензодатчиками, с компенсацией силы, с системой с резонирующими проводниками и ферромагнитные преобразователи.

#### Преобразователи нагрузки с тензодатчиками

Основной принцип измерения веса с использованием преобразователя нагрузки с тензодатчиками заключается в измерении с помощью электронного оборудования деформации металлического коромысла весов (пружины) под действием нагрузки. Сетки из проводников или фольги, образующие тензодатчики, присоединяются к металлическому коромыслу, как показано на рисунке 3.11. Когда коромысло деформируется под действием нагрузки, электрическое сопротивление сетки или фольги изменяется прямо пропорционально величине деформации. Четыре тензодатчика, показанные на рисунке 3.11, соединены между собой в виде моста Уитстона, как показано на рисунке 3.12. При прикладывании нагрузки к коромыслу тензодатчики  $A_1$  и  $A_2$  укорачиваются (сопротивление уменьшается), в то время как тензодатчики  $B_1$  и  $B_2$  удлиняются (сопротивление увеличивается). Мост Уитстона при этом разбалансируется, и на нем появляется напряжение постоянного тока, прямо пропорциональное приложенной нагрузке.

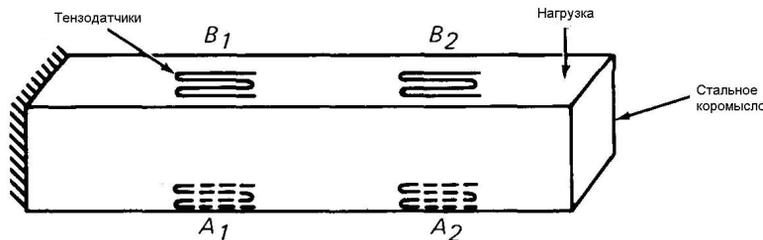


Рис. 3.11. Преобразователь нагрузки с тензодатчиками, коромыслового типа

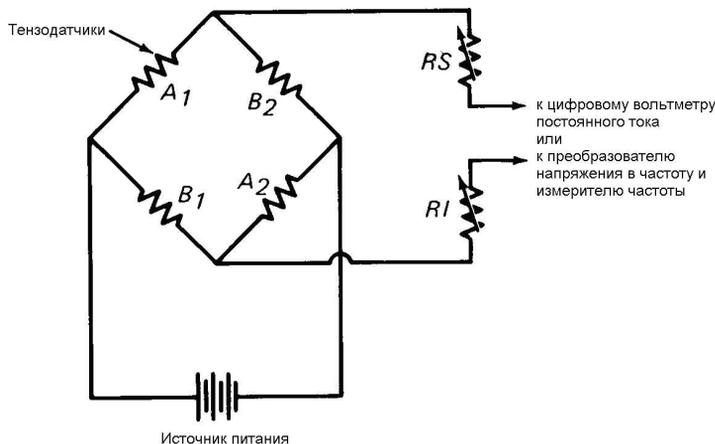


Рис. 3.12. Мост Уитстона, цифрового типа

## Преобразователь нагрузки с компенсацией силы

Основной принцип действия системы с компенсацией силы заключается в том, что когда через катушку, внутри которой располагается магнитный сердечник, проходит ток, магнитные поля сердечника и катушки направлены навстречу друг другу, и магнитный сердечник выталкивается из катушки. В системе с компенсацией силы, представленной на рисунке 3.13, магнитный сердечник соединен с чашкой весов. Система реагирует на положение магнитного сердечника

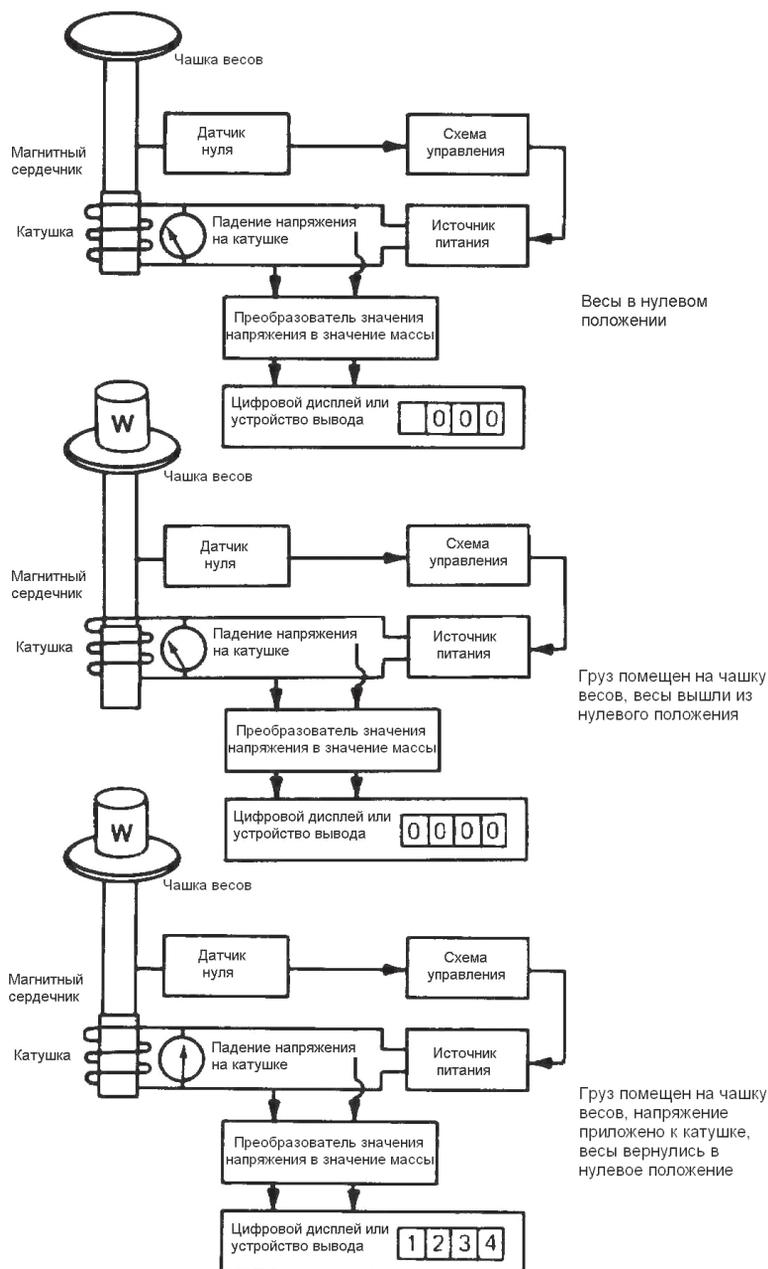


Рис. 3.13. Система с компенсацией силы

и, когда чашка весов пуста, датчик регистрирует ноль. Когда на чашку весов помещается взвешиваемый груз, сердечник передвигается вниз от нулевого положения. Сигнал от датчика подается на схему управления, которая увеличивает напряжение на катушке, при этом чашка весов перемещается вверх до тех пор, пока не восстановится нулевое положение сердечника. Величина напряжения, необходимая для восстановления нулевого положения, прямо пропорциональна массе груза на чашке весов. Реальное перемещение чашки весов незначительно, а время реакции очень мало.

#### Системы с резонирующими проводниками

Принцип действия системы с резонирующими проводниками основан на измерении резонансной частоты проводников, находящихся в условиях растяжения. По мере увеличения растягивающего усилия, прикладываемого к проводнику, увеличивается его резонансная частота. В системе, показанной на рисунке 3.14, сравнивается резонансная частота проводника, поддерживающего эталонную массу, с резонансной частотой проводника, поддерживающего взвешиваемый объект. Различие в двух частотах преобразуется в выходное напряжение, прямо пропорциональное неизвестной массе.

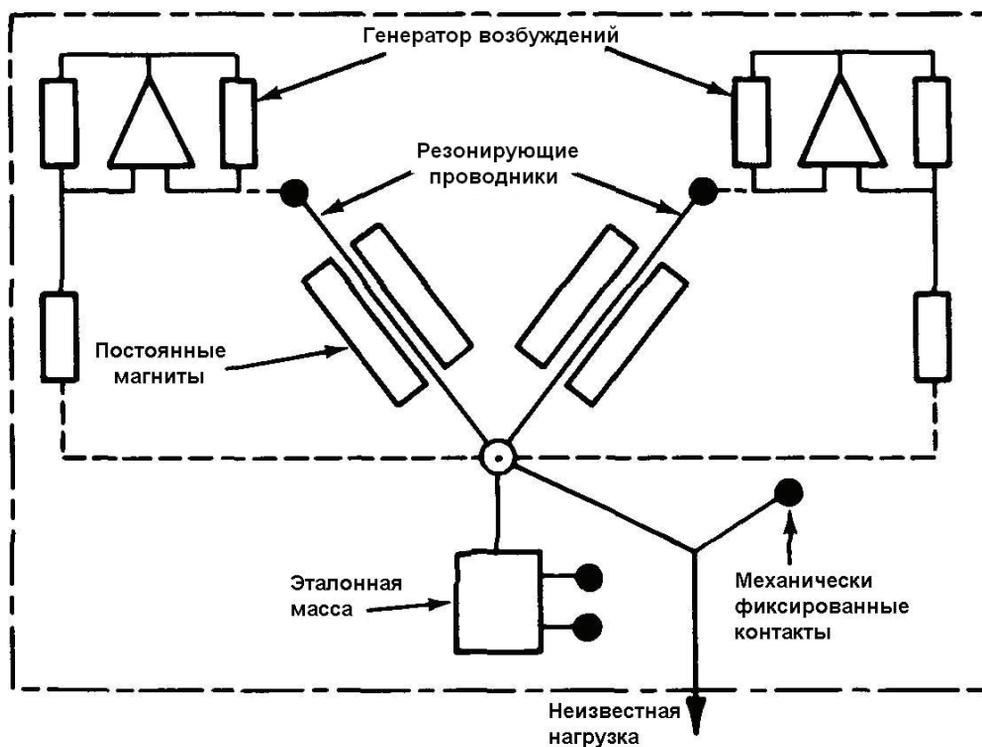


Рис. 3.14. Система с резонирующими проводниками

### Ферромагнитный преобразователь нагрузки

Принцип действия ферромагнитного преобразователя нагрузки основан на использовании специального трансформатора для определения прогиба несущего элемента (пружинящего материала). Когда на несущий элемент помещается груз, он прогибается и изменяет относительное расположение первичной и вторичной обмоток трансформатора. Напряжение не связывает первичную и вторичную обмотки до тех пор, пока не будет добавлен груз, и не произойдет деформация. Выходное напряжение трансформатора прямо пропорционально величине приложенной нагрузки (массе груза).

#### *Области применения*

Электронные весы могут применяться для взвешивания любых относительно стабильных ЯМ. Взвешивающие устройства с тензодатчиками могут использоваться для взвешивания очень тяжелых объектов, тогда как использование весов, основанных на принципе компенсации силы, обычно ограничено взвешиванием объектов весом до 30 кг из-за требований по питанию. Весы с компенсацией силы являются более чувствительными к небольшим массам, чем устройства с тензодатчиками, и являются более точными.

#### *Характеристики погрешности*

Характеристики погрешности электронных весов приведены в таблице 3.4.

#### *Необходимое оборудование*

Промышленностью изготавливаются взвешивающие устройства с тензодатчиками с наибольшим пределом взвешивания от 1 до 100000 кг и более. В последнее время стали доступными электронные устройства с верхним расположением чашек, использующие преобразователи нагрузки с компенсацией силы, наибольший предел взвешивания которых составляет от менее 100 г до 30 кг.

Электронные весы имеют ряд преимуществ по сравнению с механическими. Ввиду того, что устройство вывода данных электронных весов может быть отделено от преобразователей нагрузки, их легко можно приспособить для выполнения дистанционных измерений. Так как показания весов представляют собой электрический сигнал в аналоговой или цифровой форме, их можно применять в системе контроля технологических процессов, используя выходной сигнал для обратной связи. Весы с преобразователями нагрузки могут использоваться для автоматизированного сбора и передачи результатов измерений массы непосредственно на компьютер (в последних моделях выходной сигнал передается в двоично-десятичном коде). Последние модели весов имеют автоматическую установку на нуль и тарирование, а также обладают высоким быстродействием.

Электронные весы менее чувствительны к вибрации. Автоматическое интегрирование позволяет устранить влияние высокочастотной вибрации. Когда электронное оборудование весов отделено от преобразователя нагрузки, операция взвешивания может быть осуществлена в загрязненной и коррозионно-опасной среде, поскольку преобразователь нагрузки можно изолировать.

Выбор типа, предела взвешивания и цены деления шкалы весов должен основываться на размере и массе объектов, которые должны быть взвешены, и на

требуемых характеристиках погрешности. Платформа для размещения взвешиваемого груза должна быть достаточно большой, чтобы на ней можно было разместить учетные единицы, а характеристики погрешности весов не должны зависеть от расположения объекта на платформе. Вспомогательные устройства и приспособления включают системы для дистанционного считывания показаний, непосредственной передачи выходных данных в двоично-десятичном коде на компьютер, микропроцессоры для автоматической обработки результатов взвешивания, удаленные и локальные печатающие устройства, а также интеграторы для усреднения данных в условиях высокочастотной вибрации.

Стоимость электронных весов зависит от размера и других факторов, и они являются более дорогостоящими, чем механические.

#### *Основные источники погрешности*

К основным источникам погрешности относятся (также см. раздел 3.2.1):

- 1) нестабильность материала (увеличение или потеря массы);
- 2) неправильная установка шкалы на нуль или погрешность тарирования;
- 3) гистерезис, особенно для преобразователей нагрузки с тензодатчиками;
- 4) неправильная эксплуатация;
- 5) погрешность калибровки;
- 6) погрешность, обусловленная выталкивающей силой;
- 7) неправильная методика взвешивания.

#### *Требования по контролю качества измерений*

Требования по контролю качества измерений описаны в стандарте ANSI N15.18–1975 [1]. Весы должны калиброваться, по крайней мере, один раз в течение инвентаризационного периода, а при частом использовании весов, по крайней мере, ежедневно должны производиться контрольные взвешивания. Для каждого весов должна контролироваться случайная погрешность, вычисленная на основании повторных измерений контрольных гирь и технологических образцов. Изменения величины случайной погрешности измерений могут служить указанием на необходимость проведения технического обслуживания и/или перекалибровки.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Ввиду того, что показания выражены в единицах измерения массы, вычисления включают в себя только вычитание массы тары из массы брутто и усреднение. Эти вычисления можно легко выполнить вручную или с использованием небольшого калькулятора. Для более сложных программ и преобразования данных используются встроенные микропроцессоры.

#### *Обзор выбранной литературы*

Практически нет опубликованных данных о применении и характеристиках погрешности электронных весов для взвешивания ЯМ. Большинство данных по характеристикам погрешности весов должны выбираться из рекламных проспектов изготовителей. В таблице 3.5 представлена выборочная информация такого рода.

Таблица 3.4 – Характеристики погрешности электронных весов

Предел взвешивания, кг	Цена деления, г	Оценка массы, кг	Относительная средняя квадратическая погрешность (СКП), %		Источник <sup>1)</sup>
			Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
Большие платформенные весы с тензодатчиками					
4540	900	3182	0,054	0,016	П
		1818	0,066	0,022	П
		909	0,075	0,034	П
		682	0,092	0,044	П
		454	0,12	0,064	П
		228	0,19	0,12	П
100	5	62	0,026	0,0069	П
		26	0,028	0,0088	П
		10	0,045	0,018	П
50	5	41	0,014	0,0050	П
		30	0,013	0,0047	П
		21	0,015	0,0074	П
		15	0,013	0,0099	П
		10	0,021	0,015	П
		5	0,041	0,030	П
		5	0,29	0,29	П
		3	0,10	0,025	П
40	10	40	0,008	–	Л
		20	0,016	–	Л
		15	0,028	0,019	П

Примечание – см. сноску в конце таблицы.

Таблица 3.4 – Характеристики погрешности электронных весов (окончание)

Предел взвешивания, кг	Цена деления, г	Оценка массы, кг	Относительная средняя квадратическая погрешность (СКП), %		Источник <sup>1)</sup>
			Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
Электронные весы с верхним расположением чашек					
10	0,1	2,5	0,0011	–	П
10	1	10	0,015	0,0047	П
		7,3	0,014	0,0051	П
		5	0,037	0,011	П
		4	0,060	0,017	П
		2,3	0,025	0,014	П
		2	0,088	0,027	П
		0,2	0,41	0,18	П
		0,09	0,45	0,32	П
5	0,1	2,6	0,0029	–	П
5	0,5	5	0,0045	–	П
		4,5	0,0037	–	П
		2,5	0,0060	–	П
		2,1	0,0071	–	П
5	1,0	4,4	0,015	0,0073	П
		4,2	0,034	–	П
		2,7	0,053	–	П
		2,4	0,029	0,014	П
		0,7	0,081	0,045	П
1,2	0,01	0,2	0,008	0,005	П
		0,1	0,006	0,009	П
		0,07	0,007	0,007	П

1) П – обзор производственных установок.

### Обзор производственных установок

Электронные весы постоянно используются на многих предприятиях по производству ядерного топлива. Весы на основе преобразователей нагрузки с тензодатчиками используются как для взвешивания больших баллонов с  $UF_6$  и бочек с гексагидратом нитрата уранила (UNH), так и для взвешивания объектов меньшей массы в диапазоне от 10 до 3200 кг. Новые электронные устройства с верхним расположением чашек используются для измерения массы сырья, промежуточных и конечных продуктов в диапазоне от 1 до 30 кг. Характеристики погрешности применяемых для этих целей электронных весов приведены в таблице 3.4. Каждое значение случайной погрешности было вычислено на основании 10–20 параллельных измерений массы технологических учетных единиц или 15–1300 повторных измерений эталонов массы. Как и в случае механических весов, наблюдаемая случайная погрешность электронных весов связана с ценой деления шкалы при взвешивании объектов в диапазоне масс от 1 до 3200 кг, как показано на рисунке 3.15. Отношение случайной погрешности к цене деления шкалы для электронных весов варьируется в диапазоне от 0,29 до 3,0, а среднее значение этого отношения составляет 0,99 по сравнению с 0,72 для механических весов. Все рассмотренные электронные весы были хорошо откалиброваны, соответствовали требованиям программ контроля качества весовых измерений и широко применяются для измерений массы различных объектов.

**Таблица 3.5 – Обзор литературы по характеристикам погрешности электронных весов**

Тип весов	Цена деления	Характеристики погрешности	
		Прецизионность	Нелинейность
Платформенные весы с тензодатчиками	25 – 300000 фунтов <sup>1)</sup>	0,02 %	0,08 %
	500 – 5000 фунтов <sup>1)</sup>	0,01 %	0,08 %
	10 – 25 фунтов <sup>1)</sup>	0,05 %	0,16 %
Электронные весы на основе компенсации силы с верхним расположением чашек	30 кг	0,5 г	1,0 г
	16 кг	0,05 г	0,1 г
	6 кг	0,05 г	0,1 г
	3 кг	от 0,05 до 0,005 г	от 0,01 до 0,1 г
	1,2 кг	от 0,05 до 0,005 г	от 0,01 до 0,001 г

1) 1 фунт = 0,454 кг

Систематическая дисперсия  $S_{сист}^2$  была оценена из средней квадратической погрешности результатов повторных измерений эталона массы в предположении проведения 15 калибровочных измерений:

$$S_{сист}^2 = \frac{S_r^2}{15} + S_0^2 + \frac{\Delta^2}{12} \quad (3-6)$$

где

$S_r$  – средняя квадратическая погрешность результата измерения эталона массы;  
 $S_0$  – паспортная погрешность эталона массы;  
 $\Delta$  – интервал округления (цена деления шкалы).

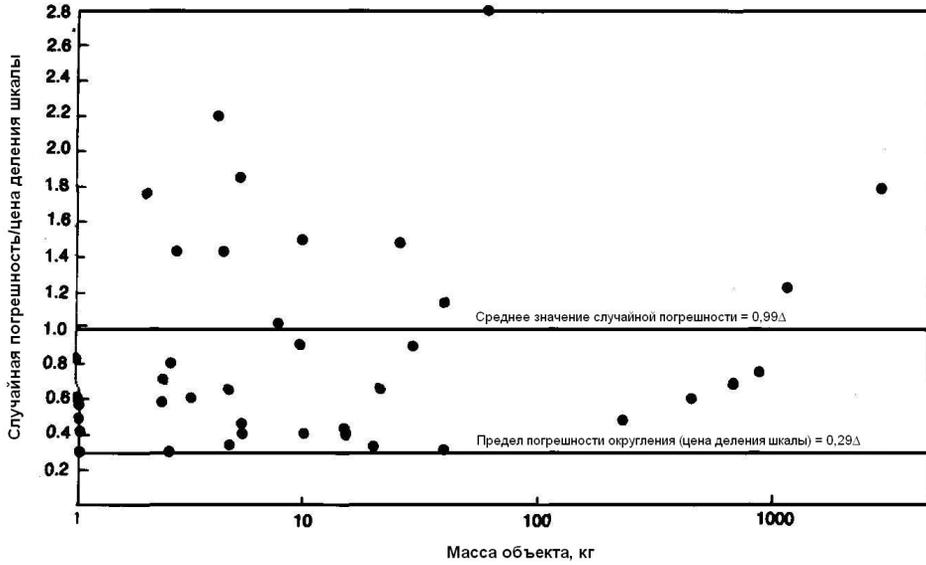


Рис. 3.15. Случайная погрешность электронных весов в стандартных производственных условиях (из обзора производственных установок)

На рисунке 3.16 показано отношение систематической погрешности к цене деления шкалы для измерений массы в диапазоне от 1 до 3200 кг. Эти данные показывают, что в систематической погрешности почти полностью преобладает погрешность округления, обусловленная ценой деления шкалы.

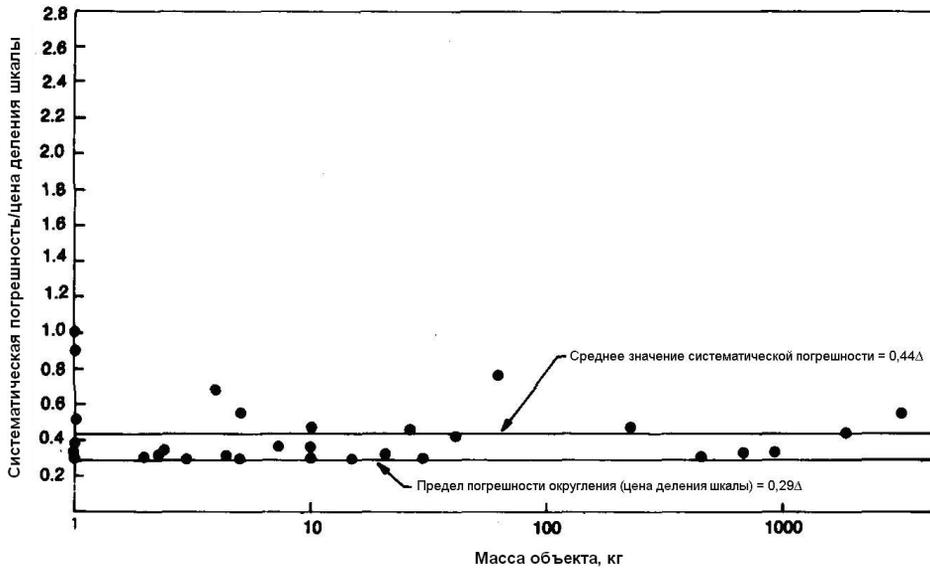


Рис. 3.16. Систематическая погрешность электронных весов в стандартных производственных условиях (из обзора производственных установок)

## 3.3 Измерения объема

### 3.3.1 Методы измерения уровня жидкости

Большинство общепринятых методов определения объема жидкости в технологическом резервуаре основывается на измерении уровня жидкости в этом резервуаре. Если конфигурация резервуара остается постоянной, то уровень жидкости в нем может быть соотнесен с объемом посредством градуировки резервуара известными объемами жидкости. Как только установлено соотношение между уровнем жидкости и объемом, можно измерить уровень жидкости (методами, описанными в этом разделе) и вычислить объем.

#### 3.3.1.1 Градуировка технологических резервуаров

Градуировка технологических резервуаров для целей контроля ядерных материалов должна основываться на стандартных объемах жидкости, обеспечиваемых волюметрическими или гравиметрическими устройствами (дозаторами)<sup>4</sup>, отвечающими требованиям Национального бюро стандартов. Потребителям доступны сертифицированные Национальным бюро стандартов волюметрические дозаторы, обеспечивающие порционные добавки жидкости в широком диапазоне объемов. Гравиметрические дозаторы позволяют взвешивать добавляемые порции жидкости. Результаты градуировки, полученные с использованием этих двух методов обеспечения стандартных объемов жидкости, эквивалентны, но волюметрический метод является более простым и удобным и поэтому рекомендуется Национальным бюро стандартов [19].

Для достижения прослеживаемости результатов, градуировки должны выполняться на основании методик, утвержденных Американским национальным институтом стандартов [20] или Национальным бюро стандартов [21]. После того как резервуар осушен и вычищен, в него из дозатора небольшими порциями добавляется жидкость. После добавления каждой порции измеряется уровень жидкости в резервуаре. Эта процедура повторяется до тех пор, пока резервуар не заполнится. Целесообразно провести несколько градуировок, чтобы свести к минимуму случайную составляющую погрешности градуировки. Частота проведения градуировок зависит от многих факторов, специфических для конкретной установки. Как следует из обзора производственных установок, обычно резервуары градуируются с периодичностью от 6 до 24 месяцев.

На некоторых установках проводят частые выборочные проверки градуировки резервуаров. Если при проверке градуировки показания выходят за допустимые пределы, немедленно производится повторная градуировка. На других установках для определения необходимости повторной градуировки используют сравнение результатов измерений объема жидкости для различных резервуаров. При передаче жидкости из одного резервуара в другой, уменьшение объема жидкости в первом резервуаре должно соответствовать увеличению объема жидкости в принимающем резервуаре. Переградуировка выполняется тогда, когда разность между этими величинами выходит за допустимые пределы.

4 Волюметрические (объемные) дозаторы – устройства, предназначенные для измерения и выдачи заданного объема жидкости. Гравиметрические (весовые) дозаторы – устройства, предназначенные для измерения и выдачи заданной массы жидкости [ANSI N15.19-1989].

Затем данные градуировки корректируются или нормируются на температуру, плотность или другие факторы, предусмотренные в методиках градуировки [20, 21], и после этого подгоняются к градуировочному графику методом наименьших квадратов. Вид математической зависимости, описывающей градуировочный график, зависит от конфигурации резервуара. Когда резервуар является правильным круговым цилиндром, кривая описывается линейным уравнением:

$$H_2 = \alpha + \beta V \quad (3-7)$$

где

$H_2$  – высота уровня жидкости в резервуаре;

$\alpha$  – константа (параметр пересечения с осью ординат);

$\beta$  – коэффициент наклона;

$V$  – объем жидкости в резервуаре (сумма всех объемов добавленных порций жидкости).

Пример градуировочного графика приведен на рисунке 3.17 [22]. Константа  $\alpha$  представляет собой «несливаемый остаток» – объем жидкости, который остается в резервуаре ниже уровня сливной трубки. Однако площадь поперечного сечения некоторых резервуаров может изменяться с изменением в нем уровня жидкости, и поэтому для описания градуировочной кривой может потребоваться ряд линейных или полиномиальных уравнений. Например, резервуар, показанный на рисунке 3.18, имеет пять отдельных зон. Зона 1 находится в области скругления дна ниже дифференциального датчика давления, контролирующего уровень

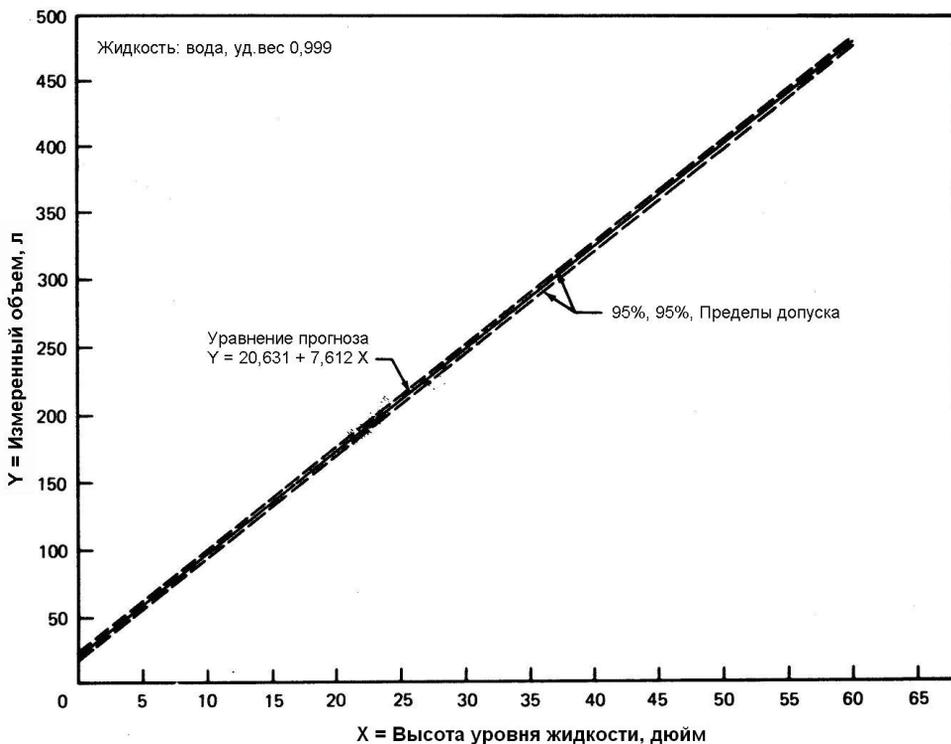


Рис. 3.17. Линейный градуировочный график для технологического резервуара

жидкости, и поэтому ее объем не может быть измерен. Этот объем представляет собой так называемый «измерительный (или приборный) остаток» резервуара и должен измеряться непосредственно при осушении резервуара или другими методами (см. раздел 3.3.2). Зона 2 располагается во все еще скругленной части резервуара, и для подгонки данных к градуировочному графику потребуются нелинейное уравнение. Зоны 3 и 5 образованы цилиндрическими секциями резервуара, и их объем может быть описан линейным уравнением. Зона 4 содержит внутренние конструкции (змеевики для нагрева или охлаждения) и для описания ее объема потребуются дифференциальное уравнение. При обработке результатов градуировки необходимо избегать использования данных, полученных в непосредственной близости от переходов из одной зоны в другую. Затем данные градуировки в каждой зоне описываются отдельными градуировочными уравнениями.

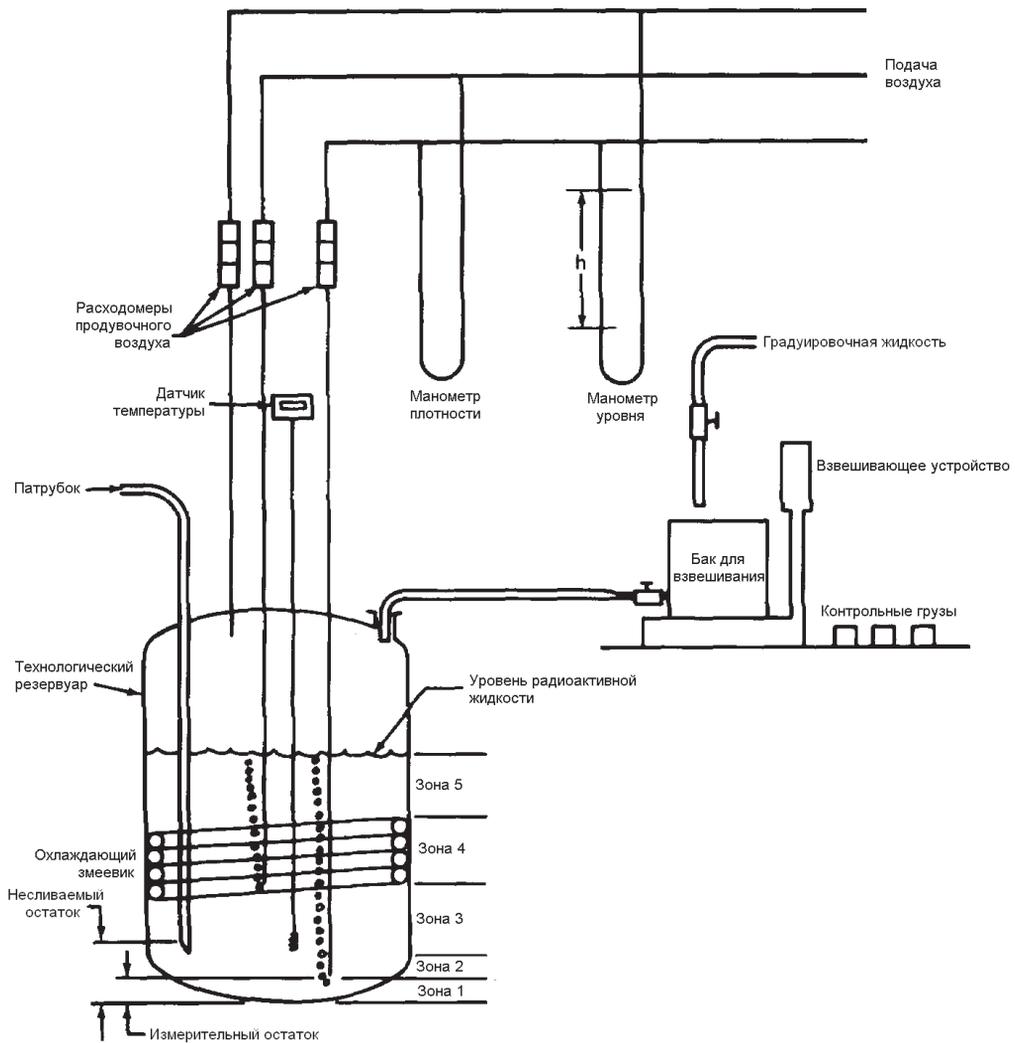


Рис. 3.18. Схема оборудования для градуировки резервуара и определения объема

После градуировки и подгонки данных методом наименьших квадратов отклонения результатов измерений от величин, полученных на основе использования градуировочного графика, должны быть внимательно проанализированы, чтобы быть уверенным в том, что уравнение градуировки адекватно отражает данные градуировки. Величины отклонений (разница между наблюдаемым и вычисленным значениями уровня жидкости) должны отображаться графически в виде функции приращения объема, как показано на рисунках 3.19 и 3.20. Эти данные по отклонениям были получены из обзоров производственных установок и продемонстрировали необходимость тщательного анализа отклонений. Рисунок 3.19 демонстрирует пример, когда применение метода наименьших квадратов при обработке результатов градуировки и построении градуировочного графика является неудовлетворительным, поскольку может привести к возникновению систематических погрешностей. Использование этого уравнения градуировки приведет к искажению (смещению) результатов при определенных объемах жидкости в технологическом резервуаре и излишне большим допускам на систематическую погрешность. В этом случае перед использованием резервуара или градуировочных данных необходимо изучить возможность применения другого уравнения градуировки (нелинейного или кусочно-линейного). Как показано на рисунке 3.20, отклонения должны быть распределены случайным образом вокруг нулевого значения вдоль всего градуировочного графика. Значения отклонений могут использоваться для определения систематических погрешностей, возникающих при использовании данного уравнения градуировки.

Более подробное рассмотрение проведения градуировки и обработки градуировочных данных можно найти в работах [21, 23-32].

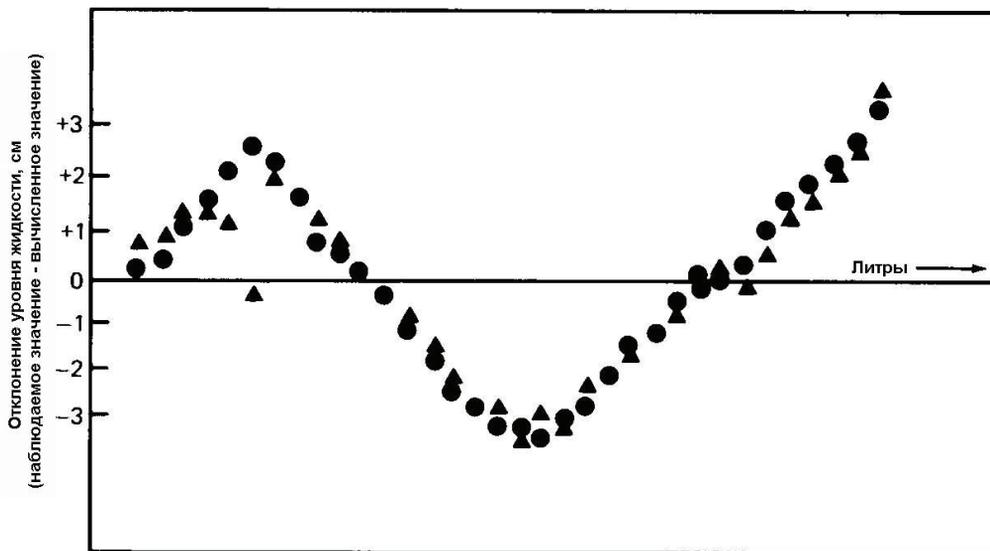


Рис. 3.19. График отклонений от градуировочной кривой резервуара, демонстрирующий неудовлетворительную обработку градуировочных данных

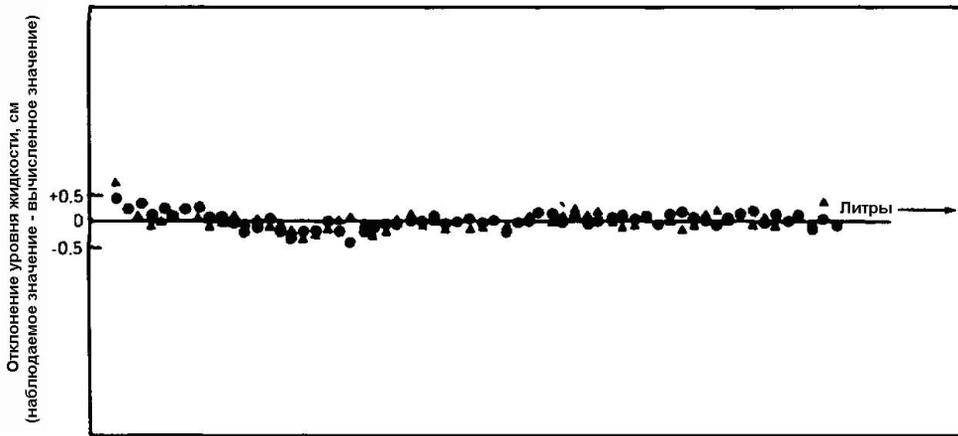


Рис. 3.20. График отклонений от градуировочной кривой резервуара, демонстрирующий удовлетворительную обработку градуировочных данных

### 3.3.1.2 Визуальные уровнемеры

#### *Описание метода*

Использование уровнемеров с визуальным отсчетом<sup>5</sup> является наиболее прямым способом измерения уровня жидкости в технологических резервуарах. Этот метод часто используется в случаях, когда уровень радиоактивности внутри и вблизи резервуара достаточно низок, чтобы можно было подойти непосредственно к датчику. Наиболее распространенным способом визуального измерения уровня жидкости является его наблюдение на шкале градуированной стеклянной трубки, расположенной на внешней поверхности резервуара, параллельно его вертикальной оси. Внизу трубка сообщается с содержимым резервуара, сверху – с паровоздушным пространством над жидкостью.

#### *Области применения*

Визуальные уровнемеры применяются для измерения уровня жидкости в условиях, когда уровень радиоактивности достаточно низкий и не представляет опасности с точки зрения радиационного облучения персонала. Визуальные датчики должны быть расположены таким образом, чтобы обеспечить легкий доступ для персонала, считывающего показания.

В случае необходимости автоматизированной обработки данных или контроля из специальной диспетчерской, применение визуальных уровнемеров может быть затруднено, поскольку они практически несовместимы как с компьютером, так и с устройствами дистанционного считывания.

#### *Характеристики погрешности*

Значения характеристик погрешности ряда визуальных уровнемеров приведены в таблице 3.6.

<sup>5</sup> Далее – визуальных уровнемеров.

Таблица 3.6 – Характеристики погрешности визуальных уровнемеров/градуированных резервуаров<sup>1)</sup>

Область применения	Цена деления, см	Объем резервуара, л	Характеристики погрешности (СКП), %	
			Случайная погрешность	Систематическая погрешность
Нитрат плутония, резервуары, заполненные кольцами Рашига	0,05	9	–	2,1
	0,05	30	–	0,67
	0,05	31	–	0,32
	0,05	185	–	0,65
	0,05	200	–	0,45
	0,05	210	–	0,76
	0,05	222	–	0,67
	0,05	225	–	0,13; 0,93
	0,05	230	–	0,22
	0,05	235	–	0,26
	0,05	238	–	0,25
	0,05	240	–	0,75
	0,05	255	–	0,16
	0,05	265	–	0,38
	0,05	270	–	0,44
	0,05	280	–	0,89
0,05	360	–	0,36	
0,05	390	–	1,6	
0,05	400	–	0,33; 0,83	
0,05	405	–	0,40; 0,54	
0,05	410	–	0,29; 0,39	
0,05	420	–	0,29; 0,31	

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 3.6 – Характеристики погрешности визуальных уровнемеров/градуированных резервуаров<sup>1)</sup> (продолжение)

Область применения	Цена деления, см	Объем резервуара, л	Характеристики погрешности (СКП), %	
			Случайная погрешность	Систематическая погрешность
Нитрат плутония, резервуары, заполненные кольцами Рашига (окончание)	0,05	440	–	0,59
	0,05	460	–	0,22
	0,05	478	–	0,19
	0,05	480	–	0,13
	0,05	482	–	0,10; 0,27
	0,05	483	–	0,39
	0,05	505	–	0,44
	0,05	510	–	0,14
	0,05	560	–	0,29
	0,05	565	–	0,28
	0,05	570	–	0,28
	0,05	610	–	0,08; 0,16
	0,05	900	–	0,21
Нитрат плутония, резервуары с отходами/скрапом и ловушки боковой фракции, заполненные кольцами Рашига	0,05	22	–	0,91
	0,05	26	–	1,2
	0,05	31	–	0,64
	0,05	100	–	0,80
	0,05	175	–	0,63
	0,05	180	–	0,22
	0,05	190	–	0,42
	0,05	195	–	0,21; 0,46
	0,05	210	–	1,29

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 3.6 – Характеристики погрешности визуальных уровнемеров/градуированных резервуаров<sup>1)</sup> (продолжение)

Область применения	Цена деления, см	Объем резервуара, л	Характеристики погрешности (СКП), %	
			Случайная погрешность	Систематическая погрешность
Нитрат плутония, резервуары с отходами/скрапом и ловушки боковой фракции, заполненные кольцами Рашига (окончание)	0,05	215	–	0,70; 0,60
	0,05	218	–	0,51
	0,05	225	–	0,31
	0,05	230	–	0,22; 0,22
	0,05	260	–	0,19
	0,05	265	–	0,26
	0,05	290	–	0,17
	0,05	310	–	0,32; 0,39
	0,05	340	–	0,38
	0,05	370	–	0,054
	0,05	375	–	0,67
	0,05	380	–	0,13
	0,05	390	–	1,05
	0,05	430	–	0,40
	0,05	505	–	0,44
	0,05	520	–	0,46
	0,05	550	–	0,21
0,05	565	–	0,28	
0,05	800	–	0,15	
0,05	840	–	0,33	
0,05	875	–	0,31	
0,05	1550	–	0,29	
0,05	1560	–	0,29	
0,05	2320	–	0,22	

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 3.6 – Характеристики погрешности визуальных уровнемеров/градуированных резервуаров<sup>1)</sup> (продолжение)

Область применения	Цена деления, см	Объем резервуара, л	Характеристики погрешности (СКП), %	
			Случайная погрешность	Систематическая погрешность
Уран высокообогащенный, растворы, стеклянные колонны диаметром 12,7 см (5 дюймов), без колец Рашига	0,1	12 <sup>2)</sup>	0,038	–
	0,1	22 <sup>3)</sup>	0,029	0,094
	0,1	22 <sup>4)</sup>	–	0,28
	0,1	75	0,25	1,44
	0,1	76	0,30	0,34
	0,1	78	0,13	0,38
	0,1	79	0,14	0,16
	0,1	81	–	0,45
	0,1	84	0,14	0,34
	0,1	84	–	0,45
Уран низкообогащенный, растворы, резервуары переработки скрапа, заполненные кольцами Рашига	0,1	85	0,13	0,38
	0,1	139	0,10	0,19
	0,1	152	0,09	0,11
	0,1	153	0,09	0,12
	0,3 (0,12 дюйма)	315	0,83	–
	0,6 (0,25 дюйма)	315	0,88	0,34
	0,6 (0,25 дюйма)	337	2,79	1,02
	0,6 (0,25 дюйма)	364	1,13	0,86
	0,6 (0,25 дюйма)	403	3,42	1,21
	0,6 (0,25 дюйма)	412	3,45	1,34
0,6 (0,25 дюйма)	423	2,86	0,60	
0,6 (0,25 дюйма)	461	1,56	0,57	

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 3.6 – Характеристики погрешности визуальных уровнемеров/градуированных резервуаров<sup>1)</sup> (окончание)

Область применения	Цена деления, см	Объем резервуара, л	Характеристики погрешности (СКП), %	
			Случайная погрешность	Систематическая погрешность
Уран низкообогащенный, растворы, резервуары переработки скрапа, заполненные кольцами	0,6 (0,25 дюйма)	479	1,29	0,55
Рашига (окончание)	0,6 (0,25 дюйма)	486	1,07	0,44
	0,6 (0,25 дюйма)	494	1,50	0,59
	0,6 (0,25 дюйма)	506	1,42	0,57
	0,6 (0,25 дюйма)	554	0,71	0,26
	0,6 (0,25 дюйма)	558	1,33	0,55
	0,6 (0,25 дюйма)	563	1,97	0,65
	0,6 (0,25 дюйма)	574	2,20	0,74
	0,6 (0,25 дюйма)	579	0,85	0,43
	0,6 (0,25 дюйма)	627	0,71	0,26
Вода, градуировочный резервуар	0,6 (0,25 дюйма)	90 <sup>5)</sup>	–	0,087
Метрологические испытания визуальных уровнемеров: <sup>6)</sup>				
3 м	0,1	Полная шкала	0,014	–
1,4 м	0,1	Полная шкала	0,1	0,05
0,767 м	0,1	Полная шкала	0,54	0,18

1) Источником данных для этой таблицы является обзор производственных установок, кроме данных, отмеченных сноской<sup>6)</sup>.

2) 1 резервуар.

3) 2 резервуара.

4) 6 резервуаров.

5) 14 резервуаров.

6) Источником данных является обзор литературы.

### *Оборудование*

Наиболее распространенный визуальный уровнемер представляет собой градуированную стеклянную трубку, смонтированную вертикально на внешней поверхности резервуара и сообщающуюся с ним в верхней и нижней части. Уровень жидкости в трубке находится на той же высоте, что и уровень жидкости в резервуаре. Градуированная шкала либо наносится непосредственно на трубку, либо позади трубки устанавливается градуированная стальная линейка для измерения положения мениска жидкости. Используются линейки с различными делениями, обычно от 0,1 до 1 см.

Другими разновидностями визуальных уровнемеров, используемых для измерения высоты уровня жидкости, являются: градуированные резервуары из стекла или пластика; градуированные прозрачные полоски, размещенные на стенке резервуара; или резервуары с прозрачными иллюминаторами с нанесенными градуированными метками, до которых производится заполнение резервуара. С помощью этих устройств уровень жидкости в резервуаре можно наблюдать непосредственно.

Визуальный уровнемер должен быть установлен таким образом, чтобы быть доступным для непосредственного считывания показаний. При этом с помощью экранировки должна быть обеспечена необходимая радиационная защита персонала, снимающего показания высоты уровня жидкости.

На получение надежных результатов наблюдений влияют следующие два важных фактора: 1) точность считывания показания высоты уровня жидкости в визуальном датчике; 2) разница между температурой и плотностью жидкости в визуальном датчике и в технологическом резервуаре [29].

Существуют устройства, позволяющие повысить точность считывания показаний путем устранения погрешностей, являющихся следствием явления параллакса при измерении положения мениска жидкости в визуальном уровнемере. Эти устройства варьируются по сложности от прямоугольной рамки, которую можно перемещать вверх и вниз вдоль смотрового стекла до устройств типа телескопа, в которых для отслеживания нижнего края мениска используется горизонтальная визирная нить.

Для обеспечения одинаковых температуры и плотности жидкости в мерной трубке и технологическом резервуаре должна быть разработана система для удаления содержимого визуального уровнемера с последующим заполнением свежей порцией жидкости из технологического резервуара. Это достигается посредством повышения давления в трубке уровнемера до уровня выше, чем давление в верхней части резервуара, в результате чего жидкость будет выдавливаться обратно в резервуар. После снятия давления в трубку уровнемера поступит свежая порция жидкости той же температуры и плотности, что и в резервуаре [29].

### *Основные источники погрешности*

Уровеньмер можно рассматривать как манометр, в котором мерная трубка является одним коленом, а технологический резервуар – другим. Жидкость в мерной трубке подвергается воздействию температуры окружающей среды. Если она отличается от температуры внутри технологического резервуара, возникает разница в плотности жидкости в двух коленах, приводя к возникновению погрешности.

Соотношение плотности и высоты столба жидкости в мерной трубке и технологическом резервуаре определяется следующей формулой:

$$H_1 = \frac{\rho_2 H_2}{\rho_1} \quad (3-8)$$

где

$H_1$  – высота столба жидкости в технологическом резервуаре;

$H_2$  – высота положения мениска в мерной трубке;

$\rho_1$  – плотность жидкости в технологическом резервуаре;

$\rho_2$  – плотность жидкости в мерной трубке.

Любые факторы, влияющие на соотношение плотностей  $\rho_2 / \rho_1$ , такие, к примеру, как разница температур или концентраций, будут влиять на результаты измерений. Разница температур двух жидкостей в  $10^\circ\text{C}$  может привести к погрешности полученного значения, равной 0,3 %, в предположении, что плотность жидкости постоянна и равна плотности воды. Метод смены жидкости в мерной трубке с помощью давления, как было описано выше, может устранить разницу температур.

По мере увеличения отношения высоты резервуара к его объему, погрешность измерений с помощью уровнемера снижается. Эта связь между величиной погрешности и геометрией резервуара относится к измерениям уровня любых жидкостей.

#### *Требования по контролю качества измерений*

Резервуары должны осушаться, очищаться, осматриваться и переградуироваться, по крайней мере, один раз в год. В течение периода, когда резервуар не используется по назначению, необходимо провести несколько градуировок. Процедуры градуировки описаны в работах [20, 21] и обобщены в разделе 3.3.1.1.

В процессе эксплуатации резервуары должны периодически промываться и очищаться во избежание накопления илов. Каждый раз, когда порция жидкости передается в другой резервуар, уменьшение объема в первом резервуаре должно сравниваться с увеличением объема во втором. Эти значения должны наноситься на контрольную карту и отслеживаться. Если значения объемов остаются под контролем, может не быть необходимости в проведении столь частых переградуировок, как предполагалось.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Более удобно осуществлять поправку на температуру, подгонку данных градуировки методом наименьших квадратов и преобразование значения высоты уровня жидкости в значение объема с помощью компьютера, однако эти вычисления можно выполнить и с помощью небольшого калькулятора.

#### *Обзор выбранной литературы*

Результаты, представленные в таблице 3.7, демонстрируют широкий спектр систематических и случайных погрешностей, происхождение которых объяснить до конца невозможно. Например, в Национальном бюро стандартов [29] при использовании мерной трубки была достигнута величина систематической погрешности 0,014 % (которая включает в себя погрешность определения конфигурации резервуара) по сравнению с уровнем погрешности 0,54%, полученным на заводе «Рокки Флэтс» [33]. Такая разница частично объясняется тем, что выраженное в

процентах значение случайной погрешности для данных из НБС [29] представлено для значения полной шкалы, которая почти в четыре раза превышает размер градуированной шкалы, используемой на установке в Рокки Флэтс [33]. Коэффициент разброса абсолютных значений случайных погрешностей, полученных в НБС и в «Рокки Флэтс», составляет порядка 10. Средняя квадратическая погрешность, соответствующая погрешности измерений, для которых фактор конфигурации резервуара (т.е. отклонение от правильной цилиндрической геометрии) был сведен на нет, была рассчитана по данным НБС и записана в скобках под значением среднеквадратической погрешности, полученной для отклонений. Испытания в НБС [29] проводились с использованием резервуара диаметром 1,22 м (4 фута) и высотой 4,27 м (14 футов) с целью сравнения трех различных датчиков давления и мерных трубок. Мерная трубка с отверстием диаметром 25 мм, к смотровому стеклу которой была приклеена сантиметровая лента, была установлена вертикально на внешней стенке наполненного водой резервуара емкостью 300 л.

В работах по испытанию мерных трубок и отработке технологий измерения перепада давления, проведенных компанией «Вестингауз» [22], использовались вода и растворы нитрата уранила. Длина шкалы мерной трубки составляла 1,4 м (55 дюймов).

**Таблица 3.7 – Сводка литературных данных по характеристикам погрешности систем на основе мерных трубок**

Тип системы	Цена деления	Погрешность, %			Ссылки
		Случайная	Систематическая	Суммарная	
Мерная трубка длиной 3 м (9,84 фута)	1 мм (0,039 дюймов)	0,014 <sup>1)</sup> (0,007) <sup>2)</sup>	– –	– –	29
Мерная трубка длиной 1,4 м (4,59 фута)	1 мм (0,039 дюймов)	0,10 <sup>3)</sup>	0,05 <sup>3)</sup>	0,11 <sup>3)</sup>	22
Мерная трубка длиной 0,767 м (2,52 фута)	1 мм (0,039 дюймов)	0,54 <sup>4)</sup>	0,18 <sup>4)</sup>	0,57 <sup>4)</sup>	33

1) Выражена в процентах от длины шкалы 3 м (9,84 фута), при уровне 1 $\sigma$ .

2) Средняя квадратическая погрешность измерений при сведенной на нет погрешности, связанной с конфигурацией резервуара.

3) Вычислены по данным работы [22]. Погрешности представлены на уровне 1 $\sigma$ , выражены в процентах от длины шкалы 1,4 м (4,59 фута).

4) Выражены в процентах от длины шкалы 0,767 м (2,52 фута), на уровне 1 $\sigma$ .

#### *Обзор производственных установок*

На предприятиях, осуществляющих операции по переработке скрапа, наиболее распространенным способом определения объема жидкости является прямое наблюдение ее уровня в градуированном резервуаре. Показания уровня жидкости считываются с отградуированных мерных трубок или маркированных прозрачных частей резервуара. Емкость резервуаров лежит в пределах от 14 до 2000 л, концентрация содержащихся в них ядерных материалов составляет от 0,02 до 200 мг/мл. Резервуары представляют собой либо колонки, обычно диаметром 12,7 см (5 дюймов), либо более короткие и широкие аппараты, заполненные кольцами Рашига. Диапазон цены деления градуированных резервуаров составляет от 0,05 до 0,5 см,

при этом большие значения используются для определения объемов растворов низкообогащенного урана (НОУ).

Градуировка этих резервуаров производится путем добавления порций воды известного объема или массы, измеряемых откалиброванными взвешивающими устройствами (гравиметрическими дозаторами). Для перерасчета массы в объем используются известные значения плотности жидкости при определенной температуре. Повторная градуировка производится на регулярной основе в запланированные периоды от 5 месяцев до 2 лет. При проведении начальной градуировки используются от 20 до 60 добавленных порций.

Результаты, полученные в процессе градуировки, могут быть использованы для расчета значений случайных и систематических погрешностей измерения объема. Хотя для оценки значений случайной погрешности в ходе серии градуировок могут использоваться повторные измерения, обычно оценки получают путем расчета средней квадратической погрешности отклонений полученного градуировочного графика. Данные градуировки описывались линейной зависимостью вида  $y=a+bx$ . Диапазон значений случайной погрешности составил от 0,1 до 3,4%, причем большинство значений находилось в пределах от 0,1 до 1,0%.

Значения систематической погрешности рассчитывались с использованием разностей наименьших квадратов по градуировочным графикам с помощью методов, описываемых Дж. Л. Джейком в [4]. Оцененные значения систематической погрешности для резервуаров в стандартных производственных условиях представлены на рисунке 3.21. Большинство значений систематической погрешности лежит в пределах СКП от 0,1 до 1,0%.

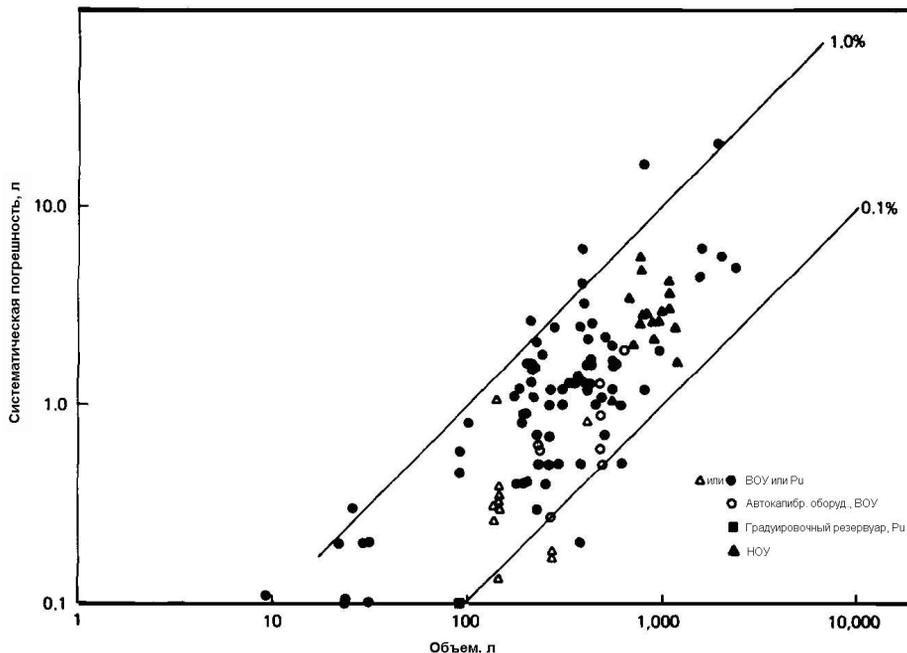


Рис. 3.21. Значения систематической погрешности, оцененные для резервуаров в обычных производственных условиях (BOU – высокообогащенный уран; НОУ – низкообогащенный уран)

### 3.3.1.3 Метод дифференциального давления

#### Описание метода

Применение датчиков дифференциального давления (также называемых манометрами с погружными трубками или пневматическими барботерами) в течение длительного времени являлось основным методом дистанционного измерения уровня жидкости радиоактивных растворов в технологических резервуарах на ядерных установках [34]. Высота столба жидкости (с известным или измеренным удельным весом) в резервуаре может быть определена путем измерения разности гидростатических давлений внутри резервуара между двумя продуваемыми газом датчиками. Значение разности давлений между датчиком высокого давления (погружной трубкой), расположенным вблизи дна резервуара, и датчиком низкого давления, расположенным в воздушном пространстве над наивысшим уровнем жидкости, определяется зависимостью:

$$\Delta P = \rho gh$$

где

$\Delta P$  – дифференциальное гидростатическое давление;

$\rho$  – плотность жидкости;

$g$  – ускорение свободного падения;

$h$  – расстояние между торцом датчика уровня жидкости и поверхностью жидкости в резервуаре.

Внутри резервуара в жидкости на известном расстоянии над датчиком высокого давления может быть установлен датчик определения плотности. Значение гидростатического дифференциального давления между этими двумя датчиками может быть соотнесено со значением плотности жидкости  $\rho$  следующим образом [35]:

$$\rho = \frac{\Delta P^*}{gh^*}$$

где

$h^*$  – известное расстояние между торцами датчиков определения плотности и измерения уровня жидкости;

$\Delta P^*$  – значение разности гидростатического давления между датчиками определения плотности и измерения уровня жидкости;

$g$  – ускорение свободного падения.

Схема системы измерения дифференциального давления представлена на рисунке 3.22. В данной схеме к манометру подходят две линии для определения высоты столба жидкости в технологическом резервуаре и две другие – для определения плотности жидкости.

Для определения высоты уровня жидкости проводится измерение дифференциального гидростатического давления с использованием манометра или электроманометра. Значение высоты уровня жидкости после введения поправки на температуру манометра и резервуара пересчитывается в значение объема с использованием уравнения градуировки, приведенного в разделе 3.3.1.1.

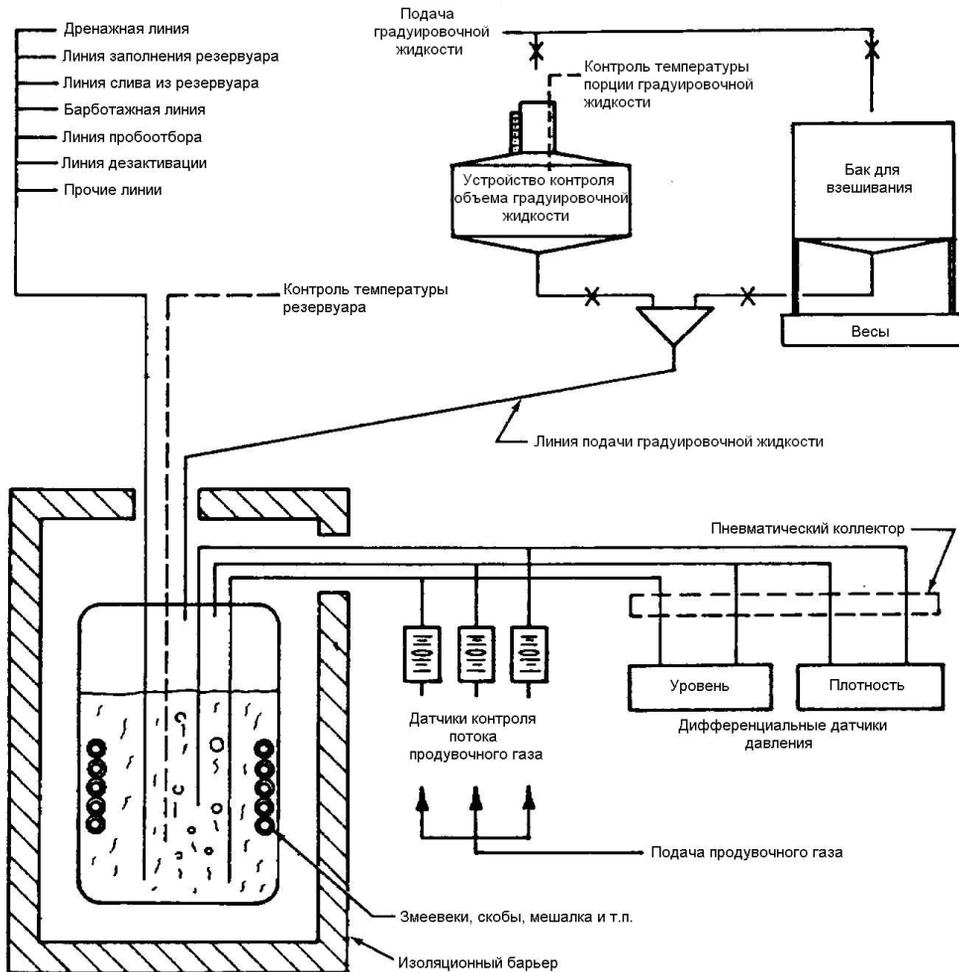


Рис. 3.22. Схема оборудования для определения объема жидкости в технологическом резервуаре с использованием метода дифференциального давления

#### Области применения

Метод дифференциального давления может быть использован для измерения уровня любых однородных жидкостей в ядерном топливном цикле. Данный метод наиболее пригоден в случаях, когда из-за повышенных уровней радиации требуются дистанционные измерения. Дополнительное преимущество заключается в том, что выходные данные систем определения дифференциального давления могут быть использованы для дистанционного управления из диспетчерской или переданы непосредственно в компьютеры. Подобно большинству систем измерений уровня жидкости, характеристики погрешности данного метода будут в сильной степени зависеть от конфигурации и правильности формы резервуара.

#### Характеристики погрешности

Обобщенные данные по характеристикам погрешности нескольких датчиков дифференциального давления представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Характеристики погрешности метода дифференциального давления<sup>1)</sup>

Система измерения давления	Цена деления	Объем резервуара	Характеристики погрешности (СКП), %	
			Случайная погрешность	Систематическая погрешность
U-образный (двухтрубный) водяной манометр 3,81 м (150 дюймов)	2,5 мм (0,1 дюйма)	–	0,11	0,07
Водяной манометр 2,54 м (100 дюймов)	–	1893 л (500 гал) 3786 л (1000 гал) 7572 л (2000 гал) 18931 л (5000 гал)	0,24 0,17 0,12 0,08	0,085 0,085 0,085 0,085
Масляный манометр 76,2 см (30 дюймов)	–	1893 л (500 гал) 3786 л (1000 гал) 7572 л (2000 гал) 18931 л (5000 гал)	0,85 0,65 0,45 0,27	0,35 0,35 0,35 0,35
Масляный однострубный дифференциальный манометр	0,25 мм (0,01 дюйма)	2000 л	0,11	0,092
Ртутный двухтрубный манометр	–	90 л	от 0,10 до 0,22 <sup>2)</sup>	от 0,50 до 0,66 <sup>2)</sup>
Электроманометр	0,001 фунт/дюйм <sup>2</sup>	300 л 3000 л	от 0,015 до 0,017 <sup>3)</sup> 0,011	от 0,030 до 0,056 <sup>4)</sup> 0,038
Пневматический датчик давления	–	2000 л	0,096 0,3	0,04 -0,4 <sup>5)</sup>

1) По данным обзора литературы, за исключением данных, помеченных сноской<sup>2)</sup>.

2) По данным обзора производственных установок.

3) Данные основаны на анализе отклонений по данным 8 серий градуировок.

4) Данные получены из дисперсии параметров 8 независимых градуировочных графиков.

5) Смещение.

### Оборудование

Разность давлений между погружными трубками (датчиками) измеряется с использованием прецизионных датчиков давления. Для измерения уровня жидкости требуется наличие двух погружных трубок: погружной трубки высокого давления, отверстие которой находится практически у дна резервуара, и погружной трубки низкого давления, отверстие которой расположено над самой верхней точкой уровня жидкости в резервуаре. Третья погружная трубка, отверстие которой расположено в объеме жидкости на определенной высоте над отверстием погружной трубки высокого давления, используется для измерений плотности жидкости путем измерения дифференциального давления между двумя погружными трубками, находящимися в жидкости на точно известном расстоянии по вертикали [35]. Расстояние между этими трубками должно быть достаточно большим, чтобы свести к минимуму погрешность измерения, но при этом достаточно малым, чтобы отверстие третьей погружной трубки постоянно находилось в жидкости. Минимальное расстояние между отверстиями трубок находится в пределах от 7 [29] до 10 [26] дюймов (18 – 25 см).

Погружные трубки непрерывно продуваются воздухом или инертным газом с целью обеспечения условий измерения давления и предотвращения проникновения технологического раствора и паров в трубки и далее в датчики давления, расположенные вне радиоактивной зоны. Для обеспечения равномерной подачи продувочного газа к каждой погружной трубке используются ротаметры<sup>6</sup>.

Измерения дифференциального давления могут быть достаточно точно произведены с использованием традиционных манометров размером 150 дюймов (3,8 м) [36]. Меньшие по размеру манометры более удобны в использовании в силу своих небольших габаритов, но они менее точны.

Принцип действия электронных датчиков давления основан на регистрации значения разности давлений преобразователем (например, сильфоном или пружиной), генерирующим электрический сигнал, пропорциональный приложенному давлению. Далее рассматриваются два таких устройства.

Электроманометр, представленный на рисунке 3.23, состоит из двух основных частей: преобразователя и сервоусилителя. В состав преобразователя входят: сильфон в качестве сумматора давления, свободный от трения рычажный механизм, который связывает сильфон с электромагнитной катушкой, и линейный дифференциальный трансформатор. Сервоусилитель реагирует на сигнал ошибки, вырабатываемый преобразователем в результате рассогласования в схеме дифференциального трансформатора, вызванного разницей давлений, прикладываемых к сумматору. В ответ на сигнал ошибки сервоусилитель выдает пропорциональный сигнал на силовую катушку преобразователя. Возникающий при этом ток приводит к возникновению на элементах сумматора противодействующей силы, в точности равной силе, возникающей от прикладываемого давления. Количество тока, протекающего через силовую катушку, пропорционально величине прикладываемого давления.

6 Расходомеры ротационного типа.

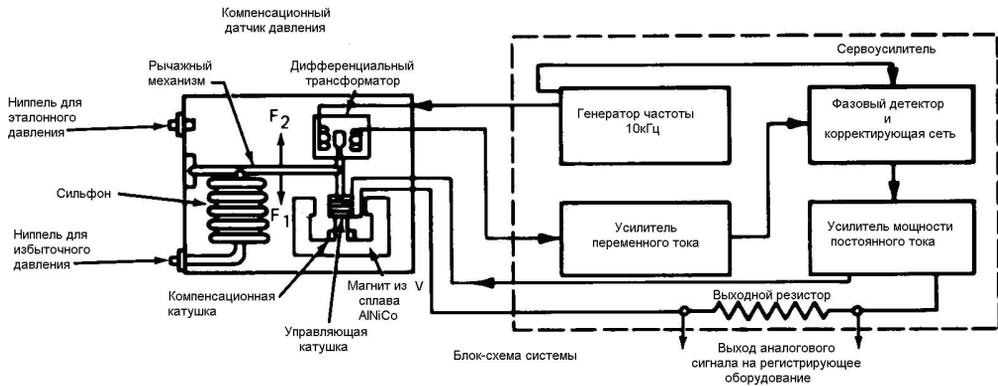


Рис. 3.23. Схема, иллюстрирующая принцип действия электроманометра

В другом варианте датчика давления, представленном на рисунке 3.24, в качестве преобразователя используется кварцевая трубка Бурдона. Сам чувствительный элемент представляет собой пустотелую спиральную трубку Бурдона с двумя присоединенными к ней проволочными катушками. Эти катушки находятся в поле постоянных магнитов, закрепленных на корпусе устройства. Сферическое зеркало приварено к трубке Бурдона таким образом, что передает любое движение трубки, как части оптического балансира. При подаче в трубку Бурдона испытательного давления зеркало передает пучок света к паре сбалансированных фотоэлементов, генерирующих сигнал рассогласования. Этот электрический сигнал после усиления подается на компенсационные катушки, создающие электромагнитное поле, вызывающее крутящий момент, равный по величине и противоположный по знаку моменту, создаваемому давлением в трубке. Далее этот ток проходит через прецизионный резистор, и образующаяся на нем разность потенциалов прямо пропорциональна давлению в системе. Ввиду того, что сервоконтур обладает высокой линейностью, для считывания результатов измерений может быть использован цифровой вольтметр.

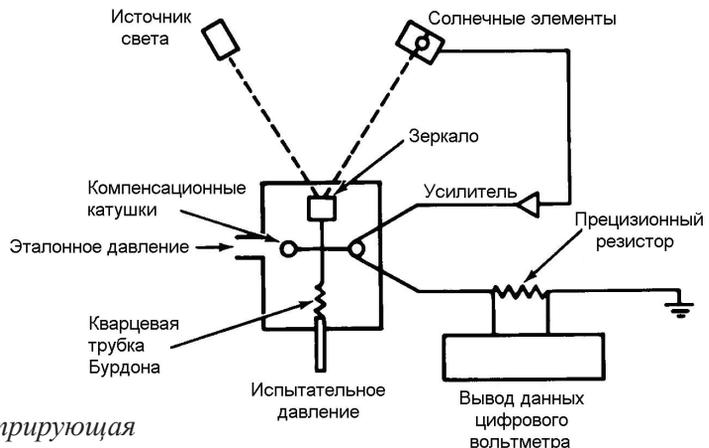


Рис. 3.24. Схема, иллюстрирующая принцип действия датчика давления компании «Раска» (модель DDR 6000)

### *Основные источники погрешности*

Технологические резервуары, имеющие гладкие поверхности стенок, а также форму правильного цилиндра, являются идеальными для осуществления измерений объемов жидкости с использованием метода дифференциального давления и других методик определения уровня жидкости. В случае идеального резервуара градуировочный график, являющийся зависимостью высоты уровня жидкости от ее объема, представляет собой прямую линию, на которую попадают все точки градуировки. Погрешности, связанные с данным градуировочным графиком, относятся к систематическим погрешностям, и возникают всякий раз, когда этот градуировочный график используется при проведении измерений.

Резервуары, имеющие неправильную форму или содержащие внутренние неоднородности, такие как подводящие трубки и их крепежные узлы, плохо поддаются градуировке. При этом резервуары неправильной формы рассматриваются как состоящие из соединенных встык секций с прямыми стенками, характеризующихся линейными градуировочными графиками, соединяющимися друг с другом в «точках стыковки» [34].

Другими источниками систематической погрешности являются:

- 1) неодинаковые скорости потока нагнетаемого воздуха в обеих погружных трубках;
- 2) наличие нелинейностей и гистерезиса;
- 3) инерционность измерительных и регистрирующих устройств;
- 4) наличие нелинейности в системе преобразования давления.

В случае использования жидкостного двухтрубного манометра для точного определения давления необходимо точно знать значение плотности жидкости. Поскольку плотность жидкости с изменением температуры может меняться, необходимо, чтобы результаты измерений температуры манометра были достоверными. Однако температура технологического раствора не оказывает влияния на показания манометра.

Распространенная ошибка – неправильное считывание оператором показаний шкалы – гораздо чаще встречается при использовании жидкостного манометра с мелкоградуированной шкалой, чем цифрового электронного датчика давления.

Небольшая утечка жидкости из манометра может быть скомпенсирована подстройкой трубки или шкалы таким образом, чтобы показание при нулевом дифференциальном давлении соответствовало нулевому значению шкалы. Однако, попадание воздуха в систему жидкостного манометра недопустимо.

### *Требования по контролю качества измерений*

Резервуары, которые используются для измерения объемов растворов ядерных материалов, как минимум, раз в год должны опустошаться, промываться, прочищаться, осматриваться и тщательно градуироваться. Методы градуировки изложены в разделе 3.3.1.1. Кроме того, детальное описание процедур градуировки приведено в [20, 21].

Прибор для измерения давления должен проверяться и/или градуироваться достаточно часто в соответствии с графиком. Между градуировками резервуара его

необходимо периодически промывать и очищать с целью недопущения образования осадка и закупорки погружных трубок.

По возможности, проверка объемной градуировки должна проводиться либо путем добавления в резервуар известного объема жидкости с последующим измерением увеличения объема в резервуаре методами дифференциального давления, либо путем сравнения результатов измерений объема раствора, перелитого в два или более резервуаров. Результаты измерений должны быть нанесены на контрольные карты и использоваться в дальнейшем для составления графика повторных градуировок.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Наиболее оптимальным для обработки градуировочных данных с целью получения уравнения градуировки является использование компьютера, однако возможно применение и ручных калькуляторов.

Введение поправок на температуру и плотность, преобразование результатов измерений высоты уровня жидкости в объем могут без труда осуществляться с использованием небольшого калькулятора.

#### *Обзор выбранной литературы*

Проводились метрологические испытания манометров, электроманометров и пневматических датчиков давления, которые использовались в качестве приборов измерения давления в системах определения дифференциального давления/объема. Их характеристики погрешности представлены в таблице 3.8. Согласно приведенным данным, электроманометры примерно на порядок превосходят по характеристикам как водяные, так и масляные манометры. Пневматические датчики давления также оказались по своим параметрам лучше манометров, за исключением случаев их использования с выводом данных на самописец.

#### *Системы на основе электроманометров*

Три системы измерения дифференциального давления на основе электроманометров, а также мерная трубка Национального бюро стандартов были одновременно испытаны НБС [29] и Бруксейвенской национальной лабораторией (БНЛ) [31] с использованием резервуара объемом 3000 л. Испытывались следующие устройства: электроманометр фирмы «Белл энд Хауэлл», датчик давления DDR 6000 компании «Раска», а также электроманометр XR-38 этой же компании. Было проведено восемь независимых градуировочных экспериментов путем добавления стандартных объемов воды из гравиметрического дозатора. Затем для каждого эксперимента результаты градуировки были преобразованы методом наименьших квадратов в зависимость линейного вида.

Значения систематической погрешности ( $1\sigma$ ) оценивались из дисперсии параметров уравнений градуировки для всех восьми градуировочных графиков. Значения случайной погрешности рассчитывались по разностям наименьших квадратов для всех градуировочных данных. Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что характеристики погрешности трех испытывавшихся электроманометров практически одинаковы. Основным источником погрешности является изменчивость формы резервуара.

### Пневматические датчики давления

На химическом перерабатывающем заводе в Айдахо [37] с использованием учетного резервуара объемом 2000 л был испытан пневматический датчик давления модели X-5 корпорации «Нонлинеар систем». Было проведено шесть независимых градуировочных экспериментов путем долива дополнительных порций воды с помощью дозатора. Градуировочные данные каждого эксперимента были преобразованы в зависимость линейного вида методом наименьших квадратов. При этом не наблюдалось значительных изменений значений угла наклона соответствующих прямых от испытания к испытанию, однако значения коэффициента пересечения с осью ординат значительно различались вследствие разброса в несливаемых остатках. Приведен детальный анализ составляющих погрешности и оценены систематическая и случайная погрешности.

Пневматический датчик давления с выходом на записывающее устройство, произведенный компанией «Фоксборо», был испытан на предприятии корпорации «Вестингауз электрик» [22]. Характеристики погрешности этого прибора оказались значительно хуже по сравнению с системой, которая применяется на химическом перерабатывающем заводе в Айдахо. Значение случайной погрешности у него было выше; система демонстрировала существенную систематическую погрешность, в первую очередь, из-за проблем с дрейфом нуля.

### Манометры

Характеристики водяного манометра длиной 3,8 м (150 дюймов) были исследованы корпорацией «Дженерал Электрик» при измерениях уровня воды и растворов нитрата урана в резервуаре емкостью около 11300 л (3000 галлонов) [26]. Предполагается, что основными источниками погрешности были большие изменения температуры жидкости в манометре (от 16 до 42°C).

Водяной манометр длиной 2,54 м (100 дюймов) и масляный манометр длиной 76,2 см (30 дюймов) были испытаны в Хэнфордской лаборатории инженерных разработок с использованием резервуара емкостью около 19 000 л (5000 галлонов) [36]. Характеристики погрешности 100-дюймового водяного манометра оказались аналогичными результатам, полученным для 150-дюймового манометра в корпорации «Дженерал Электрик».

Характеристики погрешности 30-дюймового масляного манометра испытывались на химическом перерабатывающем заводе в Айдахо с использованием учетного резервуара объемом 2000 л [37]. На основе результатов шести градуировочных экспериментов был сделан вывод о том, что характеристики погрешности данного однотрубного манометра аналогичны характеристикам 100- и 150-дюймовых водных манометров, рассмотренных выше.

### *Особенности конструкции резервуаров для метода дифференциального давления*

Анализ характеристик погрешности был бы не полным без рассмотрения конструкции резервуаров, используемых для измерений объема на основе метода дифференциального давления. Представительный пример технологического резервуара можно найти на Барнуэльском ядерном перерабатывающем заводе. Учетный

резервуар объемом около 8100 л (2150 галлонов), находящийся в горячей камере, имеет высоту 3,35 м (11 футов) и диаметр 1,83 м (6 футов). Охлаждающая водяная рубашка обеспечивает понижение температуры содержимого с 77°C (171°F) до 38°C (100°F) при использовании охлаждающей воды с температурой около 24°C (76°F).

Погружные трубки, опускаемые в такой резервуар, могут иметь диаметр в диапазоне от 1/4 до 3/8 дюйма (от 0,6 до 0,9 см). На Хэнфордском перерабатывающем заводе используются погружные трубки из нержавеющей стали диаметром 1,27 см (0,5 дюйма) [38]. Диаметр погружных трубок является компромиссным вариантом между большим отверстием, требующим наличия более интенсивного надува с целью предотвращения проникновения внутрь трубок агрессивных жидкостей в процессе заполнения резервуара, и отверстием меньшего диаметра, вызывающим проблемы закупорки трубок.

Погружную трубку высокого давления желательно разместить как можно ближе ко дну резервуара, но исключить ее контакт со слоем ила, при этом необходимо избежать интерференции с потоком выходящих из трубки пузырьков газа. На проектируемом Центре по регенерации и переработке ядерного топлива концерна «Эксон» погружную трубку высокого давления предлагается разместить на расстоянии в пределах 1,3 см (0,5 дюйма) от днища резервуара [39].

Ротаметры контролируют скорость потока инертного продувочного газа в диапазоне от 0,1 [20] до 0,5 [38] фут<sup>3</sup>/ч (2,8 – 14 л/ч). Чрезмерно большая скорость потока газа приводит к погрешностям вследствие трения в трубопроводе. Чрезмерно малый поток газа может привести к проникновению жидкости в погружную трубку, в особенности, в момент заполнения резервуара.

Расстояние между верхней погружной трубкой для контроля плотности и нижней погружной трубкой для контроля уровня жидкости должно быть достаточно большим, чтобы случайная погрешность считывания была на приемлемом уровне.

#### *Обзор производственных установок*

Только на одном промышленном предприятии из тех, которые были обследованы, имелись данные контроля качества измерений для систем измерения объема жидкости на основе метода дифференциального давления. Для измерения дифференциального давления в трех резервуарах диаметром 5 дюймов (12,7 см), используемых для подачи раствора нитрата плутония в ионообменные колонки, использовался двухтрубный ртутный манометр. На предприятии имелись две такие системы, которые были отградуированы путем добавления воды порциями по 20 л (с помощью гравиметрического дозатора).

### **3.3.1.4 Измерение времени отражения сигнала**

#### *Описание метода*

Определение расстояния методом измерения времени отражения сигнала (т.н. динамическая рефлектометрия) часто еще именуется методом «радиолокации с обратной связью» [40]. Система действует путем подачи импульса напряжения на излучатель, погруженный в жидкость. Когда импульс излучения встречает на

своем пути какое-либо изменение в значении сопротивления (что включает в себя также изменение значения диэлектрической постоянной среды), например, на границе раздела газовой и жидкой фаз, то часть падающего импульса отражается обратно в отправную точку, где фиксируется время его прохождения, а амплитуда сравнивается с амплитудой исходного импульса. Относительное значение амплитуды полученного импульса определяется как отношение амплитуд отраженного и переданного сигналов. Это отношение, именуемое коэффициентом отражения, является функцией диэлектрической постоянной контролируемой среды. Отражение сигнала динамического рефлектометра может быть представлено на экране электронно-лучевой трубки как параметр по оси ординат. Место резкого изменения угла наклона графика по отношению к оси абсцисс соответствует границе раздела газовой и жидкой фаз. Положение точки этого изменения используется для определения уровня жидкости в резервуаре.

После введения соответствующих поправок на температуру и плотность значение уровня жидкости в резервуаре преобразуется в значение объема с использованием уравнения градуировки, представленного в разделе 3.3.1.1.

#### *Области применения*

Системы измерения времени отражения сигнала могут быть использованы для измерений уровней всех гомогенных растворов ядерных материалов в технологических резервуарах, резервуарах-хранилищах и резервуарах с отходами. Их применение наиболее оптимально там, где желательно или необходимо осуществлять дистанционные операции вследствие высокого радиационного фона или необходимости управления из диспетчерской. Кроме того, метод динамической рефлектометрии может использоваться для измерения высоты уровня жидкости и поверхности раздела различных жидкостей в двухфазных системах (например, в экстракционных системах).

Системы динамической рефлектометрии привлекательны с точки зрения обеспечения нераспространения ядерных материалов, так как с их помощью можно легко идентифицировать любое вмешательство в систему (например, прокалывание отверстия во внешнем проводнике зонда для получения ложного показания). Преимущество использования системы динамической рефлектометрии на производственных установках заключается в ее совместимости с компьютером и в том, что зонд динамического рефлектометра может быть сконструирован для одновременного измерения температуры, давления и уровня жидкости [34, 41].

#### *Характеристики погрешности*

Характеристики погрешности системы измерения отраженного сигнала в настоящее время все еще проходят оценку. Разработка системы, в первую очередь, направлена на обеспечение инспекционных групп по обеспечению гарантий нераспространения методикой независимой проверки уровней жидкости в учетных резервуарах [34]. Характеристики погрешности систем измерения отраженного сигнала, представленные в литературе, приведены в таблице 3.9. При проведении обзора производственных установок системы динамической рефлектометрии не рассматривались.

Таблица 3.9 – Характеристики погрешности систем динамической рефлектометрии<sup>1)</sup>

Вид испытаний	Оцененное значение высоты уровня жидкости, м	Характеристики погрешности (СКП), %	
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность
Испытания с использованием обычной водопроводной воды, азотной кислоты и разбавленных растворов урана	2	0,1	–
Испытания с использованием азотной кислоты	0,193	5	2,6

1) Данные обзора литературы.

### Оборудование

На рисунке 3.25 представлен вертикальный разрез зонда динамического рефлектометра [42]. В состав зонда входит центральный цилиндрический проводник, окруженный коаксиальным цилиндрическим проводящим экраном. Оба цилиндра изготовлены из нержавеющей стали. Экран перфорирован таким образом, чтобы исследуемая жидкость могла свободно циркулировать внутри зонда (т.е. между центральным проводником и экраном).

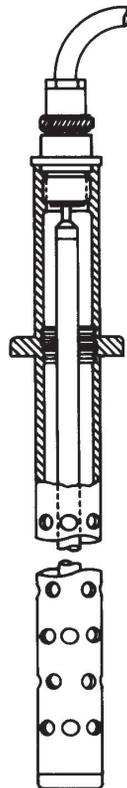


Рис. 3.25. Типовой зонд динамического рефлектометра для измерений высоты уровня жидкости

Центральный проводник зонда центрируется с помощью кольца, выполненного из изоляционного материала (такого, как полиэтилен), который, кроме того, обеспечивает надежное разделение газовой и жидкой сред. В нижней части проводник центрируется перфорированным кольцом из нержавеющей стали, которое, в то же время, создает цепь короткого замыкания на конце зонда. Погружение зонда обеспечивается наличием равномерно расположенных вертикальных отверстий, обеспечивающих свободную циркуляцию жидкости внутри и вне зонда. Измерительный зонд соединен с электронной и регистрирующей аппаратурой коаксиальным кабелем малой емкости с низким ослаблением сигнала.

Электронные компоненты динамического рефлектометра включают в себя: 1) регистрирующее устройство для регистрации входных сигналов и передачи управляющего напряжения на устройство вывода данных; 2) импульсный генератор для подачи импульсов в зонд и 3) устройство вывода данных, в качестве которого может использоваться осциллограф, либо координатный самописец.

Типовая установка для измерений с использованием системы динамической рефлектометрии, пригодная для применения в производственных условиях, представлена на рисунке 3.26. В состав оборудования входят: двухкоординатный самописец, осциллограф, импульсный генератор и регистрирующее устройство для измерения параметров принимаемого импульса. На рисунке 3.26 приведены примеры показаний, полученных для резервуаров, содержащих жидкости с одной, двумя и тремя границами раздела, отмеченные, соответственно, как А, Б и В.

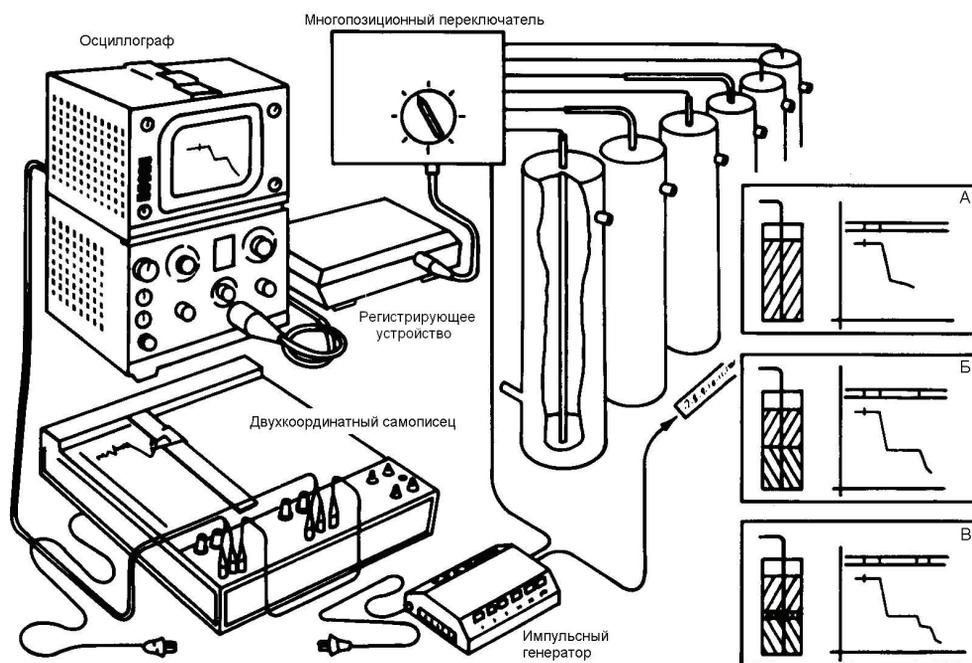


Рис. 3.26. Оборудование, входящее в состав типовых производственных систем динамической рефлектометрии [42]. Вставки А, Б и В являются примерами показаний, полученных для резервуаров, содержащих жидкости с одной, двумя и тремя границами раздела, соответственно

### *Основные источники погрешности*

Основные источники погрешностей в системах измерения с использованием отраженного сигнала те же, что и в других системах измерения уровня жидкости, таких, как датчики дифференциального давления и мерные трубки. К ним относятся неправильная геометрическая форма технологических резервуаров и отклонение стенок резервуара от правильной цилиндрической формы. Оптимальной формой резервуара, минимизирующей погрешности измерения объема, является конфигурация, обладающая высоким значением отношения высоты к диаметру.

Дополнительные источники погрешности, относящиеся непосредственно к самой системе с использованием отраженного сигнала, связаны с величиной времени нарастания импульса, подаваемого на зонд. Это время соответствует времени достижения импульсом максимального амплитудного значения. Меньшая величина времени нарастания импульса повышает разрешающую способность. Затухание сигнала и потеря разрешающей способности могут быть вызваны чрезмерной длиной участка кабеля между зондом и электронным оборудованием. Паразитные электрические сигналы могут вызвать искажения только что полученного отраженного сигнала. Эти эффекты можно свести к минимуму с помощью фильтров и экранировки.

### *Требования по контролю качества измерений*

Резервуары должны опустошаться, очищаться, осматриваться и градуироваться, по меньшей мере, раз в год. В течение периода, когда резервуар не используется, необходимо провести несколько градуировок. Процедуры градуировки описаны в работах [20, 21] и обобщены в разделе 3.3.1.1.

В процессе обычной эксплуатации резервуары время от времени должны промываться и очищаться во избежание накопления илов. Каждый раз, когда порция жидкости добавляется в другой резервуар, уменьшение объема в первом резервуаре должно сравниваться с увеличением объема во втором. Эти значения должны наноситься на контрольную карту и отслеживаться. Если значения объемов остаются в статистических пределах, может не быть необходимости в проведении столь частых переградуировок, как предполагалось.

### *Требования по анализу результатов измерений*

Обработку градуировочных данных методом наименьших квадратов наиболее удобно проводить с помощью компьютера, но можно выполнять и с помощью небольшого калькулятора. Введение поправок на температуру и преобразование результатов измерений высоты уровня жидкости в объем можно легко осуществить с помощью ручного калькулятора.

### *Обзор выбранной литературы*

Характеристики погрешности систем измерения с использованием отраженного сигнала обобщены в таблице 3.9. В корпорации «БиДиЭм» проводились испытания специально разработанной системы, объединяющей динамический рефлектометр с датчиком дифференциального давления, с использованием воды,

разбавленной азотной кислоты и разбавленного раствора шестивалентного урана [41]. Этот специальный зонд позволяет одновременно измерять уровень жидкости и ее плотность. Погрешность измерений для емкости, содержащей столб жидкости высотой 6 футов (1,83 м), составила порядка 0,1 %. Однако других данных, а также обсуждения результатов или анализа погрешностей по этому эксперименту не приведено.

Результаты испытаний для раствора азотной кислоты при максимальном уровне жидкости 193 мм [42] приведены в таблице 3.9. Значение случайной погрешности результатов измерений оценивалось по средней квадратической погрешности отклонений, а значение систематической погрешности – по погрешности уравнивания градуировки для уровня жидкости 193 мм.

### 3.3.1.5 Прочие методики измерения уровня жидкости

В нижеследующих разделах приведены краткие описания некоторых других типов датчиков для измерения уровня жидкости, для которых отсутствуют данные по характеристикам погрешности.

#### 3.3.1.5.1 Кондуктометрический уровнемер

Кондуктометрический уровнемер измеряет уровень жидкости с помощью датчиков сопротивления. Сопротивление между двумя электродами или одним из электродов и заземленной стенкой резервуара определенным образом соответствует уровню проводящей жидкости в резервуаре. Чем большая поверхность электрода погружается в жидкость, тем меньше становится сопротивление между электродами. Контрольное устройство генерирует достаточно малый считающий ток с тем, чтобы избежать электролиза или возможных взрывоопасных ситуаций.

#### 3.3.1.5.2 Индуктивный уровнемер

При поступлении жидкости в пустотелую трубку катушка индуктивности уровнемера реагирует на уровень жидкости. Трубка является сердечником катушки индуктивности. На сердечник намотаны как первичная, так и вторичная обмотки. При поступлении жидкости в полость сердечника катушки индуктивности ее магнитная проницаемость увеличивается по сравнению с воздушной средой, что приводит к увеличению наведенного тока во вторичной обмотке. Сердечник должен быть выполнен из материала с низким относительным коэффициентом проницаемости для обеспечения различия между жидкостью и воздухом.

#### 3.3.1.5.3 Термокондуктометрический уровнемер

Резистивные проволочные элементы уровнемера, заключенные в открытую трубку и подвергнутые нагреванию, при контакте с жидкостью изменяют свое электрическое сопротивление и изменяют уровень теплоотдачи.

Рабочая температура проволоки, при заданной мощности, является функцией коэффициента теплопередачи между проволокой и окружающей жидкостью. Для уменьшения времени отклика требуется как можно большая площадь соприкосновения проволоки с окружающей жидкостью. Данная методика обладает недостатками, связанными с явлениями окисления и коррозии резистивных элементов.

#### 3.3.1.5.4 Ультразвуковой уровнемер

Ультразвуковой уровнемер способен отслеживать уровень жидкости в технологическом резервуаре несколькими способами, в зависимости от ориентации ультразвуковых передатчика и приемника. Основной принцип действия уровнемера заключается в том, что ультразвуковая волна может распространяться в жидкости или твердом теле с относительно небольшим по сравнению с воздушной средой ослаблением. В одном из вариантов расположения приемник и передатчик размещаются друг напротив друга по диаметру сосуда, образуя единую точку измерения. Когда уровень жидкости повышается настолько, чтобы покрыть оба кристалла, передаваемый ультразвуковой сигнал будет зарегистрирован приемником.

В случае измерения уровня жидкости из нескольких точек, измерительная система (пара кристаллов) или серия таких систем располагается вертикально на фиксированных высотах вдоль вертикальной оси резервуара, что позволяет контролировать снижение или повышение уровня жидкости в резервуаре.

С целью обеспечения непрерывного процесса измерения уровня жидкости приемник и передатчик могут располагаться в нижней части резервуара так, чтобы передаваемый сигнал отражался от поверхности жидкости. Длина пути, проходимого ультразвуковым сигналом, будет изменяться с изменением высоты уровня жидкости. Изменения длины пути сигнала соответствуют задержке времени достижения переданным сигналом приемника. Эта временная задержка может быть измерена и преобразована в длину, используя значения скорости распространения звука в данном растворе с учетом геометрии измерения. Ультразвуковые датчики просты, надежны, легко монтируются и не чувствительны к воздействию гамма-излучения. Число измерительных систем, которые могут управляться одним электронным блоком, достаточно велико.

#### 3.3.1.5.5 Емкостной уровнемер

В емкостных уровнемерах задействуется или единичный конденсаторный преобразователь, образованный двумя или четырьмя концентрическими цилиндрами, или электроды специальной формы. Существуют емкостные уровнемеры с длиной преобразователя более 10 м (32,8 футов). Конденсаторный преобразователь может повторять геометрическую форму резервуара.

### 3.3.2 Методы химического и изотопного разбавления

#### *Описание метода*

При растворении известного количества метки (химического вещества или изотопа) в известном объеме жидкости результирующая концентрация метки в жидкости обратно пропорциональна объему жидкости. Подобные методы определения объема называются методами химического или изотопного разбавления.

На практике [24, 43, 44] метка обычно представляет собой раствор, концентрация которого известна с большой точностью. Точная аликвота раствора метки добавляется в технологический резервуар, и жидкость в резервуаре тщательно перемешивается для получения однородного раствора. После этого из резервуара отбираются пробы жидкости, и определяется концентрация метки химическими, изотопными или радиометрическими методами.

Объем рассчитывается с использованием следующего уравнения:

$$V_{рез} = \frac{C_{мет}^{\circ} V_{мет}^{\circ}}{C_{рез}} \quad (3-9)$$

где

$V_{рез}$  – объем жидкости в резервуаре;

$V_{мет}^{\circ}$  – объем раствора метки, добавленного в резервуар;

$C_{мет}^{\circ}$  – концентрация раствора метки;

$C_{рез}$  – концентрация метки в растворе резервуара.

Существует несколько ограничений по применению данных методик. Основная сложность состоит в том, что конструкция резервуаров на большинстве действующих перерабатывающих предприятий не позволяет с точностью вносить в них малые объемы раствора метки. Другая проблема заключается в том, что сложно найти метку, которая одновременно была бы совместима с химической технологией переработки и могла быть легко и точно измерена методами химического, изотопного или радиометрического анализа. Если вещество метки несовместимо с химической технологией переработки, впоследствии оно должно быть удалено из раствора перед дальнейшей переработкой.

Рассматривалась возможность использования различных меток. Магний и цинк являются сравнительно недорогими материалами и могут быть подвергнуты спектрометрическому анализу с достаточно большой точностью определения концентрации – от 0,2 до 0,3 % для магния [43] и до 0,5 % для цинка [40]. Литий также недорог и может быть получен с высокой степенью очистки [44], однако существует много проблем в случае необходимости точного определения его изотопного состава [43].

Рений, несмотря на то, что он очень дорог, может быть проанализирован при очень низких уровнях концентрации и, таким образом, требуется гораздо меньшее его количество, чем других элементов-меток [40]. Теоретически, такой подход должен облегчить достижение более точных результатов анализа; однако при использовании меньших количеств элемента концентрацию элемента-метки в растворе могут изменить другие факторы, что приведет к значительной погрешности. Например, при добавлении рения с концентрацией порядка нанограмма на миллилитр, адсорбция этого элемента на твердых поверхностях вносит большой вклад в суммарную погрешность [40].

#### *Области применения*

Метод химического или изотопного разбавления может быть использован, когда в наличии имеется метка, которая не оказывает влияния на процесс переработки, не входит в состав жидкости, подлежащей измерению, и может быть подвергнута точному анализу при очень низких концентрациях. И хотя маловероятно, что этот метод для измерения объемов будет применяться в повседневной практике, он может оказаться наиболее подходящим при необходимости проведения измерений вблизи дна резервуара, а также в других случаях, когда более традиционные методы неприемлемы или не применимы. Он также может быть использован инспекторами в качестве независимого метода проверки объемных градуировок резервуаров.

*Характеристики погрешности*

Сводка характеристик погрешности методик химического и изотопного разбавления, представленных в литературе по методам измерений объемов жидкостей в технологических резервуарах, приведена в таблице 3.10. В обзоре производственных установок эти методы не рассматривались.

**Таблица 3.10 – Характеристики погрешности методик химического и изотопного разбавления, применяемых для измерения объемов растворов**

	Систематическая погрешность, %	Суммарная погрешность, %	Ссылка <sup>1)</sup>
Mg – метка	–	0,34 <sup>2)</sup>	43
<sup>6</sup> Li/ <sup>7</sup> Li – система	–	0,31 <sup>3)</sup>	44
Zn – метка	от 0,3 до 0,9	0,33 <sup>4)</sup>	40

1) Обзор литературы.

2) Разность результатов измерений объема данным методом и методом взвешивания, в процентах.

3) Разность между измеренным и действительным объемом, в процентах.

4) Разность между результатами измерений объема данным методом и методом дифференциального давления, в процентах.

*Оборудование*

Основным оборудованием, необходимым для реализации данного метода, является оборудование для анализа метки. Выбор оборудования зависит от используемой метки и выбранных аналитических методов. Другим необходимым оборудованием являются средства измерения объема или массы для получения аликвоты метки, добавляемой в резервуар.

*Основные источники погрешности*

К основным источникам погрешности относятся:

- 1) погрешность определения концентрации раствора метки;
- 2) погрешность определения объема или массы раствора метки, добавляемого в резервуар;
- 3) погрешность пробоотбора, как результат неудовлетворительного перемешивания жидкости в резервуаре;
- 4) погрешность определения концентрации метки в технологическом растворе перед добавлением;
- 5) погрешность анализа метки технологического раствора после добавления;
- 6) адсорбция добавки метки на поверхностях резервуара или на твердых компонентах в резервуаре;
- 7) мешающее влияние примесей в технологическом растворе на анализ метки.

*Требования по контролю качества измерений*

Аналитические методы определения концентрации метки как в растворе метки, так и в технологических растворах требуют наличия программ контроля качества измерений, включающих градуировку с использованием стандартных образцов меток, соответствующих требованиям национальных систем измерений,

разложение разностей между стандартным образцом и пробой по характеристикам погрешности методов, проведение периодического аналитического контроля стандартных образцов для проверки действительности градуировки. Содержание этих процедур контроля качества измерений должно зависеть от используемых меток и аналитических методов.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Состав требований по анализу результатов измерений для вычисления концентрации метки должен зависеть от выбранной метки и используемых аналитических методов. Вычисления объема резервуара при известных концентрации раствора метки, объеме добавленного раствора метки и его концентрации в технологическом растворе достаточно просты и могут быть выполнены с помощью ручного или настольного калькулятора.

#### *Обзор выбранной литературы*

Суммарные погрешности для трех различных методик с использованием изотопного разбавления представлены в таблице 3.10.

В анализе, проведенном в Бомбейском научно-исследовательском центре по атомной энергии имени Бхабха (Индия), были использованы учетные резервуары, заполненные 1510 кг деминерализованной воды [43]. Индикаторный раствор магниевого метки подавался через трубку из нержавеющей стали диаметром 0,5 дюйма (12,7 мм), которая вела из рабочей штольни во внешней зоне в учетный резервуар. Изотопное отношение измерялось с помощью масс-спектрометра MAT CM-5 фирмы «Вэриан». Результаты измерений объема с использованием метода дифференциального давления и прямого взвешивания использовались для сравнения с данными, полученными с помощью метода изотопного разбавления. Был сделан вывод о том, что все три метода дают примерно одинаковый уровень погрешности.

Данные, опубликованные по результатам работы, проведенной Боукландом [44], соответствуют случаю небольших объемов (от 50 до 200 мл) смоделированных технологических растворов. В данной работе результирующая погрешность была получена на основе данных шести серий измерений, в каждой из которых разность (в процентах) определялась как разница объемов, измеренных с помощью метода изотопного разбавления, и «номинального» объема.

Работа, проведенная Нентвичем [40], была выполнена с использованием макетов технологических резервуаров и деминерализованной воды (с небольшим добавлением азотной кислоты) объемом от 330 до 550 л. На одном и том же уровне в резервуаре были отобраны несколько образцов и было проведено сравнение результатов измерений объема с использованием метода изотопного разбавления и метода дифференциального давления.

### **3.4 Измерение потоков**

#### *Описание метода*

Параметры потоков жидкости или газа могут быть измерены с помощью расходомеров, которые делятся на две категории [45]:

- 1) Расходомеры по количеству жидкости:
  - а) поршневой;
  - б) качающийся диск;
  - в) вращающийся лопастной;
  - г) дозирующий насос.
- 2) Расходомеры по скорости потока:
  - а) расходомеры с переменным напором:
    - диафрагменный;
    - трубка Вентури;
    - трубка Пито;
    - расходомерное сопло;
    - с переменной поверхностью.
  - б) расходомеры с переменным сечением:
    - ротаметр;
    - измеритель силы сопротивления потока;
    - эрлифт (барботажный);
    - эжектор (струйный вакуумный насос).
  - в) измерители скорости течения потока:
    - турбинный;
    - тепловой;
    - доплеровский лазерный;
    - на основе эффекта ядерного магнитного резонанса;
    - электромагнитный;
    - вихревой;
    - ультразвуковой.

Принцип действия расходомеров по количеству жидкости основан на разделении потока на множество дискретных, изолированных порций точно известной массы или объема. Для определения количества жидкости, протекающей через измерительное устройство, подсчитывается число таких порций. Расходомеры данной категории описаны в работе [46]. Расходомеры по скорости потока определяют скорость течения жидкости в непрерывном потоке. Для определения общего количества жидкости, протекающей через измерительное устройство, необходимо объединение результатов этих измерений с временными показателями. Принципы действия этих расходомеров приведены в работе [47].

#### *Области применения*

В ядерном топливном цикле расходомеры используются, в основном, для контроля технологического процесса и в меньшей степени – для целей учета и контроля ядерных материалов вследствие их невысокой точности по сравнению с методами измерения массы и объема. Тем не менее, измерения параметров потока, в сочетании с другими методами измерений, могут быть использованы для решения определенных задач обеспечения гарантий нераспространения ядерных материалов.

Измерения потока жидкости часто используются на перерабатывающих предприятиях для контроля процессов переработки в экстракционных колоннах (на-

пример, для контроля добавления химических растворов в системы очистки растворителей и контроля передачи жидкости между резервуарами). На заводах по изготовлению ядерного топлива и газодиффузионных предприятиях расходомеры используются для измерений количества  $UF_6$ . В общем случае, эти методы находят свое применение в условиях, когда требуемая погрешность измерений находится в пределах от 1 до 3 %.

Ротаметры [48] используются для измерений поступления в экстракционную колонну радиоактивных материалов из резервуаров, размещенных в каньоне на перерабатывающем предприятии в Хэнфорде, где расположено крупное производственное оборудование. Совместно с пневматическими контроллерами они используются для контроля скорости технологических потоков. С помощью электромагнитных и регулирующих клапанов ротаметр может предотвращать обратное поступление материалов в подающий резервуар. Схема на рисунке 3.27 иллюстрирует, как используется ротаметр, расположенный в «горячей» зоне. В таких местах, недоступных для проведения технического обслуживания, используются электронные ротаметры с электропневматическим преобразователем для обеспечения работы управляющего/записывающего устройства. В «холодных» зонах, где техническое обслуживание проводить легче, можно использовать пневматические ротаметры без преобразователей.

Наиболее точным способом измерения скорости потока является отслеживание скорости изменения уровня жидкости в резервуаре. Методики измерения уровня жидкости описывались выше. Когда они не применимы, используется менее точное оборудование для измерений в непрерывном потоке.

Наибольшая точность измерений обычно достигается с применением расходомеров, измеряющих количественные показатели, в особенности расходомеров вытеснительного (нагнетательного) типа, которые наиболее пригодны при работе с ядерными материалами. Устройства для измерения количественных параметров в настоящее время представляют собой насосы с регистраторами, при этом они не допускают неограниченного поступления потока жидкости в систему. Результаты измерений для жидкостей и газов, объем которых зависит от воздействия давления и температуры, должны быть соответствующим образом скорректированы. Кроме того, нужно учитывать корродирующее воздействие жидкости на долговечность перемычек в измерителях.

Расходомеры с переменным напором, в которых создаются условия ограничения движения потока с целью создания гидростатического давления, технически просты, но требуют частого ремонта по причине эрозии и закупорки отверстий в измерительной диафрагме, трубке Вентури, трубке Пито или расходомерном сопле. При этом любые изменения в размерах поперечного сечения зоны прохождения потока нарушают градуировку и вносят погрешность в результаты измерений.

Измерители скорости течения потока совсем недавно стали применяться для измерения параметров радиоактивных жидкостей, хотя имеют ряд достоинств. Так, турбинные расходомеры характеризуются высокой точностью, хотя в агрессивной или несмазывающей среде значительной проблемой становится защита и обслуживание подшипников с целью продления их срока эксплуатации.

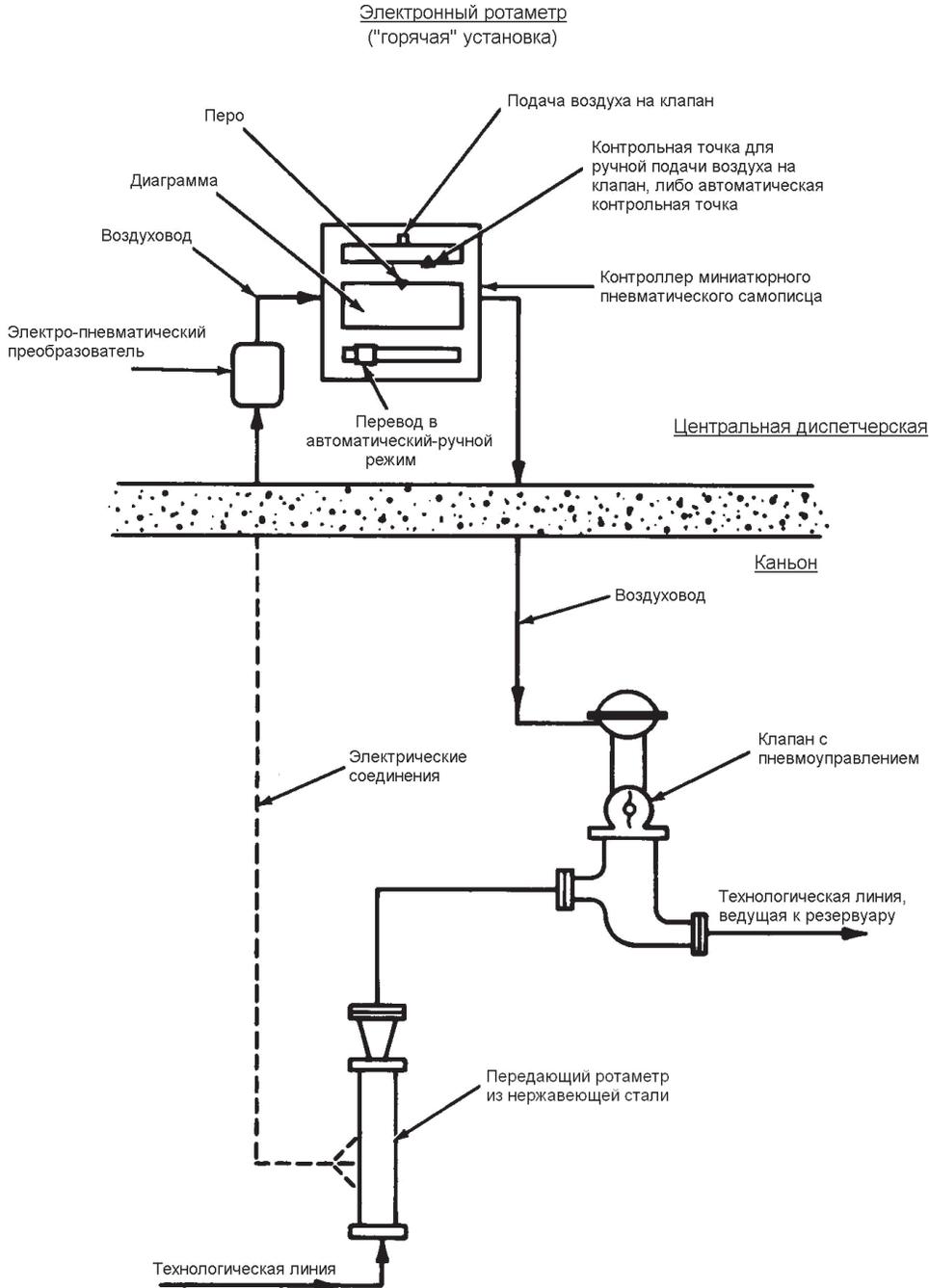


Рис. 3.27. Системы с ротаметрами [48]

Преимущество ультразвуковых расходомеров заключается в том, что они располагаются вне потока, что устраняет проблемы неблагоприятного воздействия окружающей среды и позволяет производить профилактические и ремонтные работы без нарушения основной технологической линии. Погрешность ультразвуковых расходомеров составляет порядка 0,3 % [49], но это значение может быть

существенно превышено вследствие захвата воздуха, который может вызвать образование пузырьков в жидкости.

Электромагнитный расходомер, работающий по принципу динамо-машины с потоком жидкости в качестве ротора, может использоваться только для контроля жидкостей, имеющих достаточную электрическую проводимость, в частности, для жидких металлов. Эту методику нельзя применить на перерабатывающих предприятиях к потокам водных или органических растворов, поскольку они не обладают достаточной проводимостью.

#### *Характеристики погрешности*

Сводка характеристик погрешности расходомеров, которые могут быть использованы в атомной промышленности, представлена в таблице 3.11.

#### *Оборудование*

Расходомеры, описанные в данном разделе, – именно те, что находят применение в атомной промышленности [48]. Выбор конкретной системы зависит от требуемой точности измерений, скоростей потоков и диапазона скоростей потоков, с которыми можно столкнуться.

#### *Электронный ротаметр [48]*

Специально разработанный фирмой «Фишер энд Портер» электронный ротаметр из нержавеющей стали используется для измерения потока наиболее радиоактивных жидкостей на Хэнфордском предприятии «Пурэкс» для больших резервуаров и другого технологического оборудования, предназначенного для хранения.

На рисунке 3.28 данный ротаметр представлен в разрезе. Ротаметры для измерения скорости потока жидкости используют постоянный дифференциальный перепад давления вдоль кольцевого сужения переменного сечения. Измеряемый поток поднимается вверх по вертикальной измерительной трубке в виде усеченного конуса, имеющей наибольший диаметр на верхнем конце. Поплавок внутри трубки располагается на высоте, определяемой скоростью потока, в результате изменяя круговую зону между трубкой и максимальным диаметром поплавка.

Вес поплавка компенсируется потерей кинетической энергии текущей жидкости, которая попадает в коническую измерительную трубку снизу и выходит вдоль края поплавка. Прибор градуируется путем определения положения поплавка для известной объемной скорости потока для жидкости с известным значением удельного веса:

$$F_b = F_a \sqrt{\frac{\rho_a}{\rho_b}} \quad (3-10)$$

где

$F_a$  – объемная скорость потока жидкости  $a$  (градуировка);

$F_b$  – объемная скорость потока жидкости  $b$ ;

$\rho_a$  – удельный вес жидкости  $a$ ;

$\rho_b$  – удельный вес жидкости  $b$ .

Электронные ротаметры имеют в своем составе якорь, состоящий из вертикальной трубки из нержавеющей стали, нижняя половина которого заполнена сердечником из мягкого железа, прикрепленным к нижней части поплавка. Якорь передвигается внутри двух катушек, как показано на рисунке 3.28. При увеличении площади потока поплавки вместе с якорем поднимаются вверх, при этом изменяется индуктивность двух катушек и вырабатывается сигнал, поступающий в записывающее устройство.

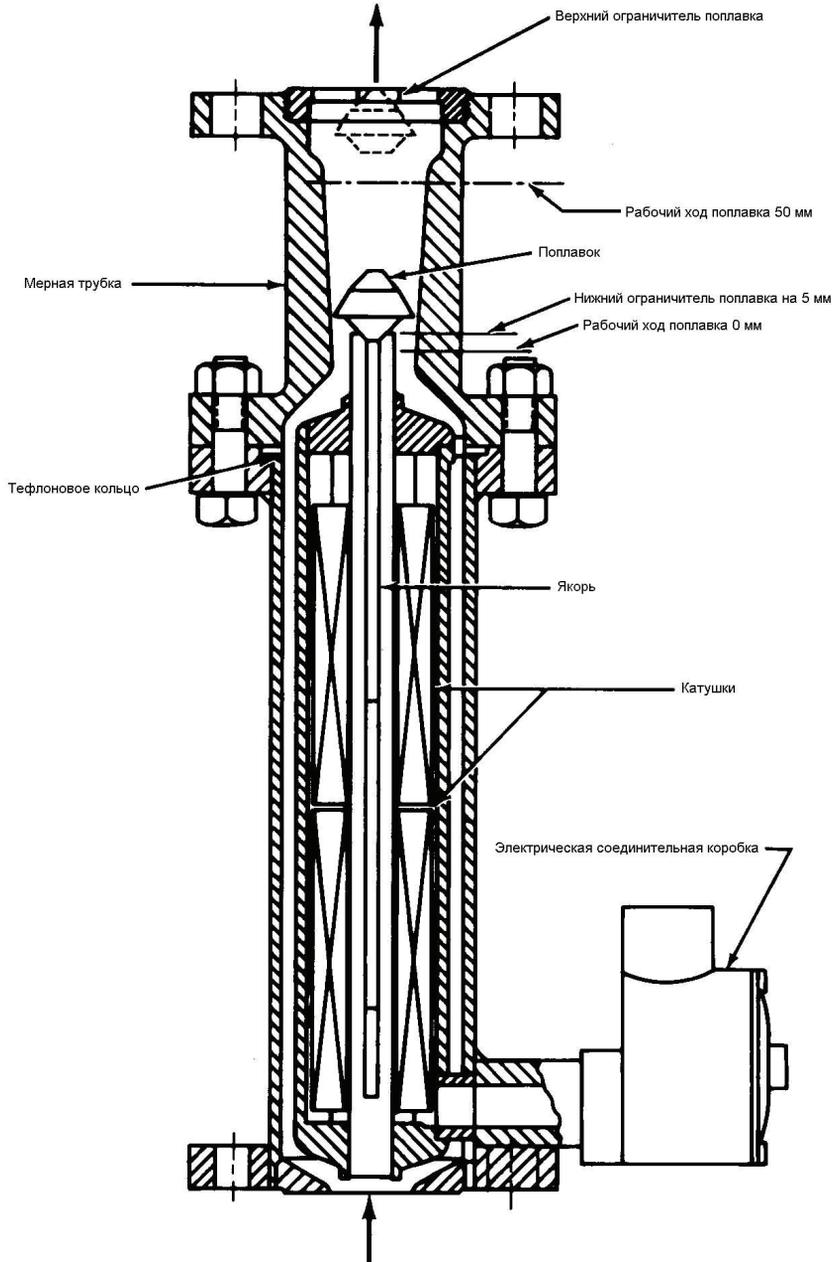


Рис. 3.28. Электронный ротаметр [48]

Таблица 3.11 – Характеристики погрешности расходомеров, применяемых в атомной промышленности<sup>1)</sup>

Тип расходомера	Точность, %	Чувствительность, %	Примечания
Расходомеры выпеснительного типа:			
Поршневой	от 0,2 до 1	1	Не используются для радиоактивных жидкостей вследствие размещения движущихся частей в технологических потоках, а также из-за проблем, связанных с присутствием в жидкости твердых веществ и наличием несущих элементов; характеризуются хорошим уровнем точности в широком диапазоне скоростей потоков; используются для «холодной» химической дозировки.
Вращающийся лопастной			
Дозирующий насос	от 0,5 до 1	2	В основном, являются устройствами для перекачки жидкостей; неприменимы для перемещения твердых веществ; сложны в устройстве и эксплуатации; используются для «холодной» химической дозировки.
Расходомеры с переменным напором:			
Диафрагменный	от 0,5 до 2	2	Предусматривают врезку в стенку трубопровода и сужение внутренней линии; постоянная высокая потеря давления; требуют наличия локального передатчика или транспортных линий во внешнюю зону; транспортные линии и разделительные диафрагмы должны быть доступны для обслуживания; наличие твердых частиц может приводить к эрозии или засорению основных элементов.
Трубка Венгури	1	–	
Трубка Пито	от 1 до 3	–	

Примечание – см. сноску в конце таблицы.

Таблица 3.11 – Характеристики погрешности расходомеров, применяемых в атомной промышленности<sup>1)</sup> (окончание)

Тип расходомера	Точность, %	Чувствительность, %	Примечания
Расходомеры с переменным сечением:			
Ротамер	от 0,5 до 2	2	Блок, состоящий из конической металлической трубки с магнитным следящим устройством и электронным передатчиком; используется для радиоактивных жидкостей; поплавки частично задерживает движение потока; постоянное падение давления.
Цилиндр с поршнем (глухим или с отверстиями)	от 0,5 до 2	–	Аналогичен ротамеру; малый зазор между поршнем и цилиндром может осложнять прохождение жидкостей, содержащих твердые частицы; о применении для радиоактивных жидкостей сведений нет.
Эрлифт	от 3 до 10	–	Прост и надежен; скорость потока жидкости связана со скоростью потока поднимающегося воздуха (ротамер); не имеет управления или элементов, расположенных в технологической зоне; широко используется для контроля передачи радиоактивных жидкостей.
Эжектор	от 5 до 20	–	См. примечания к эрлифту.
Измерители скорости течения потока:			
Турбинный	от 0,25 до 1	0,25	Широко используется при измерении и учете углеводородов; имеет движущиеся части и несущие элементы в потоке жидкости; проблеме могут представлять несмазывающие жидкости и жидкости, содержащие твердые частицы.
Вихревой	от 0,25 до 1	–	Хорошая точность; имеет вращающийся элемент в контролируемой жидкости; по сведениям, может применяться в несмазывающих жидкостях; о применении для радиоактивных жидкостей не известно.
Тепловой	2	–	Используется, в основном, для измерения медленных потоков.
Электромагнитный	1	0,25	Широко используется для радиоактивных жидкостей; не имеет движущихся частей и не создает препятствий в трубопроводе; небольшой объем технического обслуживания и ремонта; контролируемая жидкость должна быть проводящей.
Ультразвуковой	от 0,1 до 1	–	Хорошая точность и прецизионность; обычно ограничен в применении для трубопроводов диаметром менее 4 см; ограниченное применение на предприятиях.

1) Источники: [45, 47, 48, 50].

### Пневматический ротаметр [48]

Пневматические трансмиссионные ротаметры используются в основном для измерения скорости потока «холодных»<sup>7</sup> технологических жидкостей.

Принцип их действия такой же, как у электронных ротаметров, за исключением способа передачи сигнала. Разница состоит в том, что по мере того, как якорь на рисунке 3.28 перемещается, в случае пневматического ротаметра за ним перемещается пара внешних магнитов. Движение этих магнитов посредством системы механической связи управляет пневматическим передатчиком, который генерирует соответствующий воздушный сигнал, пропорциональный положению поплавка.

### Диафрагменные расходомеры [48]

Диафрагменные расходомеры, главным образом, используются для измерения параметров стоков и потоков воды, но могут быть применены для измерения параметров потоков радиоактивных жидкостей, свободных от газа.

Диафрагменные расходомеры работают на основе сужения истечения потока с постоянным сечением с потерей напора (давления). Жидкость, проходя через диафрагму, увеличивает скорость течения. При этом прирост кинетической энергии потока жидкости приводит к снижению давления  $P_2$  после прохождения диафрагмы по сравнению с давлением  $P_1$  перед диафрагмой.

Разница давлений ( $P_1 - P_2$ ) в точках перед и после диафрагмы пропорциональна скорости движения потока через диафрагму  $F$  и плотности жидкости  $\rho$ :

$$F = K_1 \sqrt{\frac{P_1 - P_2}{\rho}} \quad (3-11)$$

Расходомер, показанный на рисунке 3.29, представляет собой тонкую пластину с круглым отверстием в центре, зажатую между фланцами на стыке трубопровода таким образом, что ее плоскость перпендикулярна продольной оси трубы, а отверстие является концентрическим с трубой. Дифференциальный датчик давления подсоединен к боковым отверстиям в стенке трубы на обеих сторонах пластины таким образом, что можно измерить разность давления жидкости ( $P_1 - P_2$ ) по обеим сторонам диафрагмы.

На рисунке 3.29 представлен еще один тип расходомера – расходомер «с напором перед диафрагмой», также называемый «проточной камерой». Работа этой камеры начинается при поступлении в полость камеры жидкости, которая может вытечь из камеры только через диафрагму в стенке. Уровень жидкости в камере измеряется с помощью дифференциального датчика давления. Уровень растет до тех пор, пока гидростатический напор перед выходной диафрагмой не станет достаточно большим, чтобы поток на выходе был равен входному потоку. При этом уровень жидкости в таком установившемся состоянии, измеренный дифференциальным датчиком давления, является мерой скорости потока.

### Дозирующие насосы [48]

Дозирующие насосы используют возвратно-поступательный поршень, имеющий регулируемую длину хода и/или частоту для обеспечения нагнетания жидкости.

7 Нерадиоактивных/низкоактивных

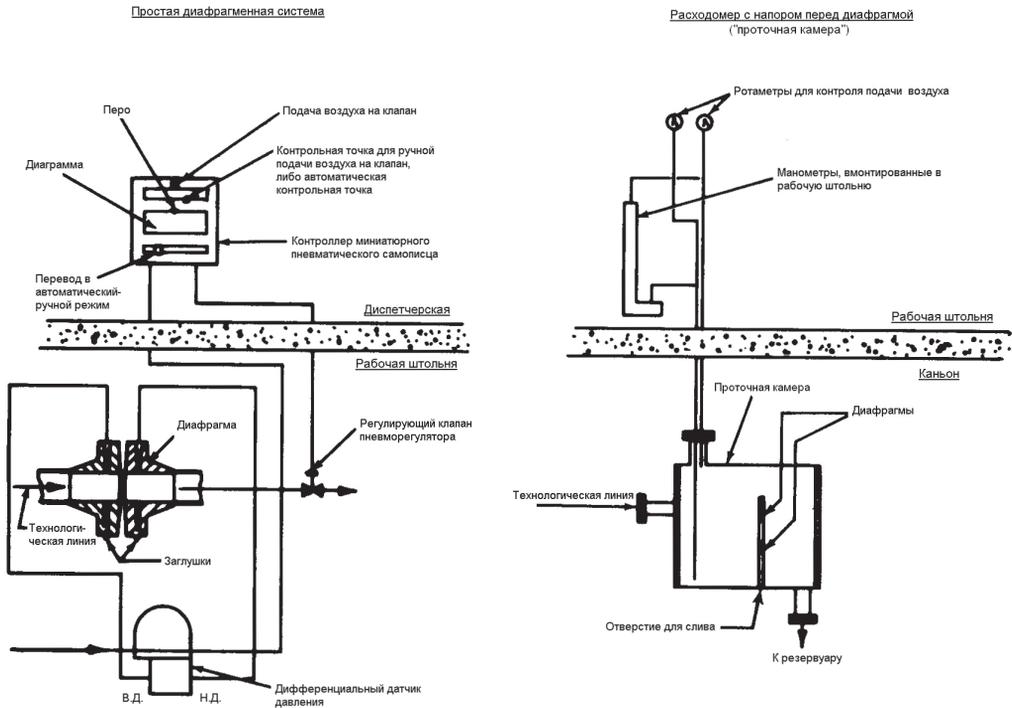


Рис. 3.29. Диафрагменные системы [48]

В условиях «холодных» технологических потоков при максимальном значении скорости потока до 0,2 галлон/мин (0,76 л/мин) часто используются дозирующие насосы компании «Милтон-Рой».

Расходомер вытеснительного типа [48]

Расходомеры вытеснительного типа (с принудительным наполнением) используются для измерения объемов технологических потоков при дозированной передаче растворов в тех случаях, когда желательно знать объем передаваемой порции.

В состав расходомера входит возвратно-поступательный поршень, который приходит в действие при поступлении фиксированного объема жидкости. Возвратно-поступательный поршень через зубчатую передачу задействует счетчик, фиксирующий суммарный поток.

Электромагнитный расходомер [47]

Электромагнитный расходомер состоит из трубопровода и устройств, генерирующих поперечное магнитное поле в трубопроводе. Трубопровод должен быть либо выполнен из непроводящего материала, либо облицован изоляцией. При протекании жидкости через такое устройство, в ней возникает электрическое поле, перпендикулярное как магнитному полю, так и вектору скорости потока жидкости. Электрическое поле обычно регистрируется в виде разности потенциалов между двумя электродами, имеющими контакт с жидкостью, но изолированными от трубы. При этом наведенный электрический потенциал пропорционален средней

скорости потока, протекающего по трубопроводу. Электроды могут быть размещены также на поверхности трубопровода из непроводящего материала (диэлектрика), как это показано на рисунке 3.30. Данный вариант размещения исключает прямой контакт электродов с протекающей жидкостью. Этот тип расходомеров в настоящее время используется на перерабатывающих заводах новых проектов.

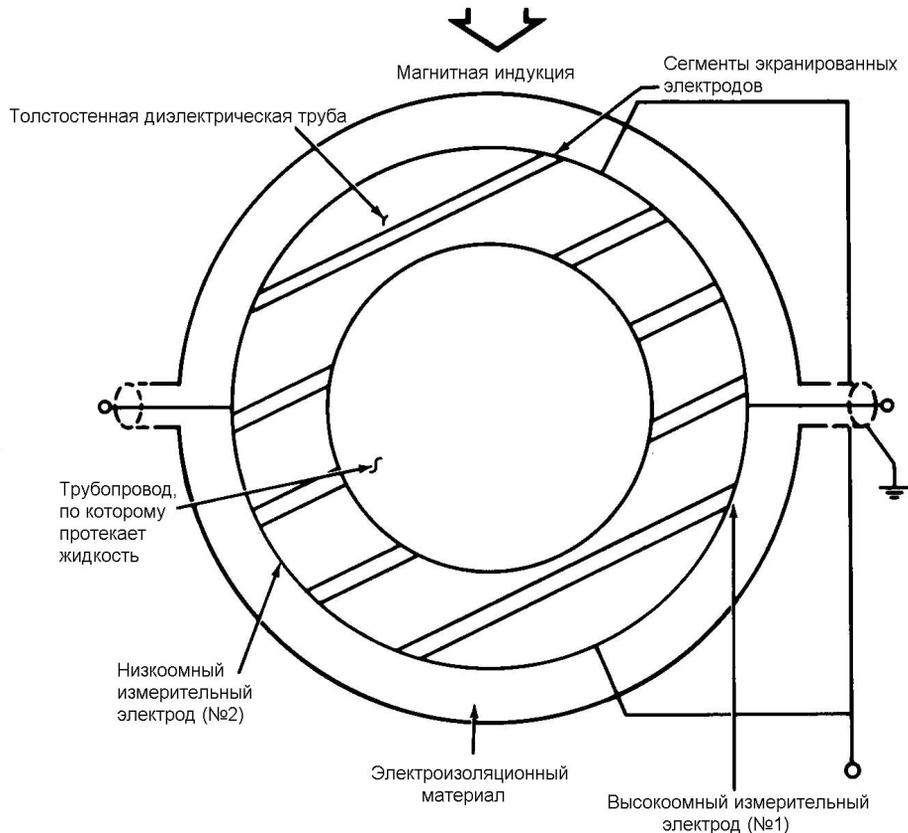


Рис. 3.30. Схема электромагнитного расходомера с регистрирующими электродами, расположенными на внешней поверхности диэлектрического трубопровода [47]

Ультразвуковой расходомер [51]

Принцип действия дифференциально-временного ультразвукового расходомера основан на передаче ультразвукового излучения между двумя преобразователями, закрепленными на противоположных сторонах выпускной трубы под известным углом к направлению движения потока (см. рисунок 3.31).

Скорость потока жидкости через трубу  $V_{nom}$  может быть описана следующей зависимостью:

$$V_{nom} = \frac{V_{36} \Delta T_{36}}{T_{36} \sin \theta} \quad (3-12),$$

где

$V_{36}$  — скорость звука в измеряемой жидкости;

$\Delta T_{36}$  – временная разность распространения сигнала от преобразователя А при наличии жидкости и без нее ( $\approx 10^{-12}$  с);

$T_{36}$  – время прохождения сигнала от преобразователя А к преобразователю Б в отсутствие потока (от 10 до 20 мкс);

$\theta$  – угол между перпендикуляром к поверхности трубы и линией, соединяющей датчики; для трубы диаметром 1 дюйм (2,54 см)  $\theta \approx 30^\circ$ .

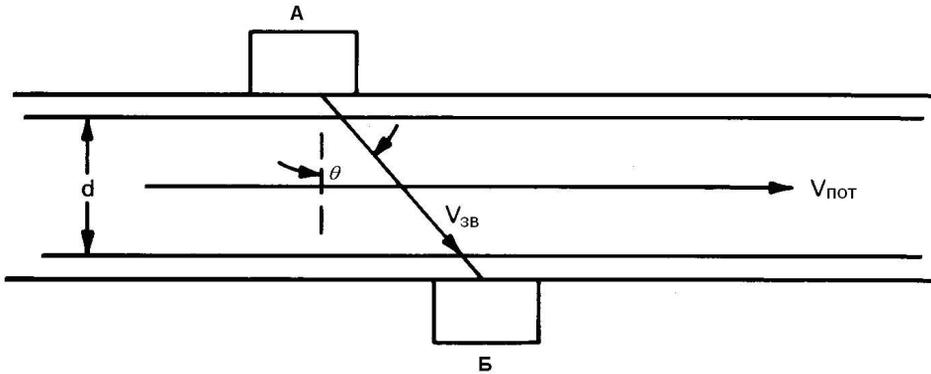


Рис. 3.31. Принцип действия дифференциально-временного ультразвукового расходомера [49]. (А – ультразвуковой приемник и передатчик в верхней части потока; Б – ультразвуковой приемник и передатчик в нижней части потока)

Другой тип ультразвукового расходомера – расходомер по времени распространения, основан на измерении времени прохождения небольшого воздушного пузырька с помощью ультразвуковых детекторов, расположенных на наружной поверхности трубопровода. Образец такого расходомера был создан в Айдахской национальной технической лаборатории [49], проведенные испытания расходомера показали погрешность измерений 0,3 %.

#### Лазерный доплеровский анемометр [51]

В лазерном доплеровском анемометре используются два пересекающихся лазерных луча. Лучи направляются под некоторым углом друг к другу и фокусируются в точке пересечения, в которой производится измерение скорости. Фотоумножитель, расположенный на противоположной стороне прозрачной трубы или трубопровода, регистрирует свет, рассеянный от частиц в измерительном объеме. Эти частицы имеют мгновенную акустическую скорость  $u$ , определяемую зависимостью:

$$u = \left( \frac{\lambda f_D}{2 \sin(\theta/2)} \right) \pi r^2 \quad (3-13)$$

где

$\lambda$  – длина волны лазерного излучения;

$f_D$  – доплеровский сдвиг частоты, вызванный движением рассеивающих частиц;

$\theta$  – угол между двумя лазерными лучами.

Таким образом, точность измерения скорости будет зависеть от точности определения доплеровской частоты. Этот сдвиг частоты света является результатом рассеяния света, вызванного движущимися частицами. Расходомеры данного типа практически не требуют калибровки, но для них необходимо наличие прозрачных участков трубопровода в зоне измерения потока.

#### *Основные источники погрешности*

Методы расходомерии традиционно характеризуются низкой точностью – погрешность обычно составляет от 1 до 3 % суммарного объема переданной жидкости или газа. Это вызвано следующими тремя источниками погрешности: 1) неоднородным распределением скорости движения потока по трубопроводу; 2) низкой чувствительностью к изменениям в параметрах потока; 3) необходимостью точного суммирования изменяющейся скорости потока за длительный период времени и по всему поперечному сечению трубы. В некоторых современных расходомерах достигнута величина погрешности порядка 0,25 % для постоянного потока и некоторых равновесных условий. Однако, среднее значение скорости потока должно определяться путем интегрирования частных скоростей потока в каждом отдельном поперечном сечении измеряемого трубопровода. Некоторые типы датчиков позволяют делать это усреднение непосредственно; для других, таких, как лазерные доплеровские расходомеры, необходимо дополнительное математическое усреднение с помощью компьютера.

Только расходомеры с возвратно-поступательными поршнями, вращающимися поршнями, визирами или лопастями могут обеспечивать погрешность измерения 0,2 %. Все типы расходомеров, используемых на Хэнфордском перерабатывающем заводе «Пурэкс», обеспечивают погрешность измерений от 2 до 3 %.

#### *Требования по контролю качества измерений*

Расходомеры должны градуироваться с использованием тех же методов, что и резервуары, т.е. путем доливания взвешенного количества или точно измеренного объема жидкости при постоянной скорости потока и при одновременной регистрации температуры, плотности жидкости и скорости ее потока (одновременно измеряемой волюметрическим методом). На основании полученных градуировочных данных могут быть построены градуировочные графики. Для обеспечения точной интерпретации показаний расходомера эти градуировочные графики должны применяться в тех же условиях, которые имели место во время градуировки. Это означает, что с целью устранения необходимости введения поправок при измерениях в технологическом процессе нужно использовать те же самые температуру, плотность, давление и время измерения, что и при проведении градуировки.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Расходомеры, основанные на количественных измерениях, такие как поршневые, обычно оснащены сумматорами [46], которые интегрируют скорость потока за время работы расходомера, чтобы получить значение объема переданной жидкости. Для получения суммарного объема при использовании расходомеров по скорости потока, среднее значение скорости потока должно быть умножено на

время. Эти вычисления, а также градуировочные расчеты, просты и могут быть выполнены на настольном калькуляторе.

#### *Обзор выбранной литературы*

Использование расходомеров в атомной промышленности в целях обеспечения гарантий нераспространения весьма ограничено, и по этому вопросу отсутствуют опубликованные данные. Сводка характеристик погрешности различных типов расходомеров, в основном используемых для неядерных применений, приведена в таблице 3.11.

## **ЛИТЕРАТУРА**

Открытые литературные источники по данной тематике, такие как книги, журнальные статьи и публикации профессиональных обществ можно найти в публичных и технических библиотеках. Отчеты, опубликованные для Комиссии по ядерному регулированию, КЯР США (U.S. Nuclear Regulatory Commission, NRC), или отчеты самой КЯР можно приобрести в рамках программ продаж КЯР/ГПБ США (NRC/GPO Sales Program, Washington DC 2055) и в Национальной службе технической информации (National Technical Information Service, Springfield, VA22161). Эти публикации также за определенную плату можно получить для изучения и копирования в Библиотеке официальных документов КЯР (NRC Public Document Room, 1717 H Street, N.W., Washington, DC). Приводимые ниже иностранные источники можно получить через указанные там же организации. Отчеты, подготовленные национальными лабораториями, бывшей Комиссией США по атомной энергии и Министерством энергетики, а также другими правительственными организациями, можно приобрести через Национальный центр научно-технической информации (National Technical Information Service, Springfield, VA 22161). Публикации стандартов ANSI можно найти в Национальном американском институте стандартов (American National Standards Institute, 1430 Broadway, New York, NY 10018, Copyrighted).

1. «Mass Calibration Techniques for Nuclear Material Control,» ANSI N15.18-1975, American National Standard Institute.
2. T. W. Lashof and L. B. Macurdy, «Precision Laboratory Standards of Mass and Laboratory Weights,» National Bureau of Standards Circular 457, 1954.
3. H. A. Hill, D. C. Mair, and B. G. Liptak, «Weight Measurement,» in *Instrument Engineers Handbook*, B. G. Liptak, Ed. (Chilton Book Co., New York, 1969), pp. 649-712.
4. J. L. Jaech, «Statistical Methods in Nuclear Material Control,» TID-26298, U.S. Atomic Energy Commission, 1973.
5. D. B. Kendall, «Weighing and Proportioning,» in *Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 22* (Interscience Publishers, New York, 1970), pp. 220-240.
6. «Uranium Hexafluoride: Handling Procedures and Container Criteria,» ORO-651-Rev 4, U.S. Energy Research & Development Administration, 1977.
7. «Procedures for Handling and Analysis of Uranium Hexafluoride,» ORO-671-1, U.S. Atomic Energy Commission, 1972.
8. D. B. Kendall, «Weight and Weight Rate of Flow,» in *Handbook of Applied Instru-*

- mentation, D. M. Considine, Ed. (McGraw-Hill Book Co., New York, 1964), pp. 5-41 to 5-54.
9. L. Bietry, «Balances and Weighing,» Mettler Instrument AG CH-8606 (Griefensee-Zurich, Zurich, Switzerland).
  10. P. H. Bigg, «Weights and Weighing,» in *Encyclopedic Dictionary of Physics. Vol. 7*, J. Thewlis, Ed. (Pergamon Press, London, 1962), pp. 748-751.
  11. D. B. Kendall, «Industrial Weighers,» in *Process Instruments and Controls Handbook*, D. M. Considine, Ed. (McGraw-Hill Book Co., New York, 1957), pp.7-8 to 7-39.
  12. «Electronic Scales and Science of Weighing,» *Quality* (December 1980).
  13. R. W. Zimmerer, «A Balance for All Seasons,» *Ind. Res. Develop.* (November 1978).
  14. «Load Cell Technology and Definitions and Recommended Load Cell Test Procedures,» *Weighing & Meas.* (July/August and September 1977).
  15. John J. Elengo, Jr., «Strain Gage Load Cells: The Electronic Solution to Weighing Problems,» No. AR-003, Revere Corporation of America, February 1979.
  16. John J. Elengo, Jr., «The Do's and Don'ts of Load Cell Selection,» No. AR-006, Revere Corporation of America, 1979.
  17. John J. Elengo, Jr., «Ten Common Questions on Load Cell Installation,» No. AR-009, Revere Corporation of America, 1979.
  18. A. H. Hammer, «A Statistical Analysis of Nuclear Material Weighing Systems at the Oak Ridge Y-12 Plant,» Y-2219, Oak Ridge National Laboratory, 1980.
  19. R. M. Schoonover, «The Equivalence of Gravimetric and Volumetric Test Measure Calibration,» NBSIR 74-454, National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C., 1974.
  20. «Volume Calibration Techniques for Nuclear Materials Control,» ANSI N15.19-1975, American National Standards Institute.
  21. J. F. Houser, «Procedures for the Calibration of Volumetric Test Measures,» NBSIR 73-787, National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C. 1973.
  22. E. R. Rosal, «Nuclear Materials Control System (NMCS), Phase II, Liquid Level Instruments for a Nuclear Fuel Reprocessing Plant,» WCAP-6034, Westinghouse Report, 1959.
  23. C. G. Hough, «Statistical Analysis-Accuracy of Volume Measurements in a Large Process Vessel,» HW-62177, Hanford Laboratories, 1959.
  24. R. J. Jones, «Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle,» TID-7029, U.S. Atomic Energy Commission, 1963.
  25. T. I. McSweeney, J. W. Johnston, R. A. Schneider, and D. P. Granquist, «Improved Material Accounting for Plutonium Processing Facilities and a  $^{235}\text{U}$ -HTGR Fuel Fabrication Facility,» BNWL-2098, Battelle Pacific Northwest Laboratories, 1975.
  26. C. L. Pleasance, «Accurate Volume Measurement of Large Tanks,» *ISA J.* **8**(5), 56-59 (1961).
  27. C. J. Rodden, Ed., «Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle,» TID-7029, 2d. Ed., U.S. Atomic Energy Commission, Chap. 4, 1972.

28. R. A. Schneider and D. P. Granquist, «Capability of a Typical Material Balance Accounting System for a Chemical Processing Plant,» BNWL-1384, Battelle Pacific Northwest Laboratories, 1970.
29. H. H. Ku, J. F. Houser, R. M. Schoonover, and J. R. Whetstone, «Liquid Level Instrumentation in Volume Calibration,» NBSIR 75-900, National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C., 1975.
30. R. M. Schoonover and J. F. Houser, «Uncertainties in the Calibration of Large Vessels,» NBSIR 10-081, National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C., 1969.
31. S. C. Suda, «Instruments and Data Analysis Methods for Volume Measurements,» BNL-50489, Brookhaven National Laboratory, 1976.
32. S. C. Suda, D. F. Shepard, «Effects of Measurement Errors on Linear Calibration Equations,» BNL-50432, Brookhaven National Laboratory, 1976.
33. L. W. Doher and J. A. Schulz, «Volumetric Calibration of Process Vessels Using Digital Computer Techniques,» RFP-488, Rocky Flats Plant, 1965.
34. D. B. Smith, «A Critical Review of Volume Measurement Technology,» Appendix C, in *Coordinated Safeguards for Materials Management in a Fuel Reprocessing Plant, Volume 2*, LA-6881, Los Alamos Scientific Laboratory, 1977.
35. F. E. Jones, R. M. Schoonover, and J. F. Houser, «In-Tank Measurement of Solution Density,» p. 534. Proc. Amer. Nucl. Soc. Topical Meet., Kiawah Island, South Carolina, November 26-30, 1979, T. R. Canada and B. S. Carpenter, Eds., National Bureau of Standards Special Publication 582, 1980.
36. Proc. Ann. Nucl. Mater. Manage. Meet., TID-7615, Denver, 1961.
37. F. M. Groth and F. O. Cartan, «Evaluation of Instrumentation for Nuclear Fuels Reprocessing Plant Input Weight Measurements,» ICP-1014, Allied Chemical Corporation, Idaho Chemical Programs, Operations Office, Idaho Falls, Idaho, 1972.
38. Redox Technical Manual, Chemical Development Section Separations Technology Division, HW-18700, Hanford Works, Richland, Washington, 1951.
39. «Preliminary Safety Analysis Report for Nuclear Fuel Recovery and Recycling Center,» XN-FR-32, Vol. 6, Rev. O, Exxon Nuclear Company, Inc., 1976.
40. D. Nentwich, D. Guta, H. Otto, and W. Scheuerpflug, «R & D Work on Safeguarding the Input to a Fuel Reprocessing Plant (Accountability Task),» KFK 1700, Kernforschungszentrum, Karlsruhe, West Germany, November 1972.
41. B. B. Parsons and J. L. Wells, «Tamper and Radiation Resistant Instrumentation for Safeguarding Special Nuclear Material,» *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-24**(1)(1977).
42. M. De Carolis and G. Bardone, «TDR Method and Apparatus for Measurement of Levels and Physical Characteristics of Moving or Static Liquids and Fluids in Pipelines or Tanks,» RT/CHI(74)7, Comitato Najinall Energia Nucleare, April 1974.
43. C. K. Mathews, H. C. Jain, S. A. Chitambar, V. D. Kavimandan, and S. K. Aggarwal, «An Independent Method for Input Accountability in Reprocessing Plants: Magnesium Tracer Technique for the Accountability of Plutonium (MAGTRAP),» BARC-809, Bhabha Atomic Research Centre, Bombay, India, 1975.
44. H. Bokelund, «Investigation of Reprocessing Input Measurement Using Tracer Technique,» Eurochemic Technical Report No. 266, NP 18577, October 1970.
45. E. A. Hakkila, J. W. Barnes, T. R. Canada, D. D. Cobb, S. T. Hsue, and D. C. Lang-

- er, «Coordinated Safeguards for Materials Management In a Fuel Reprocessing Plant,» LA-6881, Vol. II, Appendix, Los Alamos Scientific Laboratory, September 1977.
46. «Fluid Meters, Their Theory and Applications,» Report ASME Research Committee on Fluid Meters, 5th Ed., American Society of Mechanical Engineers, New York, 1959.
  47. R. D. Dowdell, Ed., *Flow, Its Measurements and Control in Science and Industry, Part Two*. p. 730, Instrument Society of America, Pittsburgh, 1974.
  48. Purex Technical Manual, HW-31000DEL Declassified, Hanford Atomic Products Operation, March 25, 1955.
  49. Cyril M. Slansky, «Technical Division Quarterly Progress Report, October 1-December 31, 1975,» ICP-1111, Idaho National Engineering Laboratory, March 1977.
  50. D. Rundquist, G. Bray, S. Donelson, J. Glancy, T. Gozani, L. Harris, R. McNamera, D. Pence, and M. Ringham, «Material Control for a Reprocessing Plant,» SAI-76-747-LJ, Science Applications, Inc., August 15, 1976.
  51. L. K. Irwin, Ed., «Flow Measurement in Open Channels and Closed Circuits,» NBS-SP-484, Vols. 1 and 2, p. 267, National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C., October 1977.
  52. L. K. Irwin, Ed., «Flow Measurement in Open Channels and Closed Circuits,» NBS-SP-484, Vols. 1 and 2, p. 471, National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C., October 1977.



# Глава 4

---

## Методы химического анализа

---

### 4.1 Введение

В настоящей главе представлен обзор химических методов определения концентрации и изотопного состава урана и плутония. В связи с тем, что в литературе описаны тысячи методов, при составлении данного обзора нам пришлось проявить избирательность и включить в него только те методы, которые с нашей точки зрения имеют первостепенную важность и принесут пользу читателю. Если какой-либо метод или методика не включены в обзор, это не означает, что они не могут быть полезными. Мы включили только те методы, которые были доступны в открытой литературе, и только те из них, которые были опубликованы на английском языке или на языке, который мы, авторы, были способны прочесть.

Для определения общего количества специального ядерного материала (далее, ЯМ) в партии необходимо знать концентрацию ЯМ и массу или объем партии в целом. Перед тем, как приступить к химическому анализу следует получить представительную пробу. Погрешность определения количества ЯМ является комбинацией погрешности измерения массы (или объема), погрешности пробоотбора и погрешности анализа.

Особую трудность для аналитика представляет анализ радиоактивных проб, которые могут содержать Th, U, Pu, высшие актиноиды и продукты распада. В большинстве случаев исходную пробу необходимо растворить, кроме случая, когда она представлена в виде раствора. Часто перед проведением химического анализа приходится отделять уран или плутоний от мешающих элементов. В этой главе перед разделами, посвященными конкретным аналитическим методикам, обсуждаются общие проблемы, вопросы пробоотбора, растворения и разделения. Аналитические методики для урана и плутония рассматриваются отдельно за исключением двух случаев, когда оба эти элемента определяются одновременно: масс-спектрометрия с изотопным разбавлением и рентгено-флюоресцентная спектрометрия.

В списке литературы в конце этой главы перечислены публикации по химическим методам определения содержания урана и плутония [1–17], полезные для общего сведения.

## 4.2 Общие проблемы

При разработке методик анализа материалов, содержащих плутоний или уран, необходимо учитывать процесс их радиоактивного распада. Сильная радиоактивность растворов, содержащих плутоний, продукты деления,  $^{233}\text{U}$  или другие актиноиды, может привести к нагреву образца, разложению растворителя, деструкции реагента и протеканию ненужных окислительно-восстановительных реакций. Например, растворы продуктов реакторного плутония будут иметь высокий уровень альфа-излучения, а растворы облученного топлива на заводе по переработке вследствие высокой концентрации продуктов деления будут иметь высокий уровень бета/гамма-излучения.

### 4.2.1 Нагрев

Основным эффектом при выделении тепла является изменение концентрации раствора вследствие испарения. В резервуарах-хранилищах плутонийсодержащих продуктов на заводе по переработке ядерного топлива испарение может приводить к заметному изменению концентрации – до нескольких десятых долей процента за неделю – если в систему не добавлять непрерывно свежую кислоту. Существенные изменения объема могут происходить даже в закрытых контейнерах – подобных тем, что используются для хранения архивных и стандартных образцов [18].

### 4.2.2 Радиация

Альфа-радиолиз приводит к разрушению таких растворителей, как вода и кислоты. Деструкция воды происходит, в основном, по следующим реакциям:



с образованием в качестве конечных продуктов пероксида водорода и водорода [19]. Образуется также некоторое количество кислорода по реакциям:



Скорость радиолитической деструкции воды уменьшается с увеличением концентрации кислоты.

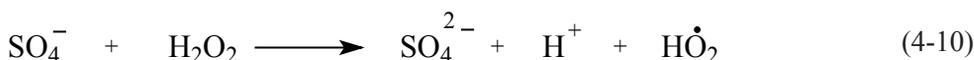
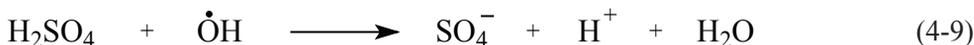
Многие аналитические методики требуют растворения плутония либо в азотной, либо в серной кислотах. Реакции деструкции азотной кислоты приведены ниже:





Наличие в водном растворе кислоты конкурирующей реакции расхода радикала водорода приводит к общему уменьшению выделения молекулярного водорода по сравнению с водой.

Радиолитический распад серной кислоты приводит к образованию перекиси водорода в качестве основного продукта. Помимо перекиси водорода образуются также  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  и  $\text{H}_2\text{SO}_5$ . Основной механизм образования перекиси водорода – рекомбинация двух гидроксильных радикалов. Установлено [20, 21], что серная кислота «удаляет» гидроксильные радикалы OH из объема раствора. Когда концентрация серной кислоты превышает некоторое предельное значение (что очень вероятно в процессе анализа растворов плутония), выход перекиси водорода падает вследствие ингибирования реакции гидроксильного радикала OH молекулярным водородом или другим гидроксильным радикалом, а также вследствие разложения перекиси водорода образующимися сульфат-ионами. Установлены следующие схемы реакций [20]:



Эти реакции оказывают существенное влияние на химию растворов плутония. Испарение растворителя приводит к постепенному росту концентрации плутония. Образующийся пероксид водорода восстановит часть Pu(VI) до Pu(IV) и окислит Pu(III) до Pu(IV) с образованием молекулярного кислорода  $\text{O}_2$ . Это приводит к увеличению давления в контейнере с образцом и может закончиться взрывом в замкнутых системах, содержащих значительные количества Pu(VI). Было показано, что в водном растворе азотной кислоты с концентрацией 8 M плутоний восстанавливается практически количественно до Pu(IV) за 2 недели хранения [22].

Большинство аналитических методов определения содержания плутония разработаны для оружейного плутония, который, в основном, представляет собой изотоп  $^{239}\text{Pu}$ . Некоторые осложнения могут возникнуть, когда эти методы применяют к реакторному плутонию, содержащему заметные количества  $^{238}\text{Pu}$  (который является интенсивным альфа-излучателем) и  $^{241}\text{Pu}$  (интенсивного бета-излучателя). Излучение может разрушать органические реактивы, используемые в процессе экстракции плутония, и уменьшать эффективность экстракции [23]. Так, под действием альфа-излучения разрушается оксалат плутония [24, с. 407]. Ученые, работающие с  $^{238}\text{Pu}$ , подчеркивают необходимость применения специальных методик [25]. Поскольку существует высокая вероятность восстановления Pu(VI) до Pu(IV) и окисления Pu(III) до Pu(IV), спровоцированных облучением, в ходе анализа следует уделять больше внимания минимизации протекания этих реакций. Таким образом, погрешность результатов анализа реакторных материалов может оказаться выше приведенных в литературе величин, полученных для оружейных материалов.

С материалами, содержащими плутоний или заметные количества  $^{233}\text{U}$ , следует работать в перчаточных боксах. Работа с облученными материалами проводится в защищенных горячих камерах.

### 4.2.3 Полимеризация

Если концентрация кислоты в растворах плутония будет недостаточно высока, в результате гидролиза может образоваться зеленый коллоидный полимер  $\text{Pu(IV)}^1$ . Скорость образования полимера зависит от концентрации плутония, концентрации кислоты и температуры [26]. В общем случае установлено, что чем ниже отношение концентрации кислоты к концентрации плутония, тем выше скорость и степень полимеризации [27, с. 84], [28].

Присутствие полимера нежелательно как в технологическом процессе, так и при проведении анализа. Образование полимера может привести к осаждению плутония в резервуарах-хранилищах и его отложению на стенках технологических трубопроводов и резервуаров, где он может явиться источником ядерной опасности. Наличие полимера означает также невозможность получения представительной пробы. Полимер оказывает влияние на процесс разделения с помощью ионного обмена и либо не экстрагируется во многие обычно применяемые растворители<sup>2</sup>, либо приводит к образованию эмульсии. Полимеризованный плутоний не определяется некоторыми аналитическими методиками, например, кулонометрией.

Нитрат плутония не следует хранить при концентрации кислоты ниже 0,5 *N*; рекомендуется диапазон от 2 до 10 *N*. К образованию полимера может привести даже недолгое локальное снижение концентрации кислоты. Поэтому никогда не следует разбавлять растворы плутония водой, а только кислотой.

Спектрофотометрический метод контроля присутствия коллоидного полимера в растворе нитрата плутония сводится к экстракции мономерного  $\text{Pu(NO}_3)_4$  в трибутилфосфат. Полимер не экстрагируется; его можно идентифицировать по спектру поглощения [29, 30].

Если полимер образовался, разрушить его достаточно сложно. Ускорить разрушение полимера можно увеличением температуры, увеличением концентрации кислоты, окислением до  $\text{Pu(VI)}$  или восстановлением до  $\text{Pu(III)}$ . По-видимому, самый простой способ сводится к следующему: поднять концентрацию азотной кислоты до 5 *N* и прокипятить раствор в течение часа или двух. В схемах анализа для разрушения полимера часто применяют обработку дымлением концентрированной хлорной кислотой и несколькими каплями плавиковой кислоты. Меры безопасности, которые необходимо соблюдать при использовании хлорной кислоты, описаны в [31, с. 3-5].

### 4.2.4 Радиоактивный распад и изотопный состав

При выполнении точных химических анализов необходимо принимать в расчет изотопный состав урана и плутония. Атомная масса природного урана (содержащего 0,7196 атомных процентов  $^{235}\text{U}$ ) составляет 238,032. Для урана с другим обогащением значение атомной массы, фигурирующее во многих аналитических методиках, следует рассчитывать. Если изотопный состав приведен в атомных процентах, атомная масса рассчитывается как сумма произведений масс изотопов,

---

Здесь и далее примечания редактора:

1 Т.н. «медуза».

2 Имеется в виду экстрагирующий растворитель (или экстрагент).

умноженных на долю соответствующего изотопа. Если изотопный состав приведен в массовых процентах, то

$$\text{атомная масса} = \frac{100}{\frac{\text{массовая доля изотопа } A, \%}{\text{атомная масса изотопа } A} + \frac{\text{массовая доля изотопа } B, \%}{\text{атомная масса изотопа } B} + \dots}$$

Атомные массы изотопов урана приведены ниже:

Изотоп	Атомная масса изотопа
<sup>232</sup> U	232,0372
<sup>233</sup> U	233,0395
<sup>234</sup> U	234,0409
<sup>235</sup> U	235,0439
<sup>236</sup> U	236,0457
<sup>238</sup> U	238,0508

Изотопный состав образца плутония зависит от способа производства и предыстории образца. Для материала, полученного облучением ядерного топлива в легководном ядерном реакторе LWR, изотопный состав зависит от исходного обогащения урана, исходной концентрации и состава плутония, выгорания топлива и периода охлаждения. Атомные массы плутония в различных образцах могут существенно отличаться друг от друга, поэтому при пересчете результатов анализа необходимо использовать соответствующие поправочные коэффициенты на изотопный состав. Атомная масса рассчитывается тем же способом, который описан для урана. В таблице 4.1 приведен список изотопов плутония, соответствующие периоды полураспада и атомные массы.

**Таблица 4.1 – Атомные массы и периоды полураспада изотопов плутония**

Изотоп	Период полураспада, лет [32, 33]	Атомная масса изотопа
<sup>238</sup> Pu	87,74	238,0495
<sup>239</sup> Pu	24,119	239,0522
<sup>240</sup> Pu	6,537	240,0538
<sup>241</sup> Pu	14,40	241,0569
<sup>242</sup> Pu	$3,87 \times 10^5$	242,0588

Важным следствием радиоактивного распада является изменение значений относительных содержаний изотопов и состава плутония во времени. Так, для стандартных образцов ЯМ Национального бюро стандартов (НБС) обычной практикой в аналитических лабораториях является корректировка значений относительного содержания изотопов, указанных в сертификате НБС, с учетом бета-распада <sup>241</sup>Pu до <sup>241</sup>Am. Марш с сотрудниками [34] установили, что влияние радиоактивного распада <sup>238</sup>Pu, <sup>239</sup>Pu, <sup>240</sup>Pu и <sup>242</sup>Pu на их дочерние изотопы урана может превысить аналогичное влияние распада <sup>241</sup>Pu – в зависимости от распределения изотопов плутония в материале. Это правило особенно применимо к материалам наподобие стандартных образцов НБС, сертифицированных для использования при анализе плутония, которые имеют низкое содержание изотопа <sup>241</sup>Pu. В работе [34] содер-

жятся подробные расчеты поправочных коэффициентов на относительные содержания изотопов, а также расчетные зависимости уменьшения массы плутония, увеличения массы урана, изменения содержания плутония в образце и изменения атомной массы плутония от времени.

Увеличение содержания  $^{241}\text{Am}$  в образце плутония может привести к искажению результатов последующего анализа плутония. Например, примесь америция может исказить результаты определения содержания плутония амперометрическим методом [35]. Перед исследованием плутония методами масс-спектрометрии или альфа-спектрометрии америций должен быть удален.

## 4.3 Неоднородность и пробоотбор

### 4.3.1 Введение

Результаты анализа могут ввести в заблуждение или оказаться совершенно бесполезными, если состав анализируемых проб не является представительным для материала в балк-форме, из которого они были отобраны. Обычно представительность проб достигается применением метода и/или плана пробоотбора, который обеспечивает каждой части материала, имеющей отличный от других состав, равную вероятность попасть в анализируемую пробу. Результаты анализа представительных проб дадут наилучшую из возможных несмещенную оценку истинного содержания урана или плутония для материала в балк-форме с минимальной погрешностью, обусловленной пробоотбором.

Представительность пробы зависит как от гомогенности материала, из которого она отбирается, так и от применяемого метода или плана пробоотбора. Очевидно, что пробы, приготовленные из гомогенного материала, будут представительными вне зависимости от выбранного метода или плана пробоотбора. С другой стороны, для очень неоднородных материалов будет сложно добиться представительности пробы даже при условии применения наиболее передовых методов или планов пробоотбора.

Можно выделить три типа неоднородности материалов, содержащих ЯМ: (1) неоднородность материала в балк-форме по объему контейнера; (2) разница состава материала между контейнерами (от банки к банке, от резервуара к резервуару) и (3) разница состава материала между группами контейнеров (от выборки к выборке, от партии к партии, от категории к категории).

В данном разделе кратко описаны основные методы перемешивания неоднородных материалов в балк-форме, группировки контейнеров в однородные партии и случайного пробоотбора материалов в балк-форме. В таблицах 4.2 и 4.3 представлены характеристики погрешности методов перемешивания и пробоотбора материалов, обычные для предприятий по производству ядерного топлива.

Таблица 4.2 – Неоднородность содержания урана в различных материалах (элементная)

Область применения	Методы перемешивания и пробоотбора	Тип неоднородности	Случайная погрешность пробоотбора, %
UO <sub>2</sub> , порошок: уран, обогащение 87,6 %, по 20 кг, в металлургических банках объемом 5 гал. (18,9 л)	Перемешать (переворачивая банку с торца на торец) 12 мин, отобрать пробы из центра банки, по одной пробе массой 50 г из каждой из трех банок партии, одна проба из каждой банки	от банки к банке	0,032 <sup>1)</sup>
уран, обогащение 88 %, по 25 кг, в транспортных контейнерах объемом 3 гал. (11,4 л)	Зачерпнуть (черпаком) пробу, по одной пробе массой 5 г из контейнера, по одному контейнеру из партии	от партии к партии	0,005 <sup>1)</sup>
уран, обогащение 88 %, по 29 кг, в банках с полиэтиленовым покрытием диаметром 12 дюймов (30,5 см), высотой 18 дюймов (45,7 см)	Зачерпнуть (ложкой) пробу массой 10 г с глубины 3 дюйма (7,6 см) ниже центра банки, по одной пробе из трех случайным образом выбранных банок из партии	от банки к банке	0,014 <sup>1)</sup>
смесь, обогащение 87 %, по 18 кг, в контейнерах из стекловолокна высотой 12 дюймов (30,5 см), диаметром 10 дюймов (25,4 см)	Перемешать (вращая) 10 мин. Отобрать из центра контейнера 3 пробы массой от 30 до 40 г и объединить	от контейнера к контейнеру	< 0,020 <sup>1)</sup>
смешанный материал в банках	Перемешать (в конусном смесителе V-типа) по 10 мин содержимое 2 банок (партия смеси из нескольких банок). Зачерпнуть ложкой по две пробы массой 50 г из каждой перемешанной банки	по объему банки	< 0,027 <sup>1)</sup>
UO <sub>2</sub> , таблетки: уран, обогащение 88 %, партии по 100 лотков, от 900 до 1200 таблеток в лотке	Случайный выбор 1 таблетки от каждых 25 лотков (4 таблетки от партии), объединить, раздробить	от партии к партии	< 0,020 <sup>1)</sup>
уран, обогащение 88,1 %, лотки с таблетками	Случайный выбор 5 таблеток из последней трети партии таблеток	внутри партии	< 0,025 <sup>1)</sup>
уран, обогащение 88 %, партия из 290 кассет, 2000 таблеток в кассете	Случайный выбор по 5 таблеток из каждой трети партии. Объединить и размолоть каждую пятизачерпнутую треть	внутри партии	< 0,008 <sup>1)</sup>
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> порошок, обогащение 75 %, субмесь, по 18 кг, в контейнерах из стекловолокна высотой 12 дюймов (30,5 см), диаметром 10 дюймов (25,4 см)	Перемешать (вращая) 10 минут. Отобрать из центра контейнера 3 пробы массой от 30 до 40 г и смешать	от контейнера к контейнеру	2,2 <sup>1)</sup>

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 4.2 – Неоднородность содержания урана в различных материалах (элементная) (продолжение)

Область применения	Методы перемешивания и пробоотбора	Тип неоднородности	Случайная погрешность пробоотбора, %
UO <sub>2</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , порошок, топливо для реактора HTGR в банках объемом 1 гал. (3,8 л), 3,5 кг	Отобрать из центра каждой банки пробу массой 15 г, смешать, провести параллельные анализы	от партии к партии	0,01
Уран, металлические пластины, топливо для реактора TRIGA	Случайный выбор параллельных проб из 20 % пластин партии	–	< 0,06 <sup>2)</sup>
(U, Th), оксиды, порошок, материал для HTGR, в полиэтиленовых бутылках объемом от 0,5 до 1 гал. (от 1,9 до 3,8 л), ≈ 1 кг	Отобрать из центра бутылки параллельные пробы массой по 15 г	–	от 0,04 до 0,18 <sup>2)</sup>
(U, Th), оксиды, покрыты SiC, материал для HTGR, в полиэтиленовых бутылках объемом от 0,5 до 1 гал. (от 1,9 до 3,8 л), ≈ 1 кг	Отобрать из центра бутылки параллельные пробы массой по 15 г	–	0,4 <sup>2)</sup>
(U, Th), частицы карбида, размером от 100 до 300 мкм, покрыты SiC, от 8 до 9 кг, в металлических бутылках	С помощью 10-ходового делителя пробы отобрать параллельные пробы массой по 15 г из каждых двух из каждых десяти бутылей	–	0,03 (300 мкм) <sup>2)</sup> 0,19 (100 мкм) <sup>2)</sup>
(U, Th), частицы карбида, размером от 100 до 400 мкм, покрыты SiC, в металлических банках объемом 1 гал. (3,8 л), 3,6 кг	Перемешать, использовать пропорциональный ротационный делитель потока Хоббета (1/10), отобрать 30 г, разделить (перемешав) на параллельные пробы по 15 г	–	0,40 (100 мкм) <sup>2)</sup> 1,3 (300 мкм) <sup>2)</sup>
U-Zr сплав, гидриды:			
порошок (тонкоизмельченный для TRIGA), в полиэтиленовых бутылках объемом от 0,5 до 1 гал. (от 1,9 до 3,8 л), 1 кг	Отобрать из центра бутылки три пробы массой по 5 г и объединить	–	2,4 <sup>2)</sup>
короткие стержни (топливная часть для TRIGA), диаметр от 0,5 до 1,5 дюйма (от 1,3 до 3,8 см), длина от 5 до 5,5 дюйма (от 12,7 до 14 см)	Случайный выбор 2 стержней (большие топливные части) или 3 стержней (малые топливные части), отрезать по 1–2 г с каждого конца каждого стержня	–	0,65 <sup>2)</sup>
Нитрат урана, растворы, в цилиндрических резервуарах объемом 300 гал. (1140 л), с кольцами Рашига	Перемешать (переканкой раствора), отобрать пробу (через отвод в циркуляционной линии) объемом от 10 до 20 мл, продолжить перемешивание, отобрать вторую пробу	по объему резервуара	0,22 <sup>1)</sup>

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 4.2 – Неоднородность содержания урана в различных материалах (элементная) (продолжение)

Область применения	Методы перемешивания и пробоотбора	Тип неоднородности	Случайная погрешность пробоотбора, %
ВОУ, растворы в ядерно-безопасных аппаратах-растворителях диаметром 5 дюймов (12,7 см), высотой 6 футов (182 см)	Перемешивать (перекачкой между резервуарами) в течение 20 мин, отобрать пробу объемом 10 мл (на выходе насоса), продолжить перемешивание 5 мин, отобрать вторую пробу	по объему резервуара	0,86 <sup>1)</sup>
Чистый скрап: UO <sub>2</sub> с примесями (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> и NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> , гомогенный порошок	Перемешать (механическим перемешиванием), зачерпнуть параллельные пробы, выполнить параллельные анализы каждой пробы	по объему контейнера	0,03
Грязный скрап: UO <sub>2</sub> / U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , порошок в металлических банках объемом 5 гал. (18,9 л), от 20 до 35 кг	Перемешивать (переворачиванием) 12 мин, зачерпнуть (ложкой) параллельные пробы массой по 40–50 г из верха центральной части, выполнить повторные анализы каждой пробы	по объему банки	3,7
Уран, неоднородный порошок, Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , твердый скрап	Зачерпнуть параллельные пробы, выполнить параллельные анализы каждой пробы	по объему контейнера	0,6
Уран, содержание от 30 до 79 %, шлак, сметки, зола, выбивки фильтров, в контейнерах из стекловолокна, облицованных полиэтиленом, объемом от 2 до 3 гал. (от 7,6 до 11,4 л), 15 кг	Отобрать из центра каждого контейнера по 4 пробы массой по 50 г; отбирать пробы только из определенной доли контейнеров, по категории специального материала	по объему контейнера	6,4 (от 0,8 до 23)
Уран, содержание 30 %, прокаленный материал в подочках для отжига	Зачерпнуть (ложкой) две пробы массой по 10 г с поверхности	внутри партии	9,1 <sup>1)</sup>
Уран, содержание 30 %, шлак из муфельной печи, в полиэтиленовых бутылках объемом 2 л	Перемешивать (в шаровой мельнице) в течение 30 мин, зачерпнуть две пробы массой по 10 г из сыпучего продукта мельницы (в бутылку)	по объему бутылки	24 <sup>1)</sup>
Уран, содержание ≈31 %, зола в банках высотой 18 дюймов (45,7 см), диаметром 10 дюймов (25,4 см), 12 кг	Зачерпнуть (ложкой) пробу массой 50 г из верхней четверти банки	от банки к банке	13 <sup>1)</sup>

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 4.2 – Неоднородность содержания урана в различных материалах (элементная) (окончание)

Область применения	Методы перемешивания и пробоотбора	Тип неоднородности	Случайная погрешность пробоотбора, %
Шлам из дробилки, в пластиковых ведрах, объемом 5 гал. (18,9 л), 18 кг	Перемешать (взболтать черпаком), зачерпнуть (черпаком) одинаковые пробы объемом по 20 – 25 мл из верха центральной части, выполнить повторные анализы каждой пробы	по объему ведра	3,5
Диуранат аммония, влажный, клеобразный, в пластиковых ведрах, объемом 5 гал. (18,9 л), 18 кг	Перемешать (взболтать черпаком), зачерпнуть (черпаком) одинаковые пробы объемом по 20 – 25 мл из верха центральной части, выполнить повторные анализы каждой пробы	по объему ведра	12
(U-Zr), оксид, очень мелкозернистый порошок (сухие остатки и осадок TRIGA) в полиэтиленовых бутылках, емкостью 2 л 5 г	Перемешивать (в роликовой мельнице) в течение 15 мин, отобрать из центральной части параллельные пробы массой по 5 г	–	2,4 <sup>2)</sup>
Рафинаг, раствор в цилиндрических резервуарах объемом 300 гал. (1140 л), с кольцами Рашига	Перемешать (перекачкой раствора), отобрать пробу (через отвод в циркуляционной линии) объемом от 10 до 20 мл, продолжить перемешивание, отобрать вторую пробу	по объему резервуара	0,62 <sup>2)</sup>

1) Оценка (см. текст).

2) Метод расчета погрешности не указан.

Таблица 4.3 – Неоднородность содержания урана в различных материалах (изотопная)

Область применения	Методы перемешивания и пробоотбора	Тип неоднородности	Случайная погрешность пробоотбора, %
UO <sub>2</sub> , смесь НОУ материалов, порошок, по 18 кг; в контейнерах из стекловолокна высотой 12 дюймов (30,5 см), диаметром 10 дюймов (25,4 см)	Перемешать (расслоить), зачерпнуть пробу однограммовой ложкой, по одной пробе массой 1 г из каждого четвертого контейнера (с различных уровней)	от контейнера к контейнеру	0,24 <sup>1)</sup>
UO <sub>2</sub> , материал НОУ, таблетки, партии по 100 лотков, от 900 до 1200 таблеток в лотке	Случайный выбор 1 таблетки от каждых 25 лотков, объединить, раздробить	от партии к партии	0,39 <sup>1)</sup>
UO <sub>2</sub> НОУ, порошок и таблетки, чистые и скрап в нескольких партиях с различным обогащением	Зачерпнуть пробу, 1 проба от партии чистого порошка, 2 пробы от партии таблеток, 3 пробы от партии порошка скрапа	от партии к партии	0,31
Зола, НОУ, 12 кг; в банках высотой 18 дюймов (45,7 см), диаметром 10 дюймов (25,4 см), 12 кг	Зачерпнуть (ложкой) пробу массой 50 г из верхней половины каждой банки	от банки к банке	1,9 <sup>1)</sup>

1) Оценка (см. текст).

### 4.3.2 Перемешивание материалов в случае неоднородности по объему контейнера

Перед пробоотбором материал каждого контейнера, из которого нужно отобрать пробу, по возможности следует тщательно перемешать или гомогенизировать, используя методики, обеспечивающие максимальную однородность материала. Простые жидкости или растворы, не содержащие твердых частиц во взвешенном состоянии (или иных фаз), могут быть перемешаны при помощи взбалтывания, барботажа или рециркуляции. Однако при использовании любого метода перемешивание затруднено, если раствор содержит твердую или иную фазу во взвешенном состоянии. Если есть такая возможность, твердый остаток необходимо выделить из раствора или растворить его перед тем, как приступить к перемешиванию и отбору проб. Если необходимо отобрать пробы из многофазной системы, пробоотбор следует производить в ходе перемешивания с применением максимально эффективного метода случайного выбора.

С некоторыми сыпучими и порошкообразными материалами, такими как зола из муфельной печи и прокаленный скрап, могут возникнуть трудности на стадии перемешивания. Параметры, влияющие на гомогенность сухих порошков или сыпучих материалов, приведены ниже в порядке значимости [36]:

- (1) отклонения в составе в зависимости от размера, плотности и формы частиц;
- (2) диапазон размеров частиц;
- (3) диапазон плотности частиц;
- (4) диапазон форм частиц;
- (5) сцепление или слипание частиц.

Способы перемешивания изучали многие исследователи. Классификация процессов перемешивания приведена Лэйси в работе [37]. Он выделяет три вида перемешивания:

- (1) *диффузионное перемешивание* – процесс, имеющий место, когда одни частицы перекатываются по наклонной поверхности, образованной кучкой остатальных частиц; например, при вращении и пересыпании.
- (2) *сдвиговое перемешивание* – процесс, имеющий место, когда в порошке образуются плоскости скольжения; например, при помешивании.
- (3) *конвективное перемешивание* – процесс, имеющий место, когда внутри массы порошка образуются вращающиеся структуры; например, при сильной вибрации.

Когда частицы относительно одинаковы, все три описанных действия приведут к получению случайно распределенной смеси. Однако если физические свойства частиц (такие как размер и форма частиц, а также их плотность) варьируются в широком диапазоне, то диффузионное и сдвиговое перемешивание не приводят к желаемому результату – перемешивание затрудняется или приводит к расслоению (сегрегации) частиц. Оба этих метода включают движение небольших фракций материала вблизи массы относительно неподвижных частиц, что способствует расслоению. Наоборот, конвективное перемешивание включает движение относительно больших фракций материала. Соответственно, вероятность раз-

деления смеси частиц по какому-либо признаку уменьшается, и перемешивание становится более эффективным [38]. В таблице 4.4 представлены качественные оценки характеристик доступных смесителей, которые могут быть использованы для перемешивания частиц, проявляющих склонность к расслоению.

### **4.3.3 Гомогенизация материалов в случае неоднородности между контейнерами или между группами контейнеров**

Если группа контейнеров характеризуется небольшими различиями материала в контейнерах, то в пределах данной группы выбор контейнеров, из которых будут отобраны пробы для последующего анализа, можно проводить случайным образом. Таким образом, каждому контейнеру предоставляется равная вероятность быть выбранным. Если же разница составов материалов в контейнерах существенна, то применение метода случайного выбора может привести к возникновению большой погрешности пробоотбора. Поэтому перед применением метода случайного выбора важно рассортировать контейнеры по группам, в пределах которых материалы будут близкими по составу. Группировка по однородным категориям (стратам) с последующим случайным выбором контейнеров для анализа в пределах каждой страты называется методом случайного стратифицированного выбора. Данная методика снижает погрешность пробоотбора, обусловленную неоднородностью материала между контейнерами. Применение метода случайного стратифицированного выбора особенно важно при проведении физической инвентаризации в начале и конце отчетных периодов.

Стратификация контейнеров на однородные группы обычно не представляет сложности для сырьевых материалов и готовых продуктов, которые однородны, хорошо охарактеризованы и соотнесены с партиями или сериями выпуска. В то же время скрап и отходы имеют очень широкий диапазон физических свойств и химического состава. Чаще всего такие материалы плохо охарактеризованы, и концентрация ЯМ может сильно изменяться от контейнера к контейнеру. Поэтому перед упаковкой скрап обычно необходимо рассортировать, чтобы избежать большого разброса концентрации ЯМ между контейнерами. Дополнительно снизить погрешность пробоотбора позволит тщательная стратификация контейнеров на однородные группы по концентрации ЯМ перед применением метода случайного выбора контейнеров для отбора проб.

### **4.3.4 Общие методы случайного пробоотбора [39]**

Методики пробоотбора варьируются от простого отбора проб погружением или зачерпыванием до применения изошренных механических приспособлений, отбирающих фракции по всему поперечному сечению материала в контейнере или протекающем потоке. Выбор методики пробоотбора зависит от соотношения однородности материала и требуемой точности измерений, типа и числа учетных единиц или контейнеров, которые необходимо проанализировать, возможности доступа и сопутствующего риска возникновения опасной ситуации. Материалы, находящиеся в обращении в атомной промышленности, зачастую не настолько однородны, чтобы можно было доверять методам произвольного выбора, таким

как зачерпывание проб из легкодоступных частей материала. Поэтому следует использовать случайный выбор или практически доступные близкие приближения к случайному выбору. Для этого необходимо выбирать единичные пробы таким образом, чтобы каждая единичная проба в генеральной совокупности<sup>3</sup> таких проб имела конечную и предсказуемую вероятность выбора.

К методикам и устройствам, применяемым обычно для отбора проб жидкостей и порошков, которые могут быть использованы для случайного выбора проб, относятся следующие:

- (1) *зонд для отбора проб жидкостей* – закрытая бутылка или трубка, которую можно открыть для заполнения на любом желаемом уровне жидкости;
- (2) *зонд для отбора проб порошков* – закрытая трубка, которую погружают в материал и затем открывают, позволяя ей заполниться порошком в желаемой зоне (обычно на всю длину зонда);
- (3) *вакуумный или пневматический зонд* – трубка с открытым концом, из которой можно откачивать воздух, чтобы втянуть порошок или жидкость через трубку в пробоприемник. Трубка погружается в материал с той же скоростью, с какой материал поднимается по ней;
- (4) *керноотборник* – трубка с открытым концом, которую вставляют в материал, достаточно вязкий или липкий, чтобы остаться в трубке при ее вытаскивании;
- (5) *погружная трубка* – подобна керноотборнику; простая трубка с открытым концом с малым диаметром медленно погружается в жидкость, после этого верхнее отверстие закрывают, чтобы предотвратить вытекание жидкости при извлечении трубки;
- (6) *шнековый пробоотборник* – шнек в трубке, который поднимает материал по трубке, погруженной в материал (аналогично вакуумному зонду);
- (7) *поточный пробоотборник* – делитель потока, непрерывно или периодически отбирающий порции перемещающегося материала. Пробоотборники такого типа легко автоматизируются. Существует множество вариантов схожей конструкции, использующихся для отбора проб порошков и жидкостей (например, (10) – вращающийся дисковый пробоотборник);
- (8) *выходной пробоотборник* – ручной или механический отбор порций материала на выходе конвейера или смесителя. При работе с жидкостями отбор может производиться из дренажной трубки;
- (9) *пробоотборник на сливном кране* – отбор жидкого образца из потока, резервуара или рециркуляционного трубопровода через определенную трубу и кран;
- (10) *вращающийся дисковый пробоотборник* – вращающееся устройство, захватывающее небольшие порции (по всей площади поперечного сечения) движущегося потока через небольшие интервалы времени;
- (11) *делитель проб* – устройство, отбирающее случайным образом пробы из материала, введенного в делитель.

3 Т.н. генеральной пробе.

Таблица 4.4 – Характеристики смесителей

Тип смесителя	Выпуск партиями или непрерывно	Основной механизм перемешивания	Расслоение (применимость для составляющих с разными свойствами)	Освое перемешивание	Прогота опорожнения	Склонность к расслоению при опорожнении	Простота очистки
Горизонтальный барабан	Партиями	Диффузионный	Плохая	Плохое	Плохая	Плохая	Хорошая
Смеситель Ледажа	Партиями	Конвективный	Хорошая	Хорошее	Хорошая	Хорошая	Плохая
Слетка наклоненный барабан	Непрерывно	Диффузионный	Очень хорошая	Плохое	Хорошая	Хорошая	Хорошая
Сильно наклоненный барабан	Партиями	Диффузионный	Плохая	Хорошее	Плохая	Плохая	Хорошая
Вертикальный цилиндр с мешалкой	Партиями	Сдвиговый	Плохая	Хорошее	Хорошая	Плохая	Хорошая
Смеситель V-типа	Партиями	Диффузионный	Плохая	Плохое	Хорошая	Плохая	Хорошая
Смеситель Y-типа	Партиями	Диффузионный	Плохая	Плохое	Хорошая	Плохая	Хорошая
Двойной конус	Партиями	Диффузионный	Плохая	Плохое	Хорошая	Плохая	Хорошая
Куб	Партиями	Диффузионный	Недостаточная	Хорошее	Хорошая	Плохая	Хорошая
Ленточный смеситель	Партиями	Конвективный	Хорошая	Медленное	Хорошая	Очень хорошая	Очень хорошая
Ленточный смеситель	Непрерывно	Конвективный	Хорошая	Очень хорошее	Хорошая	Хорошая	Очень хорошая
Воздушно-струйный смеситель	Партиями	Конвективный	Очень хорошая	Хорошее	Хорошая	Хорошая	Очень хорошая
Смеситель Науты	Партиями	Конвективный	Хорошая	Хорошее	Хорошая	Хорошая	Плохая

### 4.3.5 Характеристики методов пробоотбора

Из приведенного выше обсуждения ясно, что характеристики методов пробоотбора зависят от ряда параметров, не связанных с самими методами пробоотбора, в том числе:

- (1) физических и химических свойств отбираемого материала;
- (2) степени и типа неоднородности материала;
- (3) способа перемешивания и других методов предварительной подготовки, используемых перед пробоотбором;
- (4) размера, формы и других свойств контейнеров, из которых предстоит отбирать пробы.

В обзорах установок по производству ядерного топлива характеристики погрешности различных методов, применяемых в тех или иных ситуациях, приводились или рассчитывались на основании имеющихся данных. Значения случайной погрешности пробоотбора, полученные для обычных типов материалов, методов перемешивания, методов пробоотбора и других условий, приведены в таблицах 4.2 и 4.3.

Погрешности методов пробоотбора, приведенные в таблицах, подразделяются на две категории в зависимости от того, каким образом они оценивались. Если значение погрешности указано без примечаний, это значит, что установка определила случайную погрешность пробоотбора, взяв несколько одинаковых проб и выполнив повторные анализы каждой пробы. В этом случае погрешность пробоотбора можно отделить от аналитической погрешности:

$$\sigma_s^2 = (\sigma_t^2 - \sigma_a^2)^{1/2}, \quad (4-11)$$

где

$\sigma_s$  – случайная погрешность, связанная с пробоотбором;

$\sigma_t^2$  – объединенная случайная дисперсия всех анализов всех проб;

$\sigma_a^2$  – случайная дисперсия, оцененная на основании повторных анализов, проведенных на каждой из проб.

Однако на некоторых установках повторные анализы выполнялись не на каждой пробе, и случайная погрешность пробоотбора не отделена от аналитической погрешности. В таких случаях случайная погрешность пробоотбора грубо оценивалась в предположении, что дисперсия результатов повторных анализов стандартных образцов приблизительно равна случайным аналитическим дисперсиям, и что

$$\sigma_s = (\sigma_s^2 - \sigma_{st}^2)^{1/2}, \quad (4-12)$$

где

$\sigma_s$  – оцененная случайная погрешность пробоотбора;

$\sigma_s^2$  – случайная дисперсия, основанная на единичных анализах одинаковых проб;

$\sigma_{st}^2$  – случайная дисперсия повторных анализов стандартных образцов.

Эти значения расцениваются как грубые оценки погрешности пробоотбора, поскольку аналитическая погрешность может быть следствием иных отличий проб и стандартных образцов, помимо неоднородности. В тех случаях, когда при-

ведено значение «менее чем», погрешность пробоотбора, по-видимому, должна быть меньше, чем аналитическая погрешность.

Из этих данных можно сделать два общих вывода. (1) Исходные сырьевые материалы и урансодержащие продукты обычно характеризуются высокой степенью гомогенности. Поэтому для получения представительных проб требуются относительно простые методы пробоотбора. (2) Скрап и отходы очень неоднородны, поэтому для этих материалов погрешности пробоотбора являются существенными. Во избежание возникновения больших погрешностей пробоотбора следует выбирать подходящие методы перемешивания для гомогенизации исследуемого материала до максимально достижимой однородности. Для получения представительной пробы также следует применять подходящие методы пробоотбора. Более подробное обсуждение процедур пробоотбора и расчеты погрешностей пробоотбора приведены в работах [39-43].

## 4.4 Перевод пробы в раствор

### 4.4.1 Введение

Во многих аналитических методиках следующим этапом после пробоотбора идет растворение пробы. Перевод пробы в раствор должен быть полным и осуществляться количественно, а получающийся раствор должен подходить для дальнейшего анализа выбранным методом. Таким образом, выбор реактивов и методик, применяющихся для растворения, будет зависеть от требований, накладываемых конкретным аналитическим методом [41-43]. Эти требования приведены в оригинальных статьях и в описаниях каждого из аналитических методов, приведенных в данном справочнике. В данном подразделе представлено общее обсуждение методов перевода пробы в раствор.

Растворение урана и его соединений происходит обычно достаточно просто. Однако растворение топлива  $(U,Th)C_2$  в виде гранул, покрытых карбидом кремния, применяемого в некоторых высокотемпературных ядерных реакторах, представляет собой уникальную задачу [44]. В случае плутония и его соединений особую проблему представляет диоксид плутония вследствие его тугоплавкости. Чем выше температура обжига, тем более тугоплавким становится материал и тем хуже он подвергается растворению. Оксид плутония, обожженный при температуре ниже  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , легко растворяется в подходящих кислотах. Оксид, обожженный при температуре свыше  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , растворить сложнее. Для этого может потребоваться методика сплавления или комбинация методик растворения в кислоте и сплавления [45].

Смесь оксидов урана и плутония сохраняет большую часть свойств тугоплавкости диоксида плутония, но скорость его растворения выше скорости перехода в раствор чистого диоксида плутония [46]. Обычно смесь оксидов можно растворить в кислотах, но иногда требуется применение методики сплавления. Для полного растворения некоторых образцов может потребоваться применение обеих методик [44].

В следующих разделах кратко обсуждаются различные методики растворения. За более подробным описанием процедур читатель отсылается к работам, на которые приведены ссылки.

#### 4.4.2 Урансодержащие материалы [42, 44, 47, 48]

##### 4.4.2.1 Растворение в азотной кислоте

Металлический уран и многие его соединения легко растворяются в концентрированной азотной кислоте (15,9 *M*; удельный вес 1,42 г/см<sup>3</sup>). Эту кислоту используют всякий раз, когда применяемый метод анализа допускает присутствие в растворе нитрат-иона.

Растворение таблеток можно ускорить, раздробив их на мелкие куски с помощью ступки Платнера, используя молоток для нанесения одного резкого удара по пестику. Полученные куски не следует перетирать до порошка, поскольку это может привести к внесению в пробу примесей или избыточному окислению диоксида урана. Окисление повлияет на результаты взвешивания пробы, которое необходимо для определения исходной стехиометрии материала таблетки.

##### 4.4.2.2 Растворение в фосфорной кислоте

При использовании высокоточного, разработанного Нью-Брунсуикской лабораторией (НБЛ) варианта метода Дэвиса-Грея для растворения больших количеств (3 г и более) материала пробы применяется фосфорная кислота (14,8 *M*; удельный вес 1,70 г/см<sup>3</sup>) вместе с плавиковой кислотой. В этом методе фосфорная кислота используется в качестве среды, обеспечивающей растворение без окисления. В этом случае не требуется применение избыточного количества восстановителя – Fe(II). Растворение порошка диоксида урана смесью кислот протекает с приемлемой скоростью, но растворение таблеток может протекать медленно. Растворение в фосфорной кислоте целых таблеток нецелесообразно вследствие низкой скорости этого процесса. Размельченные таблетки, весящие порядка 0,25 г, могут быть переведены в раствор менее чем за 3 ч путем нагревания в сосуде с обратным холодильником.

##### 4.4.2.3 Растворение в хлорной кислоте

Хлорная кислота (11,7 *M*; удельный вес 1,67 г/см<sup>3</sup>) рекомендуется для растворения проб диоксида урана массой 5 г при использовании метода титрования с восстановителем Джонса и бихроматом калия. В этом случае следует избегать применения азотной кислоты, поскольку нитрат-ионы мешают данному аналитическому методу. Растворение следует проводить способом, исключая потерю урансодержащего материала вследствие разбрызгивания на стадии обработки дымлением. Подходящее оборудование представлено на странице 3-3 работы [42].

##### 4.4.2.4 Растворение в серной кислоте

Иногда с целью удаления летучих примесей из растворов больших проб (от 3 до 5 г) необходимо применять обработку дымлением. Для дымления серной кислотой также применимо оборудование, рекомендованное для растворения проб в хлорной кислоте.

#### 4.4.2.5 Растворение урансодержащих материалов [47]

В НБЛ для растворения различных урансодержащих материалов применяются перечисленные ниже методы:

Материал	Обработка
U, UO <sub>3</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , UF <sub>4</sub>	Растворить в HNO <sub>3</sub> . Обработать аликвоты проб дымлением с H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Порошок и таблетки UO <sub>2</sub> , диуранат аммония, отходы и UO <sub>2</sub> -ThO <sub>2</sub>	Растворить в HNO <sub>3</sub> , профильтровать, сплавить остаток с NaHSO <sub>4</sub> или Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , растворить, объединить растворы. Обработать аликвоты проб дымлением с H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Рудные концентраты	Растворить в HNO <sub>3</sub> . Обработать аликвоты проб дымлением с H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> и HF
Топливные гранулы HTGR (покрытые карбидом кремния, пиролитическим углеродом, карбидом урана и тория)	(1) Прокалить, чтобы избавиться от углерода, сплавить с Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , растворить брикет и обработать дымлением с H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> и HF для удаления диоксида кремния. Осадить уран с помощью NH <sub>4</sub> OH, чтобы удалить избыточные количества флюса, растворить осадок в HNO <sub>3</sub> . Обработать аликвоты проб дымлением с H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  (2) Прокалить, чтобы избавиться от углерода, обработать Cl <sub>2</sub> при температуре 900°C, чтобы разложить карбид кремния. Прокалить, как указано в (1), растворить как UO <sub>2</sub> -ThO <sub>2</sub>
UC и UC <sub>2</sub>	Прокалить, растворить в HNO <sub>3</sub> , расплавить нерастворенный остаток. Обработать аликвоты проб дымлением с H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
U-Al, U-Si, UO <sub>2</sub> -SS <sup>1)</sup>	Растворить в смеси HCl – HNO <sub>3</sub> ; обработать HClO <sub>4</sub> , профильтровать. Выпарить диоксид кремния с HF, сплавить остаток с Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . Обработать аликвоты проб дымлением с HClO <sub>4</sub>
Сплавы и окалина смеси облученного урана и продуктов деления	Растворить в смеси HCl – HNO <sub>3</sub> ; обработать остаток дымлением с NaOCl и NaOH, подкислить HCl, объединить растворы. Обработать аликвоты проб дымлением с HClO <sub>4</sub> . (Остаток окалины необходимо вскрыть плавлением с NaOH)
Пробы золы	Сплавить с Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – NaNO <sub>3</sub> (5:1) и/или NaHSO <sub>4</sub> , растворить брикет в смеси HNO – HClO <sub>4</sub> . Выпарить диоксид кремния с HF, обработать HClO <sub>4</sub> . Обработать аликвоты проб дымлением с H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Nb-Zr и UO <sub>2</sub> -BeO	Растворить в HNO <sub>3</sub> – HF. Обработать аликвоты проб дымлением с H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> или HClO <sub>4</sub> . (Большие количества ниобия можно удалить осаждением с помощью SO <sub>2</sub> )
Растворы из аппарата-растворителя, органические растворы и отходы	При необходимости гомогенизировать многофазные смеси. Разрушить органические соединения горячей смесью H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – HNO <sub>3</sub> . Обработать аликвоты проб дымлением с H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
U-Zr	Растворить в HF. Обработать аликвоты проб дымлением с H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> или HClO <sub>4</sub>

1) 2S-кислота

#### 4.4.3 Плутонийсодержащие материалы [41]

##### 4.4.3.1 Растворение в кислотах

При использовании только кислот, металлический плутоний и тугоплавкий диоксид плутония можно растворить в азотной кислоте с концентрацией от 12 до 16 M, содержащей плавиковую кислоту с концентрацией от 0,05 до 0,25 M [46, 48, 49]. Оксид плутония, полученный обжигом при температуре ниже 800 °C, легко растворяется в горячей смеси 8 M HNO<sub>3</sub> – 0,1 M HF. Данная смесь кислот исполь-

зуется для этого материала чаще всего [45]. Зачастую процесс растворения можно ускорить, добавив на поздних стадиях растворения 1-2 капли 48 % HF, особенно если обрабатывается материал, полученный обжигом при высоких температурах<sup>4</sup>.

Сообщалось [49], что диоксид плутония, полученный обжигом при температуре ниже 950 °С, можно растворить в смеси 11 М HCl – 0,1 М HF. Процесс растворения осуществляют в плотно (но не герметично) закрывающихся тefлоновых стаканах с крышками при температуре от 95 °С до 100 °С.

Кислотная среда для растворения в виде смеси 9 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5 мл), 14 М HNO<sub>3</sub> (1 мл) и сульфата аммония (2,5 г) позволяет повысить температуру растворения и подходит для высокотемпературного диоксида плутония, а также для топлива из смеси оксидов плутония и урана или оксидов плутония и тория [50]. Азотная кислота требуется только в случае присутствия в пробе урана. Пробу нагревают в смеси в течение 30 мин, после этого обрабатывают дымлением в течение 2 ч (4 ч в случае оксидов плутония и тория). После этого охлажденная проба разбавляется водой.

Методика растворения в кислоте с использованием герметизированной трубки [51, 52] полезна для обработки многих тугоплавких материалов, включая диоксид плутония, полученный обжигом при высоких температурах [53-56]. Эта методика обеспечивает эффективное растворение при высоких температурах (от 310 °С до 325 °С) и давлении (до 2,8 МПа или 400 фунтов на квадратный дюйм), создаваемых в кварцевой трубке. При этой методике требуется выполнение многих операций, однако она позволяет провести растворение при рабочей температуре за промежуток времени от 2 до 48 ч в зависимости от материала пробы. В трубке обычно используют смесь кислот: 12 М HCl (7 мл) и несколько капель 11,7 М HClO<sub>4</sub>. Хорошие результаты были получены также при использовании 15,9 М HNO<sub>3</sub> вместо HClO<sub>4</sub> [56]. Поскольку методика включает в себя операции под высоким давлением, ее может применять только обученный персонал под соответствующим наблюдением. За описанием оборудования и за подробными инструкциями следует обращаться к цитируемой литературе и строго придерживаться изложенных требований.

Для растворения высокотемпературного диоксида плутония, а также ряда других материалов в работах [57, 58] предложено использовать метод кислотного растворения в герметизированном тefлоновом контейнере, помещенном в металлический корпус. Данная методика представляет собой разновидность методики с герметизированной трубкой, но менее опасна. Время растворения достигает 40 ч при температуре до 275 °С и давлении до 34,5 МПа (5000 фунтов на квадратный дюйм).

#### 4.4.3.2 Сплавление

Во многих случаях методы сплавления приводят к получению более удовлетворительных результатов с точки зрения полного растворения тугоплавких материалов, содержащих плутоний [59], чем обработка кислотами. Пробу тугоплавких оксидов массой до 1 г можно с легкостью растворить после обработки бисульфатом натрия при температуре от 600 °С до 625 °С в течение 20–25 минут [59, 60].

Для растворения тугоплавких оксидов плутония применяется сплавление и с другими солями. Так, быстрое растворение может быть достигнуто при использовании смеси гидроксида и пероксида натрия [61], однако в этом случае могут возникнуть проблемы с сосудом для плавления. Также используется бисульфат аммония [62].

4 Т.н. высокотемпературный материал (в частности, диоксид плутония).

Минусом этой методики является длительность процесса – для полного сплавления потребуется минимум 3 ч. Рекомендуются смеси бисульфата натрия и пиросульфата калия [63], пиросульфата натрия и пиросульфата калия [50], пиросульфата калия и пероксида натрия [64], однако сплавление с любой из перечисленных смесей может привести к образованию нерастворимых калийных солей плутония [65].

#### 4.4.3.3 Комбинация методов растворения в кислотах и сплавления [41]

Если образец не удается полностью растворить в смеси  $\text{HNO}_3$  – HF, и повторное растворение является нецелесообразным, нерастворимый остаток можно сплавить с бисульфатом натрия. Нет необходимости фильтровать осадок и обрабатывать его отдельно. Вместо этого и раствор, и остаток можно перенести в платиновую чашку, упарить до сухого состояния, а образовавшиеся соли и остаток сплавить с бисульфатом натрия. Такой способ называют методикой выщелачивания-сплавления [66].

#### 4.4.3.4 Другие замечания [41]

Преимущество сплавления с бисульфатом натрия заключается в том, что если требуется очистка раствора пробы методом ионного обмена, то не требуется дополнительное применение пероксида водорода для перевода плутония в четырехвалентное состояние – процесс сплавления сам по себе приводит к желаемому превращению [60].

К проблемам, связанным с процедурой сплавления, следует отнести возможность внесения в пробу примесей, которые могут присутствовать в соли. Примеси могут присутствовать в количестве, достаточном для искажения результата последующего анализа. Например, если как в расплаве соли, так и в пробе присутствует железо, мешающее проведению количественного анализа, то вводимая поправка на железо должна учитывать концентрацию железа, обнаруженную в аликвоте того же конечного раствора, который использовался при анализе. Реактивы кислот обычно содержат малое количество примесей, вследствие чего растворение в кислотах не вносит существенных погрешностей в последующий анализ. В любом случае, применяя какую бы то ни было методику растворения, аналитик должен учитывать возможность внесения примесей в пробу.

#### 4.4.3.5 Растворение плутонийсодержащих материалов [47]

Методы растворения, используемые в НБЛ для различных плутонийсодержащих материалов, представлены ниже:

Материал	Обработка
Pu, Pu-Al и Pu-Ga	6 N HCl или 18 N $\text{H}_2\text{SO}_4$
U-Pu-Mo	3 N HCl – 8 N $\text{HNO}_3$ – 0,1 N HF
$\text{PuO}_2$ и $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$	8 N $\text{HNO}_3$ – 0,1 N HF или сплавить с $\text{NaHSO}_4$
$\text{PuO}_2$ , обожженный при температуре выше 800 °C	Сплавить с $\text{NaHSO}_4$ или 8 N $\text{HNO}_3$ – 0,1 N HF (длительное нагревание)
(U-Pu)C	Прокалить, растворить в 8 N $\text{HNO}_3$ – 0,1 N HF или сплавить с $\text{NaHSO}_4$
Кальцинированная зола	Сплавить с $\text{NaHSO}_4$ или выщелочить в 8 N $\text{HNO}_3$ – 0,1 N HF и сплавить остаток с $\text{NaHSO}_4$

Материал	Обработка
Остатки футеровки: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, CaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и SiO <sub>2</sub>	Сплавить с NaHSO <sub>4</sub> , растворить в 2–8 <i>N</i> HNO <sub>3</sub> и сплавить остаток с Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Шлам из мельницы: SiC	Сплавить с NaHSO <sub>4</sub>

#### 4.4.4 Материалы смешанного топлива [43]

##### 4.4.4.1 Растворение в кислотах

При использовании только кислот смешанные оксиды урана и плутония можно растворить, нагревая пробу в тефлоновом стакане с 15,9 *M* HNO<sub>3</sub>, содержащей от 0,05 до 0,25 *M* фторид-иона [45, 46]. Как и в случае чистого диоксида плутония, добавление нескольких капель 48 % HF на поздних стадиях растворения увеличивает скорость процесса, особенно при растворении таблеток. Полное растворение может занять от 4 до 8 или более часов в зависимости от предыстории пробы.

Система растворения с нагреванием в герметичном сосуде с обратным холодильником (т.н. герметичного нагревания), описанная в работе [67], позволяет быстро растворять многие тугоплавкие материалы. В этой простейшей системе проба и раствор кислоты нагреваются в стеклянном сосуде особой конструкции (рисунок 4.1) до температуры 150 °С при давлении 0,57 МПа (82 фунта на квадратный дюйм). В этих условиях относительно низкой температуры и давления за время от 2 до 4 ч можно растворить до 1 г высокотемпературного диоксида плутония. Растворение смеси оксидов при температуре 150 °С можно выполнить за 2 ч или менее. Рекомендуется следующая смесь кислот: 12 *M* HCl (5 мл), 15,9 *M* HNO<sub>3</sub> (3 капли) и 1,3 *M* HF (5 капель). Как указано в работе [67], при более высоких температурах и давлении можно использовать другие смеси кислот. Эту методику следует применять с осторожностью, поскольку присутствие большого количества органических материалов или металлических компонентов может привести к возникновению избыточного давления. Преимуществом системы растворения с нагреванием в герметичном сосуде с обратным холодильником является автоматическое стравливание давления при превышении приблизительно 1 МПа (145 фунтов на квадратный дюйм) без потери пробы. Это в большинстве случаев позволяет избежать опасности взрыва трубки из-за резкого роста давления [43]. Раствор, получаемый в такой системе, почти не содержит посторонних примесей, исключает потерю пробы вследствие разбрызгивания и безопасен.

Методика растворения в тефлоновом контейнере с металлическим корпусом [57, 58], упомянутая в разделе, посвященном растворению плутония, также применима к материалам смешанного топлива и скрапа. Различные материалы, успешно растворенные по этой методике, перечислены в таблице 4.5. В данном аппарате за время нагревания 12 ч в 15,9 *M* HNO<sub>3</sub> при температуре 270 °С удалось количественно растворить целые таблетки смешанного оксидного топлива, содержащие около 25 % PuO<sub>2</sub>, обожженного при температуре 1600 °С. По этой методике смесь оксидов можно также растворять в концентрированной соляной кислоте.

В работе [57] описывается растворение топливных гранул карбида урана и тория, покрытых пиролитическими карбидами углерода и кремния, с применением методики растворения в тефлоновом контейнере с металлическим корпусом. Для этого вида топлива описываются также альтернативные процедуры растворения. Две из них [44, 47] приведены в разделе 4.4.2.5 для топливных гранул реактора HTGR. Третья включает прокаливание в кислороде при температуре 800 °С для удаления внешнего углеродного покрытия, испарение слоя карбида кремния  $\text{SiC}$  в виде хлорида кремния  $\text{SiCl}_4$  в потоке газообразного хлора при температуре от 1100 °С до 1200 °С, повторное прокаливание в кислороде для удаления внутреннего углеродного слоя и растворение оксидов урана и тория, оставшихся после описанной обработки, в смеси 8 М  $\text{HNO}_3$  – 0,05 М  $\text{HF}$  [68, 69].

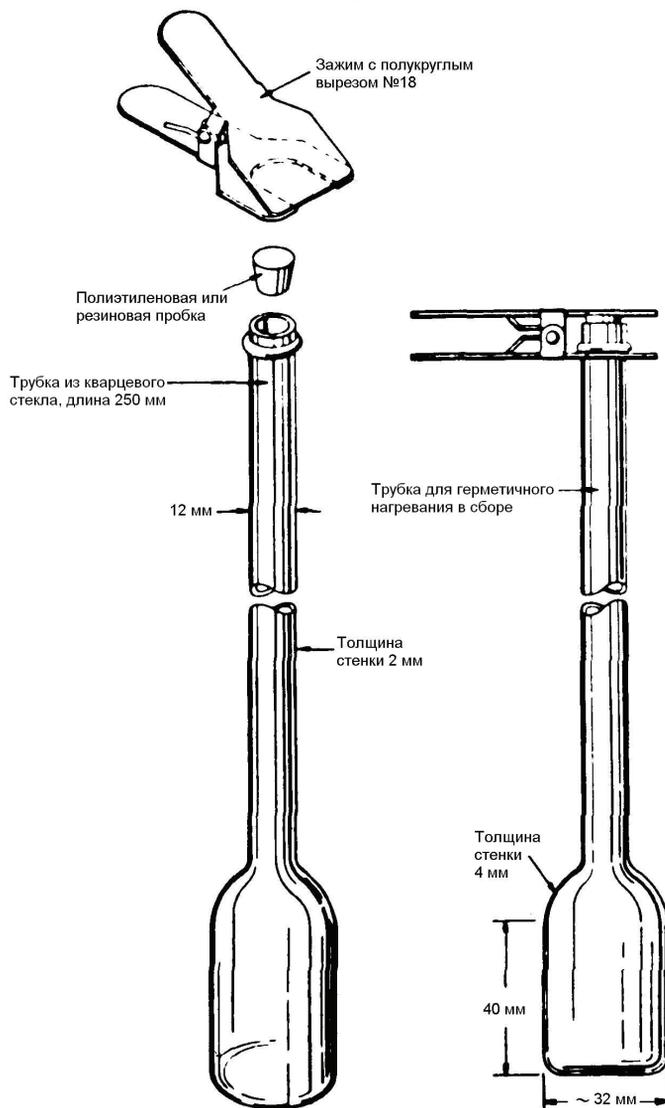


Рис. 4.1. Устройство трубки растворения для герметичного нагревания в сосуде с обратным холодильником (из работы [67])

Таблица 4.5 – Растворение материалов ядерного топливного цикла в аппаратах с тефлоновым контейнером в металлическом корпусе [57]

Материал	Смесь кислот <sup>1)</sup>	Корпус	U или Pu, растворимость <sup>2)</sup> , %
UO <sub>2</sub> / ZrO <sub>2</sub> / Nb	HF / HNO <sub>3</sub>	Никель	> 99
	HNO <sub>3</sub> / HF	Сталь	> 99
Сплав Nb / U	HF / HNO <sub>3</sub>	Никель	> 99
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / HNO <sub>3</sub> / HF	Сталь	> 99
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / HF	Сталь	> 99
Сплав U / Nb / Zr / Hf	HF / HNO <sub>3</sub>	Никель	> 99
	HNO <sub>3</sub> / HF	Сталь	99
UO <sub>2</sub> / ZrO <sub>2</sub> / Zr	HCl	Никель	> 99
PuO <sub>2</sub> , обожженный при высокой температуре	HNO <sub>3</sub> / HF	Сталь	> 99
	HCl / HClO <sub>4</sub>	Никель	> 99
(U, Pu)O <sub>2</sub> , обожженный при 1600°C	HNO <sub>3</sub>	Сталь	> 99
	HCl	Никель	> 99
Скрап:			
U / прокаленная зола	HNO <sub>3</sub> / HF	Сталь	от 70 до 90
Ил из аппарата-растворителя	HNO <sub>3</sub> / HF	Сталь	> 99
	HCl / HF	Никель	> 90
Пыль от футеровки	HNO <sub>3</sub> / HF	Сталь	< 10
	HCl / HF	Никель	< 10
UC / ThC / SiC / C / TRISO <sup>3)</sup>	HNO <sub>3</sub> / HF	Сталь	> 99 <sup>4)</sup>
	HNO <sub>3</sub> / HF / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Сталь	> 99 <sup>5)</sup>

1) Первыми указаны кислоты, концентрация которых выше.

2) Обычно в течение ночи при температуре от 270 °C до 275 °C.

3) Микросферы топлива HTGR с керном из UC/ThC и покрытием из пиролитического углерода и SiC.

4) Для пробы массой 0,1 г в 16 М HNO<sub>3</sub> / 2 М HF.

5) Для пробы массой 0,3 г в 0,5 мл 16 М HNO<sub>3</sub> / 0,5 мл 29 М HF, 5 мл 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 4.4.4.2 Сплавление

В ряде случаев для достижения полного растворения керамических смешанных оксидных топливных материалов может возникнуть необходимость прибегнуть к методам сплавления. К этим материалам также применима информация о методах сплавления и комбинации методов кислотного растворения и сплавления, обсуждаемая в разделе 4.4.3 в отношении растворения плутония.

Милнер, Филлипс и Фьюдж в работе [70] описывают растворение различных керамических топливных материалов. Составленная ими сводная таблица со сведениями о различных методах растворения приведена здесь в виде таблицы 4.6.

Таблица 4.6 – Растворение керамических материалов плутония и урана [70]

Материал	Минеральные кислоты	Сплавление с щелочью	Сплавление с бисульфатом аммония	Растворение при высокой температуре / высоком давлении
PuO <sub>2</sub>	Растворить в HNO <sub>3</sub> / HF (растворяется с трудом)	Спечь при 400 °С <sup>1)</sup> или сплавить при 600 °С <sup>2)</sup> со смесью Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / NaOH. Экстрагировать в HCl	Сплавить при 400 °С <sup>3)</sup> в течение 4 ч. Экстрагировать в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
PuO <sub>2</sub> / UO <sub>2</sub>	Растворить в 8 M HNO <sub>3</sub> , если в виде твердого раствора		Сплавить при 400 °С <sup>3)</sup> в течение 4 ч. Экстрагировать в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
PuC, UC и PuC / UC	Растворить в минеральных кислотах (образуется органический осадок)	Сплавить при 600°С <sup>2)</sup> со смесью Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / NaOH. Экстрагировать в минеральную кислоту	Прокалить до оксида и обработать как PuO <sub>2</sub> / UO <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	
PuN	Растворить в минеральных кислотах	Легко гидролизуется в водном растворе щелочи		
UN, PuN / UN	Растворить UN <sub>-1,5</sub> в HCl / HF (нет потери N <sub>2</sub> )			UN <sub>-1,5</sub> растворить в HCl
UP, U <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	Растворить UN <sub>1,5</sub> в HCl / HF в присутствии окислителя (есть некоторые потери N <sub>2</sub> )			UN <sub>&gt;1,5</sub> растворить в HCl / HF
USi	Растворить в HCl / HNO <sub>3</sub> (есть потери PH <sub>3</sub> )	Спечь при 350 °С <sup>2)</sup> с Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (3:1), экстрагировать в HNO <sub>3</sub>		
PuSi, PuSiC	Растворить в HCl / HF (есть потери Si)	Прокалить до оксида, сплавить с Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>4)</sup> . Экстрагировать в HCl		
	Растворить в HCl / HF (есть потери Si).	Прокалить до оксида. Спечь с Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / NaOH (1:1) <sup>1)</sup> . Экстрагировать в HCl		

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 4.6 – Растворение керамических материалов плутония и урана (окончание) [70]

Материал	Минеральные кислоты	Сплавление с щелочью	Сплавление с бисульфатом аммония	Растворение при высокой температуре / высоком давлении
(Pu,U)C-Fe	Растворить в 8 М HNO <sub>3</sub> . Выпарить с H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> для разрушения органического осадка			
(Pu,U)C-Mo	Растворить в 6 М HCl + HNO <sub>3</sub> (образуется органический осадок)			
(Pu,U)C-Cr		Спечь при 400 °С с Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / NaOH (1:1), экстрагировать в HNO <sub>3</sub>		
(Pu,U)C-Ce	Растворить в 8 М HNO <sub>3</sub> . Выпарить с H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
UC-Ru			Сплавить при 600 °С <sup>2)</sup> со смесью Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / NaOH (1:1)	

1) Платиновый тигель.

2) Тигель из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

3) Сосуд из пирекса (кварцевого стекла).

4) Тигель из никеля.

## 4.5 Методы разделения

Следующим шагом аналитической процедуры после отбора пробы и растворения зачастую является отделение актиноидов друг от друга или от других потенциально мешающих анализу элементов. Например, флюорометрическому определению урана в растворах отходов зачастую предшествует экстракция растворителем, а изотопному анализу плутония методом масс-спектрометрии – отделение плутония от урана и америция методом ионообменной хроматографии.

Уран в растворе обычно присутствует в шестивалентном состоянии в виде катиона  $UO_2^{2+}$  и может быть легко отделен от тория, существующего в растворе только в четырехвалентном состоянии. Плутоний отделяют от урана, изменяя валентность плутония до Pu(III) или Pu(IV). Америций и продукты деления удаляют из растворов, содержащих уран и плутоний, оставляя их в трехвалентном состоянии, в то время как уран присутствует в виде U(VI), а плутоний – в виде Pu(IV) или Pu(VI).

Далее будут обсуждаться некоторые из общих методов ионного обмена, экстракции растворителем и осаждения, применяемые для выделения урана и плутония. Химические методы выделения урана обсуждаются в работах [71, 72]; методы выделения плутония – в работах [73–75]. Критический обзор аналитических методов разделения, применимых к растворам радиохимического производства, представлен в работе [76]. Настоящий обзор основан на материалах из перечисленных работ.

### 4.5.1 Химические методы выделения урана

#### 4.5.1.1 Ионный обмен

Обычно все процедуры, связанные с ионным обменом, выполняются с ураном в шестивалентном состоянии. В растворе U(VI) может присутствовать в виде катионов или комплексных анионов.

Ионы уранила можно адсорбировать из разбавленного раствора серной кислоты ( $< 0,5 N$ ) на катионообменных материалах (катионитах). Однако большинство работ по аналитическому разделению с помощью катионитов проводятся в условиях, благоприятных для образования урансодержащих анионов, так что примесные элементы адсорбируются во время прохождения урана через колонку. Комплексные анионы урана образуются при использовании таких комплексообразователей, как ацетат, хлорид, фторид, нитрат, сульфат или карбонат-ионы. Адсорбция на анионообменных смолах (анионитах) сильнее из разбавленных ( $< 0,1 N$ ) растворов серной кислоты или концентрированных ( $> 6 N$ ) растворов соляной кислоты. Торий не адсорбируется из соляной кислоты вне зависимости от ее концентрации. На этом основан простой метод разделения урана и тория. Из  $6 N HNO_3$  четырехвалентные актиноиды адсорбируются на анионитах сильнее, чем уран, что может быть использовано для разделения этих элементов.

Сводка некоторых типичных методов отделения урана от тория, плутония или продуктов деления приведена в таблице 4.7.

### 4.5.1.2 Экстракция растворителем

U(VI) можно селективно экстрагировать из нитратной среды с помощью полярных растворителей. Экстрагируемая форма представляет собой сольватированный недиссоциированный нитрат уранила. Для предотвращения диссоциации нитрата уранила и увеличения коэффициента распределения урана к водному раствору добавляют значительные количества нитрата алюминия, кальция или аммония (высаливающие агенты). Сульфаты и небольшие количества фосфатов и фторидов не мешают процессу экстракции. В присутствии хлоридов в органическую фазу могут переходить также Fe(III) и другие металлы, образующие хлоридные комплексы. Для экстракции нитрата уранила используются различные органические растворители, в том числе: метилэтилкетон в четыреххлористом углероде, оксид мезитила, этилацетат, трибутилфосфат (ТБФ) в различных органических растворителях, три-*n*-октилфосфиноксид (ТОФО) в ксилоле или циклогексане.

Таблица 4.7 – Методы ионного обмена для выделения урана

Ионообменный материал	Растворитель	Область применения	Ссылка
Катионный обмен			
Дауэкс <sup>1)</sup> AG-50W-X8	1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Редкоземельные элементы – продукты деления, Th	77
Дауэкс 50-X8	90 % тетрагидрофурана и 10 % 6 N HNO <sub>3</sub>	Редкоземельные элементы – продукты деления, Th, Mo, Zr	78
Дауэкс 50	1,5 N HNO <sub>3</sub>	Pu (III)	79
Жидкий катионит	0,5 N HNO <sub>3</sub>	Редкоземельные элементы – продукты деления, Th	80
Силикагель	Триэтилен-тетрамин гексауксусная кислота, pH = 5-6	Следы урана в тории	81
Дауэкс 50		Th	82
Анионный обмен			
Дауэкс 1-X8	80 % метанола и 20 % 6 N HCl с аскорбиновой кислотой	Th, Pu	83
Дауэкс 1	90 % этанола и 10 % 5 N HNO <sub>3</sub>	Th	84
Дауэкс 1-X8	90 % метанола и 10 % 6 N HCl	Th	85
Дауэкс 1	10 N HCl	Th	86
Дауэкс 1-X8	6 N HCl	Th	87
Деацидит <sup>2)</sup> FF	от 10 до 11 N HCl + HI	Pu	88
Дауэкс 1	12 N HCl	Редкоземельные элементы – продукты деления, Th	89
Дауэкс 1-X8	80 % метанола и 20 % 5 N HNO <sub>3</sub>	Th	90
Дауэкс 1-X8	90 % диоксана и 10 % 6 N HNO <sub>3</sub>	Th	91
Дауэкс 1-X8	1 N HNO <sub>3</sub>	Редкоземельные элементы – продукты деления, Th	92
Дауэкс 1-X8	1,9 M Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 0,1 M HNO <sub>3</sub> , затем 8 M HCl	Al, Be, Mo, Zr	93

1) Дауэкс (Dowex) – фирменное название сильноосновного ионита.

2) Деацидит (De-Acidite) – фирменное название слабоосновного анионита.

В настоящее время широко используется экстракция с помощью ТБФ. Несмотря на то, что одновременно экстрагируется большое количество элементов, включая Th и Pu, извлечение многих примесей можно подавить выбором подходящих условий экстракции. Например, извлечение плутония можно подавить, переведя его перед экстракцией в трехвалентное состояние. Отделение урана от тория протекает более эффективно в системе с соляной кислотой. Также широко используется экстракция с помощью ТОФО из среды как азотной, так и соляной кислоты.

В работе [94] экстрагировали U(VI) из нитратной среды с оксидом трифенил-арсенита в хлороформ, а в виде комплекса нитрата тетрапропиламмоний-уранила – в метилизобутилкетон (также называемый МИБК или гексон) [95]. Некоторые типичные схемы экстракции растворителем приведены в таблице 4.8.

**Таблица 4.8 – Методы экстракции растворителем для выделения урана**

Водная среда	Органический растворитель	Область применения	Ссылка
7 N HCl	50 % ТБФ в гексоне	Th	97
2 N HCl	30 % ТБФ в CCl <sub>4</sub>	U и Pu из продуктов деления для рентгено-флюоресцентного анализа	98
Электролиз в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; выделить из органики с помощью 7 N HNO <sub>3</sub>	1 % купферон в эфире	Редкоземельные элементы – продукты деления	99
ЭДТА, pH = 4,1-6,5	Оксин в гексоне	Облученный Th	100
ЭДТА, pH = 2-3	2 % диэтилдитиокарбонат в пиридине	Th	101
0,1 N ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , pH = 2	N-фенилбензогидроксамовая кислота в хлороформе	Редкоземельные элементы, Th	102
Нитрат, pH = 2-2,3	N-масляная кислота	Редкоземельные элементы, Th	103
3 N HCl	0,1 M ТОФО в циклогексане	Редкоземельные элементы, Th, (Pu <sup>4+</sup> )	104
5 N HCl	ТБФ	Редкоземельные элементы – продукты деления, Th	105
3 N HCl	Тетрапропиламмоний в гексоне	Продукты деления	95
1 N HCl	ТОФО в ксилоле	Редкоземельные элементы – продукты деления, Th	106
ЭДТА, pH = 2,5	ТОФО в ксилоле	Th	107
6 N HCl	Три-изо-октиламин-2-нитропропан	От Th в растворе переработки топлива HTGR	108
2 N HNO <sub>3</sub> , NaF и сульфаминовая кислота	ТОФО в циклогексане	Pu, другие	109
HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> и Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Гексон	Масс-спектрометрическое определение урана в растворе переработки топлива HTGR	110

Гексон – метилизобутилкетон.

Оксин – 8-оксихинолин.

ТБФ – трибутилфосфат.

ТОФО – три-*n*-октилфосфиноксид.

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота.

### 4.5.1.3 Осаждение

Осаждение редко используется для выделения урана, в основном, вследствие низкой избирательности данного метода. Ионный обмен и экстракция растворителем – более избирательные методы, помимо этого их легче применять, учитывая, что работу следует проводить в перчаточном боксе или горячей камере. Методы осаждения для выделения урана рассмотрены в работах [71, 72].

Аммиак количественно осаждает U(VI) в виде умеренно растворимого диурата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ , однако при этом также осаждаются торий, плутоний и продукты деления – лантаноиды. Если гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  адсорбировал из воздуха углекислый газ, в растворе может остаться некоторое количество урана вследствие образования растворимого карбонатного комплекса. Во избежание этого в качестве осаждающего средства вместо аммиака используют пиридин или гексаметиленetetрамин.

Образование растворимого комплекса карбоната уранила используется для маскировки урана при отделении от него многочисленных ионов путем осаждения в виде гидроксидов или карбонатов. При этом в растворе вместе с ураном оседает также некоторое количество ванадия, бериллия и тория.

## 4.5.2 Химические методы выделения плутония

### 4.5.2.1 Ионный обмен

Плутоний в растворах может существовать в различных валентных состояниях, что обуславливает большее разнообразие аналитических схем разделения в сравнении с ураном. Обычно на анионитах наилучшим образом адсорбируется Pu(IV), несколько хуже – Pu(VI), и в наименьшей степени – Pu(III). Последнее связано со стабильностью хлоридного и нитратного комплексов плутония в трехвалентном состоянии. Комплексные ионы Pu(IV) и Pu(VI) хорошо адсорбируются из 6 N HCl и 2 N HNO<sub>3</sub>. Из соляной и азотной кислот любых концентраций Pu(III) адсорбируется очень слабо или не адсорбируется вообще. Это свойство используется для отделения плутония от тория и урана. Если на анионите адсорбированы все три элемента, плутоний можно восстановить с помощью HI или NH<sub>4</sub>I до Pu(III), а затем селективно элюировать. Для того чтобы отделить плутоний от продуктов деления – редкоземельных элементов, можно окислить плутоний до Pu(VI) и либо адсорбировать редкоземельные элементы в виде катионов, либо адсорбировать плутоний на анионитах.

Плутоний можно также адсорбировать на катионитах. Опять же наилучшим образом адсорбируется Pu(IV), несколько хуже – Pu(III) и в наименьшей степени – Pu(VI). Адсорбция Pu(III) и Pu(IV) протекает только при низких концентрациях (менее 1 N) серной, соляной и азотной кислот. С другой стороны, концентрация кислот не должна быть слишком низкой, в противном случае может начаться процесс гидролиза или полимеризации соединений плутония.

Типичные методики ионного обмена с целью отделения плутония от тория, урана или продуктов деления представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Методы ионного обмена для выделения плутония

Ионообменный материал	Растворитель	Область применения	Ссылка
Катионный обмен:			
Zr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	0,5 N HNO <sub>3</sub> , 0,02 N NaNO <sub>2</sub>	U, продукты деления	111
Силикагель	4,5 N HNO <sub>3</sub>	U, продукты деления	112, 113
Дауэкс 50	0,25 N HNO <sub>3</sub> ; 0,025 N гидроксиламина	U, продукты деления	114
Анионный обмен:			
Дауэкс 1	9 N HCl + SO <sub>2</sub>	U(VI), Np(IV)	115
Дауэкс 1-X8	7 N HNO <sub>3</sub>	U, продукты деления	116
Дауэкс 1	12 N HCl	Th	117
Дауэкс 1-X2	7,2 N HNO <sub>3</sub>	U и многие другие	118
AGMP-1	12 N HCl	U, продукты деления, Am	119

Дауэкс – фирменное название сильноосновного анионита.

#### 4.5.2.2 Экстракция растворителем

Плутоний можно экстрагировать или в виде хелатного (внутрикомплексного) соединения, или в виде экстрагируемой формы ассоциации ионов [96]. В аналитической химии самым распространенным при экстракции растворителем комплексом является теноилтрифторацетон (ТТА), а важными системами ассоциаций ионов являются ТБФ-нитрат и гексон-нитрат. Комплексы Pu(IV) наиболее стабильны и обеспечивают максимальную производительность экстракции. Комплексы Pu(VI) экстрагируются не так хорошо, Pu(III) вообще не экстрагируется.

Чаще всего проводят экстракцию из нитратных систем, поскольку эффективность экстракции в этом случае выше, чем из хлоридных систем. Следует избегать использования таких анионов, как фторид, сульфат, фосфат и прочие, которые образуют комплексы, более растворимые в воде, нежели в органических растворителях, поскольку они подавляют экстракцию.

В качестве экстрагента для четырехвалентных актиноидов широко используется ТТА в органических растворителях, таких как ксилол или бензол.

Неэкстрагируемость Pu(III) в ТТА является основой многих методик очистки. Плутоний отделяется от урана экстракцией Pu(IV) из 0,75 N HNO<sub>3</sub> или 1 N HCl, в то время как уран остается в системе в виде UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>.

Таблица 4.10 – Методы экстракции растворителем для выделения плутония

Водная среда	Органическая среда	Область применения	Ссылка
0,5-1,5 $N HNO_3$	0,5 $N$ ТТА в ксилоле	Редкоземельные элементы – продукты деления, U, Th	120
3 $N HNO_3$	Тетрапропиламмоний в гексоне	Продукты деления	121, 122
2 $N HCl$	30 % ТБФ в $CCl_4$	U и Pu из продуктов деления для рентгено-флюоресцентного анализа	98
3 $N HNO_3$	0,4 $N$ N-бензоилфенил-гидроксиамина в хлороформе	От урана, продукты деления	123
6 $N HNO_3$	0,1 $N$ ТОФО в циклогексане	Редкоземельные элементы – продукты деления	124
11 $N NH_4NO_3$ + 5 $N HNO_3$	Гексон	U	125

Гексон – метилизобутилкетон

ТБФ – трибутилфосфат

ТОФО – три-*n*-октилфосфиноксид

ТТА – теноилтрифторацетон

Америций и нептуний, присутствующие в растворе азотной кислоты в виде Am(III), Np(V) или Np(VI), не экстрагируются в раствор 0,5  $M$  ТТА в ксилоле. Если промыть органическую фазу растворами, переводящими Pu в Pu(III), плутоний можно селективно доизвлечь. Плутоний можно отделить от тория, экстрагируя Th(IV) после восстановления плутония до Pu(III). Методы отделения плутония от урана и тория с применением других экстракционных систем, таких как ТБФ, гексон или ТОФО, также основаны на изменении валентности плутония.

Некоторые типичные схемы экстракции для выделения плутония приведены в таблице 4.10.

#### 4.5.2.3 Осаждение

Обычно плутоний выделяют осаждением только в тех случаях, когда он присутствует в небольших количествах, или если проба состоит из чистого раствора плутония. Для выделения следовых количеств плутония используются методы соосаждения. Основным критерием выбора носителя является его инертность – носитель не должен оказывать влияние на последующее измерение содержания плутония. Осадки носителя должны легко фильтроваться и легко растворяться. Соосаждение с фосфатом висмута позволяет отделить плутоний (и редкоземельные элементы – продукты деления) от урана. Далее плутоний можно отделить от редкоземельных элементов, количественно окислив его до Pu(VI) и повторно осадив висмут в виде фосфата, что позволит захватить в осадок нерастворимые продукты деления. Другие носители, используемые для соосаждения, обсуждаются в работах [72, 73].

Для выделения плутония из растворов, содержащих существенные количества этого элемента, используются многочисленные слабо растворимые соединения плутония. Наименее растворимым из них является тетрафторид плутония, он используется также для отделения плутония от урана. Среди других относительно нерастворимых соединений отметим иодаты Pu(III) и Pu(IV) (растворимость – по

рядка 1,5 мг Pu/мл) и пероксид  $\text{PuO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (растворимость – 3,3 мг Pu/мл). Пероксид используется для отделения плутония от америция, который не осаждается. Таблицу с другими слаборастворимыми соединениями плутония можно найти на с. 208 работы [72].

## 4.6 Стандартные образцы для химического анализа

Все химические методы определения содержания урана и плутония требуют использования стандартных образцов для градуировки методик и для ежедневного контроля качества измерений. Даже такие «абсолютные» методы, как кулонометрия с контролируемым потенциалом, требуют наличия хотя бы одного стандартного раствора, приготовленного из эталонного материала для подтверждения точности и прецизионности метода. Характеристики погрешности гравиметрических методик необходимо регулярно контролировать с помощью соответствующих стандартных образцов. Для масс-спектрометрии с поверхностной ионизацией – «абсолютной» методики, в которой измеряются изотопные отношения – требуется стандартный образец состава вещества для определения смещения коэффициента массовой дискриминации и для программы контроля качества измерений.

В большинстве аналитических и заводских лабораторий применяются два класса стандартных образцов. К первому классу относятся стандартные образцы или первичные эталоны состава вещества. Эти стабильные вещества охарактеризованы, сертифицированы и распространяются государственными или международными организациями стандартизации. В США первичные эталоны состава вещества распространяются НБС [126] и НБЛ [127] Министерства энергетики США. Плутониевые и урановые стандартные образцы состава вещества, предоставляемые двумя этими организациями, перечислены в таблицах 4.11 – 4.15. В дополнение к приведенному списку материалов, НБС сертифицирует также некоторые высокочистые реактивы, применяемые в качестве стандартных образцов для окисления/восстановления в титриметрических методиках определения урана и плутония:

SRM 40	Оксалат натрия
SRM 83	Триоксид мышьяка
SRM 136	Бихромат калия

Кроме того, первичные эталоны состава вещества можно приобрести за границей [128], например, в Центральном бюро ядерных измерений Европейского сообщества по атомной энергии ЕВРАТОМ (Гель, Бельгия), в Центре ядерных исследований в Гренобле Комиссариата по атомной энергии Франции и в Международном агентстве по атомной энергии МАГАТЭ (Вена, Австрия).

Второй класс стандартных образцов состава вещества включает рабочие эталоны состава вещества (рабочие стандартные образцы). Это образцы, получаемые из первичных эталонов состава вещества или аттестуемые по ним. Рабочие эталоны используются для контроля методов измерений, для градуировки и тестирования методик и оборудования, а также для обучения и аттестации персонала. Часто в качестве рабочих эталонов используют продукт, получаемый на предприятии, тщательно гомогенизированный и охарактеризованный с использованием первичного эталона состава вещества.

Первичные эталоны состава вещества относительно дороги и поэтому должны расходоваться экономно. Кроме того, их состав может существенно отличаться от состава материалов, используемых на предприятии. С этой точки зрения для ежедневного использования в программе контроля качества измерений желательно, и даже необходимо, рабочие стандартные образцы готовить и аттестовать в каждой лаборатории. С руководством по приготовлению и оценке характеристик рабочих стандартных образцов можно ознакомиться в работах [129–132]. Кларк и Джексон в работе [133] описывают приготовление, обработку, аттестацию и упаковку раствора нитрата уранила для использования в качестве рабочего стандартного образца.

Чтобы быть уверенным в том, что методы анализа находятся под контролем, стандартный образец необходимо анализировать ежедневно или каждую смену. К анализу технологических проб не следует приступать до тех пор, пока не будут получены удовлетворительные результаты на стандартных образцах.

## 4.7 Определение содержания урана

### 4.7.1 Гравиметрия: метод прокаливания с поправкой на примеси

#### *Описание метода*

Метод прокаливания с поправкой на примеси – наиболее широко применяемый гравиметрический метод определения урана в соединениях высокой чистоты. В данном методе навеску материала преобразуют в  $U_3O_8$  путем прокаливания на воздухе. Конечную массу  $U_3O_8$  корректируют на присутствие в составе оксида нелетучих примесей, определенных спектрометрическим анализом. При этом обычно полагают, что оксидные примеси присутствуют в наивысшей степени валентности. Для минимизации погрешности взвешивания необходимы пробы большой массы (не менее 5 г).

Таблица 4.11 – Стандартные образцы плутония и урана, выпускаемые НБС [126]

Номер СО	Стандартный образец	Сертифицирован на	Масса, г	Содержание основного вещества, %
945	Стандартная матрица металлического плутония	Примеси	5	99,9 <sup>1)</sup>
949f	Образец металлического плутония	Содержание плутония	Готовится	
996	Плутоний-244, метка	Плутоний	Готовится	
950b	Оксид урана	Оксид урана	25	99,968 ( $U_3O_8$ )
960	Уран металлический	Уран	26	99,975 (U)
993	Уран-235, метка (раствор)	Уран	15	99,8195 ( $^{235}U$ )
995	Уран-233, метка (раствор)	Уран	10	99,92 ( $^{233}U$ )

1) Значение характеристики не аттестовано, приведено только для информации.

**Таблица 4.12 – Стандартные образцы изотопного состава плутония (тетрагидрат сульфата плутония), выпускаемые НБС [126]**

Номер СО	Масса, г	Содержание изотопов плутония, атомные %				
		<sup>238</sup> Pu	<sup>239</sup> Pu	<sup>240</sup> Pu	<sup>241</sup> Pu	<sup>242</sup> Pu
946	0,25	0,247	83,128	12,069	3,991	0,565
947	0,25	0,296	75,696	18,288	4,540	1,180
948	0,25	0,011	91,574	7,914	0,468	0,033

**Таблица 4.13 – Стандартные образцы изотопного состава урана, выпускаемые НБС [126]**

Номер СО	Содержание <sup>235</sup> U в оксиде урана (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	Масса, г	Содержание изотопов урана, атомные %			
			<sup>234</sup> U	<sup>235</sup> U	<sup>236</sup> U	<sup>238</sup> U
U-0002	Обедненный	1,0	0,00016	0,01755	<0,00001	99,9823
U-005	Обедненный	1,0	0,00218	0,4895	0,0046	99,504
U-010	Обогащенный	1,0	0,00541	1,0037	0,00681	98,984
U-015	Обогащенный	1,0	0,00850	1,5323	0,0164	98,443
U-020	Обогащенный	1,0	0,0125	2,038	0,0165	97,933
U-030	Обогащенный	1,0	0,0190	3,046	0,0204	96,915
U-050	Обогащенный	1,0	0,0279	5,010	0,0480	94,915
U-100	Обогащенный	1,0	0,0676	10,190	0,0379	89,704
U-150	Обогащенный	1,0	0,0993	15,307	0,0660	84,528
U-200	Обогащенный	1,0	0,1246	20,013	0,2116	79,651
U-350	Обогащенный	1,0	0,2498	35,190	0,1673	64,393
U-500	Обогащенный	1,0	0,5181	49,696	0,0755	49,711
U-750	Обогащенный	1,0	0,5923	75,357	0,2499	23,801
U-800	Обогащенный	1,0	0,6563	80,279	0,2445	18,820
U-850	Обогащенный	1,0	0,6437	85,137	0,3704	13,848
U-900	Обогащенный	1,0	0,7777	90,196	0,3327	8,693
U-930	Обогащенный	1,0	1,0812	93,336	0,2027	5,380
U-970	Обогащенный	1,0	1,6653	97,663	0,1491	0,5229

Таблица 4.14 – Стандартные образцы урана и плутония, выпускаемые НБЛ [127]

Номер СО	Тип	Сертифицирован на	Масса, г	Содержание урана, масс. %	Содержание <sup>235</sup> U, масс. %
17В	Тетрафторид урана	Содержание U; U (IV), UO <sub>2</sub> с некоторыми примесями	200	75,87	–
18	Оксид урана (UO <sub>3</sub> )	Содержание U, некоторых примесей	500	82,10	–
97 <sup>1)</sup>	Оксид урана (UO <sub>2</sub> ), обогащенный	Уран, <sup>235</sup> U	25	87,705 <sub>8</sub>	2,382
112	Уран, металл, стружка	Уран, примеси	50	99,909	–
113 <sup>1)</sup>	Гексафторид урана (UF <sub>6</sub> ), обогащенный	Уран, <sup>235</sup> U	5-10	67,580	1,7126
114	Оксид урана (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	Уран, примеси	50	84,73 <sub>9</sub>	–
115	Уран, обедненный, металл, прутки	Уран, <sup>235</sup> U	75	99,97 <sub>7</sub>	0,2008
116 <sup>1)</sup>	Уран, обогащенный, металл, обрубки	Уран, <sup>235</sup> U	1,5	99,96 <sub>7</sub>	93,120
118 <sup>1)</sup>	Уран-торий, карбид, обогащенный, многослойные частицы топлива в форме гранул, покрытие из пиролитического углерода	Уран, торий, <sup>235</sup> U	10	13,38 <sub>8</sub>	93,095
119 <sup>1)</sup>	Уран-торий, карбид, обогащенный, многослойные частицы топлива в форме гранул, покрытие из пиролитического углерода	Уран, торий, <sup>235</sup> U	15	7,12 <sub>8</sub>	93,095
120 <sup>1)</sup>	Оксид урана (UO <sub>2</sub> ), обогащенный	Уран, <sup>235</sup> U	50	87,35 <sub>5</sub>	1,349
122 <sup>1)</sup>	Оксид плутония (PuO <sub>2</sub> )	Плутоний, содержание / изотопный состав	Готовится	–	–

1) Специальный ядерный материал, для приобретения требуется лицензия.

Таблица 4.15 – Изотопы урана и материалы, содержащие следовые количества примесей, выпускаемые НБЛ [127]

Номер СО	Тип	Сертифицирован на	Масса, г	Соотношение изотопов <sup>233</sup> U / <sup>235</sup> U	Соотношение изотопов <sup>238</sup> U / <sup>235</sup> U
117 <sup>1)</sup>	Смесь изотопов урана, раствор	Соотношение изотопов <sup>233</sup> U / <sup>235</sup> U, <sup>238</sup> U / <sup>235</sup> U	0,3	1,0078	1,0116
121	Оксид урана (UO <sub>2</sub> )	Примесные элементы	Готовится	–	–
123 (1-7)	Оксид урана (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	18 примесных элементов	Готовится	–	–
124 (1-7)	Оксид урана (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	24 примесных элемента	Готовится	–	–

1) Специальный ядерный материал, для приобретения требуется лицензия.

Высокая точность анализа легко достижима при применении данного метода на постоянной основе при строгом контроле условий прокаливания и регулярных периодических проверках характеристик погрешности. К другим преимуществам этого метода относятся низкие затраты времени оператора на проведение анализа, отсутствие стадии растворения проб оксида и простота требуемого лабораторного оборудования.

Для получения точных результатов с применением гравиметрического метода анализа необходимо, чтобы конечный продукт ( $U_3O_8$ ) имел хорошо известную, воспроизводимую с высокой точностью стехиометрию. Бумэн и Рейн [134] установили, что «приготовление стехиометрического  $U_3O_8$  зависит от таких параметров, как исходное соединение, отношение площади поверхности пробы к объему пробы, температура и время прокаливания». Помимо этого, к факторам, способным приводить к отклонению результатов, отнесли парциальное давление кислорода в составе атмосферы [135]. Многие исследователи пытались определить условия, необходимые для получения  $U_3O_8$  с известной и воспроизводимой стехиометрией [136–142]. Часть этих исследований показала, что для получения стехиометрического оксида  $U_3O_8$  требуется продолжительное прокаливание.

Для большинства аналитических работ длительное прокаливание непрактично. В методиках, разработанных для повседневного анализа [143–144], предлагается применять более короткое время прокаливания и строго контролируруемую температуру прокаливания. Однако эти методы могут не привести к образованию  $U_3O_8$  с теоретически ожидаемой стехиометрией. Если содержание урана в оксиде, формирующемся в данных условиях, установлено точным потенциометрическим титрованием или точным гравиметрическим анализом, можно рассчитать систематическую погрешность метода прокаливания и использовать ее в дальнейших расчетах.

Систематическую погрешность можно определить гравиметрическим методом, разработанным С. Кальманом. Известно, что методика, подробно описанная в работе [145], приводит к формированию в качестве конечного продукта, подлежащего взвешиванию, стехиометрического  $U_3O_8$ . Процедура основана на экспериментах, показавших, что недоокисленный и переокисленный оксид можно легко перевести в стехиометрический  $U_3O_8$ . Для этого нестехиометричную форму оксида необходимо сначала прогреть в среде водорода в течение 15–20 мин для того, чтобы перевести  $U_3O_8$  в  $UO_2$ , а потом нагреть на воздухе при температуре 850 °C до образования стехиометрического  $U_3O_8$  [146].

Результаты Кальмана подтверждаются результатами термогравиметрического анализа, полученными Герданяном и Доде [138]. Они показали, что почти стехиометрический  $UO_{2,6622}$  ( $U_3O_8 = UO_{2,6667}$ ), образующийся при нагреве урана на воздухе при температуре 800 °C, после восстановления в среде водорода (не содержащей кислород) при температуре 900 °C переходит в  $UO_{2,0004}$ . Последующее окисление этого практически стехиометрического оксида на воздухе при температуре 800 °C приводит к формированию  $UO_{2,6668}$ .

Ямамура с сотрудниками [147] поддерживают применение метода Кальмана в типовом гравиметрическом анализе по определению урана. Не рекомендуется взвешивать почти стехиометрический  $UO_2$ , образующийся на стадии восстанов-

ления водородом, поскольку свежевосстановленный  $UO_2$  активно взаимодействует с водой и кислородом воздуха [140].

Следует заметить, что температура на последней стадии окисления до  $U_3O_8$  не должна существенно превышать пороговое значение  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Дувал [148] установил, что «диссоциация  $U_3O_8$  до  $UO_2$  начинается при температуре  $946\text{ }^\circ\text{C}$ , поэтому при нагреве на воздухе или в среде кислорода важно поддерживать температуру ниже этого значения». Похоже, эту позицию поддерживают также Эберль и Лернер [149]. Они обнаружили увеличение соотношения  $U(IV) / U(\text{общий})$  выше теоретического значения при использовании температуры на несколько градусов выше  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### *Области применения*

Гравиметрический метод применяется для определения содержания урана в чистом продукте, таком как  $UF_6$ , раствор нитрата уранила,  $UF_4$  и  $UO_2$ . Установлено, что для получения точных результатов анализа необходимо, чтобы общая концентрация примесей не превышала  $500\text{ мкг/г}$  [143]. Для минимизации погрешности взвешивания требуются граммовые количества материала (минимальная масса пробы  $5\text{ г}$ ).

#### *Характеристики погрешности*

В таблице 4.16 приведены характеристики погрешности метода, применявшегося при измерении различных видов сырья, продукции и скрапа. Характеристики представлены либо в виде одного сообщенного значения, либо в виде невзвешенного среднего и диапазона из нескольких значений, соответствующих определенным типам материалов. В отсутствие существенных различий в характеристиках погрешности результаты объединены по типу материала и виду источника информации, даже если для получения этих результатов могли использоваться различные варианты метода. Особенности применения метода рассматриваются ниже в этом подразделе в пунктах, относящихся, соответственно, к обзорам литературы, производственных установок и программ сличения, перечисленным в таблице.

#### *Оборудование*

- 1) **Весы:** аналитические; одночашечные; предел взвешивания от  $150$  до  $200\text{ г}$ ; чувствительность, цена деления и прецизионность  $0,1\text{ мг}$ .
- 2) **Печь:** муфельная; облицованная кварцем или платиной; способная поддерживать заданное значение температуры в диапазоне от  $800\text{ }^\circ\text{C}$  до  $900\text{ }^\circ\text{C}$  с погрешностью  $\pm 20\text{ }^\circ\text{C}$ . Температурную шкалу следует градуировать, используя методику, подобную методике Эберле и Лернера [149]. При анализе  $UF_4$  и  $UF_6$  может возникнуть необходимость использовать печь для пиролизиса. Описание такой печи можно найти в работе [143, с.413].
- 3) **Тигли для прокаливания:** обычно используют платиновые тигли объемом  $30\text{ мл}$ . Для анализа  $UF_6$  рекомендуется использовать платиновые лодочки объемом  $100\text{ мл}$  (работа [144], метод С 761).

Специальное оборудование, необходимое для анализа  $UF_6$ , описано в работе [144], метод С 761. В работе [145] перечислено и проиллюстрировано дополнительное оборудование, используемое на стадии восстановления водородом по методу Кальмана.

**Таблица 4.16 – Характеристики погрешности: гравиметрический метод определения содержания урана прокаливанием с поправкой на примеси**

Область применения	Характеристики погрешности (СКП), %		Источник <sup>1)</sup>
	Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
Топливо и продукты:			
UF <sub>6</sub>	0,08	–	Л
	0,039 <sup>2)</sup> (от 0,02 до 0,062)	0,017	П
	0,038; 0,075	–	С
UF <sub>4</sub>	0,02	–	Л
	0,058	–	П
UO <sub>2</sub> , порошок, продукты и стандартные образцы	0,024 <sup>2)</sup> (от 0,008 до 0,059)	0,014 (от 0,001 до 0,023)	П
	0,017 (от 0,004 до 0,053)	–	С
UO <sub>2</sub> , таблетки, продукты	0,011 <sup>2)</sup> (от 0,004 до 0,025)	0,015	П
	0,007	–	С
Чистый скрап:			
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , субсмесь, 75 % U	2,2 <sup>2)</sup>	0,023	П
Спеченные таблетки, от 75 % до 85 % U	8,3 <sup>2)</sup> (от 1,3 до 19)	0,023	П
Твердый скрап, 88 % U	0,014 <sup>2)</sup>	0,023	П
Лазерная пыль, 88 % U	0,009 <sup>2)</sup>	0,023	П
Неспеченные таблетки, 87 % U	0,30 <sup>2)</sup>	0,023	П
Смешанный скрап:			
Порошок / таблетки UO <sub>2</sub> с (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> ; твердый скрап	от 0,03 до 0,07	0,008	П
UO <sub>2</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,02	–	П
Гексагидрат нитрата уранила	0,06	–	П
Уран, раствор с низкой радиоактивностью, нитрат уранила, 0,1 г U/г	0,08	–	Л

1) Л – обзор литературы, П – обзор производственных установок, С – обзор программ межлабораторных сличений.

2) Включает погрешность пробоотбора.

#### *Основные источники погрешности*

Основными источниками погрешности являются погрешность взвешивания вследствие ограничений по точности аналитических весов, а также нестехиометричность взвешиваемого U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

Нелетучие примеси необходимо определить спектрографическим методом фракционной дистилляции (см. работы [144, 145]) и внести поправку на массу U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, определенную методом гравиметрии. Для получения точных результатов

общее содержание примесей не должно превышать 500 мкг/г. Было показано [141], что кальций и фосфор приводят к завышению данных по определению содержания урана, особенно если их концентрация превышает 1 мг/г. Присутствие в системе фосфорсодержащих анионов приводит к преимущественному образованию пирофосфата уранила по сравнению с  $U_3O_8$ .

#### *Требования по контролю качества измерений*

Характеристики погрешности гравиметрического анализа с прямым прокаливанием необходимо периодически проверять, используя контрольные стандартные образцы или анализируя пробу с использованием метода восстановления водородом (см. работу [145, с. 4–48]). Вместо этого можно растворить прокаленный  $U_3O_8$  и проанализировать его, используя точный титрометрический метод. Для этой цели рекомендуется применять метод Восса и Грина [150] в модификации Вита, Тривисонно и Уолкера [151]. Подробные инструкции по этому методу можно найти в работе [145, с. 4–33]. Характеристики погрешности этого метода необходимо контролировать для каждого отдельного типа анализируемого материала.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Рассчитайте количество граммов урана, приходящихся на грамм пробы, по следующей формуле:

$$U_A = \frac{W(F - C)G}{S}, \quad (4-13)$$

где

$U_A$  – масса урана, приходящаяся на грамм пробы, г/г;

$W$  – масса прокаленного оксида (сумма масс оксида урана и окисленных примесей), г;

$F$  – коэффициент нестехиометричности (отношение суммы масс стехиометричного оксида урана и оксидов примесей, определенной по методу восстановления водородом [145], к сумме масс нестехиометричного оксида урана и оксидов примесей, определенной методом прямого прокаливания), г/г;

$C$  – сумма масс оксидов примесей, определенная спектрографическим анализом, отнесенная к общей массе прокаленного оксида, г/г;

$G$  – гравиметрический коэффициент (отношение общей массы  $U$  к массе  $U_3O_8$ ), откорректированный на изотопный состав, г/г;

$S$  – масса пробы, взятой для анализа, г.

#### *Обзор выбранной литературы*

Гравиметрический метод анализа применялся для исследования нескольких чистых продуктов, включая металлический уран (кроме порошка металлического урана), гексагидрат нитрата уранила,  $UO_2$ ,  $UO_3$ ,  $UC_2$ ,  $U_3O_8$ ,  $UF_4$  и  $UF_6$ . Методики, применяемые для анализа каждого из перечисленных материалов, различны. Ниже будут указаны работы, содержащие конкретные методики, и приведены доступные значения характеристик погрешности.

### Металлический уран и раствор нитрата уранила

Описание методик анализа приведено в работах [143], [144, метод С 799]. В последней методике для получения стехиометрического  $U_3O_8$  добавляется плавиковая кислота. Анализ раствора нитрата уранила с концентрацией 0,1 г U/г пробы в 14 лабораториях [152] с применением метода, описанного в работе [143], показал следующие результаты:

Смещение (относительное внутрилабораторное отклонение от приготовленной концентрации)	+ 0,06 %
Средняя квадратическая погрешность при внутрилабораторном контроле	0,08 %
Средняя квадратическая погрешность при межлабораторном сличении	0,36 %

### Тетрафторид урана $UF_4$

Описание методики анализа приведено в работе [143]. Результаты, полученные в 14 лабораториях на пробе  $UF_4$ , показали [152]:

Смещение (относительное внутрилабораторное отклонение от приготовленной концентрации)	-0,02 %
Средняя квадратическая погрешность при внутрилабораторном контроле	0,02 %
Средняя квадратическая погрешность при межлабораторном сличении	0,05 %

### Гексафторид урана $UF_6$

Описание методики анализа с использованием пирогидроллиза приведено в работах [143], [144, метод С 761], [153]. В этих методиках фторид U(VI), помещенный в трубку Р-10, охлаждают жидким азотом, затем гидролизуют в дистиллированной воде. Образующийся в результате гидролиза раствор  $UO_2F_2$  упаривают досуха, потом превращают в  $U_3O_8$  пирогидроллизом при температуре от 850 °С до 900 °С. Результаты, полученные в 14 лабораториях на основании данной методики, показали следующее [152]:

Смещение (относительное внутрилабораторное отклонение от приготовленной концентрации)	-0,15 %
Средняя квадратическая погрешность при внутрилабораторном контроле	0,08 %
Средняя квадратическая погрешность при межлабораторном сличении	0,06 %

### Обзор производственных установок

Гравиметрический метод прокаливания с поправкой на примеси наиболее часто применяется на промышленных предприятиях для определения содержания урана в беспримесном урановом топливе и продуктах. Конкретная методика зависит от анализируемого материала. Для трех различных типов материалов было найдено три разновидности общей методики:

- 1) *UF<sub>6</sub>*: Пробу отвержденного материала гидролизуют в холодной деионизованной воде до  $UO_2F_2$ , после этого упаривают досуха. Сухой  $UO_3$  конвертируют в  $U_3O_8$  пирогидроллизом при температуре от 850 °С до 900 °С за время от 2 до 4 ч.
- 2) *Порошки*: Пробы массой от 5 до 10 г прокаливали на воздухе при температуре 900 °С в течение 4 ч.
- 3) *Таблетки*: Таблетки дробили на мелкие куски, прогревали при температуре 500 °С в течение 2 ч, затем дополнительно прокаливали на воздухе при температуре 900 °С в течение 2 ч.

Для каждой из этих методик в дополнение к стандартному лабораторному оборудованию требуется муфельная печь с контролируемой температурой и платиновые тигли или лодочки. Для методик, включающих стадию пирогидролита, используется генератор пара с выходом в печь.

Характеристики погрешности методики периодически подтверждаются измерениями с помощью эталонных материалов, стандартных или контрольных образцов предприятия. Обычно для этих целей используют стандартные образцы Нью-Брунсвикской лаборатории типа NBL-97 из порошка  $UO_2$  и типа NBL-113 из  $UF_6$  (см. раздел 4.6 в этой главе). Обычно эти измерения проводятся не реже двух раз в ту неделю, на которой применяется эта методика.

Систематическая погрешность рассчитывается статистическим объединением средней квадратической погрешности результатов измерений среднего арифметического, определенного по результатам многократных контрольных измерений стандартного образца, и полной погрешности аттестованного значения характеристики стандартного образца. На рисунке 4.2 приведены гистограммы систематических погрешностей, относящихся к методам измерений, используемым в различных лабораториях.

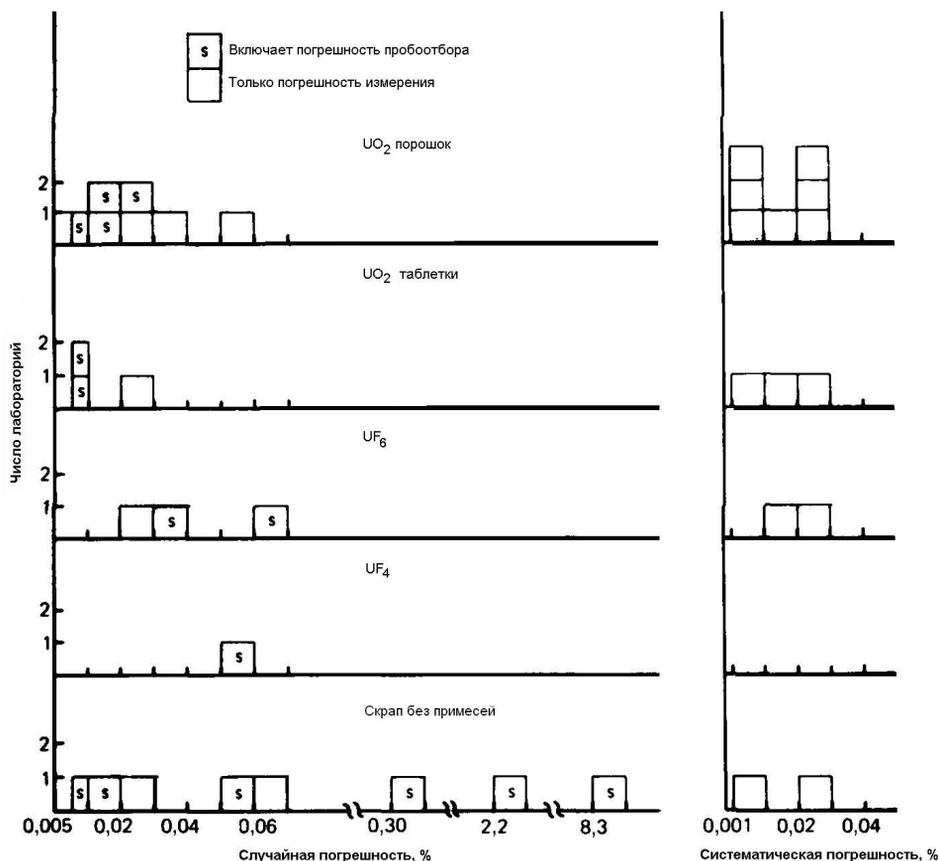


Рис. 4.2. Характеристики погрешности гравиметрического метода определения содержания урана прокаливанием с поправкой на примеси – обзор производственных установок

Случайная погрешность определяется по результатам многократных измерений исследуемых проб и стандартных образцов. Обычно случайная погрешность включает в себя кратковременные систематические погрешности, связанные с изменениями день ото дня, от оператора к оператору, поскольку эти изменения считаются присущими методу измерений. В некоторых случаях в случайную погрешность также включается погрешность пробоотбора. Это связано с тем, что обычная схема пробоотбор/анализ, используемая в лабораториях, не позволяет определить погрешности измерений и пробоотбора по отдельности. Обсуждение погрешностей пробоотбора приведено в разделе 4.3 данной главы. На рисунке 4.2 представлены гистограммы случайных погрешностей, относящихся к методам измерения, используемыми разными лабораториями. За исключением трех категорий скрапа (неспеченные таблетки, субсмеси<sup>5</sup>  $U_3O_8$  и спеченные таблетки) случайная средняя квадратическая погрешность измерений варьируется в диапазоне от 0,005 % до 0,07 %. В этом диапазоне разница между результатами, имеющими и не имеющими вклад погрешности пробоотбора, неразличима.

#### *Обзор программ межлабораторных сличений*

Участники программы «Оценка аналитических лабораторий обеспечения гарантий нераспространения» (программа SALE) применяют гравиметрический метод для анализа растворов нитрата уранила, порошка  $UO_2$  и материалов в виде таблеток [154]. Для проведения анализа готовят пробы гексагидрата нитрата уранила, содержащие от 1 до 5 г урана, или пробы  $UO_2$ , содержащие от 5 до 10 г урана. Растворы гексагидрата нитрата уранила выпаривают и преобразовывают в  $U_3O_8$  прокаливанием на воздухе при температуре от 850 °С до 900 °С. Порошок  $UO_2$  прокаливают сразу, а таблетки  $UO_2$  либо предварительно дробят на мелкие части, либо прогревают при температуре 500 °С перед прокалкой до  $U_3O_8$ .

Случайная средняя квадратическая погрешность невзвешенного среднего результатов, полученных в одной лаборатории, для порошка  $UO_2$ , таблеток  $UO_2$  и гексагидрата нитрата уранила составила 0,017 %, 0,007 % и 0,023 %, соответственно. На рисунке 4.3 представлены гистограммы характеристик погрешности результатов измерений разных лабораторий.

Участники программы «Общая аналитическая оценка» (программа GAE) для определения содержания урана в  $UF_6$  применяют несколько разновидностей основной гравиметрической методики [155]. Общей для всех этих методик является первая стадия гидролиза. На последней стадии прокаливании на воздухе при температуре 900 °С применяют все лаборатории, кроме одной, которая использует пиролиз при температуре 850 °С для преобразования пробы в  $U_3O_8$ . В одной из лабораторий высаживают уран в форме диурината аммония перед просушкой и прокалкой до  $U_3O_8$ . Внутрилабораторная случайная средняя квадратическая погрешность невзвешенного среднего результатов, полученных в каждой из восьми лабораторий, применяющих различные варианты методики, составляет 0,038 % и лежит в диапазоне от 0,018 % до 0,082 %. Гистограммы на рисунке 4.3 представляют распределение характеристик погрешности результатов измерений отдельных лабораторий.

5 Смеси материалов с различной степенью обогащения.

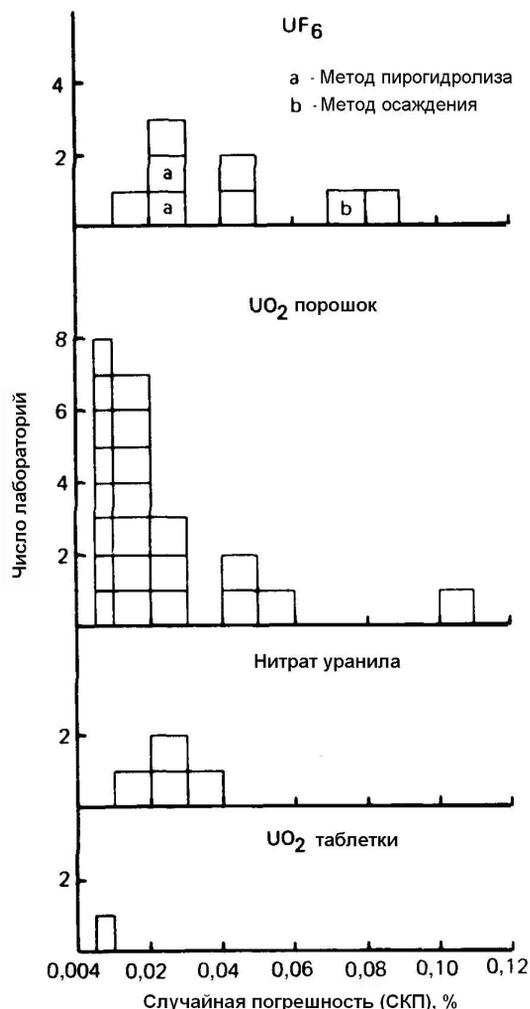


Рис. 4.3. Характеристики погрешности гравиметрического метода определения содержания урана прокаливанием с поправкой на примеси – обзор программ межлабораторных сличений

#### 4.7.2 Окислительно-восстановительная титриметрия: метод Дэвиса-Грея / НБЛ

##### Описание метода

Среди множества методов, предлагаемых для точного определения содержания урана в ядерных материалах, титриметрический метод Дэвиса-Грея [156], усовершенствованный сотрудниками НБЛ [157], является наиболее избирательным и, следовательно, самым универсальным методом.

Исходный метод Дэвиса-Грея [156] включает восстановление шестивалентного урана до четырехвалентного состоянием ионами Fe(II) в концентрированном растворе фосфорной кислоты, содержащей сульфаминовую кислоту; окисление избытком Fe(II) в азотной кислоте в присутствии катализатора Mo(VI); разбавление раствора и последующее титрование U(IV) бихроматом калия с визуальным опре-

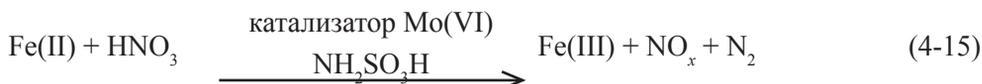
делением точки окончания титрования. В качестве индикатора использовался дифениламинсульфонат бария. В исходном виде метод имел недостаток – медленное достижение точки окончания титрования. В НБЛ тщательно изучили этот метод и улучшили его введением небольшого количества V(IV) в раствор перед титрованием для ускорения наступления равновесия [157, 158]. Такая модификация метода делает возможным применение потенциометрического способа определения точки окончания титрования и адаптацию метода к использованию с применением оборудования для автоматизированного титрования [157, 159]. В другой модификации в базовый метод ввели кулонометрическое титрование [160], в котором титрантом является V(V), генерируемый при окислении V(IV) постоянным электрическим током. Кулонометрическое титрование также было автоматизировано [161], и изучены факторы, влияющие на автоматизированное титрование [162].

Основные этапы и химические реакции, входящие в потенциометрическую версию метода Дэвиса-Грея/НБЛ, приведены ниже:

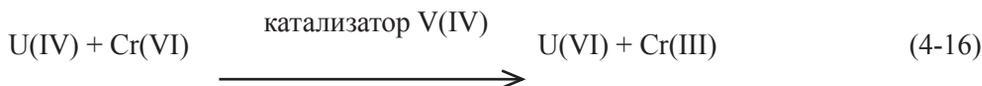
- 1) пробоотбор;
- 2) растворение;
- 3) предварительная обработка для удаления, при необходимости, мешающих примесей (например, обработка дымлением серной кислотой);
- 4) восстановление U(VI) до U(IV) с помощью Fe(II) в среде H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – сульфаминовая кислота NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H:



- 5) разрушение избытка Fe(II) нитратным окислением, катализируемым молибдатом:



- 6) разбавление пробы 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и титрование U(IV) до U(VI) в присутствии ванадиевого катализатора до точки эквивалентности, определяемой потенциометрически (электроды Pt-каломель):



Для получения данным методом точных результатов необходимо строго придерживаться множества определенных процедур. Обсуждение этих процедур приведено в работе [42]. Поэтапное описание методик можно найти в работах [158, 42].

#### Области применения

Метод Дэвиса-Грея/НБЛ с потенциометрическим определением точки окончания титрования [158] применим ко множеству растворов урана, содержащих азотную, серную и хлорную кислоты, и к растворам, содержащим несколько компонентов, мешающих проведению анализа урана другими высокоточными методами. Анализируемые растворы могут быть получены растворением оксида урана, металлического урана, солей урана, сплавов урана и таких образцов, как

ядерное топливо, плакированное алюминием, нержавеющей сталью или циркалоем. Исходный метод титрования Дэвиса-Грея с визуальным определением точки окончания титрования [156] все еще иногда применяется для анализа растворов нитрата уранила и порошка диоксида урана [154].

#### *Характеристики погрешности*

В таблицу 4.17 сведены характеристики погрешности данного метода при применении для анализа различных видов сырья, продукции и скрапа. Используются две разновидности метода: базовый метод Дэвиса-Грея с визуальным определением точки окончания титрования и метод в модификации НБЛ с потенциометрическим определением точки окончания титрования. Третий высокоточный метод использован в единственном случае.

Перечисленные характеристики погрешности обычно представляют собой единственное приводимое значение для данного, обычно однозначно указанного, типа материала. Некоторые значения приводятся в виде невзвешенного среднего и диапазона погрешностей, полученных в различных лабораториях на одинаковых материалах. Другие данные приводятся в виде взвешенного среднего и диапазона, или только в виде диапазона погрешностей, полученных в одной лаборатории. Применение конкретных методов обсуждается ниже в этом разделе в параграфах, соответствующих категориям источников информации, перечисленным в таблице – обзоры литературы, обзоры производственных установок и обзоры программ межлабораторных сличений.

#### *Оборудование*

Для выполнения анализа по методу Дэвиса-Грея/НБЛ необходимо следующее оборудование:

- 1) Весы: аналитические; односташечные; предел взвешивания от 150 до 200 г; чувствительность, цена деления и прецизионность 0,01 мг.
- 2) рН-метр: аналогового типа, с широким диапазоном.
- 3) Электрод сравнения, каломель: ввод из асбестового волокна, керамики, крекированного стекла или другие герметичные соединения.
- 4) Платиновый индикаторный электрод: проволоочный, впаянный в стекло или спираль из прочной проволоки.
- 5) Бюретка объемом 50 или 100 мл с резервуаром-баллончиком.
- 6) Небольшая ложечка для добавления (125 ± 25) мг кристаллов дигидрата сульфата ванадия.

Ориентировочная стоимость такого комплекта оборудования составит от 2 000 до 4 000 долларов США в зависимости от качества весов и рН-метра.

Автоматизация процесса потенциометрического титрования [157, 159] или кулонометрического титрования [163, 164] включает применение титратора «Titralyzer» фирмы «Фишер Сайентифик Компани». Такая автоматизация поднимет цену еще на 11 000 или 13 000 долларов США. Для того чтобы продублировать полностью автоматическую систему титрования наподобие контролируемой компьютером системы, находящейся в Ливерморской национальной лаборатории им. Лоуренса и описанной в [161], потребуется приблизительно 50 000 долларов

США. Преимуществом таких передовых систем является возможность автоматически анализировать большое количество проб ежедневно.

**Таблица 4.17 – Характеристики погрешности: титрометрический метод Дэвиса-Грея для определения содержания урана**

Область применения	Метод <sup>1)</sup>	Характеристики погрешности (СКП), %		Источник <sup>2)</sup>
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
Уран, металл, сплавы:				
Металл	НБЛ	«нет смещения»		Л
Металл, стандартный образец	НБЛ	0,06	0,018	П
Частицы металлические, топливо TRIGA	НБЛ	0,06 <sup>3)</sup>	0,017	П
Металл; 99,9 % урана	НБЛ	0,004	–	С
Сплавы	–	≤ 0,04 (смещение)		Л
Стандартный образец состава сплава для TRIGA	НБЛ	0,06	0,018	П
Технологический материал сплава для TRIGA	НБЛ	0,65 <sup>3)</sup>	0,018	П
UAl <sub>x</sub>	НБЛ	0,074 <sup>3)</sup>	0,018	П
UF <sub>6</sub>	НБЛ	0,28	–	С
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> : порошок, стандартный образец	НБЛ	0,091; 0,12	0,034; 0,040	П
	Визуальный	0,12 (от 0,048 до 0,20)	0,032	П
UO <sub>2</sub> :				
Порошок, продукт и стандартный образец	НБЛ	0,11	0,035	П
	НБЛ	0,046 (от 0,004 до 0,11)	–	С
	Визуальный	0,078; 0,56	–	С
	Визуальный	0,26 <sup>3)</sup>	0,034	П
Сырье для топлива HTGR: порошок (U, Th)O <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	НБЛ	0,89 <sup>3)</sup>	0,017	П
Карбид урана	Визуальный	0,22 <sup>3)</sup>	0,034	П
Растворы урана:				
Чистые растворы	НБЛ	0,07	–	Л
		(от 0,02 до 0,15)		
	ВТ	0,003-0,008	–	Л
Стандартный раствор, 319 г U / л	НБЛ	0,07	–	П
Стандартный раствор, 20 г U / л	НБЛ	0,10 <sup>3)</sup>	0,060	П

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 4.17 – Характеристики погрешности: титрометрический метод Дэвиса-Грея для определения содержания урана (продолжение)

Область применения	Метод <sup>1)</sup>	Характеристики погрешности (СКП), %		Источник <sup>2)</sup>
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
Нитрат уранила	НБЛ	0,060 (от 0,009 до 0,15)	–	С
	Визуальный	0,14; 0,07	–	С
Карбид урана / тория:				
Технологический материал для TRIGA	НБЛ	0,07-0,28 <sup>3)</sup>	0,017	П
Стандартный образец, покрытый карбидом кремния	НБЛ	0,62	0,53	П
Технологический материал, покрытый карбидом кремния	НБЛ	0,2-3 <sup>3)</sup>	0,53	П
Диоксид урана / плутония				
Порошок	НБЛ	0,17; 0,31	–	С
Таблетки	Визуальный	0,29 <sup>3)</sup>	0,034	П
Карбид урана / плутония:	Визуальный	0,45 <sup>3)</sup>	0,034	П
Чистый скрап:				
Неспеченные таблетки, 84 % U	НБЛ	3,1 <sup>3)</sup>	0,035	П
Неспеченный скрап, 86 % U	НБЛ	1,0 <sup>3)</sup> (от 0,32 до 1,4)	0,035	П
Смесь скрапа U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	НБЛ	0,85 <sup>3)</sup>	0,071	П
Скрап UO <sub>2</sub> ; 81,7 % U	Визуальный	0,076	0,028	П
Скрап разнообразный:				
U металл, мелкие фракции переработки	НБЛ	0,34 <sup>3)</sup>	0,018	П
U металл, шихта, скрап неочищенный	НБЛ	2,3 <sup>3)</sup>	0,018	П
Отходы UAl <sub>x</sub> , 70% урана	НБЛ	0,25-12 <sup>3)</sup>	0,018	П
Диуринат аммония / UO <sub>2</sub> / U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , от 67 % до 80 % урана	НБЛ	7,2 <sup>3)</sup> (от 2,4 до 10)	0,035	П
Порошок UO <sub>2</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> , влажный/сухой осадок, диуринат аммония, шлак	Визуальный	4,4	0,037	П
UO <sub>2</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , таблетки и твердые отходы	Визуальный	2,0	0,037	П
Отходы TRIGA: сплав, гидрид, оксид	НБЛ	2,6 <sup>3)</sup>	0,018	П

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

**Таблица 4.17 – Характеристики погрешности: титрометрический метод Дэвиса-Грея для определения содержания урана (окончание)**

Область применения	Метод <sup>1)</sup>	Характеристики погрешности (СКП), %		Источник <sup>2)</sup>
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
Диуринат аммония, сухой, от 70 % до 75 % U	НБЛ	3,5 <sup>3)</sup> (от 0,69 до 4,8)	0,035	П
Диуринат аммония, влажный, 50 % U	НБЛ	19 <sup>3)</sup>	0,035	П
Грязный скрап:				
Сметки с пола, UO <sub>2</sub> , от 60 % до 80 % U	НБЛ	13 <sup>3)</sup> (от 4,8 до 19)	0,035	П
Осадок из мельницы, UO <sub>2</sub> , сухой, от 73 % до 85 % урана	НБЛ	5,3 <sup>3)</sup> (от 0,31 до 18)	0,035	П
Осадок из мельницы, UO <sub>2</sub> , влажный, от 76 до 82 % урана	НБЛ	5,0 <sup>3)</sup> (от 2,7 до 7,8)	0,035	П
Загрязненный скрап, UO <sub>2</sub> , от 57 % до 78 % U	НБЛ	30 <sup>3)</sup> (от 3,5 до 39)	0,035	П
Небольшие отжимки, от 52 % до 75% U	НБЛ	23 <sup>3)</sup> (от 9,5 до 31)	0,035	П
Зола, 31 % U	НБЛ	19 <sup>3)</sup>	0,053	П
Прокаленный скрап	НБЛ	9,1 <sup>3)</sup>	0,071	П
Низкорadioактивные растворы урана:				
Гексагидрат нитрата уранила, 0,1 г U / г	НБЛ	13 <sup>3)</sup>	0,035	П
Гексагидрат нитрата уранила, отходы, скрап	Визуальный	0,33	0,037	П
	НБЛ	0,24 <sup>3)</sup>	0,071	П
Гексагидрат нитрата уранила, рафинаты, UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , разнообразные водно-органические растворы	НБЛ	0,63 <sup>3)</sup>	0,071	П

- 1) ВТ – высокоточный метод (размер пробы – несколько граммов, добавление твердого титранта); НБЛ – метод титрования с потенциометрическим определением точки окончания титрования, разработанный в Нью-Брунswickской лаборатории; Визуальный – метод титрования с визуальным определением точки окончания титрования.
- 2) Л – обзор литературы; П – обзор производственных установок; С – обзор программ межлабораторных сравнений.
- 3) Включает погрешность пробоотбора.

#### *Основные источники погрешности*

Наиболее часто встречающиеся погрешности являются результатом следующих факторов:

- 1) неопределенность погрешности аналитических весов;
- 2) неопределенность анализа бихромата калия;

- 3) изменение титра стандартного раствора бихромата калия;
- 4) неисправность платинового индикаторного электрода;
- 5) неправильное применение методики оператором.

Факторы, оказывающие влияние на результаты, получаемые этим методом, изучены очень подробно. В качестве потенциальных помех экспериментально исследовано большинство элементов периодической таблицы. На рисунке 4.4 (из работы [165]) суммированы результаты исследований мешающих анализу (т.н. интерферирующих) элементов, проведенных НБЛ. По определению, элемент рассматривается как мешающий проведению анализа, если его присутствие в концентрации 15 % или менее от концентрации присутствующего урана вносит в результаты анализа систематическую погрешность (смещение) свыше 0,1 %. Если поле элемента не помечено, это означает, что элемент не мешает проведению анализа. Метка и буква «Е» означают, что данные элементы мешают проведению анализа и должны быть удалены из пробы перед проведением титрования. Метка и буква «Т» означают, что эти элементы мешают проведению анализа только в определенных обстоятельствах, требуется лишь некоторая простая предварительная подготовка, позволяющая предотвратить это неблагоприятное воздействие. Под подготовкой подразумевается обработка дымлением серной или хлорной кислотой и предварительное окисление бихроматом калия. Мешающие элементы и методы их удаления или контроля приведены ниже из работы [165].

Элемент	Обработка
Mo, Tc, Ru, Os, Cl, Br и большой избыток F	Обработать аликвоту пробы дымлением с $\text{HClO}_4$ и/или $\text{H}_2\text{SO}_4$ (3-5 мл)
I	Добавить бромную воду, упарить, обработать дымлением с $\text{HClO}_4$ и/или $\text{H}_2\text{SO}_4$
As, Sb, Sn	Добавить небольшое количество $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ к аликвоте пробы перед стадией восстановления с $\text{Fe(II)}$
V, Mn, Mo, Ru, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Hg, As, Sn, Sb, Cl, Br	Экстрагировать с ТБФ в $\text{CCl}_4$ . Керосин мешает, вызывая занижение результата на (20-40) %. В данном методе он не может применяться в качестве растворителя для ТБФ. Удовлетворительной заменой для $\text{CCl}_4$ может послужить циклогексан
10 % Au	Восстановить до металла и выделить

Методика удаления из пробы практически всех мешающих элементов состоит из стадии перевода пробы в раствор обработкой 4-5 N азотной кислоты и стадии экстракции урана в 30 %-й раствор ТБФ в  $\text{CCl}_4$ . Элементы, которые можно удалить из пробы по данной методике, помечены на рисунке 4.4 буквой «Е». Единственными мешающими элементами, которые нельзя эффективно удалить экстракцией, являются I, Tc и Au. Фазу четыреххлористый углерод-ТБФ после экстракции можно далее титровать тем же способом, что и водный раствор, с той же высокой прецизионностью и точностью.

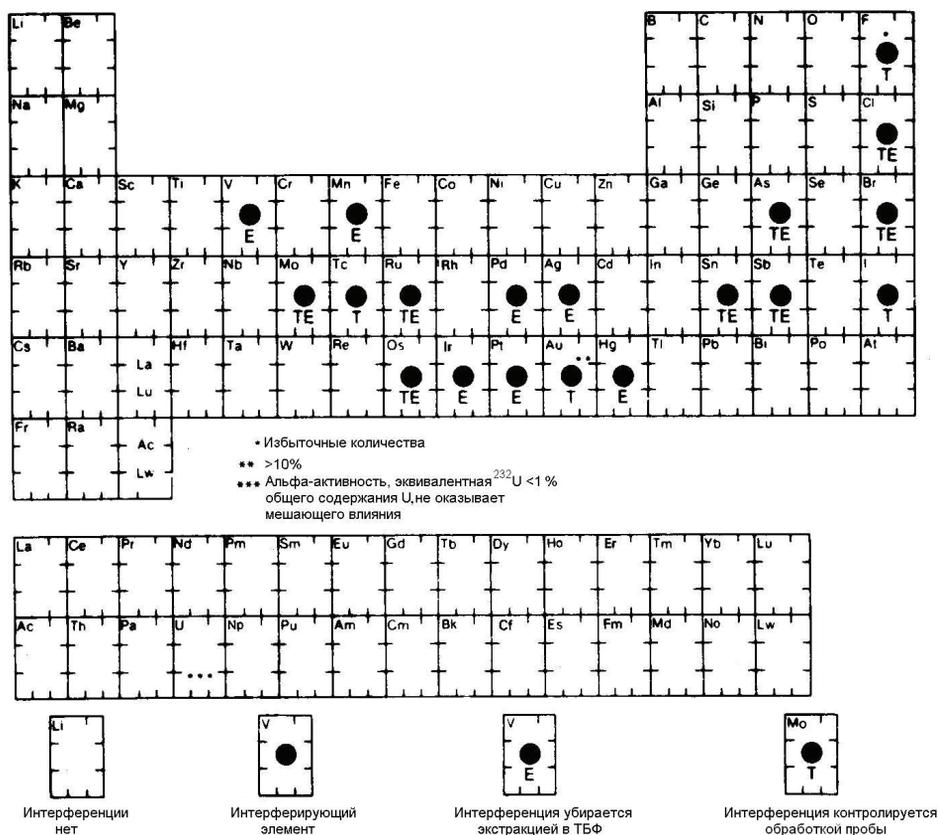


Рис. 4.4. Элементы, оказывающее влияние на определение содержания урана титрометрическим методом Дэвиса-Грея / НБЛ

Влияния ионов нитрата и молибдена не зависят друг от друга. Если они присутствуют совместно в достаточном количестве, они оказывают влияние на результат, провоцируя окисление Fe(II) до того, как весь U(VI) восстановится до U(IV). Для предотвращения этого можно использовать снижение концентрации нитрат-ионов до безопасного уровня путем обработки раствора пробы дымлением серной кислотой [157].

#### Требования по контролю качества измерений

Ежедневно необходимо проводить анализ как минимум двух рабочих градуировочных и контрольных образцов состава, соответствующих требованиям Национального бюро стандартов. Результаты анализа должны согласовываться с паспортными значениями с погрешностью до 0,05 %. При этом методика анализа должна совпадать с той методикой, по которой анализируются исследуемые пробы. Руководства по приготовлению и оценке рабочих градуировочных и контрольных образцов приведены в публикациях [42, 132]. Программа контроля качества измерений, используемая в НБЛ, описана в работе [166].

*Требования по анализу результатов измерений*

Рассчитайте количество урана в пробе по формуле:

$$U = \frac{(NV + 6WA/M)[(\text{атомная масса урана})/2]}{\text{масса пробы, г}} \quad (4-17)$$

- где U – содержание урана в пробе, г/г;  
 N – нормальность титранта бихромата калия;  
 V – объем использованного титранта бихромата калия, л (при необходимости откорректированный с учетом температуры в помещении);  
 W – масса добавленного твердого бихромата калия (только для высокоточного метода), откорректированная с учетом выталкивающей силы воздуха, г;  
 A – содержание основного вещества для бихромата калия в соответствии с сертификатом НБС, %/100;  
 M – молярная масса бихромата калия, 294,19 г/моль.

*Обзор выбранной литературы*

Метод Дэвиса-Грея/НБЛ, как это указано выше, применим к широкому спектру типов проб. Перечень некоторых материалов, анализ которых проводился в НБЛ при помощи этого метода, а также информация по их предварительной подготовке приведены ниже по работе [165].

Материалы	Обработка
U, UO <sub>3</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , UF <sub>4</sub>	Растворить в HNO <sub>3</sub> , обработать аликвоты пробы дымлением H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Порошок и таблетки UO <sub>2</sub> , диуринат аммония, отходы, UO <sub>2</sub> -ThO <sub>2</sub>	Растворить в HNO <sub>3</sub> ; профильтровать; сплавить остаток с NaHSO <sub>4</sub> или Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; растворить и объединить растворы
Рудные концентраты	Растворить в HNO <sub>3</sub> ; обработать аликвоты пробы дымлением H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> и HF
Топливные гранулы для HTGR: карбиды U-Th, покрытые SiC и покрытые пиролитическим углеродом	(1) Прокалить для удаления углерода; сплавить с Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; растворить корку и обработать дымлением H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> и HF для того, чтобы удалить кремний; высадить уран с помощью NH <sub>4</sub> OH, чтобы избавиться от избытка расплавленных солей; растворить остаток в HNO <sub>3</sub> ; обработать аликвоты пробы дымлением H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2) Прокалить для удаления углерода; обработать Cl <sub>2</sub> при 900 °C для того, чтобы разложить SiC; прокалить как в (1), растворить как в случае UO <sub>2</sub> -ThO <sub>2</sub>
UC, UC <sub>2</sub>	Прокалить, растворить в HNO <sub>3</sub> ; сплавить остатки; обработать аликвоты пробы дымлением H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
U-Al, U-Si, UO <sub>2</sub> -SS <sup>1)</sup>	Растворить в смеси HCl-HNO <sub>3</sub> ; обработать дымлением HClO <sub>4</sub> ; отфильтровать; испарить кремний с помощью HF; сплавить остаток с Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; обработать аликвоты пробы дымлением HClO <sub>4</sub>
Смесь облученного урана и продуктов деления в сплавах и шлаках	Растворить в смеси HCl-HNO <sub>3</sub> ; обработать остаток NaOCl или NaOH; подкислить HCl; объединить растворы; обработать аликвоты пробы дымлением HClO <sub>4</sub> ; остаток шлака необходимо сплавить с NaOH
Пробы золы	Сплавить с Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -NaNO <sub>3</sub> (5:1) и/или с NaHSO <sub>4</sub> ; растворить корку в HNO <sub>3</sub> -HClO <sub>4</sub> ; испарить кремний с помощью HF; обработать дымлением HClO <sub>4</sub> ; обработать аликвоты пробы дымлением H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

*Примечание* – см. сноски в конце таблицы.

Материалы	Обработка
UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Nb-Zr, UO <sub>2</sub> -BeO	Растворить в HNO <sub>3</sub> -HF; обработать аликвоты проб дымлением H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> или HClO <sub>4</sub> . (Большие количества ниобия можно удалить осаждением с помощью SO <sub>2</sub> )
Растворы аппарата-растворителя, органические растворы, отходы	При необходимости гомогенизировать многофазные смеси; разрушить органическую фазу горячей смесью H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – HNO <sub>3</sub> ; обработать аликвоты пробы дымлением H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
U-Zr	Растворить в HF; обработать аликвоты пробы дымлением HClO <sub>4</sub> или H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

1) 2S-кислота.

При анализе проб переработанного топлива HTGR было исследовано влияние на метод высокоэнергетического альфа-излучения и технеция [167]. Установлено, что технеций оказывает существенное влияние на результаты анализа, если присутствует в количестве от 1 до 15 мг в растворах, содержащих 100 мг урана. Влияния технеция можно избежать, испарив исследуемый раствор досуха и обработав стенки сосуда для титрования горелкой Бунзена для испарения всего Tc. В ходе исследования влияния высокоэнергетического альфа-излучения <sup>232</sup>U был заменен на <sup>244</sup>Cm. Присутствие <sup>244</sup>Cm в количестве вплоть до 4 мКи не привело к искажению результатов.

Стандартные образцы НБС / металлический уран в слитках НБЛ

Характеристики метода Дэвиса-Грея/НБЛ всесторонне изучались в НБЛ и в других лабораториях. Было показано, что для стандартных образцов НБС и слитков металлического урана НБЛ данный метод дает результаты без смещения [157, 168, 169].

Сплавы урана

При анализе разнообразных сплавов урана [157] было обнаружено, что относительное смещение составляет от нуля до 0,04 %.

Растворы урана

Для проб, содержащих от 100 до 300 мг урана, внутрилабораторная средняя квадратическая погрешность единичного определения по базовой методике находится в диапазоне от 0,02 % до 0,05 % [157, 170, 171].

Пиетри, Паллер и Бингхэм [165] недавно сообщили, что *при нормальных условиях* можно определять содержание урана без смещения с относительной средней квадратической погрешностью до 0,08 % для проб, содержащих более 50 мг урана, и относительной средней квадратической погрешностью анализа до 0,15 % для проб, содержащих от 15 до 50 мг урана.

Сообщается, что для высокоточного варианта метода (при использовании навески бихромата калия и при условии содержания урана в пробе на уровне нескольких граммов) относительная средняя квадратическая погрешность метода находится в диапазоне от 0,003 % до 0,008 % [168, 171].

Сланина с сотрудниками [172] описали потенциометрическое титрование урана в количестве от 2 до 25 мг. В ходе приготовления пробы стенки сосуда для титрования очищаются центрифугированием. Во избежание проскока при подходе к точке окончания титрования применяется специальный дифференциатор, прерывающий титрование до момента установления равновесия. Заявлено, что в такой модификации метод дает относительное смещение не более 0,04 % и относительную среднюю квадратическую погрешность не более 0,02 %.

Работу Сланина с сотрудниками [172] продолжает метод Ридера и Делмастро [173]. Предварительно запрограммированное вычислительное устройство контролирует добавление титранта таким образом, чтобы приближение к точке окончания титрования происходило как можно быстрее, но вблизи точки эквивалентности порции титранта уменьшаются. Особое внимание уделяется контролю температурного режима на нескольких критичных этапах. Заявлено, что в такой модификации метод дает относительное смещение менее 0,05 % и относительную среднюю квадратическую погрешность до 0,05 %.

#### *Обзор производственных установок*

Титрометрический метод Дэвиса-Грея – это метод, который находит наиболее широкое применение на промышленных установках для анализа содержания урана в материалах, недостаточно чистых для точного исследования методом гравиметрии. В эту группу материалов входит большинство различных видов отходов.

Различными промышленными предприятиями применяются две разновидности метода. Одна – базовый метод Дэвиса-Грея с визуальным определением точки окончания титрования, другая – метод Дэвиса-Грея в модификации НБЛ с потенциометрическим детектированием точки окончания. Обе эти разновидности подробнее описаны в подразделе «Описание метода» данного раздела, а также в работах [156, 157]. Для проведения анализа методом Дэвиса-Грея в модификации НБЛ необходимо стандартное лабораторное оборудование, включая рН-метр с платиновым и каломельным электродами. При проведении анализа базовым методом Дэвиса-Грея в качестве визуального индикатора используется бариевая соль дифениламинсульфоновой кислоты.

Характеристики погрешности метода периодически подтверждаются измерением промышленно выпускаемых или изготовленных в самой лаборатории стандартных образцов состава вещества, стандартных или контрольных образцов предприятия. Обычно такие измерения проводятся ежедневно, но не менее двух раз в неделю, на которой проводятся измерения с помощью данной методики.

Систематические погрешности рассчитываются статистическим объединением средней квадратической погрешности среднего значения, определенного по результатам повторных контрольных измерений стандартных образцов состава, и аттестованного значения общей погрешности стандартных образцов состава вещества. В таблице 4.18 показаны систематические погрешности, соответствующие методам измерений, применяемым в различных лабораториях.

Таблица 4.18 – Характеристики погрешности титрометрического метода Дэвиса-Грея для определения содержания урана – обзор производственных установок

Область применения	Метод <sup>1)</sup>	Характеристики погрешности (СКП), %	
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность
Уран, металл, сплавы:			
Металл, стандартные образцы	НБЛ	0,06	0,018
	НБЛ	0,062	0,017
Частицы металла, сырье TRIGA	НБЛ	0,06 <sup>2)</sup>	0,017
Сплав TRIGA, стандартные образцы	НБЛ	0,06	0,018
Сплав TRIGA, технологический материал	НБЛ	0,65 <sup>2)</sup>	0,018
UAl <sub>x</sub>	НБЛ	0,074	0,018
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> : порошок, стандартные образцы	НБЛ	0,12	0,040
	НБЛ	0,091	0,034
	Визуальный	0,10	0,037
	Визуальный	0,048	0,028
	Визуальный	0,2	–
UO <sub>2</sub> :			
Порошок, продукты и стандартные образцы	НБЛ	0,11	0,035
	Визуальный	0,26 <sup>2)</sup>	0,034
Сырье HTGR: UO <sub>2</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , (U, Th)O <sub>2</sub>	НБЛ	0,89 <sup>2)</sup>	0,017
Карбид урана	Визуальный	0,22 <sup>2)</sup>	0,034
Растворы урана:			
Стандартный раствор, 319 г U / л	НБЛ	0,07	–
Стандартный раствор, 20 г U / л	НБЛ	0,10 <sup>2)</sup>	0,060
Карбиды урана / тория:			
Технологический материал HTGR	НБЛ	0,07-0,28 <sup>2)</sup>	0,017
Стандартный образец материала, покрытого SiC,	НБЛ	0,62	0,53
Технологический материал, покрытый SiC	НБЛ	0,2 – 3 <sup>2)</sup>	0,53
Диоксиды урана / плутония: таблетки	Визуальный	0,29 <sup>2)</sup>	0,034
Карбиды урана / плутония	Визуальный	0,45 <sup>2)</sup>	0,034
Чистый скрап:			
Неспеченные таблетки, 84 % U	НБЛ	3,1 <sup>2)</sup>	0,035
Неспеченные отходы, 86 % U	НБЛ	1,0 (0,32–1,4) <sup>2)</sup>	0,035
Смеси скрапа U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	НБЛ	0,85 <sup>2)</sup>	0,071
Скрап UO <sub>2</sub> , 81,7 % U	Визуальный	0,076	0,028
Скрап разнообразный:			
U металл, мелкие фракции переработки	НБЛ	0,34 <sup>2)</sup>	0,018
U металл, шихта, скрап неочищенный	НБЛ	2,3 <sup>2)</sup>	0,018
UAl <sub>x</sub> , сметки, 70 % U	НБЛ	0,38 <sup>2)</sup>	0,018
UAl <sub>x</sub> , скрап блочков, 70% U	НБЛ	0,39 <sup>2)</sup>	0,018

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

**Таблица 4.18 – Характеристики погрешности титрометрического метода Дэвиса-Грея для определения содержания урана – обзор производственных установок (окончание)**

Область применения	Метод <sup>1)</sup>	Характеристики погрешности (СКП), %	
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность
UAl <sub>x</sub> , брикетный скрап, 70 % U	НБЛ	0,25 <sup>2)</sup>	0,018
UAl <sub>x</sub> , скрап переработки, 70 % U	НБЛ	0,47 <sup>2)</sup>	0,018
UAl <sub>x</sub> , скрап линии дробления, 70 % U	НБЛ	1,4 <sup>2)</sup>	0,018
UAl <sub>x</sub> , 70 % U, скрап прессования, облой	НБЛ	5,6 <sup>2)</sup>	0,018
UAl <sub>x</sub> , скрап печной, 70 % U	НБЛ	12 <sup>2)</sup>	0,018
Диуринат аммония / UO <sub>2</sub> / U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , от 67 % до 80 % урана	НБЛ	7,2 (2,4-10) <sup>2)</sup>	0,035
UO <sub>2</sub> порошок, Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> , сухой / влажный осадок, диуринат аммония, зола	Визуальный	4,4	0,037
UO <sub>2</sub> с Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , таблетки и твердый скрап	Визуальный	2,0	0,037
Отходы TRIGA: сплавы, гидриды, оксиды	НБЛ	2,6 <sup>2)</sup>	0,018
Диуринат аммония, сухой, от 70 % до 75 % U	НБЛ	3,5 (0,69-4,8) <sup>2)</sup>	0,035
Диуринат аммония, влажный, 50 % U	НБЛ	19 <sup>2)</sup>	0,035
Грязный скрап:			
Сметки, UO <sub>2</sub> , от 60 % до 80 % урана	НБЛ	13 (4,8-19) <sup>2)</sup>	0,035
Осадок из мельницы, UO <sub>2</sub> , сухой, от 73 % до 85 % U	НБЛ	5,3 (0,31-18) <sup>2)</sup>	0,035
Осадок из мельницы, UO <sub>2</sub> , влажный, от 76 % до 82 % урана	НБЛ	5,0 (2,7-7,8) <sup>2)</sup>	0,035
Загрязненные отходы, UO <sub>2</sub> , от 57 % до 78 % урана	НБЛ	30 (3,5-39) <sup>2)</sup>	0,035
Небольшие отжимки, от 52 % до 75 % урана	НБЛ	23 (9,5-31) <sup>2)</sup>	0,035
Зола, 31 % U	НБЛ	13 <sup>2)</sup>	0,035
Зола, 30 % U	НБЛ	24 <sup>2)</sup>	0,071
Скрап проковки	НБЛ	9,1 <sup>2)</sup>	0,071
Растворы урана низкой концентрации:			
Раствор гексагидрата нитрата уранила, 0,1 г U/г	НБЛ	13 <sup>2)</sup>	0,035
Отходы, скрап гексагидрата нитрата уранила	Визуальный	0,33	0,037
	НБЛ	0,24 <sup>2)</sup>	0,071
Гексагидрат нитрата уранила, рафинаты, UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , смешанные водно-органические растворы	НБЛ	0,63 <sup>2)</sup>	0,071

1) НБЛ – метод титрования с потенциометрическим определением точки окончания титрования, разработанный в Нью-Брунswickской лаборатории; Визуальный – метод титрования с визуальным определением точки окончания титрования.

2) Включает погрешность пробоотбора.

Случайная погрешность определялась по результатам повторных измерений технологических материалов и стандартных образцов. Обычно в случайную погрешность включают краткосрочную систематическую погрешность, связанную с изменениями день ото дня, от оператора к оператору, поскольку такие изменения считаются присущими методу измерений. В некоторых случаях в состав случайной погрешности включается также погрешность пробоотбора (вследствие неоднородности пробы). Это происходит в том случае, если конкретная процедура пробоотбора и анализа, используемая в данной лаборатории, не позволяет разделить погрешность пробоотбора и измерений. Обсуждение проблемы неоднородности проб представлено в разделе 4.3 настоящей главы. В таблице 4.18 приведены значения случайной погрешности метода, связанные с методиками измерений, применяемыми в различных лабораториях.

#### *Обзор программ межлабораторных сличений*

Участники программы «Оценка аналитических лабораторий обеспечения гарантий нераспространения» (SALE) применяют титрометрический метод Дэвиса-Грея для анализа порошка  $UO_2$ , гексагидратов нитрата уранила и порошка  $(U,Pu)O_2$  [154]. Основной вариант метода с применением сульфоната дифениламина в качестве визуального индикатора используется только для анализа порошка  $UO_2$  и гексагидратов нитрата уранила. Модификация метода, разработанная НБЛ, применима ко всем трем материалам.

По анализу  $UO_2$  и гексагидратов нитрата уранила базовым методом Дэвиса-Грея и по анализу  $(U,Pu)O_2$  методом Дэвиса-Грея в модификации НБЛ доступно немного информации. Гистограмма на рисунке 4.5 иллюстрирует приводимые в отчетах значения внутрилабораторной случайной погрешности. Случайная погрешность невзвешенного среднего результатов, полученных методом Дэвиса-Грея в модификации НБЛ, в пределах одной лаборатории для порошка  $UO_2$  и гексагидратов нитрата уранила составляет 0,046 % и 0,060 %, соответственно. Гистограмма представляет собой распределение характеристик погрешности метода в отдельных лабораториях, по которым были рассчитаны эти средние значения.

Участники программы «Общая аналитическая оценка» (GAE) применяют метод Дэвиса-Грея в модификации НБЛ для определения содержания урана в  $UF_6$  [155]. Опять же, экспериментальных данных немного и они представлены на гистограмме на рисунке 4.5.

Всего один участник программы сличения результатов анализа металлического урана [личная беседа с Дж. В. Чарльзом, мл., Ок-Ридж, завод Y-12, ноябрь 1980 г.] применяет титрометрический метод Дэвиса-Грея. Характеристики погрешности данного метода в модификации НБЛ для этой лаборатории приведены на гистограмме на рисунке 4.5.

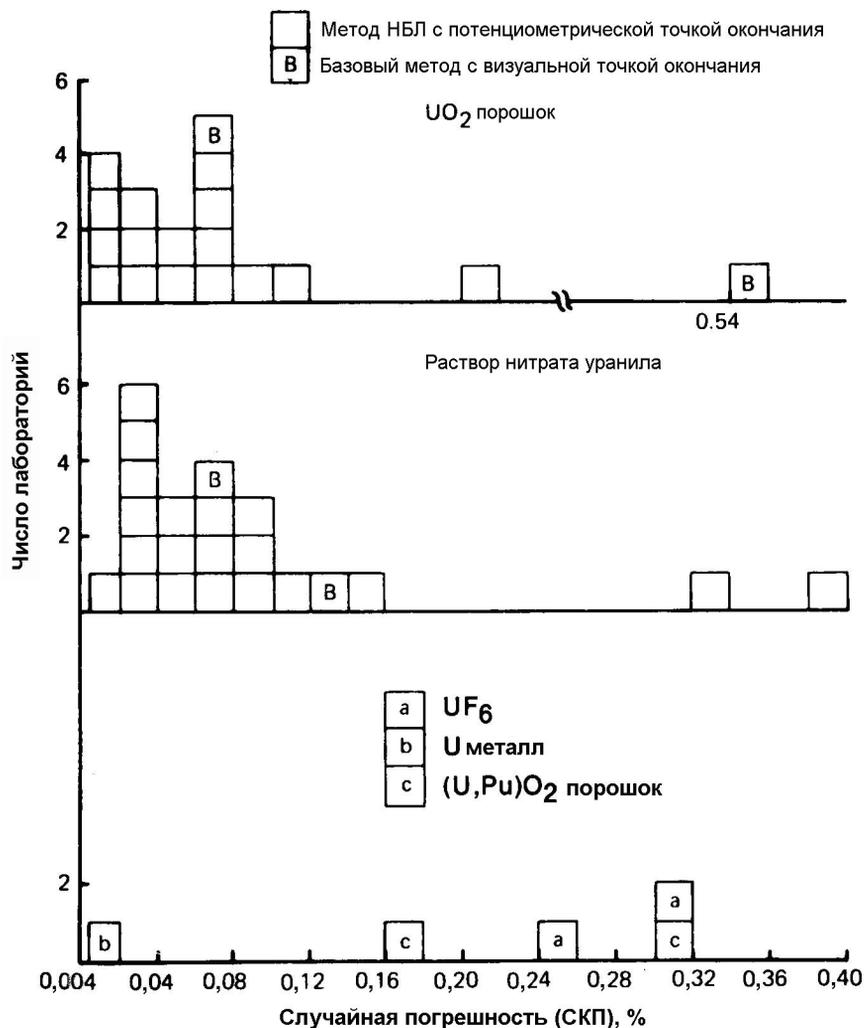


Рис. 4.5. Характеристики погрешности титрометрического метода Дэвиса-Грея для определения содержания урана – обзор программ межлабораторных сличений

#### 4.7.3 Альтернативные методы окислительно-восстановительной титриметрии

Метод Дэвиса-Грея в модификации НБЛ является наиболее широко используемым из всех окислительно-восстановительных методов определения содержания урана. Однако есть несколько других методов, используемых при определенных условиях. Три из наиболее широко применяемых методов описаны в следующих параграфах. Альтернативные методы, представляющие интерес с исторической точки зрения, можно найти в работах [1, 4, 9, 10].

*Описание метода*

Метод восстановления Джонса / титрования бихроматом калия

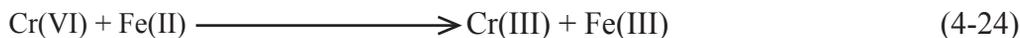
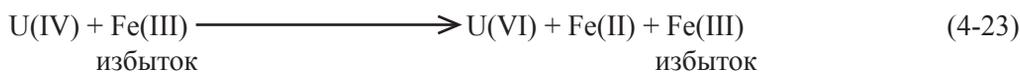
Описание данного метода позаимствовано из работы [174], в которой можно найти подробное описание методики. Анализ состоит из следующих стадий: (1) пропускание раствора пробы через 2 % амальгаму Zn (аппарат-восстановитель Джонса) для восстановления U(VI) до U(III) и U(IV), (2) аэрация раствора для окисления U(III) до U(IV), (3) добавление точно взвешенного (взятого в небольшом избытке) стандарта бихромата калия и (4) титрование избытка бихромата стандартным раствором сульфата аммония железа(II) (соли Мора). Химические реакции приведены ниже.



Количество урана в пробе можно рассчитать исходя из общего количества бихромата калия, пошедшего на окисление U(IV) до U(VI) по реакции (4-20), определенного обратным титрованием избытка бихромата калия по реакции (4-21). Общее время, необходимое одному оператору для выполнения 10 определений, составляет по оценке от 4 до 6 ч. Эта оценка включает время на взвешивание проб, их растворение и титрование.

Метод восстановления свинцом / титрования бихроматом калия

Анализ состоит из следующих стадий: (1) пропускание раствора пробы через свинец (восстановитель) для восстановления U(VI) до U(IV), (2) сбор восстановленного раствора в присутствии избытка сульфата железа(III) и (3) титрование образовавшегося Fe(II) стандартным раствором бихромата калия. Химические реакции приведены ниже.



Количество урана в пробе можно рассчитать исходя из общего количества Fe(III), пошедшего на окисление U(IV) до U(VI) по реакции (4-23). Количество Fe(III) определяется обратным титрованием Fe(II), образующегося по реакции (4-23), бихроматом калия по реакции (4-24).

Метод восстановления Джонса / титрования сульфатом церия

Данный метод, описанный в работах [4, с. 198], [10, с. 181], [69], требует предварительного разделения и/или проведения электролиза на ртутном катоде для освобождения исследуемого раствора от примесей, мешающих проведению ана-

лиза. U(VI) восстанавливается в восстановителе Джонса до смеси U(III) и U(IV); после этого смесь окисляется кислородом воздуха для того, чтобы перевести весь уран в степень окисления +4. Затем U(IV) титруется до U(VI) избытком стандартного раствора сульфата церия. Избыток ионов церия титруется обратным стандартным раствором сульфата аммония железа(II) (соль Мора) до восстановления ярко-оранжевого цвета индикатора «ферроин». К преимуществам титрования посредством Ce(IV) над титрованием бихроматом калия следует отнести четкую визуально определяемую точку окончания титрования и более низкий порог индикации в случае индикатора «ферроин» [1].

В работах [1, 9] приведен обзор ряда методов, в которых U(VI) восстанавливается до U(IV) с помощью восстановителя Джонса или свинцового восстановителя, а после этого титруется стандартным раствором сульфата церия.

#### *Области применения*

Метод восстановления Джонса / титрования бихроматом калия

Данный метод в том виде, как он описан в работах [150, 151, 174], рекомендуется для определения содержания урана в металлическом уране и соединениях урана высокой степени чистоты. В частности, он применим при анализе гексафторида урана и для контроля характеристик погрешности гравиметрического метода. До проведения анализа данным методом значение содержания урана в анализируемой пробе должно быть известно довольно близко. Наиболее точные и надежные результаты можно получить данным методом при анализе проб, содержащих от 2 до 5 г урана.

Метод восстановления свинцом / титрования бихроматом калия

Данный метод можно рекомендовать для определения содержания урана в пробах оксида или металла, содержащих такие элементы, как Mo (элементы, восстанавливающиеся в восстановителе Джонса до нестабильного на воздухе состояния). Такие элементы мешают определению урана, расходуя реактив или провоцируя окисление U(IV) до U(VI) в ходе аэрации. Свинцовый восстановитель восстанавливает U(VI) только до состояния U(IV), тем самым исключая необходимость в стадии окисления воздухом U(III) до U(IV), присутствующей в методе восстановления Джонса / титрования бихроматом калия.

Метод восстановления Джонса / титрования сульфатом церия

Данный метод применялся для металлического урана и его сплавов, порошка  $UO_2$ , гексагидрата нитрата уранила и карбидов урана и тория в гранулированном топливе.

#### *Характеристики погрешности*

В таблице 4.19 приведены характеристики погрешности шести вариантов метода окислительно-восстановительного титрования, примененных к нескольким типам беспримесных материалов.

Таблица 4.19 – Характеристики погрешности альтернативных окислительно-восстановительных методов

Метод	Область применения	Характеристики погрешности (СКП), %		Источник <sup>1)</sup>
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
Восстановление Джонса, избыток Cr(VI), обратное титрование в присутствии Fe(II), потенциометрическое определение точки окончания титрования	Уран, металл	0,031	–	П
	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , порошок	0,007 0,006 0,049	–	С Л
Восстановление Джонса, титрование с Cr(VI), визуальное определение точки окончания, или обратное титрование избытка Cr(VI) в присутствии Fe(II) с потенциометрическим определением точки окончания	UO <sub>2</sub> , порошок	0,021	–	П
	Гексагидрат нитрата уранила	0,23; 0,078	–	С
Восстановление Джонса, титрование с Se(IV), визуальное определение точки окончания титрования с помощью индикатора «ферроин»	Сплав на основе циркалоя, от 3 % до 10 % U	0,25	–	Л
	Сплав U, стандартный образец состава	0,16	0,049	П
	Сплав U, технологический материал	0,43 <sup>2)</sup>	0,049	П
	UO <sub>2</sub> , порошок	0,015; 0,070	–	С
Восстановление свинцом, окисление с Fe(III), титрование образующегося Fe(II) с Cr(VI)	Гексагидрат нитрата уранила	0,11	–	С
	Растворы урана	0,09	–	Л
	Карбиды урана и тория, гранулированное топливо	0,13	–	Л
	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,03	–	Л
Восстановление с Cr(II), титрование посредством Cr(VI), потенциометрическое определение точки окончания титрования	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , стандартный образец состава	0,085	0,033	П
	Гексагидрат нитрата уранила кристаллический, 55 % U	0,13	0,033	П
Восстановление посредством Ti(III), окисление посредством Fe(III), титрование образующегося Fe(II) с Cr(VI), потенциометрическое определение точки окончания титрования	Уран, металл	0,002	–	С

1) Л – обзор литературы, П – обзор производственных установок, С – обзор программ межлабораторных сличений.

2) Включает погрешность пробоотбора.

Общее описание трех наиболее широко используемых методов приведено в предыдущем параграфе. Индивидуальные особенности применения всех шести вариантов метода кратко обсуждаются в этом разделе под заголовками, относящимися к категориям источников – обзоры литературы, обзоры производственных установок и обзоры программ межлабораторных сличений – перечисленным в таблице.

#### *Оборудование*

Оборудование, необходимое для двух методов титрования бихроматом калия, описанных выше, включает стандартное лабораторное оборудование, аппарат-восстановитель Джонса или свинцовый восстановитель, ячейку титрования с индикаторным электродом и электродом сравнения, а также милливольтметр с большим входным полным сопротивлением (измеритель рН/мВ). Метод титрования сульфатом церия требует наличия стандартного лабораторного оборудования, восстановителя Джонса и прибора с магнитным ртутным катодом для удаления примесей металлов. В случае анализа гранул топлива из карбидов урана и тория дополнительно потребуется специальное оборудование для удаления покрытия (высокотемпературная трубчатая печь, стеклянная посуда и оборудование для контроля потока), а также ионообменная колонка [69].

#### *Основные источники погрешности*

К источникам погрешности результатов определения урана методами окислительно-восстановительного титрования относятся: погрешность взвешивания, несоблюдение режима работы колонки восстановителя, неполное окисление U(III) до U(IV) на стадии аэрации, изменение значения титра. Факторы, оказывающие влияние на результаты, получаемые каждым из методов, описаны в следующих параграфах.

#### *Метод восстановления Джонса / титрования бихроматом калия*

Для материалов высокой чистоты, таких как  $UF_6$  или диоксид урана для изготовления керамического топлива, не ожидается серьезного влияния на результаты анализа со стороны примесей – за исключением возможного влияния железа. Поскольку железо влияет на получаемые данным методом результаты, необходимо знать его концентрацию в пробе. Если концентрация Fe превышает 100 мкг/г, необходимо вводить поправку. Большинство искажений возникает как следствие стадии восстановления [9]. Искажения вызываются ионами металлических примесей, восстановленных амальгамой цинка и окисляемых далее бихроматом калия. К металлам, способным исказить результаты данного метода, относятся: Fe, Sn, Mo, V, W и Nb. Некоторые металлы, такие как Ti и Cr, также восстанавливаются в аппарате для химического восстановления, но полностью окисляются на стадии аэрации и, соответственно, не оказывают влияния на результаты анализа. Пробы, содержащие примеси в концентрациях, способных исказить результаты анализа, необходимо очищать с помощью подходящей экстракционной методики или методом ионообменной хроматографии до удаления мешающих элементов.

#### Метод восстановления свинцом / титрования бихроматом калия

На результаты данного метода оказывают влияние те элементы, которые способны восстанавливаться в аппарате для восстановления свинцом и далее окисляться ионами Fe(III). Можно ожидать искажения результатов анализа такими металлами, как Fe, Mo, Ti, W, V и Nb. Искажать результаты может Sn. Нитраты, нитриты и некоторые органические соединения могут оказывать влияние на результаты, получаемые данным методом, так же, как это происходит при восстановлении амальгамой цинка.

#### Метод восстановления Джонса / титрования сульфатом церия

Можно ожидать искажения результатов при наличии в анализируемой пробе примеси вольфрама в количестве более 100 мкг. Кроме того, чтобы избежать потери урана, следует аккуратно проводить стадии растворения и разделения, применяемые для анализа гранулированного топлива из карбидов урана и тория.

#### *Требования по контролю качества измерений*

Ежедневно необходимо анализировать как минимум 2 порции рабочего стандартного образца, соответствующего требованиям Национального бюро стандартов. Результаты измерений должны соответствовать установленным значениям характеристики в пределах погрешности до 0,05 %. Материал рабочего стандартного образца должен быть как можно ближе к типу анализируемых проб. Используемые аналитические процедуры должны быть одинаковыми как для контрольного образца, так и для проб.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Расчеты, применяемые для определения содержания урана в каждом из методов, в основном, одни и те же. Объем титранта (в миллилитрах) умножается на его нормальность (в грамм-эквивалентах урана на миллилитр) и делится на массу пробы или объем аликвоты. Значения нормальности основываются на атомной массе урана, откорректированной с учетом изотопного состава.

#### *Обзор выбранной литературы*

#### Метод восстановления Джонса / титрования бихроматом калия

Было показано [151], что этот метод демонстрирует высокую точность результатов измерений применительно к  $U_3O_8$  при пирогидроллизе фторида уранила высокой чистоты и последующем прокаливании в течение 200 ч. Методика анализа образовавшегося оксида включает в себя волюметрическое титрование стандартным раствором бихромата калия. В семи проведенных определениях было получено среднее содержание урана 84,819 % при относительной средней квадратической погрешности 0,006 % и смещении (рассчитанном на основании предполагаемого теоретического значения содержания урана 84,802), равном +0,017 %  $\pm$  0,0046 % урана при доверительной вероятности 95 %.

#### Метод восстановления свинцом / титрования бихроматом калия

Этот метод был применен Бирном, Ларсеном и Пфлагом [175] для анализа проб оксида урана с известным содержанием примесей. Представлены результаты анализа 29 проб, обработанных дымлением серной кислотой, упаренных до сухого состояния и перенесенных в смесь серной и соляной кислот. Пробы содержали примеси молибдена (до 2000 мкг/г), железа (до 1000 мкг/г) и кремния (до 200 мкг/г). Средняя степень извлечения составила  $100,00 \% \pm 0,03 \%$ .

#### Метод восстановления Джонса / титрования сульфатом церия

Этот метод применялся для определения содержания урана от 3 % до 10 % в сплавах на основе циркалоя [4, с. 108], [10, с. 181]. Из краткого описания метода:

«После растворения пробы в плавиковой кислоте из раствора удаляют мешающие анализу примеси путем электролиза на ртутном катоде с последующей обработкой дымлением серной кислотой. Уран восстанавливают в аппарате-восстановителе Джонса до смеси U(III) и U(IV); образовавшуюся смесь окисляют кислородом воздуха, чтобы перевести весь уран в U(IV), после этого титруют стандартным раствором сульфата церия до U(VI)».

В качестве индикатора использовали ферроин. Из опыта использования данного метода применительно к «нескольким тысячам» проб для однократного определения была получена средняя квадратическая погрешность 0,25 %.

Этот метод использовался также для анализа проб карбидов урана и тория в виде гранулированного топлива [69]. Пробы массой от 7 до 15 г сначала обрабатывали газообразным хлором при повышенной температуре, чтобы испарить покрытия из пиролитического углерода и карбида кремния. После этого оставшийся материал пробы растворяли в смеси азотной и плавиковой кислот и помещали в 6 M HCl. Разделение тория и урана проводили путем адсорбции урана ионообменной смолой AG1-2X, а затем уран выделяли, промывая смолу разбавленной соляной кислотой. Получившийся раствор урана, содержащий приблизительно 100 мг урана, подвергали электролизу на ртутном катоде для удаления мешающих примесей, а затем уран восстанавливали по методу Джонса, окисляли до U(IV) методом аэрации и титровали до U(VI) избытком сульфата церия. Избыток сульфата церия анализировали методом обратного титрования стандартным раствором соли Мора до восстановления ярко-оранжевой окраски индикатора «ферроин». Для девяти повторных анализов проб гранулированного топлива средняя квадратическая погрешность составила 0,13 %. Параллельно с анализируемыми пробами топлива титровали растворы, содержащие известное количество урана. Результаты, полученные с помощью данного метода на 12 растворах известной концентрации (за исключением стадий разделения и растворения), продемонстрировали среднюю степень извлечения 99,94 % при средней квадратической погрешности 0,09 %.

#### Обзор производственных установок

##### Метод восстановления Джонса / титрования бихроматом калия

Данный метод применяли для анализа металлического урана и порошка  $U_3O_8$ . Использовалась базовая последовательность процедур, описанная выше. Навеску урана массой приблизительно 5 г, растворенную в  $H_2SO_4$  с концентрацией 7,5 %,

восстанавливали с помощью цинковой амальгамы (метод Джонса), окисляли на воздухе до U(IV). Добавляли избыток твердого бихромата калия  $K_2Cr_2O_7$  и осуществляли обратное титрование сульфатом аммония железа(II) до потенциометрической точки окончания. За двухлетнюю практику применения данного метода случайная погрешность для измерений 168 проб чистого металлического урана составила 0,031 % (СКП). Для порошка  $U_3O_8$  случайная погрешность по результатам анализа 45 проб в течение одного года составила 0,049 %.

Метод восстановления свинцом / титрования бихроматом калия

Об использовании данного метода в повседневной практике данных не найдено.

Метод восстановления Джонса / титрования сульфатом церия

Данный метод был использован для анализа урансодержащих сплавов с содержанием урана порядка 8 %. Эти материалы растворяли в плавиковой кислоте, для удаления примесей подвергали предварительной обработке – электролизу на ртутном катоде и обработке дымлением  $H_2SO_4$ . Пробу, содержащую от 70 до 90 мг урана, восстанавливали цинковой амальгамой по методу Джонса и окисляли на воздухе до U(IV). Добавляли избыток сульфата церия, проводили обратное титрование избытка стандартным раствором соли Мора до восстановления ярко-оранжевой окраски индикатора «ферроин». Повторные измерения на 90 пробах сплава, выполненные в течение 1 года, позволили оценить относительную случайную среднюю квадратическую погрешность метода (включая погрешность пробоотбора) на уровне 0,43 %. Проведенные в этот же период повторные измерения на 31 «синтетическом» контрольном стандартном образце дали среднюю квадратическую погрешность, равную 0,16 %. Систематическую погрешность измерений 0,049 % (СКП) получили статистическим объединением средней квадратической погрешности среднего значения измерений для стандартных образцов и общей погрешности аттестованного значения характеристик стандартных образцов.

Метод восстановления сульфатом хрома / титрования бихроматом калия

Пробу кристаллического гексагидрата нитрата уранила, содержащую от 150 до 275 мг урана, растворяли в воде, обрабатывали дымлением  $H_2SO_4$  и восстанавливали в атмосфере азота с помощью сульфата хрома. Затем пробу окисляли кислородом воздуха до U(IV) и титровали бихроматом калия в среде азота, точку окончания титрования определяли потенциометрически. Повторные измерения, выполненные в течение 1 года, позволили оценить случайную среднюю квадратическую погрешность метода для чистого кристаллического гексагидрата нитрата уранила на уровне 0,13 %. Повторные измерения стандартного раствора  $U_3O_8$  за этот же период времени позволили оценить случайную среднюю квадратическую погрешность метода на уровне 0,085 %. Систематическую среднюю квадратическую погрешность измерений 0,033 % получили статистическим объединением средней квадратической погрешности среднего значения измерений для стандартных образцов и общей погрешности аттестованного значения характеристики стандартных образцов.

*Обзор программ межлабораторных сличений*

## Метод восстановления Джонса / титрования бихроматом калия

В программе «Оценка аналитических лабораторий обеспечения гарантий нераспространения» (SALE) использовались две разновидности этого метода [154]. Первая разновидность включает в себя экстракцию купфером для удаления примесей, восстановление по методу Джонса, окисление воздухом до U(IV) и, в завершение, титрование бихроматом калия (точка окончания титрования определяется визуально с помощью сульфата дифениламина). Вторая разновидность также включает этапы предварительной экстракции, восстановления и азрации. Однако U(IV) окисляется до U(VI) избытком твердого бихромата калия, который затем обратно титруется стандартным раствором соли Мора (точка окончания титрования определяется потенциометрически). Для гексагидрата нитрата уранила две лаборатории сообщили о значениях средней квадратической погрешности, равных 0,23 % и 0,078 %. Для порошка диоксида урана одна из лабораторий представила значение средней квадратической погрешности 0,021 %. При этом не указано, как определялись погрешности этих методов. Однако более точным должен быть метод с гравиметрическим (весовым) добавлением титранта и потенциометрическим определением точки окончания титрования.

Описанный вариант метода, сочетающего гравиметрическое добавление бихромата калия с потенциометрическим определением точки окончания титрования, использовался при анализе металлического урана одним из участников программы сличения результатов анализа металлического урана [личная беседа с Дж. В. Чарльзом, мл., Ок-Ридж, завод Y-12, ноябрь 1980 г.]. Сообщается, что случайная средняя квадратическая погрешность по результатам 16 измерений за двухлетний период составила 0,007 %.

## Метод восстановления свинцом / титрования бихроматом калия

Об использовании данного метода в повседневной практике данных не найдено.

## Метод восстановления Джонса / титрования сульфатом церия

Этот метод используют два участника программы SALE. Метод включает следующие стадии: электролиз на ртутном катоде для удаления примесей, восстановление по методу Джонса, азрацию для окисления урана до U(IV), титрование до U(VI) стандартным раствором сульфата церия. Двумя лабораториями для порошка UO<sub>2</sub> были получены значения средней квадратической погрешности, равные 0,015 % и 0,70 %. Одна из этих лабораторий сообщает также о средней квадратической погрешности 0,11 % для гексагидрата нитрата уранила.

## Метод восстановления Ti(III) / титрования сульфатом церия

Один из участников программы сличения результатов анализа металлического урана использует для анализа металлического урана метод восстановления Ti(III) / титрования сульфатом церия. Пробу, содержащую приблизительно 0,1 г урана, растворяли в смеси 6 N азотной и серной кислот (1:1). Полученный раствор разбавляли дистиллированной водой до 1 N. При добавлении сульфоновой кислоты азотная кислота разрушается. U(VI) восстанавливали до U(IV) добавлением TiCl<sub>3</sub>. Далее U(IV) окисляли добавлением хлорида железа (III). Образующееся в

ходе этой реакции железо Fe(II) титровали сульфатом церия до достижения потенциала 800 мВ (измеряется потенциометром). Железо будет искажать результаты титрования. Для 16 измерений проб, проведенных за 2 года, получена средняя квадратическая погрешность 0,002 %.

#### 4.7.4 Комплексометрические методы

##### *Описание метода*

В титрометрическом анализе можно использовать реагенты, образующие стабильные комплексные соединения, если имеется подходящий индикатор для определения точки окончания титрования. Комплексообразователь можно использовать сам по себе, если по ходу реакции комплексообразования он образует или разрушает окрашенный продукт, тем самым обеспечивая возможность самоиндикации точки окончания титрования. Если комплексообразователь не отвечает этому условию, его используют совместно с индикатором точки окончания. Индикатор должен представлять собой вещество, образующее окрашенный комплекс с константой стабильности несколько меньшей, чем константа стабильности титруемого соединения.

Возможно, наиболее широко используемым комплексообразующим титрантом для тория, плутония, а также урана является динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Данный комплексон образует относительно сильные комплексы, что дает четкую точку окончания титрования. Склонность ЭДТА образовывать комплексы со многими элементами периодической системы составляет основную проблему, возникающую при использовании данного реагента. Однако при тщательном выборе параметров титрования, таких как pH и индикатор (что позволяет добиться селективного комплексообразования), или при полном предварительном отделении потенциально мешающих примесей, титрование с ЭДТА можно использовать для определения содержания урана.

Возможно, комплексометрическое титрование не имеет преимуществ перед методами окисления/восстановления с точки зрения определения содержания урана и не обеспечивает эквивалентную точность измерений [76]. Обычно может быть достигнута относительная случайная средняя квадратическая погрешность 1 % или менее.

##### *Области применения*

Комплексометрическое определение урана применимо для анализа разнообразных проб при условии предварительного отделения или избирательного связывания мешающих элементов. Обычно эту группу методов применяют для анализа относительно чистых растворов урансодержащих продуктов. Эти методы могут быть основаны на образовании комплексов как с U(VI), так и с U(IV). При этом содержание урана в пробе должно составлять от 0,01 до 50 мг. Метод последовательного определения тория и урана описан в работе [176].

*Характеристики погрешности*

В таблице 4.20 представлены несколько описанных в литературе методов комплексометрического титрования для определения содержания урана в растворах. Более подробное обсуждение приведено в разделе «Обзор выбранной литературы». Представлено также описание методик, в ряде случаев указанных в источниках довольно туманно. Данных по использованию данного метода в повседневной практике и по программам сличения не найдено.

**Таблица 4.20 – Характеристики погрешности: комплексометрическое определение содержания урана**

Область применения	Метод	Характеристики погрешности
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> в растворах урана	Титрование с ЭДТА, высокочастотное определение точки окончания титрования (осциллографом); от 9 до 27 мг UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	от 0,40 % до 0,92 % (относительная точность)
	Титрование с ЭДТА, визуальное определение точки окончания титрования с помощью ПАН; рН = 4,4-4,6; от 11 до 100 мг UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	≤ 0,3 мг (абсолютная погрешность)
U(IV) в растворах урана	Титрование с ЭДТА (гравиметрическое добавление); фотометрическое определение точки окончания титрования (550 нм); рН = 4,4; от 0,012 до 9,00 мг U	от 5,0 % до 0,1 % (СКП)
	Титрование с ЭДТА (гравиметрическое добавление); фотометрическое определение точки окончания титрования (320 нм); рН = 4,0; 1,22 мг U	0,5 % (СКП)
	Титрование с ЭДТА; визуальное определение точки окончания титрования с помощью индикатора «торон», рН = 1,5; от 0,1 до 50 мг U	от 3 % до 0,3 % (относительная точность)
	Титрование с ЭДТА; определение точки окончания титрования с помощью метилтимолового синего; рН = 3; 25 мг U:	
	фотометрическое определение точки окончания	0,095 % (СКП)
	визуальное определение точки окончания	0,24 % (СКП)
	Титрование с ДТПА; визуальное определение точки окончания титрования с помощью ксиленолового оранжевого; от 47,2 до 953 мкг U	от 1,3 % до 0,8 % (погрешность 2σ)
U(IV) в растворах (U, Th)O <sub>2</sub>	Количественная маскировка тория с помощью ЭДТА; восстановление до U(IV); связывание в комплекс с избытком ЭДТА; обратное титрование стандартным раствором Th до точки окончания, определяемой визуально с помощью ксиленолового оранжевого	«меньше 1 %» (прецизионность)

ДТПА – диэтиленetriамин пентауксусная кислота;

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота;

ПАН – 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол;

торон – (бензол-2'-арсоновая кислота-(1'-азо-1)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота);

СКП – средняя квадратическая погрешность.

### *Оборудование*

Оборудование, необходимое для выполнения большинства процедур, состоит из стандартных приборов аналитической лаборатории. Для применения методов, описанных в работах [177, 178], достаточно наличия простого комплекса спектрофотометрического титрования. Полные комплексы для фотометрического титрования выпускаются несколькими производителями. В состав некоторых приборов входят проточные кюветы, размещаемые в измерительной камере спектрофотометра. Другие спектрофотометры снабжены оптоволоконными зондами, погружаемыми в стакан, где проводится титрование. Стоимость полного комплекса варьируется в диапазоне от 1 000 до 10 000 долларов США. Для большинства обсуждаемых методов применимо фотометрическое определение точки окончания титрования. Для метода, описанного в работе [179], требуется высокочастотный осциллограф. Простота и относительно низкая стоимость необходимого оборудования позволяют комплексометрическим методам найти применение скорее в повседневном анализе продуктов технологического процесса, осуществляемом на производственной линии, чем в аналитической лаборатории.

### *Основные источники погрешности*

Источники погрешности комплексометрических методов – это типичные источники погрешности титрометрического анализа: погрешность пипетирования и/или взвешивания, погрешность определения точки окончания титрования, неправильная предварительная подготовка проб. Специфические мешающие воздействия для каждого из методов приведены в разделе «Обзор выбранной литературы». Палей и Каралова [180] установили, что помехи, создаваемые ионами фтора, можно уменьшить или исключить путем добавления избытка бериллия.

### *Требования по контролю качества измерений*

Анализ аликвот стандартных растворов, приготовленных из первичных стандартных образцов состава вещества (например, таких как SRM 950 (НБС)) необходимо проводить, как минимум, один раз каждую смену. На основании полученных средних значений необходимо заполнять контрольные карты. Если измеренное значение характеристики отклоняется от среднего на уровне значимости 0,05, необходимо провести повторное измерение. Если второе измерение подтверждает наблюдаемую разницу, необходимо исследовать причину(ы) данного изменения и выполнить повторную градуировку. Рекомендуется постоянно следить за точностью и прецизионностью контрольных проверок. Проверка точности может основываться на результатах анализа стандартных образцов. Проверка прецизионности должна основываться на повторных анализах стандартных образцов, выполненных за некий период времени (от нескольких дней до одной недели). Всякий раз при замене реактивов необходимо проводить новую градуировку.

*Требования по анализу результатов измерений*

Расчет концентрации урана зависит от используемого метода. Потребуется поправка на «холостой опыт». Типичная формула расчета для комплекса «один-к-одному» приведена ниже:

$$C = \frac{1000W(V_2 - V_1)M}{V_a}, \quad (4-25)$$

- где  $C$  – концентрация урана, мкг/мл;  
 $W$  – атомная масса урана, г/моль;  
 $V_2$  – титр пробы, мл;  
 $V_1$  – холостой титр, мл;  
 $M$  – молярность раствора титранта, моль/л;  
 $V_a$  – объем исходной аликвоты пробы, мл.

*Обзор выбранной литературы*

Кэбэл [181] исследовал комплексы ионов тория и уранила, а Рао и Сомидевamma [182] сообщают об исследовании комплекса уранил–ЭДТА. Установлено, что ион уранила образует с ЭДТА комплекс со стехиометрическим отношением 2:1. Образование комплекса уранил–ЭДТА является основой предложенных затем двух комплексометрических методик [178, 179, 183]. Другие методы основаны на образовании комплекса U(IV) с ЭДТА и требуют предварительного (до титрования) восстановления урана до U(IV).

Хара и Вест [179] описывают комплексометрический метод с применением высокочастотного (осциллографического) способа определения точки окончания титрования. Они установили, что наиболее резкую точку окончания можно получить, используя тринатриевую соль ЭДТА. Поскольку ЭДТА является неспецифичным комплексоном, можно ожидать, что проведению анализа будут мешать примеси других тяжелых металлов. Несмотря на то, что Ba, Sr, Ag, Tl(I) и щелочные металлы не мешают анализу напрямую, они все же оказывают влияние на результаты измерений, как результат нагрузки осциллографа, которая производится всем электролитом. Ацетатные и оксалатные ионы сильно изменяют результаты анализа, в то время как сульфат-ион уменьшает резкость точки окончания титрования. Хлориды, иодиды, бромиды, иодаты, хлораты, броматы и нитраты не мешают анализу, если не считать эффекта нагружения осциллографа. Пробы, содержащие 9,00 и 27,04 мг иона уранила, были проанализированы с относительной погрешностью в диапазоне от 0,40 % до 0,92 %. Для расчета прецизионности метода этих данных недостаточно.

Ласснер и Шарф [183] разработали метод определения уранил-ионов, основанный на титровании с помощью ЭДТА и визуальном определении точки окончания титрования с помощью индикатора 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН). Титрование проводится в растворе вода-изопропанол (1:2) при температуре от 80 °С до 90 °С. Перед тем, как добавлять изопропанол, pH водного раствора стабилизируют в диапазоне от 4,4 до 4,6 с помощью гексаметилентетрамина. Метод разработан для проб массой от 11 до 100 мг. Максимальная абсолютная погрешность составила 0,3 мг, что соответствует урановому эквиваленту избыточного титранта ЭДТА, необходи-

тому для гарантии полноты титрования. Анализ мешают все ионы, образующие комплексы с ЭДТА при  $\text{pH} = 4,5$ . Авторы рекомендуют несколько модификаций метода, позволяющих минимизировать такие помехи. Однако получившиеся методики сложны, поэтому предпочтительнее перед анализом провести выделение урана.

Брюк и Лауэр [178] описывают метод, который представляет собой модификацию метода, разработанного Ласснером и Шарфом [183]. Чувствительность метода увеличена применением гравиметрического титрования, совмещенного со спектрофотометрическим определением точки окончания на длине волны 550 нм. Титрование выполняется в среде вода-изопропанол при комнатной температуре. Перед внесением изопропанола водный раствор стабилизируют при  $\text{pH} = 4,4$ . Модифицированный метод был применен к пробам урана массой от 0,012 до 9,00 мг с относительной случайной средней квадратической погрешностью измерений в диапазоне от 5,0 % до 0,1 %, соответственно. Константа диссоциации комплекса U–ПАН невелика, поэтому титр раствора ЭДТА не может использоваться для расчета содержания урана при более высоких концентрациях раствора. Данный метод имеет систематическую погрешность, изменяющуюся от нуля до + 60 мкг U в зависимости от общего количества урана. Авторы подчеркивают необходимость стандартизации раствора ЭДТА с помощью стандартного раствора урана известной концентрации (при этом важно, чтобы концентрация стандартного раствора урана была близка к концентрации урана в исследуемых пробах). Элементы, мешающие проведению анализа, отдельно не обсуждаются, однако они должны быть теми же, которые приводятся в работе [183].

Брюк и Лауэр представили также результаты ограниченного исследования по определению U(VI) с ультрафиолетовым детектированием точки окончания титрования (на длине волны 320 нм). В остальном метод схож с вышеописанным, в котором определение точки окончания титрования проводилось индикатором ПАН, за исключением оптимального значения  $\text{pH} = 4,0$  вместо 4,4. Относительная случайная средняя квадратическая погрешность для 1,22 мг урана составила 0,5 %.

Метод ЭДТА-титрования с использованием торона в качестве индикатора был разработан Палеи и Хсу [184]. Оптимальный диапазон  $\text{pH}$  для данного метода составляет от 1,0 до 1,8. Раствор U(VI) в хлорной кислоте восстанавливают электролизом на ртутном катоде и разбавляют до известного объема. Аликвоту данного раствора подкисляют до  $\text{pH} = 1,5$  и доводят объем аликвоты до 100 мл. Добавляют индикатор, нагревают раствор до 30°C и титруют комплексом ЭДТА. На результаты анализа оказывают влияние торий, висмут и цирконий, поскольку они образуют комплексы с индикатором «торон», имеющие такую же окраску, что и комплекс уран-торон. Помимо этого цирконий образует осадок. Ti(III) и V мешают титрованию, разрушая индикатор. Ti(IV) и сульфат-ионы уменьшают резкость точки окончания титрования. Сильное влияние на результаты, полученные данным методом, оказывают кобальт, медь и ртуть. Двухвалентное олово также является помехой, поскольку образует осадок, адсорбирующий индикатор. Помимо этого мешающими элементами являются арсенаты, молибдаты и вольфраматы. Влияние фторид-ионов можно устранить добавлением соли алюминия. Метод применим к пробам, содержащим от 0,1 до 50 мг урана, при этом погрешность составляет от 3 % до 0,3 %, соответственно. Относительно прецизионности метода данных нет.

Кейл [177] описывает метод определения  $\leq 25$  мг U в 50 мл раствора титрованием урана в четырехвалентном состоянии с применением ЭДТА и использованием в качестве индикатора метилтимолового синего. К раствору урана добавляется аскорбиновая кислота в качестве буфера, а также для увеличения растворимости урана вследствие комплексообразования. рН доводится до  $3 \pm 0,25$ . Для восстановления урана до четырехвалентного состояния используется твердый дитионит натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ). Восстановление занимает около 2–3 мин. После этого U(IV) титруется ЭДТА, немного не доводя до точки окончания. Добавляется раствор йодата калия ( $\text{KIO}_4$ ) для предотвращения выпадения серы, образующейся при разрушении дитионита натрия, и титрование продолжается до точки окончания. Определение точки окончания титрования можно осуществлять визуально или спектрофотометрически. Статья Кейла содержит подробное исследование интерферирующих элементов. Некоторые элементы мешают анализу, выпадая в виде сульфидов; другие катализируют разрушение дитионита натрия, что приводит к выпадению серы. Ряд элементов уменьшает резкость точки окончания титрования. Элементы In(III), Pb(II), Sn(II), Th(IV), Sc(III), Y(III), а также большинство лантаноидов титруются вместе с ураном. Поэтому рекомендуется проводить предварительное выделение урана экстракцией раствором трифениларсиноксида в хлороформе из раствора, содержащего ЭДТА и нитрат натрия. При фотометрическом титровании растворов чистого урана, содержащих 25 мг U, было получено значение относительной случайной средней квадратической погрешности 0,095 %. При визуальном определении точки окончания относительная случайная средняя квадратическая погрешность составила 0,24 %.

В работе де Хира, ван дер Пласа и Германса [176] успешное определение урана и тория комплексонометрическим методом описано в несколько нечетких терминах. По-видимому, метод включает прямое титрование Th(IV) посредством ЭДТА при рН = 3,5 в присутствии U(VI) до точки окончания титрования, добавление избытка ЭДТА, восстановление U(VI) до U(IV) при помощи дитионита натрия, доведение рН до 3,5–4,0 и обратное титрование несвязанного в комплекс ЭДТА стандартным раствором тория. В качестве индикатора используется ксиленоловый оранжевый. Авторы рекомендуют применять данную методику в качестве рутинного метода контроля смешанных оксидов урана и тория. В работе не представлено подробное описание, которое позволило бы провести критическую оценку метода. Указана прецизионность метода менее 1 %. Утверждается также, что в качестве индикатора для определения конечной точки титрования может использоваться арсеназо.

Рыков, Пискунов и Тимофеев в работе [185] описывают метод, в котором в качестве комплексообразователя используется диэтилентриамин пентауксусная кислота (ДТПА), а в качестве индикатора точки окончания титрования – ксиленоловый оранжевый. Сообщается, что при соответствующем подборе уровня кислотности пробы данный метод применим для определения Th(IV), Np(IV), Pu(IV), а также U(IV). Мешают проведению анализа данным методом Fe(III), Hg(II), Zr(IV), Pu(III), а также пяти- и шестивалентные актиноиды. Однако авторы предлагают использовать метод для определения U(IV) в присутствии U(VI) и для определения Np(IV) в присутствии Np(V). Метод применим для анализа проб, содержащих от 0,05 до 50 мг урана. Погрешность ( $2\sigma$ ) изменяется от 1,3 % до 0,8 % для проб

массой 47,2 мкг и 953 мкг, соответственно (раствор 0,3 М HNO<sub>3</sub>). В статье не указано, каким образом Th(IV), Np(IV), Pu(IV) влияют на определение U(IV). Однако, можно ожидать искажения результатов количественного анализа.

*Обзор производственных установок*

Данных по использованию метода в повседневной практике не найдено.

*Обзор программ межлабораторных сличений*

Метод комплексонометрического титрования в этих программах не оценивался.

#### 4.7.5 Кулонометрия с контролируемым потенциалом

*Описание метода*

Кулонометрию с контролируемым потенциалом (ККП) можно рассматривать в качестве особого вида окислительно-восстановительного титрования, в котором в качестве титранта используется электрический ток. По сравнению с большинством методов окислительно-восстановительного титрования кулонометрия обладает высокой прецизионностью при анализе небольших количеств урана (от 2 до 10 мг на одно определение) и относительной устойчивостью к влиянию мешающих факторов. Данная методика с легкостью приспособливается для дистанционного управления, поскольку в перчаточном боксе или в горячей камере должна находиться только электрохимическая ячейка. Все электронные устройства могут располагаться снаружи.

В методе кулонометрии с контролируемым потенциалом анализируемые пробы подвергаются количественному электролизу на электроде, потенциал которого поддерживается на уровне, исключающем протекание нежелательных реакций. Потенциал рабочего электрода поддерживается при помощи стабилизатора напряжения.

При обычном электролизе ток экспоненциально снижается по ходу протекания реакции до тех пор, пока не будет достигнуто фоновое значение тока. После этого электролиз прекращается. Количество определяемого вещества рассчитывается по количеству электричества, потраченного на реакцию (измеренного при помощи интегратора тока/времени), по закону Фарадея в следующей форме:

$$w = \frac{M}{nF} \int_0^t i dt = \frac{MQ}{nF}, \quad (4-26)$$

- где  $w$  – масса электролизованного U(VI), г;  
 $M$  – грамм-атомная масса урана (с учетом изотопного состава);  
 $n$  – число электронов, вовлеченных в общую реакцию (в случае урана  $n = 2$ );  
 $F$  – постоянная Фарадея, 96,487 Кл/моль (на основе относительной атомной массы <sup>12</sup>C, принятой равной 12);  
 $t$  – время электролиза, с;  
 $i$  – ток электролиза, А;  
 $Q$  – количество электричества, Кл.

Данный расчет предполагает протекание только одной электрохимической реакции (в данном случае – восстановления) с определяемым элементом. Поэтому необходимо точно контролировать условия таким образом, чтобы весь ток, проходящий через электрохимическую ячейку, принимал участие в желаемой электрохимической реакции, т.е. эффективность тока составляла бы 100 %. Примеси, включая растворенный кислород и углеродистые материалы, которые могут мешать проведению анализа, участвуя в электролитических реакциях окисления или восстановления в условиях кулонометрического анализа, следует удалять. Подробное обсуждение теории и практики метода кулонометрии с контролируемым потенциалом содержится в работах [186 – 189].

Количество присутствующего урана можно также рассчитать из градуировочного графика прибора, полученного путем анализа стандартных растворов (химическая градуировка). Для определения урана химическая градуировка предпочтительнее электрической градуировки (основанной на законе Фарадея).

Кулонометрическое определение урана основано на реакции восстановления U(VI) до U(IV). Электролитическое превращение протекает в два этапа. На поверхности электрода U(VI) подвергается обратимому одноэлектронному восстановлению до U(V):



Затем в объеме раствора U(V) быстро диспропорционирует:



Таким образом, конечным результатом электролиза является восстановление U(VI) до U(IV) – двухэлектронный обмен, даже если реакция на самом электроде протекает с участием только одного электрона. В целом процесс электролиза необратим.

В «стандартном» методе кулонометрического определения урана в качестве вспомогательного электролита используется 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Восстановление U(VI) протекает количественно в условиях, когда потенциал рабочего электрода (резервуара с ртутью) поддерживается на уровне –0,325 В по отношению к насыщенному каломельному электроду (НКЭ). Cu, Fe и большинство других примесных элементов не создают помех для данного метода в случае, если предварительно проводился электролиз в условиях +0,085 В по отношению к НКЭ.

#### *Области применения*

Кулонометрия с контролируемым потенциалом применялась к широкой гамме урансодержащих материалов, начиная от относительно чистых растворов урана и заканчивая различными типами сплавов и облученным ядерным топливом. Было изобретено множество разновидностей данного метода, адаптированных к анализу различных новых типов материалов. Перечень некоторых из этих материалов приведен в таблице 4.21. Во всех разновидностях метода, кроме одной, в качестве рабочего электрода используется резервуар с ртутью, а для проведения анализа требуется от 2 до 10 мг урана. В единственном исключении [190] применен платиновый рабочий электрод, и для проведения анализа требовалось 200 мг урана на одно определение.

Таблица 4.21 – Некоторые методы определения содержания урана кулонометрией с контролируемым потенциалом (из [189])

Тип материала	Рабочий электрод	Вспомогательный электрод	Управляющие потенциалы (относительно НКЭ), В	Мешающие элементы, пояснения	Ссылки
Растворы топлив из различных реакторов	Hg	от 0,5 до 1,0 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+ 0,085; - 0,325	Мешают: Мо(VI), V(V), V(IV), W(VI), Cr(VI), Вr(III), Sb(III), Sb(V), Cu(II), Tl(IV)	191-194, 10 (с. 86-88)
	Hg	1,0 М цитрата калия; 0,1 М Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; рН = 4,5	- 0,24; - 0,64	Устойчивость к некоторым мешающим элементам выше, чем в среде Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	191
	Hg	0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	- 0,34; + 0,13	Совместное определение U и Cu	195
	Hg	0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+ 0,085; - 0,325	Предварительная экстракция при помощи метилизобутилкетона (МИБК) устраняет большинство мешающих элементов; определение U после разрушения экстрагента	10 (с. 332-337), 95, 193, 196
	Hg	0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+ 0,075; - 0,325	Предварительная экстракция при помощи три- <i>n</i> -октилфосфин-оксида (ТФО) устраняет большинство мешающих элементов; определение урана в обратном экстрагенте – сульфате аммония	104
Раствор, содержащий нитрат, нитрит	Hg	0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0,1 М сульфаминовой кислоты	- 0,36	Выдерживает до 4 М ННО <sub>3</sub>	197
U-Nb, сплавы	Hg	0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0,2 М щавелевой кислоты	+ 0,075; - 0,325	Непосредственное определение для Nb:U <3; экстракция при помощи три- <i>n</i> -октилфосфиноксида для Nb:U >3	198
Присутствие Мо	Hg	0,06 М Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ; 0,06 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; рН = 7,5-9,5	- 0,70; - 1,40	Мешают: Cr(VI), Cu(II), Ru(IV), нитрат; выдерживает до Мо:U ≤ 1:7.	199
Присутствие Мо	Hg	0,75 М NaF; рН = 5,5-7,0	- 0,30; - 1,00	Устойчивость к Fe(III), Al(III) и Мо(VI) выше, чем при использовании Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200
U-Fe, растворы	Hg	0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	- 0,04; - 0,35	Определение Fe при -0,04 В	201
U-Pu, растворы	Hg	0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0,2 М гидразинсульфата	0,00; - 0,39	Предварительное восстановление Pu гидразином	202
U-Pu, оксиды	Hg	0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0,1 М сульфаминовой кислоты	+ 0,055; - 0,395	Растворение в ННО <sub>3</sub> -(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; определение Pu при +0,055 В	203

Таблица 4.21 – Некоторые методы определения содержания урана кулонометрией с контролируемым потенциалом (окончание)

Тип материала	Рабочий электрод	Вспомогательный электрод	Управляющие потенциалы (относительно НКЭ), В	Мешающие элементы, пояснения	Ссылки
U-Pu, растворы	Pt	4,5 M HCl, 0,5 mM Bi(III), 0,1 M сульфаминовой кислоты	+ 0,15; -0,20	Мешают: Mo, Hg, фосфат, фторид. Bi ингибирует реакцию выделения H <sub>2</sub> . Определяется также Pu; необходимо добавить серную кислоту	190
U-Pu, оксиды, карбиды и нитриды	Hg	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+ 0,085; - 0,325	Различные методики растворения; определение Pu на платиновом электроде. Не требуется разделение до выгорания 6 ат. %	53, 54
(U, Pu)O <sub>2</sub> , топливно	Hg	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+ 0,075; - 0,325	Растворение в HNO <sub>3</sub> -HF	204

Таблица 4.22 – Характеристики погрешности: определение содержания урана методом кулонометрии с контролируемым потенциалом

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Источник <sup>1)</sup>
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
UF <sub>6</sub>	Не определен	0,044; 0,46	–	C
UO <sub>2</sub> , порошок	Электролит 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; электроды Hg/НКЭ; 10 мг урана	0,080 <sup>2)</sup>	0,039	П
U металлургический, стандартный образец	Электролит H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; рабочий электрод Hg; от 2 до 20 мг урана	0,066	–	C
	Электролит 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; электроды Hg/НКЭ; 10 мг урана	0,15	0,039	П
Нитрат урана, раствор, чистый	Электролит 4,5 M HCl / 0,5 mM Bi(III) / 0,1 M сульфаминовой кислоты; сетчатый электрод Pt; от 150 до 300 мг урана	от 0,1 до 0,2	–	Л
U-Al <sub>x</sub> , облученные сплавы, растворы	Электролит H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; рабочий электрод Hg; от 2 до 20 мг урана	0,034; 0,20	–	C
	Экстрагировать в МИБК; электролит 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; электроды Hg/НКЭ	0,1	–	Л
U-Nb, сплав, растворы	Экстрагировать в ТОФО (Nb: U > 3); электролит 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 0,2 M щавелевой кислоты; электроды Hg/НКЭ	от 0,2 до 0,5	–	Л

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 4.22 – Характеристики погрешности: определение содержания урана методом кулонометрии с контролируемым потенциалом (окончание)

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Источник <sup>1)</sup>
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
Уран, синтетические сплавы, растворы из аппарата-растворителя	Экстрагировать в ТОФО; экстрагировать обратно в сульфат аммония; электролит 0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; электроды Hg/НКЭ	от 0,1 до 0,2	–	Л
Растворы, содержащие Nb	Прямое определение; электроды Hg/НКЭ	от 0,1 до 0,2	–	Л
Растворы, содержащие Mo	Электролит 0,06 М Na <sub>3</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> / 0,06 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; рН = 7,5-9,5; электроды Hg/НКЭ; от 1 до 5 мг урана	от 0,3 до 0,7	–	Л
	Электролит 0,75 М NaF; рН = 5,5-7,0; электроды Hg/НКЭ; 6 мг урана	< 0,5	–	Л
Растворы урана	Электролит 1,0 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; электроды Hg/НКЭ; 7,5-75 мг урана	0,3	–	Л
	Электролит 0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; электроды Hg/НКЭ;			
	8 мг урана	0,1	–	Л
	8 мг урана	2,3	–	Л
	Электролит 1,0 М цитрата калия / 0,1 М Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; рН = 4,5; электроды Hg/НКЭ; от 0,075 до 0,75 мг урана	от 2,2 до 0,06	–	Л
(U, Pu), карбиды, 76%, таблетки	Электролит 0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; электроды Hg/НКЭ; 10 мг урана	0,17 <sup>2)</sup>	0,039	П
(U, Pu), диоксиды, порошok	Электролит H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; рабочий электрод Hg; от 2 до 20 мг урана	0,095	–	С
(U, Pu), диоксиды, таблетки	«Стандартная методика»; электроды Hg/НКЭ; U / Pu = 3	0,27	–	Л
(U, Pu), растворы оксидов, карбидов и нитридов	Электролит H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; рабочий электрод Hg; от 2 до 20 мг урана	0,18	–	С
	Электролит 4,5 М HCl / 0,5 мм Вi(III) / 0,1 М сульфаминовой кислоты; последовательное определение Pu-U, сетчатый электрод Pt	от 0,07 до 0,15	–	Л
UO <sub>2</sub> + PuO <sub>2</sub> + C, 63% U	Электролит 0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; электроды Hg/НКЭ; 10 мг урана	0,39 <sup>2)</sup>	0,039	П

1) Л – обзор литературы, П – обзор производственных установок, С – обзор программ межлабораторных сличений.

2) Включает погрешность пробоотбора.

МИБК – метилизобутилкетон; ТОФО – три-*n*-октилфосфиноксид.

Кулонометрия с контролируемым потенциалом особенно подходит для анализа облученных материалов, поскольку для проведения анализа достаточно нескольких миллиграммов пробы. Более того, данная методика с легкостью приспособливается под дистанционное управление, поскольку в перчаточном боксе или в горячей камере должна находиться только электрохимическая ячейка. Все электронные устройства могут располагаться снаружи на некотором расстоянии от камеры.

#### *Характеристики погрешности*

Показано, что «стандартная» кулонометрическая методика для определения содержания урана при восстановлении в среде  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  является вполне точным, прецизионным и надежным методом. Были получены значения относительной точности и прецизионности  $0,05 \%$  [189]. Межлабораторные сличения результатов анализов  $\text{UO}_2$  и смеси оксидов урана и тория [53, 54, 154, 205] показали совпадение данных по количественному определению содержания урана, полученных в различных лабораториях, на уровне  $0,1 \%$  –  $2,0 \%$ , включая отклонения вследствие неоднородности проб и погрешности предварительной пробоподготовки. В таблице 4.22 приведена сводка характеристик погрешности ККП применительно к различным урансодержащим материалам. Особые случаи применения более детально обсуждаются ниже в параграфах, посвященных перечисленным в таблице категориям – обзорам литературы, производственных установок и программ межлабораторных сличений.

#### *Оборудование*

В методе кулонометрии с контролируемым потенциалом определяемое вещество электролизуется на рабочем электроде, потенциал которого контролируется или поддерживается постоянным в ходе электролиза при помощи стабилизатора напряжения. Определение суммарного количества тока (интегрирование) осуществляется при помощи электронного интегратора или кулонометра. Типичное экспериментальное устройство для проведения анализа по данной методике представлено на рисунке 4.6. В отдельной камере электрохимической ячейки, соединенной с раствором пробы через полупроницаемый сепаратор, размещен противоэлектрод, чтобы предотвратить протекание требуемой реакции на рабочем электроде в обратном направлении. Раствор энергично перемешивается для обеспечения быстрого протекания электролиза. Длительность обычного сеанса электролиза составляет 15 мин.

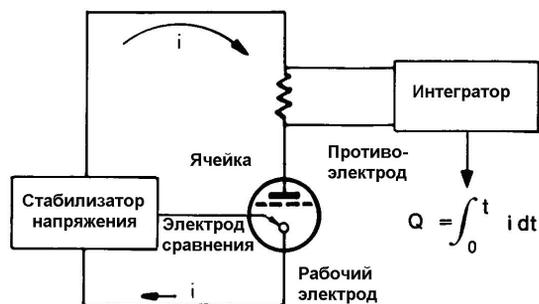


Рис. 4.6. Схема оборудования для кулонометрии с контролируемым потенциалом (из [189])

## Приборы

Стабилизаторы напряжения, интеграторы и цифровые вольтметры можно приобрести у многих поставщиков. Некоторые желаемые технические требования к таким приборам приведены ниже.

### Стабилизатор напряжения и интегратор

Стабилизатор напряжения (потенциостат) должен обеспечивать на выходе ток не менее 200 мА и напряжение более 10 В, допустимый входной ток должен составлять менее 50 нА, а диапазон измерения тока – 100 мкА или менее. Интегратор должен иметь полный диапазон измерения как минимум 20 Кл. Для вывода результатов определения массы урана, скорость дрейфа выходного сигнала должна настраиваться до уровня менее 0,2 мкг/мин и оставаться стабильной в пределах  $\pm 0,5$  мкг в течение 15 мин анализа на протяжении месяца. Электрическая градуировка интегратора должна оставаться постоянной в пределах  $\pm 0,1$  % в течение 1 года.

### Цифровой вольтметр

Цифровой дисплейный вольтметр должен представлять собой четырехразрядный прибор (т.е. способный к индикации 9,999). Желателен 100 % запас по пределу диапазона. Требования по точности измерений должны быть равны или превышать следующие:  $\pm (0,02$  % от считываемого значения + 0,01 % от наибольшего предела шкалы) в течение 6 месяцев при температуре эксплуатации  $25$  °С  $\pm 5$  °С.

### Ячейка с ртутным электродом

Точность и прецизионность результатов, получаемых методом ККП, сильно зависят от конструкции электрохимической ячейки. Конструкция должна учитывать следующие критерии: скорость электролиза, скорость дезоксигенирования раствора, равномерность распределения потенциала постоянного тока на рабочем электроде, удобство в эксплуатации и надежность.

Ячейка с ртутным электродом, изображенная на рисунке 4.7, была разработана Харраром [206] и широко применяется с наилучшими результатами. Подробные сведения о конструкции ячейки, ее устройстве и эксплуатации можно найти в работе [207]. Ячейка несколько иной конструкции описана в работе [54].

### *Основные источники погрешности*

Наиболее часто погрешность измерений является результатом следующих факторов:

- 1) погрешности аттестованного значения характеристики стандартного образца, применяемого для градуировки прибора,
- 2) неопределенности погрешности аналитических весов,
- 3) недостаточного удаления кислорода из ячейки до и в ходе проведения электрохимических этапов анализа,
- 4) неисправности электрода сравнения, приводящей к возникновению сдвига значения фактического управляющего потенциала,
- 5) неправильного использования методики оператором.

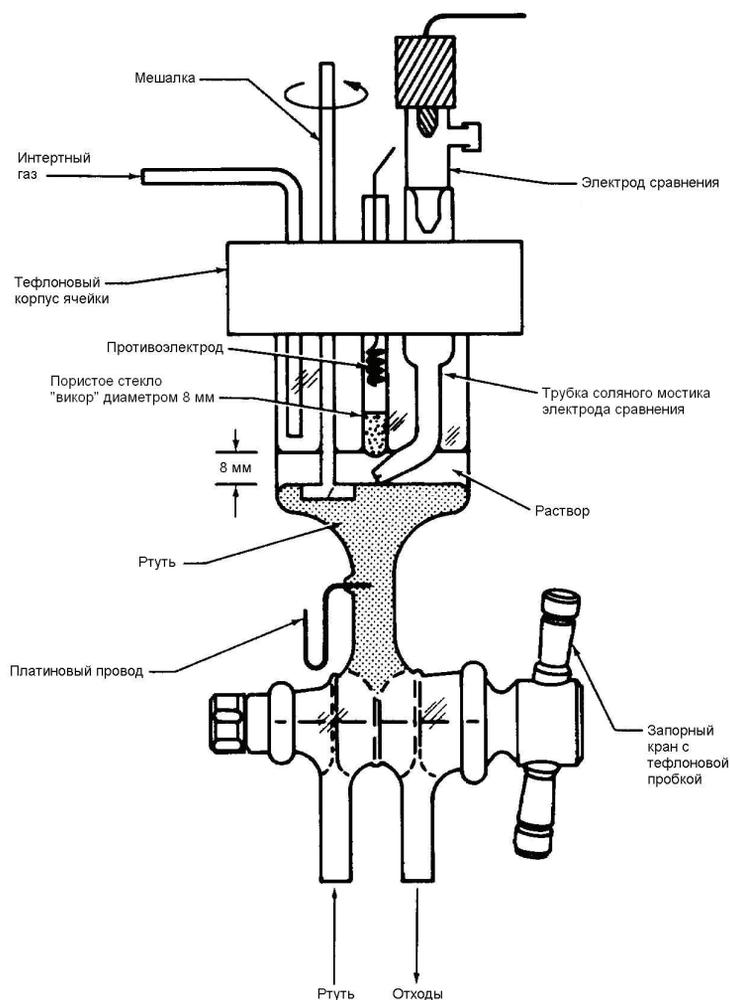


Рис. 4.7. Ячейка с ртутным электродом для кулонометрии с контролируемым потенциалом («викор» – фирменное название высокремниземистого стекла)

В «стандартном» методе помехи могут создавать ионы, электроактивные при используемом значении восстановительного потенциала, или вещества, способные препятствовать полному восстановлению урана. Интерференцию со стороны многих примесных элементов, которые восстанавливаются легче, чем  $U(VI)$ , устраняют при помощи предварительного восстановления при потенциале  $+0,085$  В относительно НКЭ. Например, влияние  $Fe(III)$ ,  $Pu(VI)$ ,  $Pu(IV)$ ,  $Cr(VI)$ ,  $Ce(IV)$  и других сильных окислителей предотвращают при помощи предварительного электролиза. Плутоний не мешает, если соотношение  $Pu / U$  составляет 3 или менее. Допустимы большие количества электроактивных элементов, восстанавливающихся при потенциалах более отрицательных, чем  $-0,325$  В относительно НКЭ, таких как  $Cd(II)$ ,  $Zn(II)$  или  $Ni(II)$ . Также допустимы без мешающего влияния большие количества неэлектроактивных ионов, включая редкоземельные элементы, щелочные металлы,  $Al(III)$ ,  $Th(IV)$  и др.

Медь(II) восстанавливается одновременно с U(VI) и обычно является помехой данному методу. Однако на ртутном электроде при использовании в качестве электролита серной кислоты восстановление меди обратимо, а восстановление урана – нет. Медь можно количественно окислить после стадии электролиза [195] в присутствии U(IV), тем самым обеспечивая поправку на ее присутствие.

Молибден(VI) мешает проведению анализа в любых концентрациях. Его следует удалять из пробы, либо поддерживать его содержание в пробе ниже 0,05 % от содержания урана. Вольфрам не мешает проведению анализа в концентрациях вплоть до 0,2 %.

Помехи от анионов минимальны. Концентрация сульфат-аниона во вспомогательном электролите может варьироваться в диапазоне от 0,25 до 2,5 М, не оказывая влияния на результаты, получаемые методом ККП. В случае, если вспомогательным электролитом является нитрат, концентрация нитрат-аниона может достигать 5 М при условии, что в систему добавлено достаточное количество сульфаминовой кислоты или мочевины, чтобы исключить возможное присутствие нитрит-аниона. В среде нитрата наличие следовых количеств примесей поливалентных катионов, таких как Mo(VI), V(IV), V(V), Ti(IV), Nb(V) и W(VI), может привести к искажению результатов анализа вследствие каталитического восстановления нитрата на поверхности электрода.

Перхлораты проведению анализа не мешают. Хлорид-анион будет существенно мешать на стадии предварительного электролиза вследствие образования хлорида ртути, в то же время при восстановлении U(VI) хлорид-анион не оказывает существенного влияния на результаты анализа при концентрациях вплоть до 0,01 М. Вследствие перечисленных помех, которые нитраты и хлориды могут создавать в ходе анализа, рекомендуется перед стадией электролиза обработать пробы дымлением серной кислотой.

На стадии электролиза существенной помехой анализу является наличие кислорода. Поэтому обязательным этапом анализа является удаление кислорода из раствора пробы перед проведением электролиза, а на протяжении всего этапа электролиза в ячейке необходимо поддерживать защитный слой инертного газа.

#### *Требования по контролю качества измерений*

Химическая градуировка прибора предпочтительнее электрической градуировки, поскольку последняя может внести систематическую погрешность в результаты определения урана. Стандартный раствор, используемый для градуировки прибора, должен быть максимально близок по составу к анализируемым пробам.

Инструкции по проведению химической градуировки и определению фоновго значения тока можно найти в работах [204, 207]. Коэффициент химической градуировки и поправку на фон необходимо проверять ежедневно или перед началом каждой смены.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Рассчитайте содержание урана в пробе по формуле:

$$U = \frac{(S - B)F_c}{X}, \quad (4-29)$$

- где  $U$  – содержание урана в пробе, г/г;  
 $S$  – показание напряжения интегратора при электролизе аликвоты пробы;  
 $B$  – показание напряжения интегратора при фоновом электролизе;  
 $F_c$  – коэффициент химической градуировки (масса урана в граммах, соответствующая одному вольту считываемого показания);  
 $X$  – масса аликвоты пробы, г.

Коэффициент химической градуировки рассчитывается по формуле:

$$F_c = \frac{E_u}{D - B} \frac{\text{атомная масса } U}{2}, \quad (4-30)$$

- где  $E_u$  – эквиваленты урана в аликвоте стандартного раствора;  
 $D$  – показание напряжения интегратора при электролизе стандартного образца;  
 $B$  – показание напряжения интегратора при фоновом электролизе.

#### *Обзор выбранной литературы*

Сначала приводится обсуждение некоторых результатов, полученных при испытаниях «стандартной методики». После этого обсуждаются некоторые варианты «стандартной методики», в которых имеется стадия предварительного разделения. В конце рассматриваются некоторые методики, в которых вместо серной кислоты применяются иные вспомогательные электролиты.

Буман и др. [191] определяли уран в 1 *M* серной кислоты. Возможно прецизионное определение от 7,5 до 75,0 мг урана за время электролиза от 5 до 10 мин с точностью до 0,3 % (СКП).

Джонс, Шульц и Дэйл [192] определяли уран на уровне 8 мг в 0,5 *M*  $H_2SO_4$ . Относительная средняя квадратическая погрешность составляла 0,1 %, степень извлечения варьировалась от 99,9 % до 100,4 % от взятого для анализа количества урана. На уровне 8 мг относительная погрешность составляла 2,3 %, а степень извлечения – 98,8 %.

Шульц и Данлап [198] сообщили, что для прямого определения урана в присутствии ниобия относительная средняя квадратическая погрешность составляла от 0,1 % до 0,2 %, а степень извлечения составляла от 100,2 % до 100,7 %.

Подробные результаты межлабораторных исследований по определению урана и плутония в керамических U-Pu материалах кулонометрическим методом приведены в работах [53, 208]. Анализировались таблетки смешанного оксидного уран-плутониевого топлива (МОКС-топлива). Коротко полученные результаты можно охарактеризовать следующим образом: относительная средняя квадратическая погрешность, полученная в пределах одной лаборатории, составила 0,07 % для плутония и 0,18 % для урана в составе спеченных таблеток МОКС-топлива, характеризующихся отношением U/Pu = 3.

Объединенная относительная средняя квадратическая погрешность, полученная при анализе пяти проб (по четыре аликвоты от каждой пробы), выполненном в шести лабораториях, составила 0,15 % для плутония и 0,27 % для урана. Относительная средняя квадратическая погрешность градуировочного титрования составила 0,04 % для плутония и 0,08 % для урана.

Шульц и Данлап [104] использовали раствор три-*n*-октилфосфиноксида (ТОФО) в циклогексане для экстракции урана из широкого перечня растворов урановых сплавов в 1 М  $\text{HNO}_3$ . Уран реэкстрагировали в 3,5 М раствора сульфата аммония (рН = 2). Степень извлечения при определении урана в синтетических растворах аппарата-растворителя находилась в диапазоне от 99,7 % до 100,2 % (среднее значение составило 99,9 %). Погрешность составляла от 0,1 % до 0,2 % (СКП). При анализе проб с высоким содержанием молибдена (Мо:U > 1:10) требуется предварительное удаление молибдена экстракцией  $\alpha$ -бензоиноксимом.

При анализе сплавов урана и ниобия с предварительным разделением [198] были получены степень извлечения от 99,3 % до 99,8 % и погрешность от 0,2 % до 0,5 % (СКП).

Уран также отделялся от продуктов его деления экстракцией при помощи метилизобутилкетона (гексона) из кислотодефицитного высаливающего раствора нитрата алюминия [10, 95, 193, 196]. После этого органическая фаза разрушалась выпариванием до влажных солей и окислением бисульфатом натрия и хлорной кислотой перед кулонометрическим определением урана. В работе [193] сообщается, что при межлабораторном сличении результатов 5 участвующих лабораторий оцененная прецизионность в пределах одной лаборатории составляла 1 % (СКП). В каждом случае четыре отобранных пробы анализировали два опытных аналитика в течение 2 дней. Относительная средняя квадратическая погрешность результатов, полученных в разных лабораториях, составила 1,6 %. В работе [10] утверждается, что для единичного определения на основании проведенных в трех лабораториях анализов стандартного раствора урана, содержащего 8 мг U/мл, была получена относительная средняя квадратическая погрешность 0,3 %. Смещение составило  $+0,3 \% \pm 0,3 \%$ . В одной лаборатории при обычном анализе 400 проб идентичных аликвот облученных сплавов U-Al была получена относительная средняя квадратическая погрешность 0,1 %.

Бумэн, Холбрук и Рейн [191] предложили восстанавливать уран в среде 1 М цитрата калия, 0,1 М сульфата алюминия при рН = 4,5. Чтобы предотвратить искажение результатов вследствие наличия примесей Cu, Fe и Se, проводится предварительное восстановление. Для проб, содержащих от 0,75 до 0,0075 мг урана, относительная средняя квадратическая погрешность находилась в диапазоне от 0,06 % до 2,2 %.

Для определения урана в присутствии молибдена в одной из методик [199] используется среда 0,06 М триполифосфата натрия и 0,06 М сульфата натрия при рН от 7,5 до 9,5. Проведению анализа по этой методике мешают Cr(VI), Cu(II), Ru(IV) и нитрат-анион. В щелочной комплексообразующей среде U(IV) остается в растворе в результате комплексообразования, в то время как молибдат-ионы электрически неактивны и не мешают восстановлению урана при условии, что соотношение масс Мо:U не превышает 1:7. При содержании урана от 1 до 5 мг от-

носительная средняя квадратическая погрешность составляет от 0,3 % до 0,7 %.

В другой методике [200] для определения урана в присутствии молибдена используется среда 0,75 М фторида натрия (рН от 5,5 до 7,0). На уровне 6 мг степень извлечения составила от 100,2 % до 100,3%, а относительная средняя квадратическая погрешность – меньше 0,5 %.

Разработано несколько методик определения урана в присутствии плутония. Систематических исследований устойчивости метода с серной кислотой к плутонию, который в форме  $\text{Pu(IV)}$  окисляет ртуть и предварительно восстанавливается при + 0,085 В относительно НКЭ, не проводилось. Однако проведенные анализы смесей U-Pu [53, 203] показывают, что соотношение Pu:U приемлемо на уровне, как минимум, 4:1. Допустимы и бóльшие количества плутония при условии химического восстановления плутония, например, при помощи гидразина [202].

Дэвис, Грей и Маклеод [190] определяли уран в 4,5 М соляной кислоты на рабочем сетчатом платиновом электроде. С целью предотвращения выделения водорода и последующего отравления электрода добавляется небольшое количество висмута. В случае присутствия нитрат-аниона добавляется сульфаминовая кислота. Требуется пробы, содержащие от 150 до 300 мг U(VI). Проведению анализа мешают молибден, ртуть, фосфат- и фторид-ионы. При применении электрической градуировки кулометра относительная средняя квадратическая погрешность одного анализа, проводимого по этой методике, составляет от 0,1 % до 0,2 %; смещение – менее 0,1 %. Методика применялась для анализа чистых растворов нитрата урана.

Куперман с сотрудниками [209] использовали среду 4,5 М HCl и  $5 \cdot 10^{-4}$  М  $\text{Vi(III)}$ , предложенную Дэвисом, Греем и Маклеодом [190] для последовательного определения плутония и урана. При приготовлении раствора для анализа весь плутоний окисляли до  $\text{Pu(VI)}$  кипячением в хлорной кислоте. После этого добавляли малоновую и муравьиную кислоты для избирательного восстановления  $\text{Cr(VI)}$ ,  $\text{Mn(VII, IV, III)}$  и продуктов разрушения хлорной кислоты. После деаэрации раствора аргоном в течение 15 мин плутоний кулонометрически восстанавливали до  $\text{Pu(III)}$  при потенциале +0,26 В относительно НКЭ. Электрод и раствор готовили для восстановления урана путем предварительного электролиза при смещении +0,15 В. И, наконец, восстанавливали уран при потенциале -0,2 В. Относительная средняя квадратическая погрешность анализов пробы смешанного топлива (оксиды, карбиды и нитриды) составила от 0,02 % до 0,07 % для плутония и от 0,07 % до 0,15 % для урана.

#### *Обзор производственных установок*

Метод кулонометрии с контролируемым потенциалом обычно не используется в практике анализа урана для целей учета или для контроля технологического процесса. Для большинства обычных анализов титрометрический метод Дэвиса-Грея и гравиметрический метод заслужили большего доверия, чем кулонометрия. Помимо этого, стоимость измерительных приборов и оборудования, а также требования к квалификации персонала для проведения анализа методом ККП выше.

Тем не менее, один из методов использовался для определения содержания урана в металлическом уране, порошке  $\text{UO}_2$ , смешанных U-Pu карбидных матери-

алах. Проба массой 10 мг во вспомогательном электролите (0,5 М серной кислоты) электролизуется на ртутном электроде, на котором поддерживается потенциал -0,325 В относительно НКЭ. Для исключения влияния плутония и большинства других примесных элементов проводится предварительное восстановление при потенциале +0,085 В.

Случайная погрешность метода для каждого типа материала в процентах относительной средней квадратической погрешности представлена ниже:

Материал	Случайная погрешность (СКП), %
U, металл (стандартный образец)	0,15
UO <sub>2</sub> , порошок	0,080 (включая погрешность пробоотбора)
(U, Pu), карбиды, таблетки; 76 % U	0,17 (включая погрешность пробоотбора)
UO <sub>2</sub> + PuO <sub>2</sub> + C; 63 % U	0,39 (включая погрешность пробоотбора)

Технические характеристики метода подтверждаются анализом стандартного образца состава металлического урана NBS 960, по крайней мере, дважды в неделю.

Систематическая погрешность метода, составляющая 0,039 % (СКП), определялась статистическим объединением относительной средней квадратической погрешности среднего значения, определенного из повторных анализов стандартного образца, и общей погрешности аттестованного значения содержания урана в данном стандартном образце.

#### *Обзор программ межлабораторных сличений*

Некоторые участники программы SALE применяют метод ККП для определения урана в порошке UO<sub>2</sub>, гексагидратах нитрата уранила, порошке и таблетках смеси оксидов U-Pu [154]. Навеска урана от 2 до 20 мг восстанавливается во вспомогательном электролите (серной кислоте) на ртутном катоде в инертной атмосфере. Сообщаются следующие значения случайной погрешности измерений в процентах относительной средней квадратической погрешности:

Материал	Случайная погрешность (СКП), %
UO <sub>2</sub> , порошок	0,057; 0,074
Гексагидрат нитрата уранила, растворы	0,20; 0,034
(U, Pu)O <sub>2</sub> , порошок	0,095
(U, Pu)O <sub>2</sub> , таблетки	0,18

Два участника программы GAE применяют метод ККП для определения урана в UF<sub>6</sub> [155]. UF<sub>6</sub> гидролизуют, обрабатывают дымлением кислотой и растворяют. Для анализа методом ККП отбирали аликвоту (фиксировали массу аликвоты). Детальное описание процедуры анализа не представлено. Сообщаются значения случайной погрешности измерений от 0,044 % до 0,46 %.

### 4.7.6 Спектрофотометрия

#### Описание метода

Спектрофотометрическое определение урана основано на поглощении света с определенной длиной волны растворами соединений или комплексов урана. Доля поглощенного излучения пропорциональна концентрации поглощающего вещества. Эта связь описывается формулой:

$$\log \frac{I_0}{I} = abc = A, \quad (4-31)$$

- где  $I_0$  – интенсивность падающего излучения;  
 $I$  – интенсивность прошедшего излучения;  
 $a$  – поглощательная способность (коэффициент поглощения);  
 $b$  – длина оптического пути;  
 $c$  – концентрация поглощающего вещества;  
 $A$  – логарифм коэффициента пропускания (иногда его называют также оптической плотностью или экстинкцией).

Молярный коэффициент поглощения (иногда его называют также молярным коэффициентом экстинкции) представляет собой произведение поглощательной способности  $a$  и молекулярной массы вещества.

В соответствии с законом Бэра при изменении концентрации вещества его коэффициент поглощения является постоянной величиной. Поэтому при изменении концентрации измеряемая оптическая плотность будет изменяться линейно. Однако при высоких концентрациях вещества или в результате протекания конкурирующих реакций возможны отклонения от данного закона.

Водные кислые растворы урана обычно содержат уран в шестивалентном состоянии. Спектр поглощения U(VI) в видимом диапазоне состоит из полосы с четырьмя основными максимумами при 426, 413, 403 и 359 нм. Разработано несколько прямых спектрофотометрических методов определения урана при высоких концентрациях с использованием одной или более длин волн. Измерения проводятся на длине волны 416 или 426 нм или на обеих длинах волн. Длины волн и молярные коэффициенты поглощения полос поглощения зависят от растворителя и его концентрации, температуры и возможности комплексообразования. Например, в среде азотной кислоты с концентрацией от 0,5 до 5 М коэффициент пропускания урана связан с  $\text{UO}_2^{2+}$  и  $\text{UO}_2\text{NO}_3^+$  и сильно зависит от концентрации азотной кислоты [210, 211]. В среде азотной кислоты с концентрацией менее 0,5 М коэффициент пропускания урана связан с  $\text{UO}_2^{2+}$  и димером уранила. В этом случае концентрация азотной кислоты не является критичным параметром. Для определения урана прямым спектрофотометрическим методом необходимо контролировать воспроизводимость температуры и концентрации кислоты. Пример значимости влияния температуры: увеличение температуры раствора на 1 °С может привести к завышению оценки концентрации урана на 0,2 г/л.

Существует ряд хромогенов, способных взаимодействовать с ураном с образованием окрашенных комплексов. Эти комплексы обычно имеют высокие значения молярного коэффициента поглощения и подходят для определения урана в низких концентрациях. Поскольку торий, плутоний и многие другие катионы также могут образовывать окрашенные комплексы с хромогенами, которые взаимодействуют с ураном, обычно требуется разделение катионов.

Несколько авторов рассмотрели большое количество спектрофотометрических методов определения урана [71, 76, 212, 213]. В методиках, которые наиболее широко используются в настоящее время, применяются следующие хромогены: дибензоилметан, арсеназо-III, нитрат тетрапропиламмония, 4-(2-пиридилазо) резорцинол (ПАР) или 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН). При обсуждении спектрофотометрических методов определения урана при низких концентрациях этим методикам будет уделено особое внимание.

#### *Области применения*

Спектрофотометрические методики применимы для определения урана в разнообразных материалах, таких как растворы из аппарата-растворителя, жидкие отходы и потоки технологических продуктов. Спектрофотометрические методы применяются также для определения содержания урана в металлическом уране или оксиде урана после растворения твердой фазы.

Прямые спектрофотометрические методы обычно применяются для определения высоких концентраций урана в растворах или при анализе проб, в которых уран является основной составляющей. Разработаны методы для определения урана в диапазоне концентраций от 20 до 200 г/л. Погрешность прямых методов обычно выше 0,5 % (СКП) и часто составляет от 1 % до 2 %. Для снижения погрешности разработаны дифференциальные спектрофотометрические методы [214], позволяющие снизить относительную среднюю квадратическую погрешность до уровня 0,1 % – 0,5% или менее. Увеличение точности достигается соответствующим растяжением шкалы, используемой для измерения интенсивности излучения. Растяжение шкалы может быть достигнуто размещением кювет, содержащих растворы подходящих концентраций, в измерительной камере прибора и настройкой по ним шкалы пропускания (или поглощения). В «методе отношения коэффициентов пропускания» определяемый раствор сравнивается с раствором известной концентрации (причем концентрация известного раствора несколько ниже концентрации определяемого). В «методе предельной точности» требуются два стандартных раствора. Один из них должен иметь концентрацию несколько большую, чем концентрация урана в исследуемом растворе, другой – несколько меньшую. Дифференциальная спектрофотометрия может достигать точности и прецизионности измерений, сравнимых с титрометрическими методами [215].

Прямое определение урана в растворе азотной кислоты было использовано для контроля в технологическом процессе потоков растворов, содержащих высокие концентрации урана [210, 216]. Измерение оптической плотности при длине волны как 416, так и 426 нм позволило применить поправку на изменение концентрации азотной кислоты [211]. Для растворов азотной кислоты в диапазоне концентраций от 0,5 до 5 М рассчитанная относительная погрешность определения

концентрации урана составила 5,4 % (СКП). Для диапазона концентраций азотной кислоты от 0,02 до 0,5 М рассчитанная относительная погрешность определения концентрации урана составила приблизительно 3 % (СКП). Данная погрешность не позволяет использовать этот метод для учета ядерных материалов или для целей обеспечения гарантий нераспространения, однако ее вполне достаточно для обеспечения контроля технологических процессов. В случае технологических потоков, содержащих продукты деления, могут возникнуть проблемы с потемнением оптических компонентов аппаратуры.

Для определения микрограммовых или миллиграммовых количеств урана используют хромогенные методы. Относительная средняя квадратическая погрешность результатов, получаемых этими методами, обычно находится в диапазоне от 0,3 % до 10 %. Для последовательного определения урана и плутония [122] может применяться метод с использованием нитрата тетрапропиламмония [95]. Данный метод был автоматизирован [217]. Метод с использованием бензоилтрифторацетона [218] адаптируется к автоматизированной системе, что позволяет улучшить чувствительность к урану (частное сообщение Дж. Е. Рейн, Лос-Аламосская национальная лаборатория, июль 1979 г.).

#### *Характеристики погрешности*

В таблице 4.23 приведены характеристики погрешности нескольких спектрофотометрических методов определения урана в различных растворах технологических продуктов или отходов относительно низкой концентрации. Более подробное обсуждение каждого метода можно найти далее в этом же разделе. Это обсуждение соответствует указанным в таблице категориям источников информации – обзорам литературы и обзорам производственных установок.

#### *Оборудование*

Прямые и дифференциальные спектрофотометрические методы требуют применения высокоточного записывающего спектрофотометра с варьирующейся шириной щели и измерительной камерой с контролируемой температурой. Для дифференциальных методов предпочтителен двухлучевой прибор. Полоса пропускания – 1 нм или менее. Желателен цифровой вывод данных. Точность настройки длины волны должна быть в пределах 0,3 нм, а воспроизводимость длины волны – менее 0,1 нм. Фотометрическая точность и воспроизводимость должны составлять 0,15 % между 1 и 2 единицами поглощения. Требуемый диапазон длин волн будет зависеть от вида анализа, который должен выполняться на данном приборе.

Для многих хромогенных методов (кроме метода с тетрапропиламмонием) подойдет незаписывающий спектрофотометр с полосой пропускания 10 нм или менее. Цифровой вывод данных предпочтительнее визуального считывания показаний прибора. Стоимость однолучевого прибора, перекрывающего диапазон длин волн от 325 до 925 нм, составит приблизительно 3 000 долларов США.

Таблица 4.23 – Характеристики погрешности: спектрофотометрические методы определения содержания урана

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		Источник <sup>1)</sup>
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
Растворы урана	Дифференциальный, U(VI), от 20 до 60 мг U/мл	0,04; 0,3	–	Л
	Комплекс карбоната уранила, от 0,1 до 10 мг U/мл	«менее 1 %»	–	Л
Технологические растворы	Прямой, U(VI), непрерывный поток: 416 нм	от 15 до 30 (погрешность, %)	–	Л
	416 и 426 нм	< 5 (погрешность, %)	–	Л
Карбонатные растворы	Комплекс 2,3-дигидроксиафталин-6-сульфоново́й кислоты, непрерывный контроль потока, от 8 до 60 мг U / мл	от 9,9 до 1,1	–	Л
	Жидкие сливные растворы	76 <sup>2)</sup>	0,51	П
Диуранат аммония, фильтратционные растворы	Комплекс дибензоилметана, от 0,2 до 50 мг U/ мл	4,0 <sup>2)</sup>	–	П
	Пероксидный комплекс, 68 мг U/ мл	–	–	–
Стандартные растворы	Комплекс тринитрата тетрапропиламмоний-уранила	от 5 до 2,2	–	Л
	Комплекс дибензоилметана	0,6	–	Л
Растворы отходов ПУРЭС-процесса	Пероксидный комплекс	2	0,51	П
	Комплекс арсенazo-III после экстракции ТБФ, от 1 до 10 мкг урана	0,4	–	П
Технологические растворы ПУРЭС-процесса	Комплекс арсенazo-III после экстракции ТБФ, от 1 до 10 мкг урана	от 20 до 2	–	Л
	Комплекс теноилтрифторацетона, от 0,2 до 1,4 мг U/мл	2	–	Л
Смешанные растворы	Комплекс торона, от 25 до 250 мкг U	2	–	Л
	Комплекс либензоилметана, от 1 до 750 мкг U	от 25 до 0,57	–	Л
Смешанные растворы	Комплекс арсенazo-III, от 1 до 200 мкг U	от 10 до 0,36	–	Л
	Комплекс тринитрата тетрапропиламмоний-уранила, автоматизированный, 452,5 и 460 нм, от 0,12 до 10 мг U	от 10,4 до 0,2	–	Л
Смешанные растворы	Комплекс бензоилтрифторацетона, 384 и 400 нм, от 5 до 85 мкг U	от 2,9 до 0,2	–	Л
	Комплекс 4-(2-пиридилазо) резорцинола, > 30 мкг U	1	–	Л

ТБФ – трибутилфосфат.

1) Л – обзор литературы, П – обзор производственных установок.

2) Включает погрешность пробоотбора.

### *Основные источники погрешности*

Источниками погрешности в спектрофотометрических методах являются погрешности контроля объема на стадиях пипетирования, разбавления или доведения раствора до определенного объема; неполное выделение урана; присутствие урана в степенях окисления, отличных от желаемой; погрешность установки длины волны спектрофотометра на максимум полосы поглощения; разница в составе между стандартными образцами и исследуемыми пробами. Для методов прямого и дифференциального спектрофотометрического определения урана необходим контроль температуры с точностью до 0,2 °С. Факторы, мешающие проведению анализа каждым из методов, перечислены в разделе «Обзор выбранной литературы».

### *Требования по контролю качества измерений*

Как минимум один раз за смену необходимо проводить анализ аликвоты стандартного раствора, приготовленного из первичного стандартного образца состава вещества, такого как NBS 950. Необходимо вести контрольную карту, в которой указывать получаемые средние значения. Изменения измеряемой величины на уровне значимости 0,05 требуют анализа причин данного отклонения до того, как будут продолжены анализы проб. Для исключения погрешности оператора, как возможного источника отклонения, необходимо провести анализ второй аликвоты. Если повторный анализ подтвердит результаты первого, должна быть проведена полная переградуировка. Обязательная переградуировка требуется также при любом изменении условий анализа.

Точность метода необходимо регулярно проверять, выполняя повторные анализы (как минимум пять определений) известных растворов. Рекомендуется использовать стандартные растворы с концентрациями на нижней границе, в середине и на верхней границе диапазона проверяемого метода.

### *Требования по анализу результатов измерений*

В одном из методов расчета содержания урана для получения среднего коэффициента градуировки (концентрация урана, приходящаяся на единицу оптической плотности) используется серия стандартных растворов с известной концентрацией урана. Для расчета количества урана в пробе используются измеряемая оптическая плотность пробы (с поправкой на «холостую» пробу и на фон), коэффициент градуировки и объем пробы. С другой стороны, градуировочную характеристику можно получить с помощью обработки данных градуировки методом наименьших квадратов. На основании полученного уравнения можно рассчитывать концентрацию урана в пробе.

### *Обзор выбранной литературы*

#### Прямая и дифференциальная спектрофотометрия

Прямые и дифференциальные методы используют характерные полосы поглощения U(VI) – как полосу 416 нм или 426 нм, так и обе полосы. Методики, разработанные для использования в лаборатории, вполне просты. Однако их применение обычно ограничено анализом чистых растворов урана. Они включают растворение твердых проб (например, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> или металлического урана) в азотной

кислоте. Раствор приводят к стандартному уровню кислотности, обрабатывая дымлением серной или хлорной кислотой. Остаток растворяют в воде, перенося его в мерную колбу и заполняя водой до достижения определенного объема. После установления температуры раствора производится измерение оптической плотности раствора с помощью спектрофотометра. В качестве стандартного раствора используется или вода (в прямой спектрофотометрии), или раствор с известной концентрацией урана, несколько меньшей, чем концентрация урана в анализируемом растворе (в дифференциальной спектрофотометрии).

Сильвермен и Моуди [219] работали с растворами урана в хлорной кислоте с концентрацией от 10 до 70 мг/мл. Они не обнаружили влияния Al, Cd, Pb, Fe, Th или Zr на результаты анализа. Сравнение результатов спектрофотометрического анализа с данными, полученными другими методами, продемонстрировало хорошее соответствие.

Стил [220] также использовал растворы в хлорной кислоте и обнаружил, что наличие в растворе Cr, Fe, V, Ni, Co, сульфатов и фосфатов в определенной степени искажает результаты анализа. В дифференциальном анализе синтетических растворов относительная разница между количеством добавленного и определенного урана не превышала  $\pm 0,1$  %.

Сусано, Менис и Талбот [221] использовали дифференциальную спектрофотометрию для анализа растворов сульфата уранила. Оптимальный диапазон концентрации растворов составил от 20 до 60 мг U/мл. Средняя разница между количеством содержащегося и определенного урана составила 0,3 % (относительных), а погрешность оказалась в пределах 0,3 % (СКП).

Тиманн, Кисслин и Дженсен [222] свой метод построили на образовании комплекса карбоната уранила. Они подчеркивают, что это – единственный окрашенный и растворимый комплекс карбоната металла. Раствор урана упаривали несколько раз с азотной кислотой. Добавление избытка карбоната натрия или калия позволяет осадить мешающие ионы металлов. После фильтрации раствора измеряется коэффициент поглощения комплекса карбоната уранила на длине волны 448 нм. Авторы утверждают, что с помощью данного метода можно определять концентрации урана от 10 до 1000 мг/100 мл с погрешностью «менее 1 %». Для работы в таком широком диапазоне концентраций необходимы кюветы с длиной оптического пути от 0,5 до 5 см.

Бэкон и Милнер [215] описывают методику определения содержания урана в относительно чистых пробах оксида урана  $U_3O_8$  и металлического урана. Проба растворялась в азотной кислоте, после этого раствор обрабатывался дымлением серной кислотой. Обнаружено, что оптимальные результаты (при определении методом дифференциальной спектрофотометрии на длине волны 430 нм) получаются при использовании растворов с концентрацией серной кислоты 4 M. Для растворов с концентрацией от 28 до 52 г U/л заявлена погрешность 0,04 % (СКП).

Бхаргава с сотрудниками [223] исследовали определение урана в водных растворах азотной кислоты и в органических растворах (30 % трибутилфосфата в разбавителе Shellsol-T). Показано, что эти растворы подчиняются закону Бэра вплоть до уровня концентрации урана 30 г/л. Для более высоких концентраций урана использовали дифференциальную спектрофотометрию.

Для непрерывного определения урана в потоке продукта применялась прямая спектрофотометрия на длине волны 416 нм. Для решения задачи были сконструированы и испытаны несколько приборов [210, 216], однако вследствие колебаний концентрации азотной кислоты и температуры погрешности результатов измерений, полученные с помощью этих приборов, составили от 15 % до 30 %. Недавно Бостик [211] показал, что, выполняя измерения на обеих длинах волны 416 и 426 нм в присутствии изменяющейся концентрации азотной кислоты и свободного нитрата, концентрация урана может быть определена с точностью в пределах 5 %.

#### Дибензоилметан

Данный метод [95, 224] основан на измерении коэффициента поглощения комплекса уран-дибензоилметан на длине волны 415 нм. Сначала весь уран, содержащийся в пробе, окисляют до U(VI) при помощи перманганата калия. Уран количественно экстрагируют в метилизобутилкетон (гексон) из кислотодефицитного высаливающего раствора нитрата алюминия и нитрата тетрапропиламмония. Большинство ионов, мешающих проведению анализа, удаляют промывкой органической фазы кислотодефицитным раствором нитрата алюминия, содержащим тартрат, оксалат, ЭДТА и сульфат железа (II).

Если в пробе содержится большое количество тория или Ce(IV), нитрат тетрапропиламмония удаляется из высаливающего раствора нитрата алюминия, и очистка выполняется раствором диэтилдитиокарбамата аммония и натрия. Повторная очистка раствором нитрата ртути и нитрата алюминия удаляет диэтилдитиокарбамат, который, в противном случае, впоследствии может помешать формированию окраски. Процедура избавления от тория не удаляет плутоний.

Формирование окраски происходит в фазе гексона при добавлении дибензоилметана в смесь этилового спирта с пиридином. Измеряется оптическая плотность, и концентрация урана в пробе определяется либо на основании выполненных в то же самое время измерений двух стандартных образцов сравнения, оптическая плотность которых больше и меньше оптической плотности пробы, либо по градуировочному графику.

Большие количества всех других ионов не мешают проведению анализа за исключением вольфрамата, ферроцианида, тиоцианата и бихромата. Катионов, мешающих анализу, нет, а анионы, обычно рассматриваемые как комплексообразующие по отношению к урану, такие как фторид, сульфат, фосфат, хлорид и оксалат, не проявили эффекта.

Наилучшие результаты получаются, когда аликвоты пробы содержат от 30 до 75 мкг урана. Можно анализировать растворы, содержащие от 30 до 750 мкг U/мл. Если концентрация раствора превышает 750 мкг U/мл, то раствор должен быть разбавлен.

Маэк с сотрудниками [95] получил следующие характеристики погрешности при использовании данного метода:

Определяемое количество U, мкг	Случайная погрешность (СКП), %
75	0,57
25	0,71
5	3,2
1	25

Межлабораторная оценка [224] в девяти лабораториях дала значение оцененной погрешности метода 1,7 % (СКП) для единичного определения проб, содержащих от 30 до 750 мкг U. Данное значение получено в результате параллельного анализа четырех проб двумя аналитиками в каждой из лабораторий в течение нескольких дней.

### Арсеназо-III

Данный хромоген взаимодействует с U(IV) или U(VI) с образованием голубых комплексов. Разработаны спектрофотометрические методы определения урана на основе обеих реакций [101, 225–226]. Реакция с U(IV) более чувствительна, однако необходимость восстанавливать U(VI) до U(IV) и поддерживать его в этом состоянии, не давая окислиться, делает предпочтительнее методику анализа, основанную на реакции с U(VI). Здесь рассмотрены только эти методики.

Арсеназо-III вступает в реакции с большим количеством металлов, поэтому его использование становится оправданным только при повышении избирательности метода, достигаемой регулировкой pH и введением маскирующих добавок [227]. Фритц и Джонсон-Ричард [101] установили, что ЭДТА может быть многофункциональным маскирующим агентом, за исключением присутствия тория, когда уран отделяется экстракцией с помощью диэтилдитиокарбамата. Необходимо контролировать количество вводимого ЭДТА, поскольку слишком большой его избыток мешает формированию окраски комплекса урана. Хэниксмен и Хьюз [228] рекомендуют добавлять отвешенное количество ЭДТА и тщательно измерять объем добавляемого раствора реактива арсеназо-III.

В рекомендуемой методике [228] анализируется аликвота раствора, содержащая от 20 до 200 мкг урана. Если не известно достоверно, что весь уран присутствует в шестивалентном состоянии, добавляется бромная вода. Кислотность раствора подгоняется с помощью гидроксида аммония. Добавляется буферный раствор на основе триэаноламина, содержащий ЭДТА. Добавляется тщательно измеренный объем раствора арсеназо-III, объем раствора пробы доводится до определенной величины. После выдержки в течение 10 мин для формирования окраски производится измерение коэффициента поглощения раствора при длине волны 600 нм относительно «холостого» реагента. Погрешность определения для проб, содержащих от 20 до 200 мкг урана, составляет 0,36 % (СКП). Средняя степень извлечения урана в стандартных растворах составляла 100,0 %, а для растворов, содержащих вольфрам или молибден, – 99,95 %. Диапазон концентраций урана, определяемый данным методом, можно расширить до более низких концентраций с помощью простых изменений и измерять пробы, содержащие 5 мкг урана, с погрешностью 2 % (СКП), а пробы, содержащие 1 мкг, – с погрешностью 10 % (СКП).

Установлено, что некоторые элементы замедляют формирование окраски. Большие количества молибдена и вольфрама ингибируют реакцию образования комплекса. В этом случае для полного формирования окраски требуется 2 ч. Порог устойчивости к ниобию составляет 5 мкг. При наличии большего количества ниобия для полного формирования окраски может потребоваться несколько суток. Этот период можно сократить до 1 ч добавлением винной кислоты, увеличением количества реактива арсеназо-III и нагревом раствора до температуры кипящей воды.

Бауман приводит методику определения урана в водных растворах отходов ПУРЭКС-процесса<sup>6</sup> [229]. Уран отделяют от продуктов деления экстракцией в раствор ТБФ-ксилол. Органическая фаза последовательно промывается избытком раствора нитрата аммония, содержащим ЭДТА. Уран реэкстрагируют из органической фазы в буферный раствор на основе фталата ( $\text{pH} = 2,5$ ), содержащий реактив арсеназо-III. Измеряют поглощение на длине волны 652 нм. Для проб, помеченных известным количеством метки  $^{233}\text{U}$ , была получена степень извлечения от 66 % до 67 %. Средняя квадратическая погрешность при измерении пробы, содержащей от 1 до 10 мкг урана, составила 0,2 мкг. Стандартные образцы урана анализировали в присутствии и в отсутствие имитаторов «смеси продуктов деления».

#### Нитрат тетрапропиламмония

В данном методе поглощающая способность комплекса тринитрата тетрапропиламмония-уранила измеряется на длине волны 452 нм. Этот метод [95] был автоматизирован и применен к разнообразным водным и органическим растворам [217].

Поскольку  $\text{U(VI)}$  и  $\text{Pu(IV)}$  образуют окрашенные комплексы, которые поглощают при различных длинах волн, данный метод можно использовать для определения обоих элементов [122]. Подробности метода можно найти в описании спектрофотометрических методов определения плутония (см. раздел 4.9.5).

В инструкции по методу Маэка с сотрудниками [95] проба объемом 0,5 мл или менее, содержащая от 0,5 до 12 мг урана, разбавляется кислотодефицитным высаливающим раствором нитрата алюминия/гидроксида аммония, содержащим нитрат тетрапропиламмония. Комплекс экстрагируется в метилизобутилкетон. Измеряется оптическая плотность органической фазы на длине волны 452 нм относительно «холостого» реагента. При этой длине волны не поглощают никакие другие ионы. Сообщается, что единственными мешающими элементами являются церий(IV) и торий, которые образуют комплексы с нитратом тетрапропиламмония и тем самым расходуют реагент. Поскольку полоса поглощения узкая, требуется спектрофотометр с высоким разрешением или прибор с фильтрами, позволяющими вырезать узкие полосы спектра.

Детальные методики анализа водных и органических растворов (включая технологические растворы процессов, проходящих при нагревании) приведены Роденом в работе [230]. Поскольку стандартные образцы для градуировки изготовлены из природного урана, необходимо вводить поправки для проб, содержащих обогащенный уран. Коэффициентом для такой поправки является отношение средней атомной массы урана в пробе к средней атомной массе природного урана [10, с. 352]. Достоверность метода определялась с помощью повторных анализов стандартных водных растворов, приготовленных из стандартных образцов НБС состава  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Наблюдаемая погрешность составила 5 %, 2,5 % и 2,2 % (СКП) для одного определения на уровне 1, 15 и 30 мг, соответственно. Для достижения меньшей погрешности необходимо проводить измерения на пробах, содержащих более 10 мг урана.

6 Процесс извлечения урана и плутония из облученного урана.

В Лос-Аламосской национальной лаборатории для определения урана и плутония по методу с использованием тетрапропиламмония сконструирован автоматизированный спектрофотометр [217] с интерференционными фильтрами, позволяющими вычлнить узкие участки спектра. Измеряется оптическая плотность раствора на пике урана с длиной волны 452,5 нм и на базовой линии с длиной волны 460 нм. Для исключения помех со стороны тория рекомендуется использовать экстракцию 2-нитропропаном. Последовательная обработка перманганатом калия/гидроксиламиноом гарантирует, что весь уран перейдет в шестивалентное состояние, а Ce(IV), Cr(VI), Mn(VII) и пероксид восстановятся до состояния, в котором не будут мешать проведению анализа. Первоначально диапазон концентраций, измеряемый автоматизированным спектрофотометром, составлял от 1 до 14 мг урана. Погрешность измерений составляла приблизительно 0,02 мг (СКП), что соответствует 2 % на уровне содержания урана 1 мг и 0,2 % на уровне 10 мг. Работу автоматизированного прибора оценивали также на пробах с меньшим содержанием урана [231]. Анализировали растворы, содержащие от 0,12 до 1,5 мг урана. Было установлено значение суммарной средней квадратической погрешности для одного измерения, равное 0,013 мг. Соответствующая относительная средняя квадратическая погрешность варьируется от 10,4 % при 0,12 мг урана до 0,87 % при 1,5 мг урана.

#### Бензоилтрифторацетон

В настоящее время с целью достичь большей точности определения низких значений концентрации урана с тем же Лос-Аламосским автоматизированным спектрофотометром оценивается метод с использованием в качестве хромогена бензоилтрифторацетона (БТФА) [217]. Тот же метод применительно к неавтоматизированному оборудованию описан Маршем [218]. Метод включает в себя добавление к пробе буферного и маскирующего раствора, содержащего нитрат магния, циклогександиаминтетрауксусную кислоту, гексаметилентетрамин и азотную кислоту. pH раствора настраивается на 5,6 или 5,7, после этого уран экстрагируется в раствор бензоилтрифторацетона/бутилпропионата. Измеряется оптическая плотность водной фазы на длинах волн 384 и 400 нм. Оптическая плотность линейно зависит от содержания урана в диапазоне от 5 до 85 мг. Относительная средняя квадратическая погрешность варьируется от 2,9 % до 0,2 %. Успешная адаптация методики с использованием бензоилтрифторацетона к автоматизированному спектрофотометру делает возможным определение от 5 мкг до 14 мг урана с погрешностью не более 3 % (СКП) при низких концентрациях урана и около 0,3 % в верхней части диапазона.

#### Хромогены ПАР и ПАН

Хромогены 4-(2-пиридилазо) резорцинол (ПАР) и 1-(2-пиридилазо) нафтол (ПАН) являются представителями группы хромогенов, образующих комплексы с ураном, характеризующиеся очень высокими молярными коэффициентами поглощения [232, 233]. Возможно, они являются самыми чувствительными хромогенными реагентами для урана. Кроме того, из этой группы были изучены следующие хромогены: 5-метил ПАН [234]; 2-(2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенол (ПАДАФ) [235, 236] и 5-бром ПАДАФ [237, 238]. Эти три реактива не относятся

к промышленно выпускаемым продуктам. Поскольку методики их применения одинаковы, в качестве примера будет рассмотрена методика Флоренса и Фаррара [239] с применением ПАР.

ПАР образует комплекс с ионом уранила в соотношении 1:1 при  $\text{pH} = 8$  в буфере на основе триэтаноламина. Молярный коэффициент поглощения комплекса составляет 38 700 на длине волны 530 нм. Закон Бэра соблюдается до концентрации конечного раствора 7 мкг U/мл. Как исходный хромоген, так и образующийся комплекс растворимы в воде. Экстракция не требуется. Минимальная концентрация, которую можно определить с использованием проб объемом 1 мл, составляет 3 мкг/мл. Погрешность метода – около 1 % (СКП) для проб, содержащих более 30 мкг урана.

Сложный комплексобразующий раствор, содержащий (1,2-циклогексиленидинитрило) тетрауксусную кислоту, сульфосалицилат и фторид, эффективно маскирует большинство металлов, мешающих проведению анализа. Серьезными помехами для проведения анализа являются V(V), Zr, Fe, Cr(III) и Si. Цирконий можно маскировать с помощью мезовинной кислоты. Железо не мешает проведению анализа в количествах свыше 200 мкг при условии, что оптическая плотность измеряется через 10 мин с момента смешения растворов. Ванадий(V) можно восстановить с помощью аскорбиновой кислоты до четырехвалентного состояния, в котором он оказывает меньшее влияние на результат. Если известно, что проба содержит большое количество мешающих примесей, выполняется предварительное выделение урана с использованием методики ионного обмена на хелатообразующих смолах. Детальное описание методик можно найти в работе [240].

#### Другие хромогены

Для анализа в целях обеспечения гарантий нераспространения представляют интерес два недавно разработанных метода определения содержания урана с использованием других хромогенных реагентов.

Первый метод разработан специально для измерения концентрации U(IV) в технологических растворах ПУРЭКС-процесса. Нитрат урана (IV) часто используется в качестве восстановителя для Pu(IV) в цикле разделения при отделении плутония от урана. В методике Гопалакришна и др. [241] U(IV) экстрагируют из среды 0,5 M  $\text{HNO}_3$  с помощью теноилтрифторацетона (ТТА) в бензоле. В водной фазе присутствуют также гидрохлорид гидроксиламина и аскорбиновая кислота в качестве удерживающих восстановителей для Pu(III) и Fe(II). В случаях, когда концентрация U(IV) в органической фазе находится в диапазоне от 0,2 до 1,4 мг/мл, оптическая плотность комплекса  $\text{U}(\text{TТА})_4$  измеряется на длине волны 660 нм относительно «холостого» раствора ТТА в бензоле. Если аликвота органической фазы содержит от 25 до 250 мкг U(IV), ее добавляют к реактиву торон в 75 % спирте. Оптическую плотность комплекса U(IV)/торон измеряют на длине волны 535 нм. Погрешность обоих методов составляет 2 % (СКП).

Яблонский и Лейден [242] разработали методику мониторинга урана в непрерывном потоке карбонатных растворов, основанную на реакции между U(VI) и 2,3-дигидроксинафталин-6-сульфоновой кислотой. Зависимость между коэффициентом поглощения и концентрацией урана линейна для концентраций до

100 мкг/мл. Порог обнаружения составляет 3,5 мкг/мл. Средняя квадратическая погрешность на уровне концентрации урана 8 мкг/мл составляет 9,9 %, снижаясь до 1,1 % при концентрации 60 мкг/мл. Принципиальной помехой для определения урана данным методом является Fe(II). Большие количества кальция приводят к занижению результатов, а большие количества ванадата или молибдата – к завышению.

#### *Обзор производственных установок*

Двумя методами, наиболее часто используемыми на производственных установках для определения урана в технологических растворах низкой концентрации и жидких отходах, являются спектрофотометрия и флюорометрия (см. раздел 4.7.7). Однако по обоим этим методам доступно очень небольшое количество данных об их обычном применении. Всего сообщается о двух спектрофотометрических методах.

Две лаборатории сообщают о методах, в которых измеряется комплекс с дибензоилметаном. Первая лаборатория анализирует жидкие сливные растворы низкой концентрации, добавляя сначала ион фторида для маскировки четырехвалентных катионов Hf, Pu, Sn, Th, Ti и Zr. Избыток фторида маскируется добавлением нитрата алюминия  $Al(NO_3)_3$ , ниобий маскируется оксалатом. Коэффициент поглощения комплекса измеряется на длине волны 416 нм в двухмиллиметровых кюветах. Градуировочный график из 6 точек на диапазон концентраций от 0 до 4 мкг U/мл проверяется каждую смену измерением контрольного стандартного образца с концентрацией 2 мкг U/мл. Случайная погрешность измерений контрольного стандартного образца составляет 2 % (СКП). Для технологических растворов с концентрацией урана от 0,2 до 50 мкг/мл случайная погрешность измерений, определенная при двукратных измерениях пробы, составляет 0,76 %<sup>7</sup> (СКП). Систематическая погрешность измерений 0,51 % (СКП) была определена статистическим объединением случайной погрешности среднего значения измерений контрольного стандартного образца и неопределенности аттестованной характеристики самого стандартного образца. Вторая лаборатория перед измерением пробы на длине волны 410 нм применяет методику экстракции с помощью растворителя трибутилфосфат/гептан-ЭДТА для очистки жидких отходов низкой концентрации. Для данного метода получена случайная погрешность 0,6 % (СКП) для повторных анализов контрольных стандартных образцов за период свыше 2,5 лет. Сведений о систематической погрешности не сообщается.

О втором методе, в котором измеряется пероксидный комплекс, были сообщения двух лабораторий. Первая лаборатория анализирует фильтрационные растворы диураната аммония низкой концентрации с предварительной экстракцией в раствор ТБФ/гексан и реэкстракцией в раствор  $Na_2CO_3/NH_4OH$ . Коэффициент поглощения пероксидного комплекса измеряется на длине волны 400 нм в однойдюймовой (2,5 см) пробирке. Градуировочный график из 5 точек на диапазон концентраций от 0 до 50 мкг U/мл проверяется каждую смену измерением контрольного стандартного образца с концентрацией 20 мкг U/мл. Случайная погрешность измерений (включая погрешность пробоотбора) данного метода для проб

7 В тексте приведено значение случайной погрешности 76 %, но по-видимому, это опечатка.

фильтрационных растворов диурата аммония на уровне концентрации урана 68 мкг/мл составляет 4,0 % (СКП). Данные контрольных измерений не представлены. Вторая лаборатория применяет несколько методов очистки различных жидких отходов перед проведением измерения коэффициента поглощения пероксидного комплекса на длине волны 410 нм. Для данного метода получена случайная погрешность 0,4 % (СКП) для повторных анализов контрольных образцов за период свыше 2,5 лет. Сведений о систематической погрешности не сообщается.

#### *Обзор программ межлабораторных сличений*

Данный метод в программах межлабораторных сличений не оценивался.

### **4.7.7 Флюорометрия**

Соли уранила, расплавленные во фториде натрия, способны испускать характерный желто-зеленый свет (флюоресцировать) под действием ультрафиолетового излучения. Спектр флюоресценции состоит из четырех полос, из которых наиболее интенсивная имеет максимум на длине волны 555 нм. Наиболее эффективно флюоресценция возбуждается при длине волны 365 нм. Флюоресценция урана послужила основой высокочувствительного и избирательного метода для его определения. Предел обнаружения урана во флюсе, содержащем более 90 % фторида натрия, оценивается на уровне  $10^{-7}$  мг. Было установлено, что в таком флюсе никакие другие элементы не дают обнаружимого эффекта флюоресценции при указанных условиях возбуждения и измерения флюоресценции. Интенсивность флюоресценции для следовых количеств урана прямо пропорциональна количеству присутствующего урана.

К сожалению, многие распространенные ионы мешают применению метода, снижая флюоресценцию урана. Этот эффект называют «тушением». Поэтому перед проведением флюорометрического анализа уран обычно выделяют экстракцией. Вместо стадии экстрагирования можно использовать метод «стандартных добавок».

Для выделения небольших количеств урана перед проведением флюорометрического анализа наиболее широко используется ТБФ в инертном разбавителе, этилацетат, метилизобутилкетон и ТОФО. Кислотодефицитный раствор нитрата алюминия [243] часто добавляют в качестве высаливающего агента для облегчения экстракции. Преимущество данного агента – маскировка фторида и обеспечение высокой ионной силы раствора. В высокой степени избирательное выделение урана обеспечивается при экстрагировании урана в виде соли тринитрата тетрапропиламмоний-уранила в метилизобутилкетон (гексон) из кислотодефицитного высаливающего раствора нитрата алюминия [244]. Выделение урана методом ионообменной хроматографии было описано Боасом и Форманом [88].

Аликвоту очищенной фракции урана упаривают досуха, остаток сплавляют с измеренным количеством флюса. Применяют составы флюсов в диапазоне от 90 % карбоната натрия/10 % фторида натрия до чистого фторида натрия. Флюсы с высоким содержанием карбоната характеризуются более низкой температурой плавления по сравнению со фторидными флюсами, что позволяет добиться более воспроизводимого сплавления и более простого удаления расплава из сосуда, в

котором осуществлялось плавление. Основным недостатком этих флюсов являются низкая чувствительность, в большей степени выраженное тушение флюоресценции и гигроскопичность. Оптимальной композицией, по-видимому, является состав флюса, предложенный Чентанни [245]: 98 % фторида натрия/2 % фторида лития. Более подробное описание преимуществ и недостатков различных флюсов приведено в работе [9, с.127-132].

Плавление обычно производят в платиновых тиглях. Плавление осуществляют с использованием горелок Мекера [246], горелок Флетчера [245, 247] и как автоматизированных [248, 249], так и неавтоматизированных печей [88]. После охлаждения таблетку облучают с помощью источника ультрафиолетового излучения. С помощью флюориметра на длине волны 555 нм измеряется интенсивность флюоресценции пробы, которая пропорциональна количеству урана. При помощи градуировочного графика интенсивность флюоресценции пересчитывают в концентрацию урана. Анализ неизвестных проб проводят, как правило, два или три раза. В это же время анализируют стандартные образцы.

В работах [9, 250] исследовали флюоресценцию урана в растворах и установили, что она намного менее чувствительна, чем флюоресценция для сплавленных таблеток. Однако недавно был описан метод лазерной флюорометрии [252], который оказался проще, значительно чувствительнее и быстрее, чем метод сплавления таблеток. Данный метод является прямым и не требует предварительного выделения урана, экстракции или сплавления. В серийно выпускаемом лазерном флюориметре используется импульсный азотный лазер, испускающий излучение с длиной волны 337 нм. Образец урана вносится в пирофосфатный реактив (в котором рН контролируется при помощи буферного раствора), который при облучении светом лазера вызывает у урана люминесценцию зеленого цвета. Зеленый фильтр, расположенный между измерительной ячейкой и фотоумножителем, позволяет избавиться от голубого свечения, вызываемого органикой. Однако более длинные волны будут проходить через фильтр. Прибор оснащен электронной схемой пропускания, позволяющей дождаться спада побочной флюоресценции органических веществ, перед тем как приступить к измерению долгоживущей фосфоресценции урана. Для предотвращения матричных эффектов в пробах используется методика стандартных добавок.

#### *Области применения*

Флюорометрические методики применяются для определения следовых количеств урана в водных и органических растворах, образующихся при переработке облученного реакторного топлива, а также для анализа других жидких отходов.

#### *Характеристики погрешности*

В таблице 4.24 суммированы характеристики погрешности флюорометрического метода в применении к различным жидким отходам с низкой концентрацией урана. Обычно метод использует сплавление с NaF. Однако лазерную флюорометрию и метод стандартных добавок применяют без предварительной обработки. Кроме того, в лазерном методе исключается стадия сплавления. Особенности применения каждой разновидности метода обсуждаются в этой же главе ниже.

Таблица 4.24 – Характеристики погрешности: метод флюорометрического определения содержания урана

Область применения	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %			Ссылки <sup>1)</sup>
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Ссылки <sup>1)</sup>	
Растворы урана низкой концентрации	Экстракция комплексом тетрапропиламмония; сплавление с 98 % NaF/2 % LiF; 5 мкг U / мл	13	–	Л	
	Экстракция этилацетатом; сплавление с Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / NaF; от 0,1 до 0,5 мг/г	от 5 до 6	–	Л	
Прямое определение; лазерная флюорометрия; от 0,05 до 50 мкг U/г	Экстракция этилацетатом; от 0,05 до 50 мкг U/г	11,3	–	Л	
	Экстракция комплексом тетрапропиламмония; сплавление с NaF; 0,2 мкг U	5,3	–	Л	
Сливные воды из дробилки, содержащие суспензию	Экстракция комплексом тетрапропиламмония; сплавление с NaF; 0,2 мкг U	7,2	–	П	
	Экстракция ТОФО, сплавление с флюсом 98% NaF / 2% LiF, от 0,005 до 100 мкг U/г	от 51 до 3,1	–	П	
Сливные воды из дробилки, содержащие суспензию	Стандартные добавки (внутренняя метка), сплавление с 98 % NaF/2 % LiF; 10 мкг U/мл	14	3,6	П	
	Стандартные добавки (внутренняя метка); сплавление с 98 % NaF/2 % LiF; 2000 мкг U / г	23 <sup>2)</sup>	5,8	П	

1) Л – обзор литературы, П – обзор производственных установок.

2) Включает погрешность пробоотбора.

ТОФО – три-*n*-октилфосфиноксид.

*Оборудование*

- (1) Флюориметр. Серийно изготавливаемый флюориметр для измерения сплавленных таблеток имеет длину волны возбуждения 365 нм, измеряет флюоресценцию на длине волны 555 нм, может обнаруживать до 0,5 нг урана. Фирма «Джаррел-Эш Компани», Уолтхэм, штат Массачусетс, предоставляет приборы в модификации Гальванека-Моррисона. Описаны варианты усовершенствования флюориметра (модификация схемы усилителя и линейности отклика; замена цифрового вольтметра на микроамперметр) [253]. В лазерном флюориметре канадской фирмы «Сцинтрекс», Конкорд, штат Онтарио, Канада, для прямого анализа растворов используется герметичный азотный лазер малой мощности, излучающий на длине волны 337 нм. Порог обнаружения составляет 0,005 нг урана [252]. Данный прибор при использовании регулировки чувствительности может измерять концентрацию растворов урана от 0,05 нг/г до 50 000 нг/г.
- (2) Горелка с дутьем, муфельная печь, трубчатая печь или индукционный нагреватель, способный создавать температуру до 950 °С. Широко применяемая горелка Флетчера описана в работах [245, 247]. Модификации данной горелки, в состав которых входят быстрооткрывающийся клапан, сигнальная лампа зажигания и тепловой экран, описаны в работе [253]. Автоматизированная печь для спекания описана Стрэйном [249].
- (3) Смеситель, типа Р-К фирмы «Твин Шелл» или аналогичный, для смешивания флюса.
- (4) Гранулятор, шприцевого типа, для отбора необходимого количество флюса.
- (5) Платиновые тигли.
- (6) Оптический пирометр для определения температуры плавления флюса.

*Основные источники погрешности*

На флюоресценцию сплавленных или спеченных таблеток оказывает влияние ряд факторов: состав флюса, масса флюса, толщина таблетки, длительность и температура плавления, длительность охлаждения, отражательная способность кюветы, а также время, прошедшее между плавлением и измерением. Исследования, посвященные влиянию этих и других факторов, можно найти в работах [9, 245, 246, 247, 250, 251].

Поскольку данный метод применяется для определения микроколичеств урана, присутствие даже небольшой примеси этого элемента в ингредиентах флюса и в других реагентах может привести к существенным погрешностям. Каждую партию флюса и все реагенты необходимо проверять. Необходимо быть уверенным, что если хоть какое-то количество урана присутствует, его количество в «холостом» реагенте должно быть намного меньше, чем количество урана, содержащегося в измеряемых пробах. Необходимо предпринять все усилия для предотвращения загрязнения ураном.

Недавно Стрэйм [249] исследовал факторы, оказывающие влияние на точность метода спеченной таблетки. В его оборудование входили автоматизированная печь для спекания и автоматизированный флюориметр [248]. Он пришел к заключению, что основными остающимися факторами, ограничивающими точность

метода, являются неравномерное распределение урана в таблетке и изменчивость отраженной флюоресценции, обусловленная неоднородностью поверхности применяемых платиновых тиглей, используемых для спекания и измерений. Второй источник разброса значений можно устранить, поместив спеченную таблетку перед измерением флюоресценции в держатель с однородной поверхностью (либо не отражающую, либо полностью отражающую).

В прямом лазерном флюорометрическом анализе растворов источниками погрешности являются изменения температуры в ходе измерения и между измерениями (интенсивность флюоресценции падает с ростом температуры), а также погрешности пипетирования или взвешивания аликвот малых проб [252].

Флюорометрический метод является высокоизбирательным по отношению к урану, поскольку не было найдено ни одного элемента, который бы давал обнаружимую флюоресценцию в флюсах с высоким (более 90 %) содержанием фторида натрия в особых условиях возбуждения и измерения флюоресценции. Однако были обнаружены компоненты, искажающие результаты анализа, подавляя флюоресценцию урана. К ионам металлов, существенно подавляющим флюоресценцию урана, относятся: Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Pt, Pu, Si, Th, W, V и Zn. Предварительная экстракция нитратом тетрапропиламмония [244] в гексоне позволяет избирательно отделить уран от этих и других катионов. Шоэнфельд [246] обнаружил, что экстракция этилацетатом не обеспечивает достаточного отделения урана от многих загрязнителей, и что для компенсации матричных эффектов необходим метод стандартных добавок. Ярозески и Грэги [254] исследовали определение 0,04 мкг урана в смесях U-Pu с соотношением двух элементов вплоть до 20:1. Пробы анализировали без предварительной подготовки или разделения. Помех обнаружено не было.

Анионы могут мешать проведению анализа, ингибируя экстракцию урана [244, 255]. Большие количества сульфата в водной солевой фазе высаживают алюминий в виде сульфата алюминия. Выпадающий осадок захватывает из раствора уран, что снижает степень извлечения. Высокая концентрация хлористоводородной кислоты также снижает степень извлечения урана [255]. Допустимое содержание кислоты в аликвоте пробы составляет 8 миллиэквивалентов. Если в растворе содержится избыточное количество сульфата, хлорида или хлористоводородной кислоты, необходимо упарить аликвоту пробы до мокрых солей и перед экстракцией растворить повторно в 6 М азотной кислоты.

Единственным продуктом деления, который экстрагируется в гексон в измеряемых количествах, является рутений. В ходе плавления рутений сплавляется с платиновым тиглем, что приводит к росту бета-активности, в основном от  $^{106}\text{Ru}$  (период полураспада  $t_{1/2} = 1$  год). Поэтому для анализа высокорadioактивных проб необходимо использовать отдельный набор платиновых тиглей. Эти тигли необходимо периодически проверять на рост радиоактивности и заменять в случае, если уровень радиоактивности превысил допустимый.

В лазерном флюорометрическом анализе растворов интерференции можно избежать с помощью применения системы ввода пробы и изготовления стандартных добавок.

*Требования по контролю качества измерений*

Градуировку флюориметра осуществляют, измеряя стандартные растворы, перекрывающие интересующий диапазон концентраций, с выполнением всех необходимых процедур. Градуировочный график строят как функцию зависимости массы (или концентрации) урана от значения интенсивности флюоресценции с поправкой на измерения с «холостым» реагентом. Процедуры градуировки приведены в работах [10, 256]. Повторять градуировку флюориметра необходимо всякий раз, когда что-то изменяется в настройках прибора, заменяются реагенты или условия плавления. Необходимо ежедневно подтверждать градуировку с помощью стандартных образцов (анализируемых по два-три раза), номинальные значения характеристик которых перекрывают ожидаемый диапазон концентраций.

*Требования по анализу результатов измерений*

Расчеты по методу флюорометрии просты и проводятся напрямую. Определение урана в водных растворах методом экстракции в гексон и измерения флюоресценции сплавленной таблетки может быть рассчитано по следующей формуле:

$$U = \frac{PM}{OS}, \quad (4-32)$$

- где  $U$  – концентрация урана, мг/мл;  
 $P$  – масса урана в таблетке (по градуировочному графику), мг;  
 $M$  – объем гексона, использованного для экстракции, мл;  
 $O$  – объем органической фазы, нанесенной на таблетку, мл;  
 $S$  – объем аликвоты пробы, мл.

В лазерном флюорометрическом анализе растворов содержание урана в пробе рассчитывается по следующей формуле:

$$U = \frac{W F_1 S_1}{Z(F_2 S_2 - F_1 S_1)}, \quad (4-33)$$

- где  $U$  – содержание урана в пробе, г/г;  
 $W$  – масса урана, внесенного в стандартной добавке, г;  
 $F_1$  – флюоресценция раствора  $S_1$ ;  
 $S_1$  – общая масса раствора в кювете при  $F_1$ ; масса воды, флюоресцирующего агента и пробы, г;  
 $F_2$  – флюоресценция раствора  $S_2$ ;  
 $S_2$  – общая масса раствора в кювете при  $F_2$ ; масса воды, флюоресцирующего агента, пробы и стандартной добавки, г;  
 $Z$  – размер добавки пробы в кювету, г.

*Обзор выбранной литературы*

Значения точности и прецизионности метода сплавленной таблетки, приводимые различными исследователями, сильно отличаются друг от друга в зависимости от применяемой методики и типа анализируемых проб.

Недавнее сравнение [252] метода сплавленной таблетки с лазерным флюорометрическим анализом растворов дало некоторые интересные результаты. Для экстракции урана перед плавлением таблетки применялся этилацетат. Четыре стандартных образца с содержанием урана 0,05; 0,5; 5 и 50 мкг/г анализировали три раза каждым из методов. Степень извлечения урана для метода сплавленной таблетки варьировалась от 62,1 % до 104,4 %, при этом среднее значение составило  $90,2 \% \pm 6,4 \%$  (при доверительной вероятности 95 % и 12 степенях свободы). Для лазерного флюорометрического метода степень извлечения урана варьировалась в диапазоне от 92,8 % до 106,5 %, среднее значение составило  $101,9 \% \pm 2,3 \%$  (при доверительной вероятности 95 % и 13 степенях свободы). Систематическая погрешность имела статистически значимую величину в случае метода сплавленной таблетки и не имела значимой величины для лазерного флюорометрического метода. Средняя квадратическая погрешность, полученная на стандартных образцах урана при анализе методом лазерной флюорометрии, составила 5,3 % по сравнению с 11,3 %, полученными при измерениях методом сплавленной таблетки.

Метод, включающий выделение урана в виде комплекса с нитратом тетрапропил-аммония и плавление аликвоты органической фазы с флюсом 98 % NaF/2 % LiF, применим для диапазона массы урана от  $2,5 \times 10^{-6}$  до  $5 \times 10^{-3}$  мг. Согласно описанию методики [10, с. 398-403], это соответствует концентрации водных растворов урана от  $5 \times 10^{-5}$  до  $1 \times 10^{-1}$  мг U/мл. Для органических проб это соответствует концентрации от  $2,5 \times 10^{-5}$  до  $5 \times 10^{-2}$  мг U/мл. На уровне концентрации  $5 \times 10^{-3}$  мг/мл погрешность метода составляет 13 %. Смещение  $-2 \% \pm 9 \%$  рассчитано по результатам, полученным в четырех лабораториях [152].

Другой метод, включающий экстракцию этилацетатом и сплавление со смесью карбоната калия/натрия с фторидом натрия, применялся к отходам производства с низким содержанием урана [10, с. 232-237]. Пробы содержали от 0,001 % до 1 % урана. Погрешность при анализе проб, содержащих от 0,01 % до 0,05 % урана, составила от 5 % до 6 % (СКП).

Метод лазерной флюорометрии [252] применим к пробам, содержащим от 0,05 до 50 000 нг/г урана. Заявленная относительная погрешность метода находится на уровне 2 % – 3 %. Метод анализа быстрый – четыре пробы можно проанализировать дважды в течение 1 ч.

Метод сплавленной таблетки в модификации НБЛ [252] требует минимальных затрат времени на уровне 8 ч. На анализ партии из 15 проб уходит 3 дня, включая время приготовления и очистки пробы. При использовании автоматической печи для спекания [244] и автоматизированного флюориметра [248] сотрудники Ок-Риджа смогли уменьшить время анализа 16 проб этим методом приблизительно до 1,5 ч.

В повседневном использовании можно ожидать, что погрешность метода сплавленной таблетки составит от 10 % до 20 % (СКП). Меньших значений можно достичь при тщательном контроле всех факторов и, возможно, при использовании автоматизированного оборудования [248, 249].

*Обзор производственных установок*

На производственных установках для определения урана в растворах низкой концентрации наиболее часто применяются два метода – флюорометрия и спектрофотометрия (раздел 4.7.6). Однако по характеристикам погрешности обоих этих методов доступно очень мало информации. В следующих абзацах обсуждаются три применяемых флюорометрических метода.

В одном из вариантов применения анализировали растворы с концентрацией урана приблизительно 2 мкг/мл. На первой стадии пробу с массой урана 1 мкг экстрагировали с помощью раствора нитрата тетрапропиламмония в гексон для удаления мешающих примесей. Аликвоту урана массой 0,2 мкг или менее сплавляли с NaF, измеряли флюоресценцию и определяли концентрацию урана прямым считыванием. Градуировочные стандартные образцы измеряли каждую смену, настраивая прибор для прямого считывания. Для обеспечения достоверного применения метода каждый квартал выполняли измерения приблизительно 20 контрольных стандартных образцов. На основании параллельных определений проб случайная погрешность метода составляет 7,2 % (СКП).

В другом варианте применения анализировали растворы гексагидрата нитрата уранила и водопроводной воды. На первой стадии аликвоту подвергали экстракции с помощью ТОФО в уайт-спирит. Аликвоту раствора с содержанием урана от 0,001 до 5 мкг сплавляли с флюсом 98 % NaF/2 % LiF, измеряли флюоресценцию и проводили прямое считывание концентрации урана в растворе (мкг U/мл). Характеристики погрешности метода проверяли еженедельно измерением контрольных стандартных образцов. Для диапазона концентрации раствора гексагидрата нитрата уранила от 0,005 до 100 мкг U/г случайная погрешность метода находится в области от 3,1 % до 12 % (СКП). Для проб водопроводной воды с концентрацией урана 1 мкг U/г получена относительная средняя квадратическая погрешность 51 %.

Для определения содержания U в урановых растворах с концентрацией 10 мкг/мл и в сливных водах из дробилки, представляющих собой суспензию с концентрацией 2000 мкг/мл, был применен метод стандартных добавок. В пробы, содержащие от 0,01 до 10 мкг урана, вводили метки стандартных растворов НБС различной массы и сплавляли с флюсом, состоящим из 98 % NaF/2 % LiF. Чтобы подтвердить достоверность результатов измерений периодически проводился анализ контрольных стандартных образцов. Случайная погрешность метода при определении урана в растворах с концентрацией 10 мкг/мл составила 14 % (СКП). Значение систематической погрешности 3,6 % (СКП) основывается на случайной погрешности среднего значения результатов измерений контрольных стандартных образцов. Для сливных вод из дробилки с концентрацией 2000 мкг/мл получена случайная погрешность 23 % (СКП), систематическая погрешность составила 5,8 % (СКП).

*Обзор программ межлабораторных сличений*

Данный метод в этих программах не оценивался.

## 4.8 Определение изотопного состава урана

### 4.8.1 Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией

#### *Описание метода*

Наиболее предпочтительной и широко используемой методикой определения изотопного состава урана является масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией. В общем случае этот метод применим для изотопного анализа урана в различных урансодержащих соединениях и сплавах после растворения и химической обработки, в результате которой получают очищенные фракции урана. Размер пробы, необходимый для проведения анализа, составляет от  $10^{-8}$  до  $10^{-5}$  г урана в зависимости от чувствительности прибора.

Очищенную фракцию урана разбавляют, и аликвоту раствора наносят на нить накала масс-спектрометра. Через нее пропускают ток для образования клейкого оксида урана, предпочтительно желтого триоксида урана, а также для удаления кислоты, воды и некоторых органических веществ. Узел накаливания помещают внутрь ионного источника масс-спектрометра и проводят дегазацию. После этого нить(и) накала нагревают, следуя тщательно выбранному графику нагревания, чтобы испарить и ионизировать уран. Однозарядные ионы металла, образующиеся в результате этой термической ионизации, ускоряются и фокусируются с помощью электростатических ионных линз в секцию анализатора масс. Общий пучок ионов разделяется в соответствии с отношением массы к заряду ( $m/e$ ) ионов. Путем подбора магнитного поля (полей) и/или ускоряющего потенциала разделенные пучки ионов последовательно фокусируют на детекторе, представляющем собой либо цилиндр Фарадея, либо электронный умножитель, либо фотоумножитель. Ток или импульсы детектора далее усиливают и регистрируют как функцию массы с помощью самописца или цифровой регистрирующей системы. Для каждой массы изотопа измеряется амплитуда тока (интенсивность) пика, и рассчитываются средние изотопные отношения относительно интенсивности пика  $^{238}\text{U}$  или  $^{235}\text{U}$ .

Полученные отношения корректируют с учетом нелинейности системы детектор/регистрирующая система, а также с учетом массовой дискриминации (разрешающей способности по массе) данного масс-спектрометра. На основании откорректированных изотопных отношений рассчитывается изотопный состав урана в атомных и(или) массовых процентах. В качестве альтернативы, вместо того, чтобы рассчитывать изотопные отношения, можно откорректировать измеренные интенсивности на нелинейность и разрешающую способность по массе, а после этого нормировать все интенсивности.

С прибором, обладающим возможностью автоматического сканирования, шлюзом для ввода пробы, высокоскоростной системой откачки, а также цифровой системой сбора и обработки данных, два оператора могут обрабатывать за день от 12 до 16 проб; однако это потолок данного метода. Более реалистично ожидать проведения за день (или за смену) анализа 7–9 проб. Методика подробно описана в работах [257, 258].

### *Области применения*

Метод применим к широкому диапазону физических и химических форм урана – от высокочистого  $UO_2$  до растворов отработавшего топлива из аппаратов-растворителей. Однако растворы отработавшего топлива из аппарата-растворителя чаще анализируют методом масс-спектрометрии с изотопным разбавлением, поскольку помимо изотопного состава представляет интерес и концентрация урана в исследуемой пробе. Анализируемая проба содержит высокочистую фракцию урана, выделенную из растворов, полученных при растворении оксидов урана, металлического урана и сплавов, смеси оксидов урана и плутония и таких образцов, как ядерное топливо, плакированное Al, нержавеющей сталью или циркалом.

Рекомендуемый метод [257, 258] применим для количества урана в диапазоне от  $10^{-8}$  до  $10^{-5}$  г на одно определение. Количество соединения урана для растворения и очистки (при необходимости) подбирается с таким расчетом, чтобы получить конечную концентрацию урана от 1 до 10 мг/мл в объеме 10 мл.

### *Характеристики погрешности*

В таблице 4.25 приведены характеристики погрешности данного метода применительно к широкому диапазону материалов – пробам чистого сырья, продукции и растворов. Метод также использовался для анализа золы и скрапа. В определенных случаях случайная погрешность включает изотопную погрешность пробоотбора, в частности, это применимо для золы и субсмесей  $U_3O_8$  (смесей материалов с различной степенью обогащения).

Приведенная случайная погрешность обычно представляет собой единственное приводимое в отчетах значение для данного типа материала и обогащения. Некоторые значения приводятся в виде невзвешенных средних или диапазона погрешности при применении данного метода различными лабораториями к сходным материалам. Конкретные применения метода обсуждаются далее. Эти обсуждения будут связаны с обзорами литературы, производственных установок и программ межлабораторных сличений, указанными в таблице.

### *Оборудование*

#### Масс-спектрометр

Минимальные технические требования к масс-спектрометру, необходимые для проведения анализа с помощью данной методики, включают следующее:

#### 1) Ионный источник

- Термоионизационный источник с узлом накаливания из трех нитей накала. При использовании системы детектирования с подсчетом ионов допустимо применение единичной нити накала V-образной формы.
- Стабилизатор источника тока нити накала с коэффициентом одна часть на  $10^4$  или лучше.
- Смотровое окно из пирекса или кварца для наблюдения за испарителем.

#### 2) Анализатор масс

- Разрешение по массе, равное 600 или лучше, при массе 238.
- Чувствительность по составу, как минимум, 20 000 при разрешении 600 и при давлении менее  $5 \times 10^{-8}$  торр в анализаторе (пролетной трубке). Чувстви-

тельность по изотопному составу измеряется при значениях массы 238 и 237 на спектре природного урана.

### 3) Вакуум

- Минимальный уровень вакуума  $5 \times 10^{-8}$  торр в анализаторе и  $1 \times 10^{-7}$  торр в камере ионного источника.
- Скорость откачки, достаточная для поддержания вакуума на уровне глубже  $5 \times 10^{-8}$  торр на протяжении всего анализа (пока нити(ы) накала остаются горячими).
- Раздельное откачивание камеры ионного источника и анализатора с помощью запорного клапана между камерой ионного источника и анализатором.
- Введение проб через вакуумный шлюз с помощью подающей каретки или системы держателей для нескольких источников.

### 4) Система детектирования

- Общая чувствительность прибора  $1 \times 10^{-9}$  А·с/мкг или лучше; т.е. интенсивность пика изотопа  $^{238}\text{U}$  (измеренная на входе электронного умножителя), как минимум,  $1 \times 10^{-12}$  А для средней продолжительности измерения 1000 с при загрузке 1 мкг урана в специальное углубление испарителя с заданным коэффициентом усиления и при постоянной времени 1 с.
- Первичный детектор с электронным умножителем со стабильным коэффициентом усиления по току  $10^5$  или эквивалентный сцинтилляционный фотоумножитель; рабочий режим электронного умножителя – счет импульсов или измерение постоянного тока (интегрирование).
- Система регистрации данных по желанию пользователя, однако, она должна включать осциллограф или ленточный самописец, позволяющий видеть пики при настройке спектрометра.

Вспомогательные устройства для масс-спектрометра

- (1) Материал нитей накала – высокочистые рений, вольфрам или тантал, полученные методом электронно-лучевой зонной очистки
- (2) Формирующий держатель нити накала
- (3) Узлы накаливания
- (4) Сварочный аппарат для точечной сварки
- (5) Загрузочное устройство для испарителя
- (6) Камера отжига, способная нагревать нити накала до  $2000^\circ\text{C}$ , для дегазации в условиях вакуума глубиной ниже  $1 \times 10^{-6}$  торр
- (7) Оптический пирометр с верхним пределом до минимум  $2500^\circ\text{C}$

Стоимость

Приборы с поверхностной ионизацией с одноступенчатым магнитным анализатором, цилиндром Фарадея и/или детектором с электронным умножителем и ленточным самописцем можно приобрести за сумму приблизительно 100 000 долларов США, в зависимости от комплектации. Автоматические системы для разбиения пиков на составляющие, а также сбора и обработки данных в цифровом формате стоят от 25 000 до 40 000 долларов США. Приборы с двухступен-

чатым магнитным анализатором, применяющие детектирование в режиме счета импульсов с предусмотренным автоматизированным обеспечением сканирования по массам, а также с системой сбора и обработки данных в цифровом формате оцениваются в сумму приблизительно 150 000 долларов США. Приобретение дополнительного оборудования, такого как перчаточные боксы, вспомогательные вакуумные системы и ламинарные шкафы, может увеличить стоимость спектрометрического оборудования еще на сумму 10 000 – 50 000 долларов США.

#### *Основные источники погрешности*

Подробное описание источников погрешности и мешающих элементов приведено в [257, 258]. В этот раздел включены в сокращенном виде только основные факторы, которые необходимо принимать во внимание.

#### Разрешающая способность источника

Полученные при нагревании ионы более легких изотопов легче испаряются и ионизируются по сравнению с ионами более тяжелых изотопов того же элемента. Разделение является сложным, зависящим от времени, процессом. Необходимо строго придерживаться воспроизводимой аналитической процедуры. Такая процедура должна обеспечить поддержание в контролируемом состоянии таких факторов, как температура нити накала, загрузка испарителя, кислотность пробы, химическая форма и степень окисления элемента, процедура установки пробы, процедура дегазации, а также температура и температурный график нагревания [142, 259].

#### Разрешающая способность ионно-оптической системы

Ионные линзы и анализатор масс с магнитным сектором не являются совершенными. В результате путь иона от выходной щели ионного источника до входной щели ионного коллектора/детектора не является одинаковым для всех ионов с заданным отношением  $m/e$ . Чтобы свести этот эффект к минимуму, необходим высокий ускоряющий потенциал и большой коэффициент переноса ионов [260]. В этом случае также необходимо обеспечить воспроизводимость рабочих условий работы спектрометра для стандартного образца и анализируемой пробы или для последовательных загрузок испарителя одной и той же пробой. Это обеспечивается механической регулировкой узла накаливания в ионном источнике, фокуса ионных линз, режима сканирования и скорости сканирования.

#### Разрешающая способность электронного умножителя и нелинейности в системе усиления и регистрации ионного тока

Процедуры, приведенные в двух руководствах, представленных в работах [257, 258], включают процедуры градуировки, необходимые для введения в результаты измерений поправок на указанные источники погрешности. При определении коэффициента массовой дискриминации поправки на разрешающие способности источника, ионно-оптической системы и электронного умножителя были объединены. Этот коэффициент определяется с использованием стандартных образцов урана НБС, главным образом, U-500.

Таблица 4.25 – Характеристики погрешности: определение урана-235 методом масс-спектрометрии с поверхностной ионизацией

Область применения	Обогащение урана, % <sup>235</sup> U	Характеристики погрешности (СКП), %		Источник <sup>1)</sup>
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
Чистые стандартные растворы урана	1,5	0,2; 0,4	–	Л
	от 1 до 50	0,15	0,063	П
	от 1,5 до 4	0,14	0,061	П
	3,0	0,067 (от 0,018 до 0,14)	0,054	П
	49,4	0,009; 0,029	0,052	П
	92	0,02	–	Л
	93,3	0,003; 0,007	0,005	П
	97,7	0,013 (от 0,005 до 0,032)	0,004	П
Чистые технологические растворы урана	3,0	0,083 <sup>2)</sup>	0,062	П
	89	0,001 <sup>2)</sup>	0,003	П
	93	0,01	–	П
	97	0,015 <sup>2)</sup>	0,003	П
Раствор нитрата уранила	2,8	0,40 <sup>2)</sup>	0,059	П
	3	0,17 (от 0,048 до 0,44)	–	С
	от 2 до 5	0,1	–	П
	54	0,038	–	П
	93	0,026	–	П
UF <sub>6</sub>	0,7	0,66 (от 0,036 до 1,8)	–	С
	1,7	0,38 (от 0,029 до 0,88)	–	С
UF <sub>4</sub>	93	0,032	–	П
UO <sub>2</sub> , порошок	2,8	0,12; 0,28 <sup>2)</sup>	–	П
	от 2,5 до 3	0,22 (от 0,046 до 0,68)	–	С
UO <sub>2</sub> , таблетки	2,8	0,41 <sup>2)</sup>	0,059	П
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , порошок	20	0,11	–	П
	93	0,019	–	П
	2,8 (субсмесь)	4,3 <sup>2)</sup>	0,059	П
U, металлический	93	0,017	–	П
U, сплавы	97	0,008	0,008	П
(U,Pu), карбиды	72	0,014 <sup>2)</sup>	0,052	П
(U,Pu), карбиды, оксиды	38	0,31 <sup>2)</sup>	0,051	П
(U,Pu), порошки оксидов	0,7	0,58 (от 0,51 до 0,66)	–	С
(U,Pu), таблетки оксидов	0,7	0,94	–	С
Топливо HTGR/TRIGA	20	0,16 <sup>2)</sup>	–	П
	70	0,07 <sup>2)</sup>	–	П
Материалы ATR/TRTR	93	0,008 <sup>2)</sup>	0,052	П
Зола	2,8	1,9 <sup>2)</sup>	0,059	П
Скрап	97	0,015 <sup>2)</sup>	0,003	П

1) Л – обзор литературы, П – обзор производственных установок, С – обзор программ межлабораторных сличений.

2) Включает погрешность пробоотбора.

### Мешающие примеси

Точность масс-спектрометрического определения изотопного состава урана зависит от отсутствия ионов той же самой номинальной массы, что и масса измеряемых ионов урана, и отсутствия примесей, вызывающих неуправляемую эмиссию ионов. Обычно такие интерферирующие вещества в металлическом уране и соединениях урана высокой чистоты отсутствуют. Для других материалов, в частности, содержащих плутоний, с целью выделения высокочистой фракции урана для проведения анализа требуется химическая подготовка.

Можно получить значительные погрешности результатов измерений, если не предпринять особых мер предосторожности, чтобы воспрепятствовать перекрестному загрязнению проб во время предварительной химической обработки и подготовки. Кроме того, в атмосфере ядерных лабораторий уран может быть традиционным загрязняющим веществом. Поэтому тщательная уборка в рабочих зонах приобретает особую важность.

Материал нитей накала, все реактивы и контейнеры для хранения реактивов должны иметь низкие уровни содержания урана, поскольку они могут внести значительный вклад в аппаратурный фон в массовых координатах, соответствующих изотопам урана. Значение аппаратурного фона рекомендуется определять каждый раз, когда используется новая партия реактивов или новый материал нити накала. Если значение фона неприемлемо высоко, необходимо использовать более чистый материал нити накала и/или реактивы.

Интерференция также может быть вызвана эффектом памяти источника. Эффекты памяти обусловлены отложением материала на фокусирующих пластинах и диафрагмах ионного источника. Некоторая часть поверхностных отложений скалывается во время анализа следующей пробы, ионизируется и подвергается анализу массы вместе с пробой. По мере возможности пробы урана и плутония должны анализироваться на отдельных приборах или, по крайней мере, в разных группах. Пробы с низким и высоким обогащением по  $^{235}\text{U}$  также должны анализироваться отдельными группами, чтобы предотвратить смещение результатов. Для минимизации эффекта памяти рекомендуется перед выполнением анализа новой группы проб с обогащением, отличным от обогащения предшествующей группы, заменять высоковольтные части ионного источника на чистые.

### *Требования по контролю качества измерений*

Необходимо, по крайней мере, один раз в каждую смену проводить анализ стандартного образца НБС с обогащением, наиболее близким по обогащению к измеряемым пробам. На случай отсутствия подходящего стандартного образца урана из НБС, лаборатория контроля качества должна иметь некоторое количество материала из промышленной продукции, предпочтительно в форме порошка. Эту партию следует сначала охарактеризовать с целью получения надежных оценок изотопного состава. Впоследствии образцы из этой партии могут использоваться в качестве стандартных образцов предприятия. В качестве альтернативы, подходящий стандартный образец может быть получен путем смешивания стандартных материалов НБС.

Необходимо создать контрольные карты средних значений для каждого изотопного отношения и для диапазона этих отношений для каждой загрузки испарителя. В случае, если среднее значение отношения  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  изменяется на уровне значимости 0,05, перед тем, как продолжить анализ проб, необходимо исследовать причину(ы) такого смещения. Рекомендуется измерение второго стандартного образца НБС сразу после возникновения аномальной ситуации. Это поможет исключить ошибку оператора как возможную причину возникшей проблемы.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Первичные данные по изотопному составу, обычно получаемые с помощью цифровой регистрирующей системы или ленточного самописца, должны быть откорректированы на нелинейность детектирующей/регистрирующей системы и разрешающую способность масс-спектрометра. Используя откорректированные изотопные интенсивности (пики), можно рассчитать изотопный состав урана в атомных процентах, массовых процентах или в виде отношения одного из изотопов к изотопу  $^{238}\text{U}$  или изотопу  $^{235}\text{U}$  (основному). Вычисления относительно просты и могут быть выполнены с помощью настольного калькулятора. Однако при обработке большого количества результатов анализа рекомендуется использование компьютера. Подробные процедуры расчета изотопного состава можно найти в работах [142, 257, 258, 261, 262, 263].

#### *Обзор выбранной литературы*

Этот метод применяется для определения абсолютного состава урана. Могут применяться две масс-спектрометрические методики – с поверхностной ионизацией с единичной нитью накала и с несколькими нитями. Метод с единичной нитью накала подходит для измерения проб урана, содержащих более  $5 \times 10^{-5}$  г. Метод с несколькими нитями накала и детектирующим трактом с электронным множителем подходит для проб с уровнями содержания урана в диапазоне от  $10^{-7}$  до  $10^{-4}$  г (более предпочтительная процедура). Область применения метода может быть расширена до проб, содержащих менее  $10^{-7}$  г урана, если применяются обычные «безурановые» реактивы и стеклянные (кварцевые) изделия. Эта процедура применяется для измерения урана во всех распространенных формах, чистого и легированного, облученного и необлученного, а также для большинства распространенных соединений, встречающихся в ядерном топливном цикле.

Достижимая точность определяется относительным содержанием каждого изотопа. Полученные при изотопном анализе приблизительные относительные средние квадратические погрешности представлены в таблице 4.26. На точность анализа также будет влиять число усредняемых результатов наблюдений.

**Таблица 4.26 – Изотопный анализ урана**

Изотоп	Относительное содержание, массовые %	Относительная погрешность (СКП), %
$^{234}\text{U}$	от 0,001 до 0,01	5
$^{235}\text{U}$	от 1 до 5	0,2
$^{236}\text{U}$	от 0,01 до 0,1	3
$^{238}\text{U}$	от 95 до 100	0,1

Дополнительную информацию по достоверности метода можно получить из результатов измерений, представленных 11 лабораториями, принявшими участие в программе оценки метода, организованной НБЛ. Анализировались две смеси, приготовленные из стандартных образцов НБС изотопного состава урана, один из которых содержал 92 % масс.  $^{235}\text{U}$ , а второй – 1,5 % масс.  $^{235}\text{U}$ . За короткий промежуток времени каждая лаборатория выполнила по два или три измерения каждого образца [152]. На рисунке 4.8 показан график относительной внутрилабораторной средней квадратической погрешности (СКП), как функции содержания изотопов  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  и  $^{236}\text{U}$ .

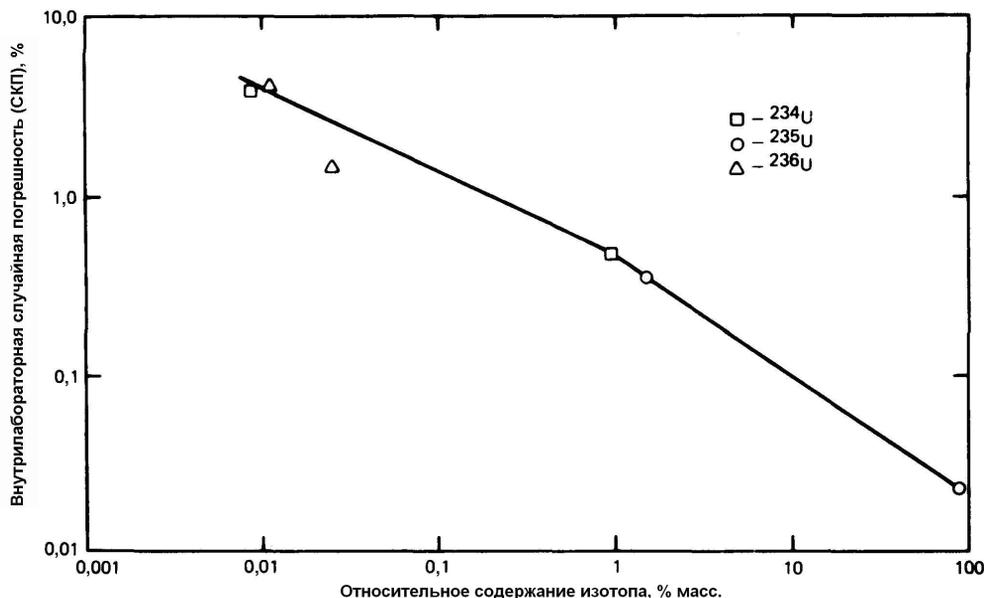


Рис. 4.8. Погрешность измерений относительного содержания изотопов урана

#### Обзор производственных установок

В таблице 4.27 представлены характеристики погрешности методики масс-спектрометрии с поверхностной ионизацией, полученные на производственных установках для различных типов материалов с различными обогащениями. Случайная погрешность измерения обычно составляет менее 0,2% (СКП) для низкообогащенного (примерно 3%  $^{235}\text{U}$ ) стандартного образца или материалов, не относящихся к технологическим материалам. Аналогичные материалы с обогащением больше 50% дают случайные погрешности измерений менее 0,04% (СКП). Технологические материалы обычно показывают более высокие случайные погрешности, обусловленные процедурами пробоотбора и/или пробоподготовки.

В базовом методе используется конфигурация источника с тремя нитями накала с однократным фокусированием, детектированием с помощью электронного умножителя и магнитным сканированием. На нескольких установках также применяются автоматизированные накопление и обработка данных. Некоторые из разновидностей этого метода описываются в таблице 4.27.

Таблица 4.27 – Определение урана-235 методом масс-спектрометрии с поверхностной ионизацией – характеристики погрешности, полученные на производственных установках

Область применения	Содержание $^{235}\text{U}$ , %	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %		
			Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
Чистые стандартные растворы урана	от 1 до 50	Сектор 15"/90°, электронный умножитель	0,15	0,063	
	от 1,5 до 4,0	Сектор 12"/60° или 90°, электронный умножитель, автоматический набор данных	0,14	0,061	
	3,0	Высокое разрешение, двойной фокус	0,018	0,050	
	3,0	Сектор 12"/60°, цилиндр Фарадея	0,044	0,051	
	3,0	Высокое разрешение, двойной фокус	0,014	0,062	
	49,4	Высокое разрешение, двойной фокус	0,009	0,051	
	49,4	Сектор 12"/60°, цилиндр Фарадея	0,029	0,052	
	93,3	Высокое разрешение, двойной фокус	0,003	0,005	
	93,3	Сектор 12"/60°, цилиндр Фарадея	0,007	0,005	
	97,7	Сектор 12"/60°, цилиндр Фарадея	0,005	0,002	
Чистые технологические растворы урана	97,7	–	0,009	0,003	
	97,7	Высокое разрешение, двойной фокус	0,007	0,003	
	97,7	Сектор 35см / 90°, электронный умножитель, автоматический набор данных	0,032	0,008	
	3,0	Высокое разрешение, двойной фокус	0,083 <sup>1)</sup>	0,062	
	89	Высокое разрешение, двойной фокус	0,001 <sup>1)</sup>	0,003	
	93	Сектор 12"/60°, цилиндр Фарадея	0,01	–	
	97	–	0,015 <sup>1)</sup>	0,003	
	2,8	Сектор 12"/60° или 90°, электронный умножитель, автоматический набор данных	0,40 <sup>1)</sup>	0,059	
	Растворы нитрата уранила	от 2 до 5	Сектор 12"/60°, цилиндр Фарадея	0,1	–
		54	Сектор 35см / 90°, электронный умножитель, автоматический набор данных	0,038	–
93		Сектор 6"/60°, электронный умножитель, сканирование напряжения, автоматический набор данных	0,026	–	

Примечание – см. сноску в конце таблицы.

**Таблица 4.27 – Определение урана-235 методом масс-спектрометрии с поверхностной ионизацией – характеристики погрешности, полученные на производственных установках (окончание)**

Область применения	Содержание $^{235}\text{U}$ , %	Метод	Характеристики погрешности (СКП), %	
			Случайная погрешность	Систематическая погрешность
UF <sub>4</sub>	93	Сектор 6"/60°, электронный умножитель, сканирование напряжения, автоматический набор данных	0,032	–
UO <sub>2</sub> , порошок	2,8	Сектор 12"/60° или 90°, электронный умножитель, автоматический набор данных	0,28 <sup>1)</sup>	0,059
UO <sub>2</sub> , таблетки	2,8	Сектор 12"/60°, цилиндр Фарадея	0,12*	–
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , порошок	20	Сектор 12"/60° или 90°, электронный умножитель, автоматический набор данных	0,41 <sup>1)</sup>	0,059
		Сектор 35см / 90°, электронный умножитель, автоматический набор данных	0,11	–
	93	Сектор 35см / 90°, электронный умножитель, автоматический набор данных	0,019	–
	2,8 (субсмесь)	Сектор 12"/60° или 90°, электронный умножитель, автоматический набор данных	4,3	0,059
U, металл	93	Сектор 35см / 90°, электронный умножитель, автоматический набор данных	0,017	–
U, сплав (U, Pu)C	97	Сектор 35см / 90°, электронный умножитель, автоматический набор данных	0,008	0,008
(U, Pu)C, (U, Pu)O <sub>2</sub>	72	Сектор 12"/60°, цилиндр Фарадея	0,014 <sup>1)</sup>	0,052
Топливо для HTGR/TRIGA	38	Высокое разрешение, двойной фокус	0,31 <sup>1)</sup>	0,051
	20	–	0,16 <sup>1)</sup>	–
	70	–	0,07 <sup>1)</sup>	–
Материал для ATR/TRTR	93	Сектор 12"/60°, цилиндр Фарадея	0,008 <sup>1)</sup>	0,052
Зола	2,8	Сектор 12"/60° или 90°, электронный умножитель, автоматический набор данных	1,9 <sup>1)</sup>	0,059
Скрап	97	–	0,015 <sup>1)</sup>	0,003

1) Включает погрешность пробоотбора.

Посредством анализа одного или нескольких стандартных образцов НБС изотопного состава определяются коэффициенты градуировки прибора и проводятся проверочные градуировочные измерения. Коэффициенты массовой дискриминации обычно определяются, когда периодические проверочные градуировочные измерения демонстрируют аномальную ситуацию, или при замене электронного множителя. В определенных случаях коэффициенты градуировки определяются для каждого уровня обогащения. Обычно проверочные градуировочные измерения выполняются по два раза ежедневно, но не менее одного раза в неделю.

Систематические погрешности рассчитываются статистическим объединением средней квадратической погрешности среднего значения, определенного из повторных проверочных измерений стандартных образцов, и общей погрешности аттестованных значений характеристик стандартных образцов. Случайные погрешности определяются по результатам повторных измерений стандартных образцов и технологических материалов. Как правило, средняя квадратическая погрешность включает краткосрочные систематические погрешности, связанные с изменениями условий между днями проведения анализа и между операторами, поскольку эти изменения считаются неотъемлемой частью метода измерения. В нескольких случаях погрешность пробоотбора материала в балк-форме (неоднородность) включается как часть случайной погрешности. Это обусловлено тем, что конкретная схема пробоотбора/анализа, используемая в лаборатории, не позволяет разделить погрешности измерений и пробоотбора. В таблице 4.27 перечислены систематические и случайные погрешности метода для нескольких различных материалов. На рисунке 4.9 показано графическое представление случайной погрешности.

#### *Обзор программ межлабораторных сличений*

Методы с поверхностной ионизацией, используемые в программах «Оценка аналитических лабораторий обеспечения гарантий нераспространения» (SALE) [154] и «Общая аналитическая оценка» (GAE) [155], еще не определены. Однако ожидается, что они будут схожи с методами, описанными для производственных установок, поскольку некоторые из этих установок также принимали участие в программах сличений.

Метод, примененный участниками программы SALE для измерения порошка  $\text{UO}_2$  и растворов нитрата уранила при содержании  $^{235}\text{U}$  на уровне 3 %, в среднем показал погрешность, равную 0,22 % и 0,17 % (СКП), соответственно. Относительное значение средней квадратической погрешности, полученное для порошка и таблеток смешанного оксидного топлива, составило 0,58 % и 0,94 %, соответственно, при содержании  $^{235}\text{U}$  на уровне 0,7 %. На рисунке 4.10 представлены результаты одной из лабораторий, участвующих в программе SALE. Лаборатории, участвующие в программе GAE, получили для  $\text{UF}_6$  средние случайные погрешности, равные 0,66 % и 0,38 % (СКП) для содержания  $^{235}\text{U}$  на уровне 0,7 % и 1,7 %, соответственно.

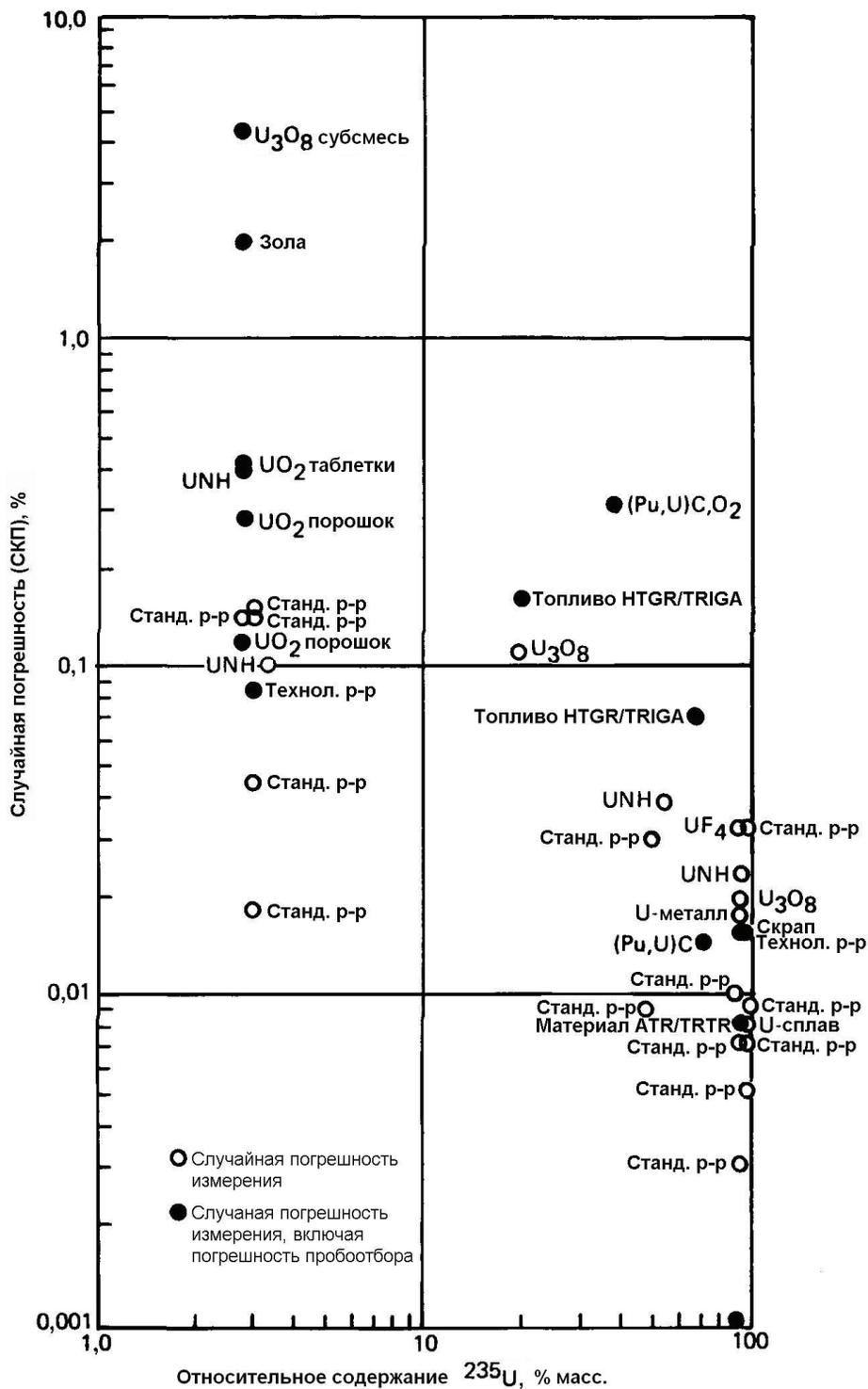


Рис. 4.9. Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией – характеристики погрешности, полученные на производственных установках

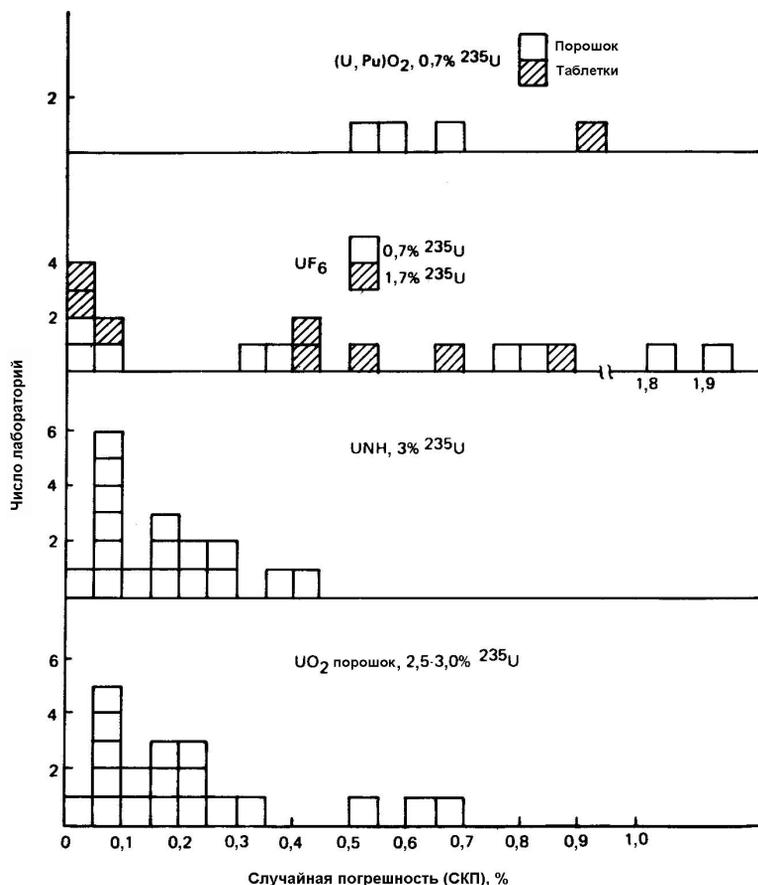


Рис. 4.10. Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией – характеристики погрешности, полученные по программе межлабораторных сличений

#### 4.8.2 Масс-спектрометрия с газовой ионизацией

##### Описание метода

Метод масс-спектрометрии с газовой ионизацией особенно полезен для определения изотопного состава U в гексафториде урана ( $UF_6$ ), поскольку перед анализом не требуется никакой химической обработки, кроме очистки. Эта методика наиболее часто применяется на установках по обогащению урана. Масс-спектрометрия с газовой ионизацией может использоваться для анализа любого соединения U, которое может конвертироваться в  $UF_6$ ; однако, для других соединений обычно более предпочтительной является масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией.

В таблице 4.28 представлено сравнение метода поверхностной ионизации с методом ударной электронной ионизации газа. Из нее можно видеть, что для методики газовой ионизации требуются образцы большей массы и, следовательно, она в меньшей степени подходит для анализа материалов, которые являются высоко радиоактивными или имеются в ограниченном количестве. Кроме того, методика с газовой ионизацией подвержена существенному эффекту памяти. При необхо-

димости определения широкого диапазона обогащений рекомендуется иметь несколько приборов, каждый из которых используется для узкой полосы обогащения.

**Таблица 4.28 – Сравнение методов масс-спектрометрии <sup>1)</sup>**

Параметр	Поверхностная ионизация	Ударная электронная ионизация газа
Размер пробы	от $10^{-8}$ до $10^{-5}$ г	$10^{-1}$ г
Форма материала пробы	Нитрат, оксид, металл	$UF_6$
Погрешность	от 0,1 % до 1,0 %	от 0,01 % до 0,1 %
Эффект памяти	Менее 0,01 %	от 1 % до 10 %
Требования по чистоте материала	Уран может анализироваться в присутствии других металлов, с концентрацией, превышающей его концентрацию в 20 раз, при условии отсутствия интерференции по массе	$UF_6$ высокой чистоты

1) Данные взяты из [264], с некоторыми изменениями.

В различных сравнительных описаниях аналитических процедур присутствуют три различных метода масс-спектрометрии с газовой ионизацией. Это (1) интерполяционный метод с двумя стандартными образцами (или просто метод двойного стандарта), (2) метод с одним стандартным образцом (или метод единичного стандарта) и (3) абсолютный метод [10, 265]. Два из этих методов (двойного и единичного стандарта) обсуждаются Камероном и Стивенсом [264] и включены в перечень рекомендуемых или стандартных методик [153, 266, 267].

Для всех трех методов пробы (или, в случае использования, стандартные образцы) преобразуются при необходимости в  $UF_6$ . Газ  $UF_6$  вводится в ионизирующий источник масс-спектрометра через регулируемый натекатель (шлюз). Ионы, которые образуются в источнике, ускоряются при прохождении через магнитное поле, где в соответствии со своей массой, они разделяются на моноизотопные пучки ионов. С помощью регулировки магнитного поля каждый пучок ионов может селективно выводиться через щель на плату приемника, где он производит ток, пропорциональный интенсивности пучка. Напряжение, создаваемое ионными токами на резисторе сетки электрометра, регистрируется в виде пика (соответствующего изотопу) считывателем пиков. По результатам измерений пиков рассчитывается относительное содержание изотопов.

Интерполяционный метод с двумя стандартными образцами [10, 153, 264-267]

Этот метод, как его обычно описывают, предназначен для прямого определения концентрации изотопа  $^{235}U$  в пробах  $UF_6$ , содержание  $^{235}U$  в которых составляет 60 молярных процентов или меньше. Однако, этот метод в равной степени подходит и для прямого определения любых изотопов в уране любого обогащения при наличии подходящих стандартных образцов изотопного состава  $UF_6$ . Данный метод предназначен для минимизации всех известных источников систематической погрешности анализа.

Неизвестная проба и два стандартных образца, содержание  $^{235}\text{U}$  в которых больше и меньше ожидаемого содержания в исследуемой пробе, вводятся последовательно в масс-спектрометр, и выполняются измерения, результаты которых являются функцией молярного отношения  $^{235}\text{U}$  к сумме других изотопов урана. Результаты этих измерений, вместе с известным составом стандартных образцов, позволяют вычислять содержание  $^{235}\text{U}$  в пробе путем линейной интерполяции.

Для минимизации систематических погрешностей, являющихся следствием инструментального дрейфа, перекрестного влияния проб или эффекта памяти, нелинейности соотношения между измеряемыми отношениями сопротивлений и истинными молярными отношениями проб, разработана симметричная шестивходовая последовательность введения исследуемой пробы–стандартного образца. Корректировка на эффект памяти прибора обычно не требуется.

Метод с одним стандартным образцом [10, 153, 264-267]

Этот метод применим для определения соотношений между изотопами двух образцов  $\text{UF}_6$ . Если известно содержание конкретного изотопа в одном образце (стандартном), то может быть определено его содержание в другом образце. Метод является гибким в том смысле, что количество времени, в течение которого данный материал поступает в ионный источник, может настраиваться на минимум, необходимый для заданного уровня точности.

Метод может использоваться для всего диапазона изотопных концентраций  $^{235}\text{U}$ , для которого доступны стандартные образцы, и может быть адаптирован к определению любого изотопа урана.

Чувствительность, с которой отличия между двумя материалами могут быть обнаружены, зависит от используемой измерительной системы, но обычно устройства, измеряющие отношение, могут обнаруживать различия молярного отношения на уровне менее 0,0001.

Неизвестная проба и стандартный образец, изотопный состав которого близок к изотопному составу пробы, вводятся последовательно в масс-спектрометр, и ионы  $\text{UF}_5^+$  изотопов фокусируются через щель коллектора, разделяющую изотопы по массе. Для концентраций  $^{235}\text{U}$  ниже примерно 70 молярных процентов (точная концентрация зависит от отношения входных сопротивлений для слаботочных и сильноточных предусилителей) выполняются измерения, результаты которых пропорциональны отношению  $^{235}\text{U}$  к сумме других изотопов. Эти измерения при известном составе стандартного образца позволяют рассчитать концентрацию  $^{235}\text{U}$  в пробе.

Для концентраций  $^{235}\text{U}$  выше примерно 70 молярных процентов выполняются измерения, результаты которых пропорциональны отношению  $^{238}\text{U}$  к сумме других изотопов. Изотопы  $^{234}\text{U}$  и  $^{236}\text{U}$  определяются независимо, а  $^{235}\text{U}$  вычисляется как разность. Применяются поправки на эффект памяти на основе периодических измерений отношения двух стандартных образцов.

Абсолютный метод [10, 265]

Этот метод применим для определения изотопных концентраций двух компонентов (например,  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$ ) и нескольких компонентов (например,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}$ ) с использованием одного масс-спектрометра. Этот метод в основном

применяется к материалам, имеющим концентрацию  $^{235}\text{U}$  больше, чем 70 массовых процентов. Хотя метод может использоваться как абсолютный метод, строго рекомендуется анализировать эталонные (контрольные) стандартные образцы каждый день, чтобы убедиться в точности и прецизионности аппаратуры и иметь основание для введения поправок на смещение результатов измерений.

#### *Области применения*

Методы масс-спектрометрии с газовой ионизацией, помимо  $\text{UF}_6$ , могут применяться ко множеству химических и физических форм урана. Чтобы перевести перед анализом другие соединения в форму высокочистого  $\text{UF}_6$ , требуется химическая обработка. По этой причине и потому, что газовые методы требуют относительно больших образцов и подвержены значительному эффекту памяти, эти методы обычно применяются только для анализа  $\text{UF}_6$ . Единственной необходимой предварительной обработкой для  $\text{UF}_6$  является очистка с целью удаления углеводородов и плавиковой кислоты. Однако, чтобы обеспечить представительность пробы, необходимо все операции проводить очень тщательно. Подробные процедуры пробоотбора и/или частичного пробоотбора (отбора частей проб) можно найти в [10, 153, 265-268].

Конкретный используемый метод зависит от того, что нужно определить и, в некоторой степени, от предпочтений предприятия. Методики с двумя стандартными образцами и с одним стандартным образцом, главным образом, применяются для определения  $^{235}\text{U}$ , хотя они могут использоваться, с подходящими стандартными образцами, для определения других изотопов. Абсолютная методика, главным образом, адаптирована для определения двух и более изотопов с помощью однократного сканирования спектра.

Методика с двумя стандартными образцами позволяет проводить прямое определение единичного изотопа путем измерения молярного отношения изотопа в стандартных образцах с обогащениями больше и меньше, чем в измеряемой пробе. Методика с одним стандартным образцом для определения относительного содержания интересующего изотопа использует изотопное отношение между пробой и подходящим стандартным образцом. При высоких обогащениях (больше, чем примерно 70 молярных процентов) определение относительного содержания  $^{235}\text{U}$  производится по разности. В абсолютной методике ионный спектр сканируется в магнитном поле, и параметры пиков (изотопов) используются для вычисления относительного содержания различных изотопов.

#### *Характеристики погрешности*

В таблице 4.29 обобщены характеристики погрешности метода применительно к различным материалам с различными обогащениями. Дополнительная информация по данному методу будет приведена в этом разделе позднее. Представленная в таблице 4.29 информация классифицирована по таким категориям, как обзор литературы, обзор производственных установок и обзор программ межлабораторных сличений, соответственно.

Таблица 4.29 – Характеристики погрешности: определение урана-235 масс-спектрометрическим методом с газовой ионизацией

Область применения	Содержание $^{235}\text{U}$ , %	Метод	Случайная погрешность (СКП), %	Ссылка <sup>1)</sup>
Материал НОУ	2	С двумя стандартными образцами	0,014	Л
	1,5	С одним стандартным образцом	0,039	Л
	от 1 до 5	С одним стандартным образцом	0,1	Л
	2,01	Абсолютный	0,25	Л
Материал ВОУ	92	С двумя стандартными образцами	0,028	Л
	90,1	С одним стандартным образцом	0,17	Л
	93	С одним стандартным образцом	0,02	Л
	92,19	Абсолютный	0,011	Л
	93,169	Абсолютный	0,03	Л
$\text{UF}_6$	0,7	–	0,027 (от 0,014 до 0,075)	С
		С одним стандартным образцом	0,015	П
	1,7	–	0,044 (от 0,015 до 0,083)	С
	3,1	С одним стандартным образцом	0,012	П
	от 0,3 до 98	С двумя стандартными образцами	от 0,14 до 0,005	П
$\text{UO}_2$ , порошок	от 2,5 до 3	–	0,039	С
Раствор гексагидрата нитрата уранила	3	–	0,028	С

1) Л – обзор литературы, П – обзор производственных установок, С – обзор программ межлабораторных сравнений.

### Оборудование

Хотя масс-спектрометры, используемые для различных методов, практически одинаковы, имеются некоторые технические характеристики, зависящие от методики. По этой причине в описании метода также приводятся технические характеристики аппаратуры. Они были взяты из приведенных ссылок.

Интерполяционный метод с двумя стандартными образцами [10, 153, 264-267]

Масс-спектрометр должен обладать следующими характеристиками:

- 1) Прибор должен иметь ионный источник с ударной электронной ионизацией с такой эффективностью, которая обеспечивает суммарный ток ионов  $\text{UF}_5^+$  приблизительно  $10^{-9}$  А при скорости натекания пробы около 0,03 стандартных миллилитров  $\text{UF}_6$  в час.

- 2) Система ввода пробы должна иметь, как минимум, три места для крепления проб, необходимые клапаны для опорожнения пробопроводов и ввода  $UF_6$  в ионный источник, регулируемый шлюз для управления поступлением  $UF_6$  в ионный источник.
- 3) Должен использоваться двойной ионный коллектор. Первый детектор под названием сильноточный коллектор содержит центральную щель, желательна регулируемая, для пропуска от 95 % до 100 % ионов изотопа  $^{235}U$  (масса 330). Этот детектор отсекает ионы других изотопов урана в диапазоне масс, отличающихся от массы 330 примерно на 1,5 %. Ионы  $^{235}U$ , проходя через щель, отсекаются вторым детектором, который называется слаботочным коллектором.
- 4) Система измерения должна обеспечивать точное, со сбалансированным нулем, измерение отношения ионных сигналов от слаботочного и сильноточного детекторов. Обычно такая система состоит из двух электрометрических усилителей, декадного переключателя с постоянным комплексным входным сопротивлением, регистратора отношений или двух усилителей, цифрового логометра. Чувствительность такой системы должна позволять обнаруживать изменение ионного тока на  $1 \times 10^{-15}$  А. Для слаботочного усилителя должен быть обеспечен диапазон ослабления, по крайней мере, с коэффициентом 100. Если необходимо непосредственно определять концентрацию  $^{235}U$  более 60 молярных процентов, понадобится переключатель для обратного подключения выводов усилителя к панели декадного переключателя отношений, а для сильноточного усилителя должен быть обеспечен аналогичный диапазон ослабления. Для этих измерений  $^{235}U$  все еще проходит через щель, но измерение теперь является функцией отношения других изотопов к изотопу  $^{235}U$ .
- 5) Разрешающая способность прибора должна быть такова, что высота «долины» для  $^{235}UF_5^+ - ^{238}UF_5^+$  должна быть менее 3,0 % амплитуды пика  $^{235}UF_5^+$  после нормировки амплитуды пика. Нормировка заключается в делении наблюдаемой амплитуды пика на концентрацию  $^{235}U$  в пробе, выраженную в процентах. Это требование по разрешению может быть выполнено настройкой ширины щели коллектора на пропускание, по крайней мере, 95 % пучка ионов  $^{235}U$ .
- 6) Если измеряются концентрации второстепенных изотопов  $^{234}U$  и  $^{236}U$ , то высота «долины» для  $^{234}UF_5^+ - ^{235}UF_5^+$  должна быть менее 50 % амплитуды пика  $^{234}UF_5^+$ . Чтобы выполнить это требование, необходимо сузить ширину щели коллектора и снизить пропускание пучка ионов до 70 – 80 %.

Метод с одним стандартным образцом [10, 153, 264-267]

Масс-спектрометр с одинарной фокусировкой с минимальным радиусом отклонения 5 дюймов (12,7 см) удовлетворяет требованиям, когда оборудован и сфокусирован следующим образом:

- 1) Используется двойной коллектор, так что ионы от одного изотопа пропускаются через разделяющую щель и фокусируются на слаботочном коллекторе, а ионы от всех других изотопов фокусируются на сильноточном коллекторе. Разделяющая щель регулируемой ширины облегчает измерения всех изотопов.

- 2) Измерительная схема обеспечивает точное, с балансом нуля, измерение отношения двух ионных токов. Путем использования делителя напряжения или декадного магазина сопротивлений, регистраторов отношений (или логометров) можно определить долю сигнала на сильноточном коллекторе, которая равна сигналу на слаботочном коллекторе. Необходим сильноточный ионный пучок от  $10^{-10}$  до  $10^{-9}$  А с отношением сигнала к шуму в системе слаботочного усилителя больше, чем 3000.
- 3) Прибор фокусируется на разрешение, согласующееся с требованиями по точности и прецизионности. Необходимо указывать ширину щели или процент выбранных ионов, которые должны пройти через щель коллектора. Обычно щель коллектора настраивается на пропускание, по меньшей мере, 95 % ионного пучка. В этих условиях «долина» между пиком от иона  $^{235}\text{UF}_5^+$  и пиком от иона  $^{238}\text{UF}_5^+$  должна составлять менее 3,5 % амплитуды меньшего из пиков. При измерении второстепенных изотопов  $^{234}\text{U}$  и  $^{236}\text{U}$  межпиковые «долины» между пиком  $^{235}\text{U}$  и пиками второстепенных изотопов должны быть менее 60 % амплитуды пиков второстепенных изотопов; разрешающая щель коллектора должна быть сужена, чтобы для этих измерений уменьшить пропускание пучка до 75 %.
- 4) Система ввода пробы имеет два держателя проб, к которым могут быть прикреплены контейнеры с  $\text{UF}_6$ . Предпочтение отдается одинарному регулируемому шлюзу для ввода пробы в ионный источник спектрометра. Патрубок должен быть изготовлен из никеля или монеля (медно-никелевого сплава) и иметь минимальный объем.
- 5) Система откачки полости анализатора спектрометра должна поддерживать давление ниже  $5 \times 10^{-8}$  торр при втекании пробы в ионный источник.
- 6) Уровень «памяти» спектрометра должен быть согласован с требованиями по точности и прецизионности измерений, поскольку высокий уровень памяти обычно более изменчив, чем низкий уровень. Типичными являются значения памяти от 2 % до 3 %, но может допускаться до 10 % памяти. Характеристики памяти спектрометра должны устанавливаться по результатам регулярных измерений этого эффекта и обычно используются до тех пор, пока не будет заменен ионный источник, отремонтирована система ввода пробы, или прибор не будет перефокусирован таким образом, что скорость потока  $\text{UF}_6$  значительно изменится.

#### Абсолютный метод [10, 265]

Масс-спектрометр с одинарной фокусировкой с минимальным радиусом отклонения 5 дюймов (12,7 см) удовлетворяет условиям, когда выполняются следующие технические требования:

- 1) Масс-спектрометр должен разрешать массовые координаты 329, 330 и 331 так, чтобы «долина» между пиками составляла 10 % или менее от амплитуды пиков 329 или 331.
- 2) Прибор должен быть оборудован насосной системой, которая может поддерживать давление на уровне  $1 \times 10^{-7}$  торр или менее<sup>8</sup> и  $3 \times 10^{-7}$  торр или менее при втекании пробы в ионный источник. Для работы с  $\text{UF}_6$  более предпочти-

8 Без пробы.

тельными являются парортутные диффузионные насосы вследствие их низкого фона в области массы 330. Для ловушек требуется охлаждение жидким азотом, чтобы достичь давления, необходимого для надлежащей работы.

- 3) Система ввода пробы должна иметь вакуумную распределительную коробку с несколькими соединениями, обычно тремя, для прикрепления пробопроводов. Вся система, по возможности, должна быть небольшой, чтобы минимизировать поверхности, контактирующие с газом, тем самым снижая объем необходимой пробы и эффект памяти пробы. Она должна быть изготовлена из материалов, не подверженных коррозии от газообразного  $UF_6$ , таких как никель, сплав «монель» и медь. Проба вводится в масс-спектрометр через регулируемый неразделяющий шлюз. Обычно для поддержания необходимого вакуума измерительной системы достаточно ловушки с жидким азотом и механического форвакуумного насоса. Парортутный диффузионный насос не обязателен.
- 4) Для анализа  $UF_6$  используется ионный источник с ударной электронной ионизацией. Источник должен быть изготовлен из немагнитных материалов, устойчивых к  $UF_6$ , таких как «нихром V» или медь, и должен быть спроектирован таким образом, чтобы его можно было разбирать для очистки. Нить накала, которая генерирует электроны с энергией 75 эВ для ударной ионизации, обычно изготавливается из вольфрамовой ленты или провода. В секторном устройстве для коллимации пучка ионизированных электронов в источнике используется небольшой магнит источника с индукцией 110 Гс. Минимальное ускоряющее напряжение должно составлять около 1800 В.
- 5) Электронные устройства используются такие же, как в любом газовом масс-спектрометре. Регулировка электронных источников должна осуществляться с точностью около 1 части на 20 000 как для источника ускоряющего напряжения, так и для питания магнитов. Также для работы ионизирующей нити накала необходим регулятор эмиссии.
- 6) Требуется двойной коллектор, состоящий из «сильноточной» платы коллектора с регулируемой разделяющей щелью и «слаботочной» платы коллектора. Для фокусировки каждого ионного пика через щель сильноточной платы коллектора на слаботочную плату коллектора используется либо автоматическое, либо ручное магнитное сканирование. Для слаботочной платы коллектора требуется электрометр, способный измерять ионные токи порядка от  $1 \times 10^{-15}$  до  $1 \times 10^{-10}$  А. Желательно иметь средства для измерения и считывания суммарного ионного тока от сильноточной платы коллектора. Для обеих целей успешно использовался электрометр с вибрирующим язычком. Необходимо обеспечить устройство для считывания пиков, такое, как 12-дюймовый (30,5 см) ленточный самописец, гальванометр и прецизионный потенциометр (или цифровой вольтметр).

#### Дополнительное оборудование

Если анализируемые пробы и стандартные образцы не являются  $UF_6$ , необходимо оборудование для их конвертации в гексафторид. Рекомендуемое для этого оборудование и процедуры представлены в работе [10].

*Основные источники погрешности:*

Наиболее часто встречающиеся погрешности являются результатом:

- 1) непредставительности пробы и/или части пробы;
- 2) недостаточной очистки пробы и стандартных образцов;
- 3) отличий в обработке пробы и стандартных образцов во время подготовки и анализа;
- 4) ошибок оператора, таких как:
  - (а) ошибки в работе клапанов системы ввода, которые ведут к смешиванию проб и стандартных образцов;
  - (б) неправильная фокусировка ионного пучка;
  - (в) погрешности времени введения пробы и стандартных образцов (в методе с двумя стандартными образцами).

Основной помехой в методе газовой ионизации является эффект памяти [264]. В масс-спектрометре для анализа  $UF_6$  эффект памяти имеет место как в системе обращения с пробой, так и в самом ионном источнике.  $UF_6$  является сильным фторирующим реагентом. Он будет приводить к отложению слоя  $UF_4$  или других фторсодержащих соединений на чистой металлической поверхности до тех пор, пока поверхность не станет «кондиционированной». При повторном взаимодействии с  $UF_6$  эта кондиционированная поверхность будет подвергаться изотопному обмену. Если изотопный состав урана этого нового  $UF_6$  отличается от изотопного состава урана кондиционированной поверхности, то при изотопном анализе нового материала возникнет погрешность.

Эффект памяти в системе ввода пробы может быть сведен к минимуму и стать незначительным по сравнению с другими эффектами путем соответствующего проектирования и выбора материалов. Таким образом, основной компонент эффекта памяти возникает за газовым шлюзом на входе в область ионизации и в самом источнике, где количество газа невелико по сравнению с открытой поверхностью, и где обмен становится значительным [264]. Поправки на эффект памяти используются как в методе с одним стандартным образцом, так и в абсолютном методе либо в виде «поправки на память», либо в виде «поправки на смещение». Хотя метод с двумя стандартными образцами сам по себе корректирует этот эффект, рекомендуется, чтобы перед анализом проб, изотопная концентрация которых отличается от концентрации ранее измеренных образцов больше, чем на 30 %, прибор «кондиционировался» в течение примерно 1 ч. Обычно для «кондиционирования» используется стандартный образец с более низкой концентрацией изотопа.

Если не предпринять меры предосторожности по предотвращению перекрестного загрязнения во время предварительной химической обработки и подготовки, в результаты могут быть внесены значительные погрешности. В особенности эта проблема актуальна, когда материалы пробы и/или стандартных образцов изначально не являются  $UF_6$ . Также необходимо проявлять осторожность, чтобы избежать смешивания при помещении пробы и стандартного образца(ов) в систему ввода пробы (в методах с одним и двумя стандартными образцами). Поскольку

уран может быть распространенным загрязнителем окружающей среды в ядерных лабораториях, очень важной является тщательная уборка рабочих зон.

#### *Требования по контролю качества измерений*

Для методов с двумя и одним стандартными образцами рекомендуется один раз за смену анализировать первичный стандартный образец урана соответствующего обогащения из НБС или НБЛ. Для каждого изотопного отношения должны быть созданы контрольные карты среднего значения. Кроме того, предполагается, что контрольные карты создаются на основе отношений, полученных для каждого стандартного образца во время обычных анализов. Когда среднее значение для молярного отношения первичного стандартного образца  $^{235}\text{U}$  изменяется на уровне значимости 0,05, перед продолжением анализа проб должна быть исследована причина(ы) такого смещения. Рекомендуется применение второго первичного стандартного образца сразу после возникновения аномальной ситуации, чтобы исключить ошибку оператора в качестве возможной причины возникшей проблемы. Контрольные карты стандартного образца могут использоваться, чтобы сигнализировать об аномальной ситуации, возникшей в течение смены.

Для абсолютного метода рекомендуется проводить по два анализа первичного стандартного образца в начале смены и после каждой пятой неизвестной пробы. Результирующие средние значения, полученные на стандартных образцах, используются в качестве поправки на смещение для неизвестных проб. Должны быть установлены контрольные карты, основанные на значениях поправки на смещение от каждого первичного стандартного образца. Данные контрольных карт должны использоваться для обнаружения аномальных ситуаций.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Методы, применяемые для расчета изотопного состава, варьируются в зависимости от используемой аналитической процедуры и в соответствии со встречаемыми уровнями изотопных содержаний и доступностью стандартных образцов. Расчеты не особенно сложны, однако являются разнотипными и продолжительными, и наиболее эффективно выполняются на компьютере. Подробное описание вычислений, необходимых для конкретных процедур, является слишком громоздким, чтобы включать его в данный раздел, но его можно найти в работах [10, 153].

#### *Обзор выбранной литературы*

Метод с двумя стандартными образцами демонстрирует относительные средние квадратические погрешности [153], находящиеся в диапазоне от 0,01 % для стандартных образцов, различающихся на 5 %, до 0,025 % для стандартных образцов, различающихся на 45 %. Результаты межлабораторного сличения [152] показали смещение, равное  $0,02\% \pm 0,03\%$ , и относительную среднюю квадратическую погрешность, равную 0,014 % на уровне 2 массовых процентов  $^{235}\text{U}$ . На уровне 92 массовых процентов  $^{235}\text{U}$  смещение составило  $0\% \pm 0,7\%$ , а относительная средняя квадратическая погрешность составила 0,028 %.

Прецизионность метода с одним стандартным образцом сильно зависит от диапазона концентраций, приписываемого данному прибору. С приборами, на кото-

рых проводится измерение проб с содержанием между 1 и 5 массовыми процентами  $^{235}\text{U}$ , в двух лабораториях за 1 год было получено значение относительной средней квадратической погрешности, равное 0,1 % [153]. С приборами с приписанным диапазоном от 93 до 93,5 массовых процентов  $^{235}\text{U}$  было получено значение относительной средней квадратической погрешности, равное 0,02% [153]. В межлабораторном сличении метода с одним стандартным образцом [152] были получены значения относительной средней квадратической погрешности 0,039% на уровне 1,50 массовых процента  $^{235}\text{U}$  и 0,17 % – на уровне 90,10 массовых процентов  $^{235}\text{U}$ . Погрешность анализа пробы с содержанием 90,10 массовых процентов  $^{235}\text{U}$  находится вне диапазона, обычно получаемого для данного метода.

Для абсолютного метода относительные средние квадратические погрешности для повторных измерений единичного стандартного образца составляют 1,8 % для  $^{234}\text{U}$  (1,005 массового процента), 0,03 % – для  $^{235}\text{U}$  (93,169 массовых процентов) и 5,9 % – для  $^{236}\text{U}$  (0,323 массового процента) [265]. В результате межлабораторного сличения были получены следующие результаты: относительные средние квадратические погрешности в диапазоне от 8,3 % до 0,19 % для содержания  $^{234}\text{U}$  в диапазоне от 0,012 до 0,97 массовых процентов, от 0,25 % до 0,011 % – для содержания  $^{235}\text{U}$  в диапазоне от 2,01 до 92,19 массовых процентов, от 7,6 % до 1,3 % – для содержания  $^{236}\text{U}$  в диапазоне от 0,014 до 0,25 массовых процентов и от 0,0044 % до 0,17 % – для содержания  $^{238}\text{U}$  в диапазоне от 97,96 до 6,58 массовых процентов [152].

#### *Обзор производственных установок*

Методы масс-спектрометрии с газовой ионизацией применяются на установках по обогащению для определения изотопного состава урана в форме гексафторида урана. Метод с одним стандартным образцом и интерполяционный метод с двумя стандартными образцами, описанные в предыдущих разделах, используются практически исключительно для обедненных или низкообогащенных материалов и там, где доступны стандартные образцы, близко приближающиеся к уровню содержания  $^{235}\text{U}$  в пробах. Для метода с одним стандартным образцом были получены относительные средние квадратические погрешности 0,012 % и 0,015 % для содержания  $^{235}\text{U}$  3,1 % и 0,7 %, соответственно. Для метода с двумя стандартными образцами были получены относительные средние квадратические погрешности в диапазоне между 0,005 % и 0,14 % для содержания  $^{235}\text{U}$  в диапазоне между 98 % и 0,3 %.

На рисунке 4.11 представлены характеристики погрешности газовой-ионизационного метода для  $\text{UF}_6$  с природным и низкообогащенным ураном из лабораторий, участвующих в программе GAE [155]. Невзвешенное среднее значение случайной погрешности для семи лабораторий для материала с обогащением 0,7 % по  $^{235}\text{U}$  составляет 0,027 % (СКП). Среднее значение погрешности для материала с обогащением 1,7 % составляет 0,044 % (СКП) (по 5 лабораториям).

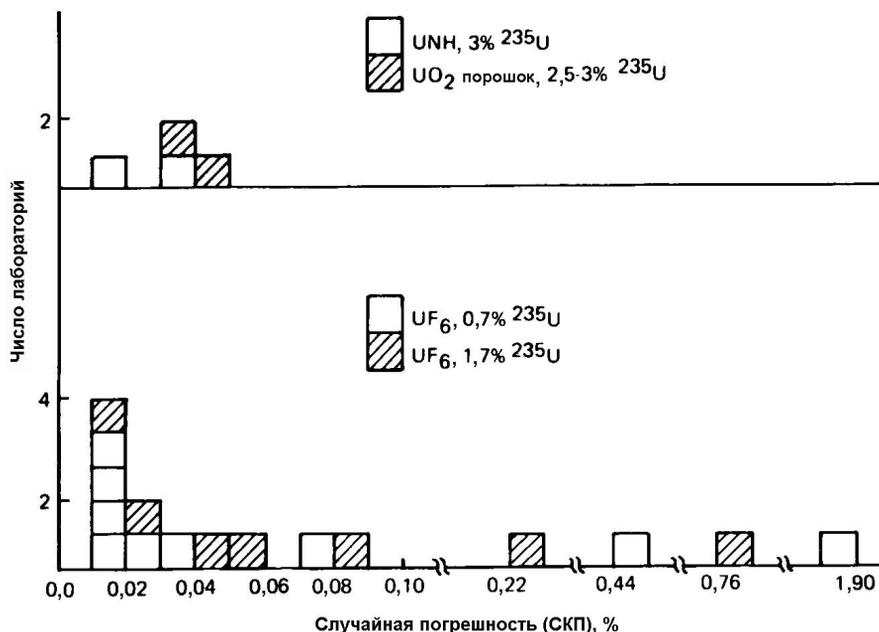


Рис. 4.11. Масс-спектрометрия с газовой ионизацией – характеристики погрешности, полученные по программе межлабораторных сличений

Также на рисунке 4.11 представлены характеристики погрешности метода в отношении порошка  $UO_2$  и раствора гидрата нитрата уранила, представленные участниками программы SALE [154]. Для анализа этих материалов, с номинальным обогащением 3 % по  $^{235}U$ , требуется предварительная конверсия в  $UF_6$ .

Подробные описания метода не были доступны ни в одном из отчетов по программе межлабораторных сличений.

## 4.9 Определение содержания плутония

### 4.9.1 Гравиметрия: метод прокаливания с поправкой на примеси

#### Описание метода

Гравиметрическое определение Pu в форме  $PuO_2$  путем прокаливания при температуре 1200 °C или выше разделяет недостатки гравиметрического определения урана, а также обладает некоторыми собственными. С точки зрения гарантий нераспространения могут возникнуть возражения, что данный метод не является специфическим для плутония. Как и в случае гравиметрического метода для определения урана, он применим только для высокочистых соединений, таких как материалы готовых продуктов. Окончательная масса  $PuO_2$  должна корректироваться на нелетучие примеси, которые определяются с помощью отдельного анализа. Также существует некоторое противоречие, касающееся температуры прокаливания и времени, необходимого для получения стехиометрического  $PuO_2$ . К другим недостаткам можно отнести трудности обращения с порошками, содержащими

плутоний, и трудность растворения высокотемпературного оксида плутония для целей извлечения.

Однако, гравиметрический метод обладает некоторыми преимуществами. При строгом контроле условий прокаливания и регулярных периодических проверках характеристик погрешности легко достичь высокой точности анализа. К другим преимуществам этого метода относятся низкие затраты времени оператора на проведение анализа, простота требуемого лабораторного оборудования и отсутствие стадии растворения твердых образцов.

Для того, чтобы гравиметрический метод обеспечивал точные результаты, необходимо, чтобы конечная весовая форма ( $\text{PuO}_2$ ) обладала хорошо известной, воспроизводимой с высокой точностью стехиометрией. Условия прокаливания, при которых формируется стехиометрический диоксид плутония, являются объектом разногласий. Друммонд и Уэлч [269] установили, что оксид, подвергшийся прокаливанию при температуре  $1180^\circ\text{C}$ , был практически стехиометрическим ( $\text{PuO}_{2,002}$ ). Они также выявили, что оксид достигал бы постоянной массы при непрерывном нагревании при любой заданной температуре между  $900^\circ\text{C}$  и  $1200^\circ\text{C}$ , но имел бы отношение кислород/плутоний больше, чем 2,000. Оксид, прокаленный в неконтролируемой атмосфере при температуре  $870^\circ\text{C}$ , оказался гигроскопичным, однако оксид, прокаленный при  $1200^\circ\text{C}$ , гигроскопичным не был. Уотербери, Дуглас и Метц [270] изучили термогравиметрическое поведение металлического плутония, нитрата, сульфата и оксалата плутония с использованием проб большего размера, чем те, которые использовали Друммонд и Уэлч. Они наблюдали, что конечный диоксид, полученный из всех проб, за исключением нитрата, после прокаливания в течение 4 ч при температуре  $1250^\circ\text{C}$  содержал избыточный кислород, что является указанием на то, что для получения стехиометрического диоксида путем прокаливания этих материалов в воздухе требуется более высокая температура. Продукты прокаливания нитрата плутония имели атомарное отношение кислород/плутоний равное 1,989.

Макгоуэн, Джонсон и Свинберн [271] изучали гравиметрические методы для определения отношений кислород/металл в смешанном оксидном Pu/U топливе. Они пришли к выводу, что оксид, полученный через термическое разложение оксалата Pu(IV) и прокаливание при температуре  $1250^\circ\text{C}$  на воздухе, дает оксид с атомарным отношением кислород/плутоний равным 1,997. Приготовленный таким образом диоксид плутония использовался в качестве эталонного стандартного образца химического состава для плутония [49].

Линднер и фон Бэкмен [272, 273] рекомендуют гравиметрический метод для повседневного использования при проверке результатов титрометрических измерений и определения верхнего предела содержания плутония. Поскольку их отчет может оказаться недоступным, ниже приведены основные моменты предлагаемой ими процедуры:

- 1) Отвесить 500 – 600 мг  $\text{PuO}_2$  в предварительно прокаленный фарфоровый тигль. (Примечание: материал гигроскопичен и должен взвешиваться в сухой атмосфере; требования см. в работе [41, с. 3-3]).
- 2) Прокалить при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в муфельной печи от 1 до 2 ч.
- 3) Охладить в сушильном шкафу и повторно взвесить.

### *Области применения*

Гравиметрический метод применим для определения содержания плутония в беспримесных материалах, например, в оксалате плутония, оксиде плутония, металлургическом плутонии и растворах нитрата плутония. В основном метод использовался для низкотемпературного<sup>9</sup> оксида плутония, полученного в результате термического разложения оксалата плутония.

### *Характеристики погрешности*

Согласно Бэкмену [273] относительное значение средней квадратической погрешности для данного метода составляет от 0,05 % до 0,2 %. Для 51 серии определений из двух или более повторных измерений с использованием оксалата плутония, высушенного при температуре 400 °С, было получено относительное значение средней квадратической погрешности, равное 0,07 % [272]. Из-за следовых примесей в оксалате результаты оказались на 0,1 % – 0,2 % выше значений, полученных с помощью химического анализа через растворение. Таким образом, гравиметрический метод не является точным и специфичным методом для определения плутония, однако дает верхний предел содержания плутония.

### *Оборудование*

- 1) **Весы:** аналитические; одночашечные; предел взвешивания от 150 до 200 г; чувствительность, цена деления и прецизионность 0,1 мг.
- 2) **Печь:** муфельная, способная поддерживать заданное значение температуры в диапазоне от 1200 °С до 1250 °С. Серийно изготавливаемая камерная печь с максимальной рабочей температурой 1500 °С и с пультом управления была продана в 1979 г. за 3 200 долларов США.
- 3) **Перчаточный бокс:** полностью закрытый, с динамически распределяемой сухой азотной или воздушной атмосферой с температурой конденсации (точкой росы) не больше - 23 °С для обработки, отбора и взвешивания проб порошка диоксида плутония.

### *Основные источники погрешности*

Необходимо отдельно определять нелетучие примеси и вносить поправку в значение массы  $\text{PuO}_2$ , полученное в процессе гравиметрического определения. Рекомендуется спектрометрический метод фракционной дистилляции (см. [63] и [41, с. 6-1]). Для получения точных результатов содержание всех примесей не должно превышать 500 мкг/г. Железо, которое является распространенной примесью в соединениях плутония, может быть определено спектрофотометрическим методом (см. [41, с. 6-22]).

### *Требования по контролю качества измерений*

Характеристики погрешности гравиметрического метода с прямым прокаливанием необходимо периодически контролировать, используя прецизионный титрометрический анализ. Для этой цели  $\text{PuO}_2$ , подвергшийся прокаливанию при температуре от 1200 °С до 1250 °С, может быть растворен в смеси 12 М соляной и 0,1 М плавиковой кислот в тефлоновом химическом стакане [49].

<sup>9</sup> Прокаленного при низких температурах.

*Требования по анализу результатов измерений*

Рассчитайте количество граммов плутония на грамм пробы с использованием следующего уравнения:

$$Pu_A = \frac{W(1-C)G}{S}, \quad (4-34)$$

- где  $Pu_A$  – масса плутония, приходящаяся на грамм пробы, г/г;  
 $W$  – масса прокаленного оксида (сумма масс оксида плутония и примесных оксидов), г;  
 $C$  – сумма масс оксидов примесей, определенная спектрометрическим анализом, отнесенная на грамм суммарного прокаленного оксида, г/г;  
 $S$  – масса пробы, взятой для анализа, г;  
 $G$  – гравиметрический коэффициент ( $Pu/PuO_2$ ), выраженный в граммах плутония, отнесенных на грамм  $PuO_2$ , откорректированный на изотопный состав, г/г.

*Обзор выбранной литературы*

См. раздел «Характеристики погрешности».

*Обзор производственных установок*

Данные по повседневному применению не найдены.

*Обзор программ межлабораторных сличений*

Данный метод в рамках программ межлабораторных сличений не оценивался.

## 4.9.2 Окислительно-восстановительная титриметрия

*Описание метода*

Уран и плутоний можно определять с помощью титриметрических методов на основе окислительно-восстановительных реакций. Такие методы, возможно, являются наиболее точными и прецизионными из доступных методов для необлученных материалов; обычно используют электрометрическое обнаружение точки окончания титрования. Метц и Уотербери изучили методы, разработанные до 1962 г. [7]. Обзор, выполненный этими авторами [274], был опубликован в 1959 г. Электрометрические методы включил в свой обзор аналитических процедур для анализа урана и плутония в ядерном топливе и Сорантин [275]. Милнер, Филлипс и Фьюдж [70] рекомендовали несколько электрометрических процедур для определения Ce, Ru, Cг и Fe, а также Pu и U в керамическом ядерном топливе. Чуть позднее Хаккила [76] рассмотрел различные аналитические процедуры для использования в уран-ториевом топливном цикле, включая электрометрическое титрование.

Окислительно-восстановительные титриметрические процедуры классифицируются по методам, используемым для определения точки окончания титрования. Рассмотренные в данной главе методы включают потенциометрический, амперо-

метрический и спектрофотометрический методы определения точки окончания титрования. Значение относительной средней квадратической погрешности этих методов составляет менее 0,1 %.

При потенциометрическом титровании точка окончания определяется путем измерения потенциала окисления (или восстановления) раствора в процессе титрования. Титрование сопровождается измерением напряжения, возникающего между двумя электродами, погруженными в титруемый раствор. Один из электродов, служащий электродом сравнения, не подвергается влиянию изменений в растворе. Другой (индикаторный) электрод представляет собой инертный электрод, обычно из благородного металла, который является чувствительным к окислительно-восстановительному потенциалу раствора. Напряжение измеряется с помощью прибора с высоким входным сопротивлением, чтобы можно было обнаружить даже незначительный ток от электродов или раствора. Установлено, что когда потенциал электрода контролируется непрерывно в течение всего процесса добавления титранта, вблизи точки окончания титрования обнаруживается сильное изменение потенциала (от 200 до 400 мВ). Точное положение точки окончания титрования может быть определено с помощью построения кривой титрования для потенциала в виде функции объема титранта; с помощью математической обработки этих данных; или – если изменение потенциала является достаточно резким – с помощью прекращения титрования при появлении большого отклонения в значении потенциала (методика «полной остановки»). Поскольку измерение изменения потенциала является очень важным, четкость точки окончания титрования является ограничивающим фактором, влияющим на точность потенциометрического титрования.

При амперометрическом титровании точка окончания находится путем измерения тока, образующегося в растворе при реакции электроактивных компонентов при добавлении титранта. Метод использует пару электрод сравнения – индикаторный электрод или пару индикаторных электродов. В методе с единственным индикаторным электродом, к индикаторному электроду прикладывается потенциал, который делает электроактивным один из компонентов (реагент, титрант или продукт). В течение процесса титрования потенциал поддерживается постоянным относительно электрода сравнения, и протекающий через систему ток измеряется прецизионным пикоамперметром постоянного тока как функция объема добавляемого титранта. В методе с двумя индикаторными электродами разность потенциалов между двумя электродами остается постоянной в процессе титрования, а изменения тока снова измеряются как функция объема добавляемого титранта. Точное положение точки окончания титрования может быть получено графическим путем из кривой зависимости тока от объема титранта, с помощью математической обработки данных, или с использованием методик «полной остановки», когда ток в точке окончания равен или близок к нулю. Точность, с которой может быть определена точка окончания титрования, ограничивает точность амперометрического титрования. Потенциал, используемый при титровании, может быть выбран таким образом, чтобы измерялся ограничивающий ток либо для реагента, либо для титранта, либо для продукта, в зависимости от того, для кого из них точка окончания является самой четкой.

Более подробные описания методик потенциометрического и амперометрического определения точки окончания титрования можно найти в работах [276, 277].

#### *Области применения*

Методы потенциометрического и амперометрического титрования для определения Pu чаще всего используются для анализа материалов готовых продуктов. Многие из титрометрических методов требуют относительно больших количеств плутония. Однако Макдональд и Саваж описали амперометрический метод для определения от 5 до 60 мг Pu в пробах растворов облученного топлива [278]. Методики окислительно-восстановительного титрования применялись как для последовательного определения Pu и U [279, 280], так и для определения Pu в присутствии U [53, 62, 281].

Методы окислительно-восстановительного титрования для плутония основываются либо на паре Pu(VI)-Pu(IV), либо на паре Pu(III)-Pu(IV). В первом случае весь плутоний окисляется до шестивалентного состояния с помощью подходящего окислителя, обычно AgO или Ce(IV). Затем Pu(VI) титруется стандартным раствором Fe(II). Обычно Fe(II) добавляется с избытком, который титруется обратно стандартным раствором Ce(IV) или бихроматом калия.

Во втором случае весь Pu восстанавливается до трехвалентного состояния с помощью сильного восстановителя. Трехвалентный Pu титруется Ce(IV) или бихроматом калия.

#### *Характеристики погрешности*

В таблице 4.30 приведены характеристики погрешности данного метода при его применении для анализа различных технологических материалов и продуктов. В каждой методике применяется предварительное окисление до Pu(VI) или восстановление до Pu(III) с последующим титрованием до Pu(IV). Точка окончания титрования регистрируется амперометрическим, потенциометрическим или спектрофотометрическим способом. Подробное описание метода представлено в этом разделе далее, в параграфах, касающихся литературных источников, обзоров производственных установок и программ межлабораторных сличений, перечисленных в таблице 4.30.

#### *Оборудование*

Окислительно-восстановительные методы титрования требуют, в дополнение к обычному аппаратурному оснащению лаборатории, некоторых специальных приборов, таких как аналитические весы, мерные объемные или весовые бюретки, микробюретки и стеклянная посуда. Аппаратуру для титрования предоставляют несколько поставщиков. Стоимость такого оборудования варьируется от 2 000 до 100 000 долларов США, в зависимости от доступного вспомогательного оборудования и степени автоматизации; однако, титрование может выполняться также с использованием следующего минимального дополнительного оборудования:

- 1) методы с амперометрической точкой окончания титрования – перечисленное оборудование используется в методике из работы [282]:
  - (а) прецизионный микроамперметр или пикоамперметр;

- (б) регулируемый источник постоянного потенциала с прецизионным милливольтметром;
- 2) методы с потенциометрической точкой окончания титрования – перечисленное оборудование используется в методике из работ [283, 284]:
- (а) источник постоянного тока;
- (б) прецизионный милливольтметр; также подходит высококачественный рН-метр с милливольтной индикацией.

В обычно используемом методе Колдуэлла и др. [285] применяется спектрофотометрическая точка окончания титрования, для чего вместо перечисленных выше устройств, регистрирующих ток или потенциал, требуется простой колориметр или спектрофотометр.

#### *Основные источники погрешности*

Наиболее часто величина погрешности определяется действием следующих факторов:

- 1) неопределенность характеристик стандартных образцов, используемых для стандартизации титранта;
- 2) неопределенность погрешности аналитических весов;
- 3) изменения в титре стандартного раствора;
- 4) неправильное применение методики оператором.

Проведению анализа могут мешать ионы, которые претерпевают тот же набор окислительно-восстановительных реакций, что и ионы Pu. Такие элементы приведут к завышению содержания плутония в пробе. Если мешающее влияние носит количественный характер, что является обычным в случае Fe в процедурах, использующих пару Pu(III)-Pu(IV), соответствующая корректировка может быть выполнена с помощью определения содержания железа.

Наличие других элементов будет приводить к занижению результатов, очевидно, вследствие того факта, что они не растворимы в условиях проводимой для конкретной методики предварительной подготовки, что приводит к частичному удалению Pu в результате соосаждения. Разнообразные ионы также могут оказать мешающее влияние путем маскировки или уменьшения резкости точки окончания титрования.

Существуют противоречивые свидетельства в отношении интерференции, вызванной америцием. Бергштрассер и Уотербери [35] установили, что присутствие америция на уровне от 0,05 % до 0,20 % (относительно содержания плутония) приводит в амперометрическом методе Сейлса, Мейера и Ларсена [282] к положительным погрешностям, находящимся в диапазоне от 0,06 % до 0,11 %, соответственно. Влияние америция не является прямо пропорциональным его содержанию в образце плутония. Спивакова, Гуичард и Кошетье [286] установили, что присутствие америция на уровне от 2 % до 20 % от содержания плутония вызывает невоспроизводимую интерференцию в методах, использующих окисление с применением AgO. Однако Барчер, Лефебр и Бауманн [287] исследовали влияние америция как на метод Pu(VI)-Pu(IV), так и на метод Pu(III)-Pu(IV) и выяснили, что эти методы допускают наличие америция в отношении к плутонию 1:10.

Таблица 4.30 – Характеристики погрешности: определение содержания плутония методом окислительно-восстановительной титриметрии

Метод	Область применения	Характеристики погрешности (СКП), %		Источник <sup>1)</sup>
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
Пара Pu(VI)-Pu(IV):				
Амперметрическое или потенциометрическое определение точки окончания, от 4 до 250 мг Pu	Технологические материалы/продукты	от 0,03 до 0,26	–	Л
Амперметрическое определение точки окончания	Pu, металлургический	0,038	0,038	П
	PuO <sub>2</sub> , порошок	0,049	–	С
		0,42 <sup>2)</sup>	0,038	П
		0,13 <sup>2)</sup>	0,11	П
PuO <sub>2</sub> , таблетки	0,059	–	С	
	0,24 <sup>2)</sup>	0,11	П	
	0,081	–	С	
	0,62 <sup>2)</sup>	0,038	П	
Потенциометрическое определение точки окончания	(Pu, U)O <sub>2</sub> , порошок	0,14; 0,18	–	С
	(Pu, U)C, таблетки	0,56 <sup>2)</sup>	0,038	П
	(Pu, Th)C, таблетки	2,9 <sup>2)</sup>	0,038	П
	Pu(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (NBS 944)	0,36	0,11	П
Потенциометрическое определение точки окончания	Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0,099; 0,24	–	С
	PuO <sub>2</sub> , порошок	0,079; 0,098	–	С
	Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0,23; 0,24	–	С
Пара Pu(III)-Pu(V):				
Потенциометрическое определение точки окончания, от 25 до 600 мг Pu	Технологические материалы/продукты	от 0,02 до 0,1	–	Л
Потенциометрическое определение точки окончания, от 4 до 50 мг Pu	Технологические материалы/продукты	от 0,2 до 2,25	–	Л

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

**Таблица 4.30 – Характеристики погрешности: определение содержания плутония методом окислительно-восстановительной титриметрии (окончание)**

Метод	Область применения	Характеристики погрешности (СКП), %		Источник <sup>1)</sup>
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
Спектрофотометрическое определение точки окончания (индикатор ферроин)	Технологические материалы/продукты	от 0,07 до 0,14	–	Л
	Pu, металлический	0,086	–	П
Потенциометрическое определение точки окончания	PuO <sub>2</sub> , порошок	0,021; 0,049	–	С
	(Pu, U)O <sub>2</sub> , порошок	от 0,085 до 0,15	–	С
	Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0,17; 0,35 от 0,12 до 0,22	–	С

1) Л – обзор литературы, П – обзор производственных установок, С – обзор программ межлабораторных сличений.

2) Включает погрешность пробоотбора.

*Требования по контролю качества измерений*

По крайней мере один раз за смену необходимо анализировать одну аликвоту стандартного раствора, приготовленного из подходящего первичного стандартного образца (например, NBS 949). Необходимо создать контрольную карту для среднего значения содержания Pu. При изменении значения на уровне значимости 0,05 необходимо выполнить повторное определение. Если отклонение от ожидаемого значения подтверждается, то необходимо исследовать причину(ы) и, в случае необходимости, провести повторную градуировку процедуры.

В случае применения новых химикатов и реагентов их необходимо протестировать, чтобы убедиться, что они не изменяют характеристики погрешности процедуры. Целесообразно проводить повторную градуировку каждый раз, когда реагенты заменяются материалом из другой партии.

Рекомендуется периодически контролировать характеристики погрешности используемой процедуры.

*Требования по анализу результатов измерений*

Проводимые вычисления определяются конкретным методом. Типичные примеры рассматриваются в последующих разделах.

Амперометрическое титрование

Расчеты, приведенные в работе [288] для метода Сейлса, Мейера и Ларсена [282], являются типовыми и для целей иллюстрации воспроизводятся так, как они были изначально опубликованы.

Графический метод

Точку окончания титрования можно определить графическим способом посредством построения пересечения горизонтальной линии остаточного тока и линии тока диффузии Fe(II). Линия остаточного тока имеет нулевой наклон и определяется измерением остаточного тока. Линия тока диффузии Fe(II) определяется вторым и третьим измерением тока-массы. Нанесенные на график данные имеют форму перевернутой буквы L.

Математический метод

Рассчитайте количество граммов плутония на один грамм пробы с использованием следующей формулы:

$$Pu/2 = \frac{(A - B)CD}{M}, \quad (4-35)$$

где  $Pu/2$  – масса плутония, содержащаяся в одном грамме пробы, г/г;

$A - B$  – масса титранта, необходимая для плутония, г,  
 $(a-b)-[(e-d)(b-c)/(f-e)]$ ;

$a$  – первое значение массы бюретки и титранта, г;

$b$  – второе значение массы бюретки и титранта, г;

$c$  – третье значение массы бюретки и титранта, г;

$d$  – первое показание тока, мкА (остаточный ток);

$e$  – второе показание тока, мкА;

$f$  – третье показание тока, мкА;

- $C$  – миллиэквивалент/грамм титранта Fe(II);  
 $D$  – масса миллиэквивалента плутония (с учетом изотопного состава);  
 $M$  – масса пробы, г.

Для расчета содержания плутония в исходной пробе используйте соответствующие коэффициенты разбавления и массу аликвоты пробы.

#### Потенциометрическое титрование

Представленный в [62] расчет является типовым для процедур, основанных на паре Pu(VI)-Pu(IV) с использованием избытка восстановителя Fe(II):

$$Pu = \frac{(C - B)NV (\text{атомная масса Pu} / 2)}{A}, \text{ мг} \quad (4-36)$$

где  $C$  – объем раствора Ce(IV), эквивалентный суммарному добавленному количеству Fe(II), мл;

$B$  – объем раствора Ce(IV), эквивалентный суммарному избытку Fe(II), мл;

$N$  – нормальность раствора Ce(IV);

$V$  – объем раствора пробы, мл;

$A$  – объем аликвоты, взятой для анализа, мл.

Расчет, приведенный в [289], является типовым для процедур на базе пары Pu(III)-Pu(IV). В данном методе в качестве восстановителя используется Cu(I), а в качестве титранта – бихромат калия. В процессе титрования получают две точки перегиба кривой. Первая точка соответствует полному окислению избытка Cu(I), а вторая – полному окислению Pu(III). Процедура вычисления осуществляется следующим образом:

$$Pu = \frac{F(T - t - B)}{V}, \text{ мг/мл} \quad (4-37)$$

где  $F$  – количество Pu, эквивалентное одному миллилитру титранта, мг;

$T$  – суммарный объем титранта, необходимый для достижения второй точки перегиба, мл;

$t$  – объем титранта, необходимый для достижения первой точки перегиба, мл;

$B$  – контрольный титр, мл;

$V$  – объем взятой пробы, мл.

#### Обзор выбранной литературы

В таблицах 4.31 и 4.32 представлены наиболее широко используемые методы окислительно-восстановительного титрования для определения плутония в технологических материалах и конечных продуктах. Более подробную информацию можно найти в последующих параграфах или в указанной литературе.

Таблица 4.31 – Окислительно-восстановительные методы для определения содержания плутония с использованием пары  $\text{Pu(VI)}-\text{Pu(IV)}$  <sup>1)</sup>

Окислитель	Обратный восстановитель	Титрант	Метод определения точки окончания	Размер пробы, мг	СКП <sup>2)</sup> , %	Мешающие примеси, комментарии	Ссылки
$\text{AgO}$	$\text{Fe(II)}$	–	Амперометрический	от 10 до 20	0,03	$\text{V, Mn, Cr, Ce, Ru, Au, Rh, Pt, Pb}$ , Атм, Нр. Рекомендуется процедура разделения [282]	291, 35, 152, 282 <sup>3)</sup>
$\text{AgO}$	Избыток $\text{Fe(II)}$	$\text{Ce(IV)}$	Потенциометрический	4	от 0,1 до 0,19	$\text{V, Mn, Cr, Ce, Ru, Au, Rh, Pt, Pb}$ , Атм, Нр. Рекомендуется процедура разделения [282]	281, 62 <sup>4)</sup>
$\text{AgO}$	Избыток $\text{Fe(II)}$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Потенциометрический	от 20 до 80	от 0,17 до 0,26	$\text{V, Mn, Cr, Ce, Ru, Au, Rh, Pt, Pb}$ , Атм, Нр. Рекомендуется процедура разделения [282]	См. выше
$\text{HClO}_4$	Избыток $\text{Fe(II)}$	$\text{Ce(IV)}$	Потенциометрический	от 200 до 250	0,03	$\text{Cr, Au, Mn, Pt}$	274, 53, 291, 152 <sup>5)</sup>
$\text{AgO}$	Избыток $\text{Fe(II)}$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Амперометрический	200	0,05	$\text{V, Ce, Cr}$ и $\text{Mn}$ . Мешающие примеси удаляются селективным восстановлением с $\text{As(III)}$ и катализатором $\text{Os(VIII)}$ .	293
$\text{Ce(IV)}$	Избыток $\text{Fe(II)}$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Амперометрический	от 5 до 60	0,1	$\text{V}$ . Амперометрический или потенциометрический метод определения точки окончания. Первый не подвержен имитированию продуктов деления. Использует $\text{As(III)}$ и катализатор $\text{Os(VIII)}$ .	278

1) В соответствии с таблицей ХШ из [7].

2) Обычно, оптимальная СКП, получаемая для проб перерабатываемого топлива или продуктов.

3) См. также [10, с. 254 – 261] и [290, методы С-697 и С-698].

4) См. также [10, с. 261 – 268].

5) См. также [10, с. 299 – 306].

Таблица 4.32 – Окислительно-восстановительные методы для определения содержания плутония с использованием пары Pu(III)-Pu(IV)<sup>1)</sup>

Восстановитель	Окислитель	Метод определения точки окончания	Размер пробы, мг	СКП <sup>2)</sup> , %	Мешающие примеси, комментарии <sup>3)</sup>	Ссылки
Амальгама Zn	Ce(IV)	Потенциометрический	600	от 0,02 до 0,06	Fe, Mo, Ti, U, V, W	294, 291, 152 <sup>4)</sup>
Восстановитель Джонса	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Потенциометрический	от 250 до 400	от 0,03 до 0,04	Cr, Fe, Mo, Ti, U, V, W. Для удаления мешающих примесей рекомендуется анионообменное разделение	283, 284 <sup>5)</sup>
Pb или восстановитель Джонса	Ce(IV)	Спектрофотометрический (индикатор ферроин)	500	от 0,07 до 0,14	Fe, Ga, Mo, Ti, U, Cr, NO <sub>3</sub>	285, 291, 152 <sup>6)</sup>
Ti(II)	Ce(IV)	Потенциометрический (визуальный по [297])	от 25 до 350	от 0,07 до 0,1	Cu, Fe, U, W, NO <sub>3</sub>	64, 295, 296, 291, 297 <sup>7)</sup>
Cr(II)	Ce(IV)	Потенциометрический	от 20 до 50	0,4	Fe, U, Cu, W	298
Cu(I)	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Потенциометрический	от 20 до 40	0,4	Te, I. Изменение процедуры для Te, I; удаление оксалата и применение к растворам ТБФ. Используемый диапазон: от 3 до 50 мг.	289
Cr(II)	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Потенциометрический	от 4 до 19	от 2,25 до 0,26	Fe, Cu, V, Pt, Mo, W, NO <sub>3</sub> . Последовательное определение урана и плутония	280
Ti(II)	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Амперометрический	от 8 до 30	от 1,3 до 0,19 <sup>8)</sup>	Fe, V	279

ТБФ – трибутилфосфат.

1) В соответствии с таблицей XIV из [7].

2) Обычно, оптимальная СКП, получаемая для проб перерабатываемого топлива или продуктов.

3) Обычно, влияние Fe является количественным, и можно сделать соответствующую поправку.

4) См. также [10, с. 274 – 285].

5) См. также [10, с. 285 – 292].

6) См. также [10, с. 268 – 274].

7) См. также [10, с. 293 – 299] и [290, метод С-697].

8) Прецизионность (1σ) (Pu/Pu+U)%.

## Методы на основе пары Pu(VI)-Pu(IV)

Амперометрический метод Сейлса, Мейера и Ларсена [282] используется в повседневной практике для определения плутония в случаях, когда форма плутонийсодержащего образца такова, что в результате предварительной обработки может быть получен растворимый сульфат. Таким образом, этот метод применим для анализа плутония в форме металлического плутония, оксида, фторида, хлорида, нитрата, сульфата и в сплавах, содержащих такие компоненты, как U, Fe, Co и Al. Максимальная точность и прецизионность результатов достигаются с пробами, содержащими от 10 до 20 мг плутония [282].

В данном методе плутоний окисляется до шестивалентного состояния в растворе 0,25 M серной кислоты оксидом серебра AgO. После разрушения избытка окислителя при нагревании, плутоний титруется амперометрически со стандартным сульфатом Fe(II). Точка окончания регистрируется путем измерения тока, генерируемого избытком титранта на вращающемся платиновом микроэлектроде относительно электрода сравнения из насыщенного сульфата ртути.

Присутствие железа и урана мешает определению плутония. Вещества, которые окисляются оксидом серебра и позднее восстанавливаются до более низкой степени окисления с помощью сульфата Fe(II), приводят к положительной погрешности. К элементам, приводящим к этому типу погрешности, относятся V, Cr, Mn, Ce, Ru, Au, Rh и Pt [35, 282, 288]. Tl, Se, Ca, Ba и Pb приводят к занижению результатов, возможно, вследствие частичного соосаждения плутония в процессе образования нерастворимого осадка, когда проба подвергается обработке дымлением серной кислотой. Присутствие америция на количественное определение не влияет.

Сейлс, Мейер и Ларсен [282] приводят для единичного определения величину средней квадратической погрешности, равную 0,06 %. Это значение было получено на основе 10 титрований 10 отдельно взвешенных порций одной пробы. В каждой порции содержалось от 10 до 20 мг плутония. Значительного смещения результатов определения обнаружено не было.

Оценка метода в Лос-Аламосе [35] дала величину средней квадратической погрешности для единичного определения, равную 0,03 %. Это значение было получено путем анализа металлического плутония высокой чистоты (суммарное количество примесей не превышало 0,03 %). За 10-месячный период были проанализированы пять порций металла весом от 10 до 20 мг путем шестикратных определений каждой из них. Значительного смещения результатов определения обнаружено не было.

Два метода, описываемые в [281, 62] и в [292], в сущности, представляют собой модификации только что рассмотренного метода. В обоих методах используется оксид серебра в качестве окислителя и Fe(II) – в качестве восстановителя. Fe(II) добавляется с избытком, и осуществляется обратное титрование с потенциометрическим определением точки окончания титрования. В методе из [281, 62] в качестве обратного титранта используется раствор Ce(IV), в то время как в методе из [292] используется бихромат калия. Обычно потенциометрическая точка окончания титрования с бихроматом калия является нечеткой. Это можно преодолеть путем использования поляризованных золотых электродов. Рассмотренные методы распространены в Европе и используются на некоторых заводах США.

В методе Уотербери и Метца [274] для окисления плутония используется хлорная кислота с последующим восстановлением избытком Fe(II) и обратным титрованием с Ce(IV). В этом методе меньше катионных мешающих примесей, чем в методиках с оксидом серебра, поскольку хлорная кислота является более слабым окислителем. Однако, на многих заводах использование хлорной кислоты запрещено и, как следствие, эта методика не находит широкого применения.

Методика амперометрической регистрации точки окончания титрования, разработанная Хедриком с коллегами [293], представляет собой дальнейшую модификацию процедуры Друммонда и Гранта [292]. Мешающее влияние Ce, Cr и Mn исключается посредством выборочного восстановления перед титрованием с арсенитом и катализатором Os(VIII). Избыток As(III) титруется визуально с перманганатом калия, а избыток перманганата разрушается щавелевой кислотой. Однако данная методика не исключает влияние ванадия.

Макдональд и Саваж [278] использовали способность As(III) в присутствии Os(VIII) устранять влияние Ce(IV), что позволяет использовать Ce(IV) в качестве начального окислителя. Их метод похож на метод из работы [294], однако, с изменением окислителя. Было заявлено, что данный метод может использоваться для растворов, содержащих продукты деления. Однако, необходимый размер пробы (от 5 до 60 мг Pu) наводит на мысль, что альтернативный метод, использующий пробы меньшего размера, будет более предпочтительным.

#### Методы на основе пары Pu(III)-Pu(IV)

Наиболее используемой методикой, основанной на паре Pu(III)-Pu(IV), является процедура, разработанная Колдуэллом с коллегами [285] (так называемый метод «Рокки Флэтс» или РФ-метод). Данный метод применяется для определения Pu в форме металла, оксидов и нитридов, и в различных соединениях и растворах. Однако, Уотербери и Метц [291] оценили модификацию этого метода с пробами массой от 100 до 200 мг как имеющую неприемлемую потерю точности.

В этом методе плутоний в растворенной пробе восстанавливается до Pu(III) в свинцовом восстановителе или восстановителе Джонса, а затем окисляется до Pu(IV) со стандартным раствором сульфата церия. Точка окончания регистрируется спектрофотометрическим методом с использованием ферроина в качестве индикатора. Свинцовый восстановитель рекомендуется для растворов, приготовленных из металлического плутония, чтобы избежать мешающего влияния легирующих элементов (таких, как галлий), которые не удаляются восстановителем Джонса. В случае присутствия большого количества возможных интерферирующих примесей рекомендуется выделение плутония путем анионного обмена из раствора 8 N азотной кислоты [285].

При анализе металлического плутония высокой чистоты, Fe обычно является единственной титруемой примесью. В методе «Рокки Флэтс» железо реагирует стехиометрически. Можно сделать поправку путем определения Fe в отдельно взятой аликвоте пробы. В общем случае, таким образом можно сделать поправку на Fe для всех процедур, основанных на использовании пары Pu(III)-Pu(IV).

Другими металлами, которые могут оказывать мешающее влияние на результаты анализа, являются Cr, Ti, Ga, Mo, W, U и V. Ион нитрата также служит помехой,

оказывая влияние на предварительное восстановление со свинцовым восстановителем или восстановителем Джонса.

В течение 11 месяцев 188 образцов были повторно представлены для анализа и проанализированы параллельно. Средняя квадратическая погрешность, вычисленная из средних значений содержаний проб при их повторных определениях, составила 0,05 %, что соответствует средней квадратической погрешности 0,07 %, полученной для отдельных проб [285]. Результаты оценки различными лабораториями [152] для растворов тетрагидрата сульфата плутония в серной кислоте дали относительное значение средней квадратической погрешности, равное 0,14 %, и смещение результатов, равное  $+0,1 \% \pm 0,3 \%$ .

В самом раннем представленном методе для потенциометрического определения плутония использовалось восстановление с цинковой амальгамой в титрометрической ячейке и титрование со стандартным сульфатом церия [294]. Оптимальный размер пробы составил 600 мг, а проблемы мешающих примесей были аналогичны представленным выше. Хотя этот метод обладает высокой точностью, он не стал методом общего пользования.

В методе из работ [283, 284] используется восстановитель Джонса с последующим окислительным титрованием с бихроматом калия. Чтобы преодолеть уже упомянутую проблему определения точки окончания титрования, используются поляризованные золотые электроды. Для размеров проб, находящихся в диапазоне от 250 до 400 мг, были получены значения средней квадратической погрешности от 0,03 % до 0,04 % [283, 284]. Мешающие примеси такие же, как в приведенных выше методах.

Множеством разработчиков были приведены описания и/или сделаны оценки методов, в которых используется восстановление с  $Ti(II)$  и окисление с  $Ce(IV)$  [291, 64, 295-297]. Результаты исследований с пробами размером от 25 до 350 мг продемонстрировали среднюю квадратическую погрешность от 0,07 % до 0,1 %. Как и в случае большинства методов, основанных на паре  $Pu(III)-Pu(IV)$ , по существу, мешающие примеси те же. Этот метод, а также большинство из рассмотренных методов, использует две точки перегиба кривой (точки окончания титрования). Первая точка соответствует полному окислению избытка восстановителя, а вторая – полному окислению плутония до четырехвалентного состояния. Применение двойной точки окончания увеличивает погрешность, обусловленную неточностями в определении точки окончания титрования.

Метод, представленный в [298], использует в качестве восстановителя  $Cr(II)$ , а в качестве окислителя –  $Ce(IV)$ . Для проб массой от 20 до 50 мг относительное значение средней квадратической погрешности составило 0,4 %. Предположительно, увеличение размера пробы до размера, который используется в рассмотренных выше методах, приведет к снижению погрешности. В данном методе используется двойная точка окончания, а мешающие примеси являются характерными для этой группы методов.

Дэвис и Таунсенд [289] представляют метод с использованием  $Cu(I)$  в качестве восстановителя и бихромата калия – в качестве окислителя. Точка окончания определяется потенциометрическим методом, однако поляризованные электроды не используются. При титровании от 20 до 40 мг плутония была получена пог-

решность 0,4 % (СКП). Должны регистрироваться две точки окончания. Метод применяется к водным растворам плутония и нитратным растворам Pu-U, растворам ТБФ-керосина и растворам сырья из аппаратов-растворителей. Этот метод используется в Великобритании и во Франции.

В работах [279] и [280] описываются два метода, которые обеспечивают последовательное определение урана и плутония. В методе Като и Такахаши [280] в качестве восстановителя используется Cr(II), а в качестве окислителя – бихромат калия, с потенциометрической регистрацией точек окончания. Была проведена оценка этого метода для анализа проб, содержащих от 3,86 до 19,31 мг плутония и от 46,99 до 18,80 мг урана. Погрешность, полученная для плутония, варьируется от 2,25 % до 0,26 % (СКП). Мешающими примесями являются Fe, Cu, V, Pu, Mo, W и нитрат. В методе Чедвика и Макгоуэна [279] в качестве восстановителя используется Ti(II), а в качестве окислителя – бихромат калия, с амперометрической регистрацией точек окончания. Мешающие примеси включают Fe и V; однако, можно ожидать интерференции и от других мешающих примесей, типичных для этой группы методов. Для проб, содержащих от 8 до 30 мг плутония, приводится значение погрешности для метода на основе Pu/(Pu+U) от 1,3 % до 0,19 %.

#### *Обзор производственных установок*

Для методов, использующих амперометрическое определение точки окончания титрования, были представлены текущие значения характеристик погрешности, полученные для двух производственных установок. В первом методе, не описанном подробно, используется титрование со стандартным сульфатом аммония железа(II) (пара Pu(VI)-Pu(IV)). Данный метод применялся для анализа следующих материалов с соответствующими случайными погрешностями:

<b>Материал</b>	<b>Случайная погрешность (СКП), %</b>
Металлический плутоний	0,038
(Pu,U)C, таблетки	0,56 (включает погрешность пробоотбора)
(Pu,Th)C, таблетки	2,9 (включает погрешность пробоотбора)
(Pu,U)O <sub>2</sub> , таблетки	0,62 (включает погрешность пробоотбора)
PuO <sub>2</sub> , порошок	0,42 (включает погрешность пробоотбора)

На основе повторных измерений контрольного стандартного образца (NBS 949, металлический плутоний) было получено значение систематической погрешности 0,038 % (СКП).

Во втором методе (пара Pu(VI)-Pu(IV)) проба, содержащая от 10 до 20 мг плутония, окислялась AgO, а затем титровалась сульфатом аммония железа(II) (солью Мора). Повторные измерения тетрагидрата сульфата плутония (NBS 944), порошка PuO<sub>2</sub> и таблеток PuO<sub>2</sub> показали случайные средние квадратические погрешности 0,36 %, 0,13 % и 0,24 %, соответственно. Систематическая погрешность метода составляет 0,11 % (СКП) и определена при повторном измерении стандартного образца NBS 944, который больше не доступен.

На третьей установке используется спектрофотометрический метод определения точки окончания титрования. Проба, содержащая 500 мг плутония, восстанавливается в свинцовом восстановителе (пара Pu(III)-Pu(IV)) и титруется с сульфатом церия до спектрофотометрической точки окончания с использованием

ферроина в качестве индикатора. Случайная средняя квадратическая погрешность метода при определении металлического плутония составляет 0,086 %.

**Таблица 4.33 – Методы окислительно-восстановительного титрования для определения содержания плутония – пара Pu(VI)-Pu(IV): программа межлабораторных сличений SALE**

Окислитель	Восстано- витель	Обратный титрант	Метод определения точки окончания	Область применения	Случайная погрешность (СКП), %	Ком- мента- рии
AgO	Избыток Fe(II)	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Амперомет- рический	PuO <sub>2</sub> , порошок	0,059	От 5 до 10 мг Pu
				(Pu,U)O <sub>2</sub> , порошок	0,081	
				(Pu,U)O <sub>2</sub> , таблетки	0,18	
				Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0,14	
				Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0,099	
					0,24	
AgO	Избыток Fe(II)	Ce(IV)	Потенцио- метрический	PuO <sub>2</sub> , порошок	0,079	–
					0,098	
				Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0,23	
					0,24	

**Таблица 4.34 – Методы окислительно-восстановительного титрования для определения содержания плутония – пара Pu(III)-Pu(IV): программа межлабораторных сличений SALE**

Восстано- витель	Окислитель	Метод опре- деления точ- ки окончания	Область применения	Случайная погрешность (СКП), %	Комментарии
Джонса	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Потенциомет- рический	PuO <sub>2</sub> , порошок	0,085	–
			(Pu,U)O <sub>2</sub> , порошок	0,17	
			Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0,16	
Избыток Cu(I)	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Потенциомет- рический	PuO <sub>2</sub> , порошок	0,15	Два потенциомет- рических разрыва: избыток Cu(I) и Pu(III)
			(Pu,U)O <sub>2</sub> , порошок	0,35	
			Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0,22	
				0,12	
Избыток Ti(III)	Ce(IV)	Потенциомет- рический	PuO <sub>2</sub> , порошок	0,11	Два потенциомет- рических разрыва: избыток Ti(III) и Pu(III)

#### *Обзор программ межлабораторных сличений*

Участники программы SALE применяют пять различных окислительно-восстановительных титрометрических методов. Два метода предусматривают предварительное окисление с AgO (пара Pu(VI)-Pu(IV)), восстановление с избытком Fe(II) и титрование с Cr(VI) или Ce(IV) до амперометрической или потенциометрической точки окончания титрования, соответственно. В других трех методах используется пара Pu(III)-Pu(IV), в которой плутоний восстанавливается с цинковой амальгамой (восстановителем Джонса), Cu(I) или Ti(III). Затем Pu(III) титруется

со стандартным раствором Cr(VI) или Ce(IV). Подробности методов и характеристики их погрешности представлены в таблицах 4.33 и 4.34.

Три лаборатории из программы межлабораторных сличений результатов анализа образцов металлического плутония используют окислительно-восстановительные титрометрические методы для определения Pu в металлическом плутонии [Р.Л. Карпентер, завод «Рокки Флэтс», неопубликованная информация, сентябрь 1979 – июнь 1980]. В двух лабораториях перед титрованием с Ce(IV) до фотометрической точки окончания с ферроином используется восстановление со свинцовым восстановителем (пара Pu(III)-Pu(IV)). Двумя лабораториями для этого метода были получены случайные средние квадратические погрешности 0,021 % и 0,049 %. В третьей лаборатории используется предварительное окисление с AgO с последующим восстановлением с избытком Fe(II) и титрованием избытка Fe(II) с Ce(VI) до амперометрической точки окончания титрования. Для этого метода была получена случайная средняя квадратическая погрешность, равная 0,049 %.

### 4.9.3 Комплексометрические методы

#### *Описание метода*

В титрометрическом анализе можно использовать реагенты, образующие стабильные комплексные соединения с плутонием, если в распоряжении имеется подходящий индикатор точки окончания титрования. Если реагент образует, либо разрушает окрашенный комплекс (или соединение), то изменение цвета может быть использовано для определения точки окончания титрования. В качестве альтернативы, индикатором точки окончания может быть красящее вещество, которое формирует окрашенный комплекс с константой стабильности несколько меньшей, чем константа стабильности титруемого соединения.

Наиболее широко применяемым комплексометрическим титрантом для Pu (а также для U и Th) является двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Поскольку данный комплексон образует прочные комплексы, можно получить четкую точку окончания. Основным недостатком применения ЭДТА является тот факт, что она образует комплексы со многими элементами. Однако при тщательном выборе pH и индикатора, а также при избирательном комплексообразовании потенциальных мешающих примесей, проблемы, возникающие из-за недостатка специфичности реагента, можно часто преодолеть. Методы комплексометрического титрования, а также другие методы для определения Th, U и Pu недавно были исследованы Хаккила [76].

С точки зрения обеспечения гарантий нераспространения отсутствие специфичности комплексометрических процедур составляет серьезную проблему. Например, если плутониевая проба заменяется на раствор, содержащий Th, или этот раствор добавляется к плутониевой пробе, то эта замена не будет обнаружена, и результат анализа зависит содержание плутония. Вследствие этого настоятельно рекомендуется добавить к процедуре этап выделения плутония, чтобы удалить такие мешающие примеси. С другой стороны, могут быть использованы методы, которые не подвержены влиянию этих примесей.

Все окисленные состояния плутония образуют комплексы с ЭДТА в соотношении 1:1 [299, 300, 301]. Потенциально этот факт исключает необходимость этапа

корректировки валентности при условии доступности подходящего индикатора точки окончания. Браун с коллегами [300] в качестве непрямого индикатора точки окончания титрования использовал медно-1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (Cu-ПАН), поскольку он будет формировать окрашенные комплексы с катионами, которые не образуют таких комплексов с ПАН. Однако, предварительная обработка проб должна гарантировать, что весь плутоний, содержащийся в пробе, находится в одной и той же степени окисления. Хотя Боус, Фореман и Друммонд [299] отметили, что этап корректировки валентности не был необходимым, их процедура применяет аналогичный этап извлечения плутония, для которого требуется, чтобы весь плутоний находился в четырехвалентном состоянии. В общем случае, в комплексонометрическом титровании используется либо трехвалентное, либо четырехвалентное состояние плутония.

#### *Области применения*

Метод комплексонометрического титрования может применяться для анализа большинства плутонийсодержащих материалов, которые могут быть переведены в раствор. Часто перед титрованием необходимо удалять мешающие примеси, кроме случаев, когда анализируются растворы высокой чистоты. Для большинства методов необходимы пробы большого размера, что делает их непригодными для анализа растворов аппаратов-растворителей облученного топлива. Однако, Боус, Фореман и Друммонд [299] разработали процедуру специально для этой задачи. Требования к содержанию плутония для большинства методик составляют несколько миллиграммов.

#### *Характеристики погрешности*

В литературе для различных модификаций метода комплексонометрического титрования приводятся значения случайной погрешности от 0,4 % до 0,6 % (СКП) и относительной точности от 0,4 % до 1,0 %. Подробную информацию по конкретным методам можно найти далее в этом разделе, а также в приведенных ссылках. Не найдено данных по применению методов в обзорах производственных установок. В программах межлабораторных сличений этот метод не используется.

#### *Оборудование*

Для большинства процедур необходимо стандартное оборудование аналитической лаборатории. Для применения метода, описанного в работе [299], достаточно простого титрометрического комплекса на основе фотометра. Фотометрическое определение точки окончания титрования может применяться ко многим рассматриваемым здесь методам.

#### *Основные источники погрешности*

Источники погрешности комплексонометрических процедур представляют собой погрешности, типичные для титрометрического анализа: погрешности пипетирования и/или взвешивания, погрешность определения точки окончания титрования, неправильная предварительная подготовка проб. Мешающие примеси для каждого из методов приведены в разделе «Обзор выбранной литературы», а также представлены в таблице 4.35.

Таблица 4.35 – Методы комплексометрического титрования для плутония

реагент	Комплексообразующий титрант	Обратный индикатор точки окончания	Индикатор точки разделения	Методика разделения	Размер пробы	СКП, %	Мешающие примеси, комментарии	Ссылки
ЭДТА (раствор в ацетоне)	Раствор $ZnCl_2$	Дитизон, фотометрический	Глиамин 1622 <sup>1)</sup> в бензоле	100 мкг	0,4		Мешающие примеси удаляются на этапе разделения	299
ЭДТА (рН: от 2,5 до 3,0)	Прямой метод <sup>2)</sup>	Су-ПАН <sup>3)</sup> , визуальный	Предполагается удаление мешающих примесей	14 мг	0,6		Ni, Fe(III), Ce(III), Ce(IV), Cr(III), Al, Cu(II), Bi(III), Au(III), Co(II), Cd(II), Mn(II), Zn, Th	300
ЭДТА (рН: от 2,5 до 3,0)	Непрямой метод <sup>2)</sup> , $Cu(NO_3)_2$	ПАН, визуальный	Предполагается удаление мешающих примесей	14 мг	0,6		Ce(III), Ce(IV), Co(III), Au(III), Co(II), Zn, Th	300
ЭДТА (рН: 2,5)	Раствор нитрата тория	Ализариновый красный S и метиленовый синий, визуальный	–	от 9 до 15 мг	1,0 <sup>4)</sup>		Fe, Ti, Th, Ga, V предполагаются, но не проверены. Некоторое мешающее влияние комплекса плутоний-хлорид. Точка окончания чувствительна к возрасту плутониевого раствора	302
ЭДТА (от 0,1 до 0,2 N $HNO_3$ )	Прямой метод	Арсенazo-I, визуальный	–	от 2 до 20 мг	0,4 <sup>4)</sup>		Fe(III), Th	303
ДТПА (от 0,3 до 0,4 N $HNO_3$ )	Прямой метод	Ксиленоловый оранжевый, визуальный	–	от 239 до 717 мкг	1,0 <sup>4)</sup>		Fe(III), Hg(II), Zr. Метод также используется для определения Th, U(IV) и Np(IV)	185

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота.

ПАН – 1-(2-пиридилazo)-2-нафтол.

ДТПА – диэтилентриамин пентауксусная кислота.

1) Для идентификации, см. текст.

2) Описание прямых/непрямых методов см. в тексте.

3) Ксиленоловый оранжевый оказался эквивалентом Су-ПАН.

4) Погрешность (относительная точность).

*Требования по контролю качества измерений*

Анализ с применением аликвот стандартных растворов, приготовленных из первичных стандартных образцов состава вещества, таких как NBS 949, необходимо проводить как минимум один раз каждую смену. На основании средних значений необходимо создавать контрольные карты. Если измеренное значение отклоняется от среднего на уровне значимости 0,05, необходимо повторить измерение. Если повторное измерение подтверждает наблюдаемую разницу, необходимо исследовать причину(ы) данного изменения и выполнить повторную градуировку.

Рекомендуется проводить регулярные проверки точности и прецизионности. Проверка точности может основываться на результатах анализа стандартного раствора. Боус, Фореман и Друммонд рекомендуют для получения максимальной точности использовать стандартный образец Pu аналогичного изотопного состава [299]. Проверка прецизионности должна основываться на повторных анализах стандартных образцов, выполненных за некий период времени (от нескольких дней до 1 недели). Всякий раз при замене реагентов необходимо выполнять новую градуировку аналитической процедуры.

*Требования по анализу результатов измерений*

Расчет концентрации плутония зависит от того, какой конкретный метод используется. Потребуется поправка на «холостой» опыт. Представленная ниже формула расчета для метода, приведенного в [299], является довольно типичной:

$$C = 1000 \frac{W(V_2 - V_1)M}{V_a} \quad (4-38)$$

- где  $C$  – концентрация плутония, мкг/мл;  
 $W$  – атомная масса плутония, г/моль;  
 $V_2$  – титр пробы, мл;  
 $V_1$  – холостой титр, мл;  
 $M$  – молярность раствора титранта, моль/л;  
 $V_a$  – объем исходной аликвоты пробы, мл.

*Обзор выбранной литературы*

В таблице 4.35 представлена сводка следующих методов комплексонометрического титрования.

Милнер и Вудхед [30] описывают метод с ЭДТА для Pu(III), основанный на обратном титровании с нитратом тория при pH = 2,5 в среде соляной кислоты с определением точки окончания титрования с помощью ализаринового красного S и метиленового синего. Добавление метиленового синего способствовало преодолению незначительных трудностей, связанных с присущим ионам Pu(III) синим цветом, путем смещения цвета точки окончания с зеленой к пурпурной. Метод испытывался со свежими растворами Pu, приготовленными путем растворения металлического плутония в соляной кислоте. При содержании плутония в растворе между 9 и 15 мг была получена относительная погрешность менее 1 %. При

содержании, превышающем 15 мг, четкость точки окончания титрования ухудшается, что приводит к потере точности. Для содержания плутония в диапазоне от 2 до 9 мг точность также снижается. Данные по прецизионности не приводятся. Авторы отмечают ожидаемое влияние Fe, Ti, Th, Ga и V, однако не оценивают влияние этих катионов экспериментальным образом.

Палей и Чанг [303] описали прямой метод титрования с ЭДТА для определения Pu(IV) с использованием арсеназо-I в качестве индикатора точки окончания титрования. Титрование выполняется в 0,1-0,2 N азотной кислоты с индикацией точки окончания титрования изменением цвета от сине-фиолетового до розового. Низкая кислотность раствора исключает множество потенциальных мешающих примесей. Трехвалентное железо оказывает сильное мешающее воздействие, и его содержание не допускается в количествах, превышающих от 3 % до 4 % от содержания Pu. Ионы La(III), Cr(III), Pb(II) и Ni(II) определению плутония не мешают. Допускается содержание ионов уранила в количествах, превышающих содержание плутония в 140 раз. Авторы отмечают, что можно ожидать интерференцию от Th, Zr и U(IV) даже при низких концентрациях, однако, не предоставляют никаких данных, подтверждающих данное утверждение. Среднее значение приводимой в отчетах погрешности для рекомендуемой процедуры составляет 0,4 %.

Браун и соавторы [300] разработали метод прямого и непрямого титрования с ЭДТА. В процедуре прямого определения раствор, содержащий от 8 до 40 мг плутония, переводится в буферный раствор с pH между 2,5 и 3,0, нагревается до кипения и титруется с ЭДТА до точки окончания, определяемой с помощью Си-ПАН. Процедура непрямого определения является продолжением процедуры прямого определения. Буферизованный раствор фторида аммония используется, чтобы стехиометрически демаскировать ЭДТА от комплекса Pu. Незакомплексованная ЭДТА титруется со стандартным раствором Си до точки окончания ПАН. В процедуре прямого определения следует соблюдать особую осторожность при приближении к точке окончания титрования. Авторы рекомендуют между последовательными добавлениями ЭДТА делать перерыв 1 мин.

Мешающее влияние на метод прямого определения оказывают четырнадцать катионов: Ni(II), Fe(III), Ce(III), Ce(IV), Cr(III), Al(III), Cu(II), Bi(III), Au(III), Co(II), Cd(II), Mn(II), Zn(II) и Th(IV). Семь из них также оказывают мешающее влияние на метод непрямого определения: Ce(III), Ce(IV), Al(III), Au(III), Co(II), Zn(II) и Th(IV). Фосфатные ионы создают помехи из-за соосаждения плутония. Рекомендуется отделение Pu от интерферирующих ионов перед преобразованием в сульфат плутония. При отсутствии интерферирующих примесей относительная средняя квадратическая погрешность как прямого, так и непрямого титрования составляет 0,6 % на уровне содержания плутония 14 мг.

Боус, Фореман и Друммонд [299] описывают метод, который можно применять для анализа растворов облученного топлива. Pu(IV) экстрагируется с использованием четвертичного амина – Гиамина 1622, растворенного в бензоле. Бензол удаляется путем испарения, а сухой остаток растворяется в ацетоне. Добавляется избыток ЭДТА и остаточный незакомплексованный реагент титруется обратно к дитизиновой точке окончания со стандартным раствором хлорида цинка. Точка окончания титрования определяется потенциометрическим методом. Гиамин

1622 по существу представляет собой хлорид *p*-ди-изобутилфеноксизтоксиэтилбензилдиметиламмония. Относительная средняя квадратическая погрешность метода составляет от 0,3 % до 0,4 %, а точность составляет около 0,3 % для содержания плутония на уровне 100 мкг. Мешающее влияние будет оказывать нептуний, однако, результирующее смещение существенно меньше 1 %. Смещение можно исключить путем проведения анализа стандартного образца плутония с меткой нептуния или с помощью использования поправочной кривой содержания нептуния, как функции уровня облучения. Се(IV) разрушает дитизон, однако восстанавливается до Се(III) восстановителем Fe(II), используемом на этапе экстракции. Влияние урана незначительно.

Рыков, Пискунов и Тимофеев [185] описывают метод определения Th(IV), U(IV) и Np(IV), а также Pu(IV) с помощью метода прямого титрования с ДТПА (диэтилентриамин пентауксусной кислоты) с использованием в качестве индикатора точки окончания ксиленолового оранжевого. Мешающее влияние каждого из элементов на определение других является вполне ожидаемым, когда элементы присутствуют в четырехвалентном состоянии. Отмечено влияние таких элементов, как Fe(III), Hg(II) и Zr(IV). Также приводятся данные о мешающем влиянии Pu(III) и актиноидов в пятивалентном и шестивалентном состоянии. Однако представленные данные по влиянию интерферирующих элементов ограничивались определением нептуния; уран(VI) не мешает определению. Данный метод можно использовать для анализа проб, содержащих от 0,05 до 50 мг этих четырехвалентных актиноидов в HClO<sub>4</sub>, HCl или HNO<sub>3</sub>. Среднее значение погрешности определения составило 1,0 % при содержании плутония от 239 до 717 мкг.

#### *Обзор производственных установок*

В обзоре установок отсутствуют данные о применении данного метода в повседневной практике.

#### *Обзор программ межлабораторных сличений*

В программах межлабораторных сличений данный метод не оценивался.

### **4.9.4 Кулонометрия с контролируемым потенциалом**

#### *Описание метода*

Кулонометрия с контролируемым потенциалом (ККП) может рассматриваться как особый вид окислительно-восстановительного титрования, в котором в качестве титранта используется электрический ток. По сравнению с большинством методов окислительно-восстановительного титрования кулонометрия обладает высокой точностью при анализе плутония в количестве от 5 до 15 мг в присутствии больших количеств U, Al и нитратов. Поэтому методика нашла широкое применение для определения Pu в растворах облученного ядерного топлива, а также для определения плутония в необлученных материалах. Кулонометрия легко приспособляется для дистанционного управления.

В методе ККП анализируемые образцы подвергаются количественному электролизу на электроде, потенциал которого поддерживается на уровне, исключающем протекание нежелательных реакций. Потенциал рабочего электрода поддерживается при помощи стабилизатора напряжения (потенциостата).

При обычном течении электролиза ток экспоненциально снижается по ходу протекания реакции до тех пор, пока не будет достигнуто фоновое значение тока. После этого электролиз прекращается. Исходя из количества электричества, затраченного на реакцию (которое измеряется с помощью интегратора тока/времени), рассчитывается количество определяемого вещества с использованием закона Фарадея в следующей форме:

$$w = \frac{M}{nF} \int_0^t i dt = \frac{MQ}{nF} \quad (4-39)$$

- где  $w$  – масса электролизованного плутония, г;  
 $M$  – грамм-атомная масса плутония (с учетом изотопного состава);  
 $i$  – ток электролиза, А;  
 $t$  – время электролиза, с;  
 $n$  – число электронов, вовлеченных в общую реакцию;  
 $F$  – постоянная Фарадея, 96,487 Кл/моль (на основе относительной атомной массы  $^{12}\text{C}$ , принятой равной 12);  
 $Q$  – количество электричества, Кл.

В данном расчете предполагается протекание только одной электрохимической реакции (в данном случае – восстановления) с определяемым элементом. Поэтому необходимо точно контролировать условия таким образом, чтобы весь ток, проходящий через электрохимическую ячейку, принимал участие в желаемой электрохимической реакции; то есть, чтобы эффективность тока составляла 100 %. Присутствующие примеси, включая растворенный кислород и углеродистые материалы, которые могут помешать проведению анализа, участвуя в электролитических реакциях окисления или восстановления в условиях кулонометрического анализа, следует удалять. Подробное обсуждение теории и практики применения кулонометрии с контролируемым потенциалом можно найти в работах [186–189].

Количество присутствующего плутония можно рассчитать также из градуировочных графиков прибора, полученных при анализе стандартных растворов (химическая градуировка). Многие исследователи предпочитают химическую градуировку градуировке, основанной на законе Фарадея (электрической градуировке).

Большинство кулонометрических методов определения плутония основаны на реакции, проходящей на электроде:



При определенных условиях проведения электролиза пара Pu(III)-Pu(IV) является обратимой, и эффективность тока около 100 % является практически достижимой. Таким образом, плутоний можно переводить либо в трехвалентное, либо в четырехвалентное состояние путем предварительного электролитического титрования, а затем определять посредством кулонометрического преобразования в другое состояние окисления. Оригинальный метод был разработан Скоттом и Пикима [304]. Наиболее полный обзор этого метода представлен Шульцем [305].

Кулонометрическое титрование может выполняться с использованием в качестве поддерживающего электролита молярных растворов хлорной, соляной, серной или азотной кислот. Шульц [305] рекомендует использовать 1 М  $\text{HClO}_4$ , поскольку для платинового электрода требуется меньше внимания, и «холостые» реагенты, полученные в этой среде, являются незначительными при титровании 1 мг или больше плутония. Для образцов, содержащих значительные количества  $\text{Pu(VI)}$ , более предпочтительным является использование 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , поскольку в этой среде  $\text{Pu(VI)}$  может быть количественно восстановлен до  $\text{Pu(III)}$ . Также, если за стадией титрования следует деполимеризация или разделение с помощью ионного обмена, или в случае растворения пробы в смеси азотной и плавиковой кислот, раствор подвергается обработке дымлением серной кислотой для удаления фторидов и/или органических примесей, разбавляется, а затем титруется в растворе серной кислоты. В растворах других минеральных кислот  $\text{Pu(VI)}$  восстанавливается до  $\text{Pu(III)}$  лишь частично. Однако наличие примеси Fe вносит количественную погрешность в определение плутония в серной кислоте, поскольку Fe и Pu восстанавливаются и окисляются в сульфатной среде, в сущности, при одних и тех же значениях потенциала. Отсюда вытекает необходимость спектрофотометрического определения Fe в отдельной аликвоте раствора и внесения поправки в результаты определения Pu.

В растворах других минеральных кислот потенциалы электролиза пар  $\text{Pu(IV)-Pu(III)}$  и  $\text{Fe(III)-Fe(II)}$  отличаются на 0,20 – 0,25 В. Можно минимизировать влияние Fe в этих кислотных средах путем ограничения диапазона рабочих потенциалов. Для обратимой одноэлектронной реакции, такой как восстановление или окисление  $\text{Pu(IV)}$  или  $\text{Pu(III)}$ , и для степени завершенности 99,9 % обычно выбирается диапазон потенциалов  $E^\circ \pm 0,18$  В (где  $E^\circ$  – формальный потенциал). Если потенциалы выбираются таким образом, что реакции полностью не завершаются, но при этом известна степень завершенности реакции, необходимо вводить поправки.

В растворе 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  формальный потенциал пары  $\text{Pu(IV)-Pu(III)}$  составляет 0,49 В относительно насыщенного каломельного электрода (НКЭ). Для проведения кулонометрического измерения  $\text{Pu(IV)}$  и  $\text{Pu(VI)}$  (если таковые присутствуют) восстанавливаются до  $\text{Pu(III)}$  при потенциале +0,31 В относительно НКЭ. Затем  $\text{Pu(III)}$  окисляется до  $\text{Pu(IV)}$  до значения потенциала +0,67 В относительно НКЭ. Аналогично, в среде 1 М  $\text{HClO}_4$ , в которой  $E^\circ$  составляет 0,715 В, для этапов восстановления и окисления используются управляющие потенциалы +0,535 В относительно НКЭ (+0,555 В в присутствии железа) и +0,895 В относительно НКЭ [305]. В таблице 4.36 представлены формальные потенциалы окисления-восстановления пар  $\text{Pu(IV)-Pu(III)}$  и  $\text{Fe(III)-Fe(II)}$  в различных средах.

**Таблица 4.36 – Формальные потенциалы окисления-восстановления пар Pu(IV)-Pu(III) и Fe(III)-Fe(II) в различных средах [305]**

Среда	Концентрация, М	Потенциал E° (относительно НКЭ), В	
		Pu	Fe
HClO <sub>4</sub>	1,0	0,715	0,465
	2,5	0,72	0,47
	5,0	0,73	0,46
HCl	0,1	0,76	0,51
	0,25	0,75	0,49
	1,0	0,72	0,45
	3,0	0,68	0,39
	5,0	0,64	0,31
HNO <sub>3</sub>	0,5	0,69	0,48
	1,0	0,69	–
	1,5	0,65	–
	2,0	0,64	–
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,25	0,50	–
	0,5	0,49	0,45
	1,0	0,48	0,45
	2,5	0,46	–
	5,0	0,43	–

#### *Области применения*

Кулонометрия с контролируемым потенциалом применялась для анализа множества различных плутонийсодержащих материалов, начиная от относительно чистых растворов плутония и заканчивая высокотемпературными оксидами, карбидами и нитридами и облученным ядерным топливом. Было разработано множество методик для адаптации данного метода к анализу различных новых типов материалов. Перечень некоторых из этих материалов приведен в таблице 4.37. В качестве рабочих электродов использовались платиновые или золотые сетчатые электроды, или ртутные ванны. В общем случае, для проведения анализа требуются пробы, содержащие от 5 до 15 мг плутония.

Кулонометрия с контролируемым потенциалом в особенности подходит для анализа облученных материалов, поскольку для проведения анализа достаточно нескольких миллиграммов плутония. Более того, данная методика с легкостью приспособливается под дистанционное управление, поскольку в перчаточном боксе или в горячей камере должна находиться только электрохимическая ячейка. Вся электроника может располагаться снаружи на некотором расстоянии от камеры.

Таблица 4.37 – Некоторые методы определения содержания плутония кулонометрией с контролируемым потенциалом<sup>1)</sup>

Тип материала	Рабочий электрод	Вспомогательный электролит	Формальный потенциал $E^\circ$ или управляющие потенциалы (относительно НКЭ), В	Мешающие примеси, комментарии	Ссылки
Растворы реакторного топлива	Pt	1 М НСЮ <sub>4</sub> ; 1 М ННО <sub>3</sub> ; 1 М НСl; 1 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$E^\circ = +0,72$ ; $+0,69$ ; $+0,72$ ; $+0,48$	Мешающие примеси: Au(III), Pd(II), F <sup>-</sup> , Hg(II) (кроме НСl), Fe (сильнее в Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), Zr, V	304, 305
Растворы реакторного топлива	Hg	1,0 М цитрата калия; 1 М Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; рН=4,5	$E^\circ = 0,19$	Более высокая устойчивость к Hg(II), Ag, Au; более низкая устойчивость к U(VI), Cu(II), Fe, Mo(VI), O <sub>2</sub> , Ru, Pb(II) и Sn(IV), чем в минеральной кислотной среде	304
Растворы реакторного топлива	Pt или Au	0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$+0,33$ ; $+0,69$	Используется высокоскоростная электрохимическая ячейка	306
Pu-U, оксиды; Pu-Th, оксиды	Pt	1,0 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$+0,30$ ; $+0,70$	Растворение путем сплавления с NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> ; исследованы мешающие примеси V, Ta, Nb	62
PuO <sub>2</sub>	Pt	1,0 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$+0,30$ ; $+0,70$	Растворение путем сплавления с Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /NaOH	61
Pu-U, оксиды	Hg	0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0,2 М NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	$+0,055$	Растворение в HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Определение урана при $-0,395$ В	203
Растворы реакторного топлива	Au	0,5 М ННО <sub>3</sub> ; 0,01 М NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	$+0,86$ ; $+0,50$	Предварительное выделение плутония в анионообменной колонке	307, 10 <sup>2)</sup>
Pu-U, растворы	Pt	2 М НСl; 1 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0,6 мМ В(III); 0,1 М NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	$+0,20$ ; $+0,80$ $+0,20$ ; $-0,20$	Последовательное определение плутония и урана. В <sup>3+</sup> задерживает выделение H <sub>2</sub> . Реакция на поверхности платинового электрода нестабильна	190

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 4.37 – Некоторые методы определения содержания плутония кулонометрией с контролируемым потенциалом<sup>1)</sup> (окончание)

Тип материала	Рабочий электрод	Вспомогательный электролит	Формальный потенциал $E^\circ$ или управляющие потенциалы (относительно НКЭ), В	Мешающие примеси, комментарии	Ссылки
Pu-U, оксиды, карбиды и нитриды	Pt	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+0,31; +0,67	Различные процедуры растворения. Определение урана на ртутном электроде. Изучено влияние W, <sup>238</sup> Pu, <sup>241</sup> Pu, <sup>241</sup> Am. Разделение не требуется до 6 атомных % выгорания	53, 54
(Pu, U)O <sub>2</sub> , топливо	Pt	1,0 M HClO <sub>4</sub>	+0,535; +0,895	Растворение в HNO <sub>3</sub> /HF	204
<sup>238</sup> PuO <sub>2</sub> , топливо	Pt	1 M HCl	+0,54; +0,90	Процедура не подвержена эффекту радиоллиза. Восстановление Pu со свинцовым восстановителем	25
Pu-U, смеси	Au	0,2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 1,0 M HNO <sub>3</sub> ; 0,2 M NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	+0,29; +0,69; +0,29	U также определяется. Предварительное восстановление с Ti(III); реакция U(IV) с Pu(IV)	308
Pu-U, растворы	Pt	4,5 M HCl; 0,5 mM Bi(III)	+0,26; +0,15; -0,2	Последовательное определение плутония и урана; плутоний окисляется до Pu(VI) с хлорной кислотой; используется пара Pu(VI)-Pu(III)	209
Pu, раствор	Pt	5,5 M HCl; 0,015 M сульфаминовой кислоты NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,25; 0,57; 0,68	Для снижения потенциала Pu(III)-Pu(IV) добавляется фосфат. Высокая устойчивость к разнообразным ионам, в особенности к железу	309

1) Таблица из [189].

2) Страницы 385 – 388.

*Характеристики погрешности*

В таблице 4.38 приведены характеристики погрешности метода применительно к различным плутонийсодержащим материалам. Хотя, как правило, детали характеристик погрешности конкретных методик были недоступны, часть из них приводится в этом разделе в параграфах, посвященных методикам, описанным в литературе, обзорах производственных установок и обзорах программ межлабораторных сличений.

**Таблица 4.38 – Характеристики погрешности: определение содержания плутония методом кулонометрии с контролируемым потенциалом**

Область применения	Характеристики погрешности (СКП), %		Источник <sup>1)</sup>
	Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
PuO <sub>2</sub> , порошок	0,05	–	Л
	0,019 <sup>2)</sup>	0,045	П
	0,26	–	С
Pu, металл	0,17	0,045	П
	0,024; 0,025	–	С
(Pu,U)O <sub>2</sub> , порошок	0,082; 0,088	–	С
(Pu,U)O <sub>2</sub> , таблетки	0,15	–	Л
	0,19	–	С
(Pu,U)C (19 % Pu), таблетки	0,29 <sup>2)</sup>	0,045	П
UO <sub>2</sub> + PuO <sub>2</sub> + C (16 % Pu)	2,8 <sup>2)</sup>	0,045	П
Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0,12; 0,21	–	С
Растворы из аппарата-растворителя	1,1	–	Л

1) Л – обзор литературы, П – обзор производственных установок, С – обзор программ межлабораторных сличений.

2) Включает погрешность пробоотбора.

*Оборудование*

В методе кулонометрии с контролируемым потенциалом определяемое вещество электролизуется на рабочем электроде, потенциал которого контролируется или поддерживается постоянным в ходе всего процесса электролиза при помощи стабилизатора напряжения. Определение суммарного количества тока (интегрирование) осуществляется при помощи электронного интегратора или кулонометра. Типичное экспериментальное устройство для проведения анализа данным методом представлено на рисунке 4.12. Противозлектрод размещен в отдельном отсеке электрохимической ячейки, соединенном с раствором пробы через полупроницаемую мембрану для предотвращения протекания желаемой реакции на рабочем электроде в обратном направлении. Раствор энергично перемешивается для обеспечения быстрого протекания электролиза. Длительность обычного эксперимента электролиза составляет 15 мин.

## Приборы

Стабилизаторы напряжения (потенциостаты), интеграторы и цифровые вольтметры можно приобрести у многих поставщиков. Ниже приведены некоторые желательные технические характеристики этих приборов.

### Стабилизатор напряжения и интегратор

Стабилизатор напряжения должен иметь следующие параметры: напряжение на выходе – более 10 В, ток нагрузки – не менее 200 мА, входной ток – менее 50 нА и полный диапазон измерения тока – 100 мкА или менее. Интегратор должен иметь полный диапазон измерений, как минимум, 20 Кл. Для вывода результатов измерения массы плутония скорость дрейфа выходного сигнала должна регулироваться до уровня менее 0,2 мкг/мин и оставаться стабильной в пределах  $\pm 0,5$  мкг в течение 15 мин анализа на протяжении месяца. Электрическая градуировка интегратора должна оставаться постоянной в пределах  $\pm 0,1$  % в течение года.

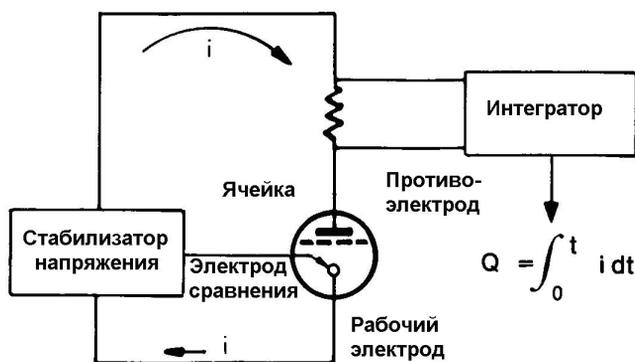


Рис. 4.12. Блок-схема установки для кулонометрии с контролируемым потенциалом (из работы [189])

### Цифровой вольтметр

Цифровой дисплейный вольтметр должен представлять собой четырехразрядный прибор (т.е. способный к индикации 9,999). Желателен 100 % запас по пределу диапазона. Погрешность прибора должна быть равна или меньше  $\pm (0,02$  % от считываемого значения + 0,01 % от наибольшего предела шкалы) в течение 6 месяцев при температуре эксплуатации  $25$  °C  $\pm$  5 °C.

### Электрохимическая ячейка

Точность и прецизионность результатов, получаемых методом кулонометрии с контролируемым потенциалом, сильно зависят от конструкции электрохимической ячейки. Конструкция должна учитывать следующие критерии: скорость электролиза, скорость дезоксигенации раствора, равномерность распределения потенциала постоянного тока на рабочем электроде, удобство в эксплуатации и надежность.

В литературе описываются различные конструкции электрохимической ячейки [53, 304, 306, 310]. На рисунке 4.13 представлена ячейка, которая широко приме-

няется с превосходными результатами. Подробное описание конструкции ячейки, ее монтажа и эксплуатации можно найти в работе [43].

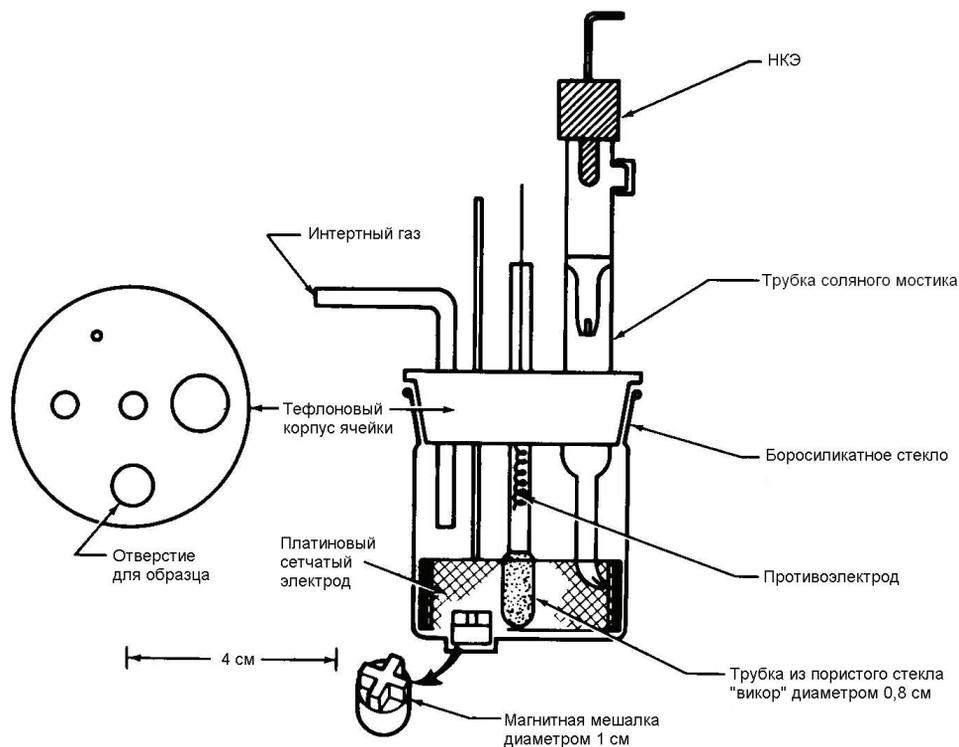


Рис. 4.13. Электрохимическая ячейка для кулонометрии с контролируемым потенциалом («викор» – фирменное название высококремнеземистого стекла, НКЭ – насыщенный каломельный электрод)

#### Основные источники погрешности

Наиболее часто погрешности результата анализа определяются следующими факторами:

- 1) погрешностью аттестованного значения характеристики стандартного образца, применяемого для градуировки прибора;
- 2) неопределенностью погрешности аналитических весов;
- 3) недостаточным удалением кислорода из ячейки до и в ходе проведения электрохимических этапов анализа;
- 4) неисправностью электрода сравнения, приводящей к возникновению сдвига значения фактического управляющего потенциала;
- 5) неправильным использованием методики оператором.

Интерференции в растворе 0,5 M серной кислоты вызываются либо ионами, которые проявляют электроактивность при используемых значениях окислительно-восстановительных потенциалов, либо особыми видами ионов, которые способны предотвращать полное восстановление или окисление плутония. Полимеризованный плутоний не является электроактивным, но может быть определен после деполимеризации при обработке пробы HF и дымлением с  $H_2SO_4$  [305].

Такие органические вещества, как продукты разрушения ионообменных смол, вызывают помехи вследствие образования отложений на платиновом рабочем электроде. Этот эффект проявляется в низких токах электролиза, увеличении времени электролиза и заниженных результатах определения. Это влияние обычно можно устранить посредством обработки пробы дымлением такими кислотами, как  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  или  $\text{HClO}_4$ .

Цирконий, тантал и ниобий, даже не будучи электроактивными, могут оказывать такое же мешающее влияние, как и органические вещества [62, 305]. Устойчивость к интерференции с этими элементами не была достаточно изучена, однако известно, что она зависит от выдержки раствора и предварительной обработки. Беспокойство должны вызывать молярные отношения плутония к другим элементам менее 1000:1. Формальный потенциал пары Fe(III)–Fe(II) в растворе 0,5 М серной кислоты составляет +0,45 В относительно НКЭ. Таким образом, Fe практически количественно восстанавливается и окисляется при потенциале, используемом для определения плутония. При положительном смещении менее 0,1 % либо отношение масс Pu/Fe должно быть больше, чем 4260:1, либо количество Fe, как примеси по отношению к плутонию, должно составлять менее 235 частей на миллион.

Анионы, образующие более устойчивые комплексы с Pu(IV), чем сульфаты, также создают помехи, поскольку такое комплексообразование сдвигает формальный потенциал пары Pu(IV)–Pu(III), препятствуя полному восстановлению Pu(IV) при рекомендуемом значении управляющего потенциала. Примерами таких мешающих примесей являются фторид и фосфат; кроме того, количества сульфата, обуславливающие повышение концентрации раствора ячейки выше примерно 1,0 М  $\text{SO}_4^{2-}$ , также будут вызывать отрицательное смещение. Фторид можно удалить из пробы посредством обработки дымлением серной кислотой или его можно замаскировать с помощью Al(III). Фосфат можно удалить посредством процедуры анионного обмена. Нитрит и оксид азота также могут повлиять на результаты анализа, однако их можно удалить с помощью реакции с сульфаминовой кислотой.

Существенное влияние на электролиз оказывает кислород. Удаление кислорода из пробы перед электролизом является обязательным, также как и поддержка защитного слоя инертного газа внутри ячейки в процессе электролиза.

При разработке средств для подавления интерференции, вызванной Fe, была проделана огромная работа. Особый интерес представляет метод, разработанный Джексоном с коллегами [309], поскольку он обладает чрезвычайно высокой устойчивостью к Fe и еще к 50 другим ионам металлов. В этой процедуре плутоний восстанавливается до Pu(III) при потенциале +0,25 В относительно НКЭ в растворе электролита, состоящем из 5,5 М соляной кислоты/0,015 М сульфаминовой кислоты. Разнообразные ионы окисляются при +0,57 В, для снижения потенциала Pu(III)–Pu(IV) добавляется фосфат, и Pu(III) окисляется до Pu(IV) при 0,68 В. Очень многие анионы не оказывают влияния на определение плутония, а те, что оказывают наиболее сильное влияние, могут быть удалены предварительной обработкой дымлением хлорной кислотой. Использовался автоматический кулонометр. Погрешность метода составляет менее 0,1 % при содержании плутония на уровне 5 мг.

*Требования по контролю качества измерений*

Химическая градуировка прибора является более предпочтительной по сравнению с электрической градуировкой, поскольку последняя может внести систематическую погрешность (смещение) в результаты определения плутония. Стандартный раствор, используемый для градуировки прибора, должен быть максимально схож по составу с анализируемыми пробами.

Инструкции по проведению химической градуировки и определению фонового значения тока можно найти в работах [43] и [203]. Коэффициент химической градуировки и поправка на фоновое значение тока должны проверяться ежедневно или перед началом каждой смены.

*Требования по анализу результатов измерений*

Рассчитайте содержание плутония в пробе по следующей формуле:

$$P_{\text{Pu}} = \frac{(S - B)F_C A}{X}, \quad (4-41)$$

где  $P_{\text{Pu}}$  – содержание плутония в пробе, г/г;

$S$  – показание напряжения интегратора при электролизе аликвоты пробы;

$B$  – показание напряжения интегратора при фоновом электролизе;

$F_C$  – коэффициент химической градуировки – количество эквивалентов плутония, соответствующих одному вольту считываемого показания напряжения;

$A$  – эквивалентная масса плутония (с учетом изотопного состава);

$X$  – масса аликвоты пробы, г.

Коэффициент химической градуировки рассчитывается по следующей формуле:

$$F_C = \frac{E_{P_{\text{Pu}}}}{D - B}, \quad (4-42)$$

где  $E_{P_{\text{Pu}}}$  – эквиваленты плутония в аликвоте стандартного раствора;

$D$  – показание напряжения интегратора при электролизе стандартного образца.

Если была выполнена электрическая градуировка, а затем анализировалась проба плутония, то теоретическая степень извлечения составляет 99,82 % для диапазона потенциала  $\pm 180$  мВ. Количество присутствующего плутония вычисляется в соответствии со следующей формулой:

$$W = 1,0018 \frac{MQ}{nF} \quad (4-43)$$

где  $W$  – количество присутствующего плутония, г;

$M$  – грамм-атомная масса плутония (с учетом изотопного состава);

$Q$  – количество электричества, Кл;

$N$  – число электронов, вовлеченных в реакцию на электроде (равно 1);

$F$  – постоянная Фарадея, 96,487 Кл на грамм-эквивалент.

*Обзор выбранной литературы*

Для кулонометрии с контролируемым потенциалом в среде 0,5 М серной кислоты можно легко достичь погрешности 0,1 % (СКП) или меньше.

При анализе высокотемпературного  $\text{PuO}_2$ , растворенного посредством сплавления с безводным сульфатом калия и пероксидом натрия и внесения в 1 N  $\text{HNO}_3$  + 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , была заявлена погрешность 0,05 % [64].

При межлабораторном сличении результатов анализов таблеток смешанного оксида (U, Pu) в одной лаборатории была получена погрешность 0,07 % (СКП) для определения содержания плутония. Шесть лабораторий получили для плутония значение суммарной средней квадратической погрешности, равное 0,15 % [53, 208].

При анализе высокорadioактивных растворов из аппарата-растворителя [307] плутоний был отделен от железа и продуктов деления с использованием анионного обмена. Степень извлечения Pu составила 101 %, а погрешность составила 1,1 %.

*Обзор производственных установок*

Повседневные данные по характеристикам погрешности метода ККП были получены от одной установки. В этом методе примерно 2 мг Pu в 0,5 М серной кислоты электролизовались на платиновом катоде. Раствор предварительно восстанавливался при потенциале +0,310 В относительно НКЭ, а Pu(III) окислялся до Pu(IV) при потенциале +0,670 В. Примерно дважды в год выполняется электрическая градуировка. Однако результаты основываются на коэффициенте химической градуировки, определяемом для каждой группы образцов, или, как минимум, дважды в неделю. Метод применяется к следующим материалам с указанными значениями случайной погрешности:

Материал	Случайная погрешность (СКП), %
Pu, металл	0,17
$\text{PuO}_2$ , порошок	0,19 (включая погрешность пробоотбора)
(Pu,U)C (19 % Pu), таблетки	0,29 (включая погрешность пробоотбора)
$\text{UO}_2 + \text{PuO}_2 + \text{C}$ (16 % Pu)	2,8 (включая погрешность пробоотбора)

Для метода была получена систематическая погрешность 0,045 % (СКП), определенная статистическим объединением случайной погрешности среднего значения повторных определений стандартного образца и неопределенности аттестованного значения характеристики стандартного образца.

*Обзор программ межлабораторных сличений*

В программе SALE [154] кулонометрия с контролируемым потенциалом оценивалась как метод для определения плутония в таких материалах, как  $\text{PuO}_2$ ,  $(\text{Pu,U})\text{O}_2$  и  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ . Однако подробные данные различных лабораторий-участников по конкретным методам не доступны. Лабораторные случайные погрешности, представленные для данного метода, относительно выбранных материалов перечислены ниже:

Материал	Случайная погрешность (СКП), %
PuO <sub>2</sub> , порошок	0,26
(Pu,U)O <sub>2</sub> , порошок	0,082; 0,088
(Pu,U)O <sub>2</sub> , таблетки	0,19
Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0,12; 0,21

Две лаборатории, участвующие в программе сличения результатов анализов проб металлического плутония, используют ККП для определения Pu в металлическом плутонии [Р.Л. Карпентер, завод «Рокки Флэтс», неопубликованная информация, сентябрь 1979 – июнь 1980]. В методе первой лаборатории проба подвергается электролизу на платиновом рабочем электроде во вспомогательном электролите 0,5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Проба восстанавливается при потенциале +0,31 В относительно НКЭ, а Pu(III) окисляется до Pu(IV) при потенциале +0,67 В. Для данного метода была получена случайная относительная средняя квадратическая погрешность 0,025 %. В методе, применяемом второй лабораторией, предусмотрено использование золотого рабочего электрода и вспомогательного электролита 1 М HNO<sub>3</sub>. Для этого метода была получена случайная относительная средняя квадратическая погрешность 0,024 %.

#### 4.9.5 Спектрофотометрия

##### Описание метода

Спектрофотометрическое определение Pu основано на поглощении света определенной длины волны соединениями или комплексами Pu в растворах. Поглощаемая доля падающего излучения пропорциональна концентрации поглощающего вещества. Это соотношение определяется уравнением:

$$\log \frac{I_0}{I} = abc = A \quad (4-44)$$

- где  $I_0$  – интенсивность падающего излучения;  
 $I$  – интенсивность прошедшего излучения;  
 $a$  – поглощательная способность (коэффициент поглощения);  
 $b$  – длина оптического пути;  
 $c$  – концентрация поглощающего вещества;  
 $A$  – логарифм коэффициента пропускания (иногда его называют также оптической плотностью или экстинкцией).

Молярный коэффициент поглощения  $\epsilon$  (иногда его называют также молярным коэффициентом экстинкции) представляет собой произведение поглощательной способности вещества  $a$  и его молекулярной массы.

В соответствии с законом Бэра коэффициент поглощения вещества не зависит от его концентрации. Поэтому с увеличением концентрации измеряемая оптическая плотность будет расти линейно. Однако, при высоких концентрациях вещества или в результате протекания конкурирующих реакций возможны отклонения от данного соотношения.

Водные кислые растворы плутония могут содержать плутоний в трехвалентном, четырехвалентном или шестивалентном состоянии или, что менее распространено, в пятивалентном состоянии. Каждое из отдельных валентных состояний плутония имеет характерный спектр поглощения, состоящий в основном из узких полос. Полный спектр всех ионов Pu впервые был описан Коханом [311]. Некоторые из этих характерных полос поглощения широко использовались для определения общего содержания плутония в растворах, а также для идентификации и определения индивидуальных степеней окисления. В таблице 4.39 собраны наиболее используемые полосы поглощения для каждой степени окисления. В таблице 4.40 одна из полос поглощения, выделенная жирным шрифтом, была выбрана в качестве наиболее подходящей для идентификации или определения каждой из степеней окисления. На этих же длинах волн также даны коэффициенты поглощения для других степеней окисления. Таким образом, при определении общего содержания плутония необходимо убедиться, что весь плутоний находится в одном требуемом валентном состоянии. В качестве альтернативного варианта, необходимо провести измерения более чем на одной длине волны и ввести поправки на оптическую плотность других присутствующих степеней окисления.

Молярные коэффициенты поглощения, представленные в таблицах 4.39 и 4.40, применимы только для указанного растворителя при заданной температуре. Длина волны и молярный коэффициент поглощения полос зависят от растворителя и его концентрации, температуры и возможности комплексообразования. Например, исследования ионов хлоридного комплекса Pu(VI) показали снижение молярного коэффициента поглощения для полосы поглощения 830 нм с ростом концентрации хлорида. Сравнение спектров Pu(VI) в 2 M HClO<sub>4</sub> и 2 M HCl показали смещение максимума полосы поглощения в сторону более высоких длин волн [314]. Подробное исследование ацетатных комплексов Pu(VI) показало снижение молярного коэффициента поглощения и смещение максимума поглощения в сторону более высоких длин волн по мере увеличения pH раствора [315]. Райан исследовал спектры поглощения Pu(IV) в растворах азотной кислоты с концентрацией от 3 до 15,5 M и обнаружил смещения максимума полосы поглощения в сторону более низких длин волн при более высоких концентрациях кислоты.

Если плутоний определяется методом спектрофотометрии полосы поглощения, характерной для отдельного валентного состояния, необходимо контролировать в воспроизводимых условиях температуру и концентрацию кислоты. Это особенно важно, если концентрация Pu рассчитывается по молярному коэффициенту поглощения. Однако, если готовятся стандартные образцы, и строится градуировочный график, необходимо также контролировать растворитель и температуру.

Определение содержания плутония с использованием характерной полосы поглощения определенной степени окисления будет относиться к «прямому определению». Поскольку молярные коэффициенты поглощения для этих полос обычно являются низкими, прямые определения предназначены, главным образом, для более высоких концентраций плутония или для проб, в которых плутоний является основным компонентом.

Таблица 4.39 – Наиболее известные полосы поглощения для различных степеней окисления плутония в разбавленном кислотном растворе <sup>1)</sup>

Степень окисления	Длина волны, нм	Молярный коэффициент поглощения, л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	Растворитель
Pu(III)	900	19,3	0,1 М НСlO <sub>4</sub> , 25 °С
	665	14,6	0,1 М НСlO <sub>4</sub> , 25 °С
	603	35,4	0,1 М НСlO <sub>4</sub> , 25 °С
	560	36,1	0,1 М НСlO <sub>4</sub> , 25 °С
Pu(IV)	815	19,6	0,5 М НСl, 25 °С
	730	14,6	0,5 М НСl, 25 °С
	655	34,4	0,5 М НСl, 25 °С
	470	49,6	0,5 М НСl, 25 °С
Pu(V)	1130	22,0	0,2 М НСlO <sub>4</sub> , 10 °С
	995	4,1	0,2 М НСlO <sub>4</sub> , 10 °С
	850	8,0	0,2 М НСlO <sub>4</sub> , 10 °С
	775	9,0	0,2 М НСlO <sub>4</sub> , 10 °С
	569	17,1	0,5 М НСl
Pu(VI)	983	24,2	1 М НСlO <sub>4</sub>
	953	24,4	1 М НСlO <sub>4</sub>
	830	555,0	1 М НСlO <sub>4</sub>
	522	12,0	1 М НСlO <sub>4</sub>
	504	13,5	1 М НСlO <sub>4</sub>
	458	12,8	1 М НСlO <sub>4</sub>

1) Из [312].

Таблица 4.40 – Молярные коэффициенты поглощения полос, наиболее подходящих для идентификации и определения отдельных степеней окисления плутония <sup>1), 2)</sup>

Длина волны, нм	Молярный коэффициент поглощения, л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup> <sup>3)</sup>			
	Pu(III)	Pu(IV)	Pu(V)	Pu(VI)
470	3	<b>49,6</b>	2	11
603	<b>35,4</b>	2	2	1
830	5	16	5	<b>555</b>
1130	16	13	<b>22</b>	0

1) Из [313].

2) Для всех растворов, кроме Pu(V), в 1 М НСlO<sub>4</sub> при температуре 25 °С. Pu(V): 0,2 М НСlO<sub>4</sub> при 10 °С.

3) Жирным шрифтом для каждой степени окисления выделена наиболее подходящая полоса поглощения.

Существует множество хромогенов, способных взаимодействовать с плутонием с образованием окрашенных комплексов. Эти комплексы обычно имеют высокие значения молярного коэффициента поглощения и подходят для определения низких концентраций плутония. Для применения хромогенного метода обычно требуется, чтобы весь плутоний находился в одном и том же, подходящем для определения, валентном состоянии. Поскольку торий, уран и многие другие катионы могут образовывать окрашенные комплексы с хромогенами, вступающими в реакцию с плутонием, для проведения анализа обычно требуется предварительное разделение элементов. Для определения плутония в растворах с низкими концентрациями более предпочтительными могут оказаться ядерно-физические методы, такие как альфа- или гамма-спектрометрия.

Спектрофотометрические методы определения плутония были рассмотрены несколькими авторами [76, 311, 318].

#### *Области применения*

Спектрофотометрические методы применимы для определения плутония в разнообразных материалах, таких как растворы из аппаратов-растворителей, жидкие отходы и потоки растворов продукции. Спектрофотометрические методы также применяются для определения содержания Pu в металлическом плутонии или оксиде плутония после перевода их в раствор.

Прямые спектрофотометрические методы обычно применяются для определения высоких концентраций плутония в растворе или при исследовании проб, в которых плутоний является основной составляющей. Погрешность прямых методов обычно выше 0,5 % (СКП) и часто составляет от 1 % до 2 %. Для повышения точности анализа разработаны дифференциальные спектрофотометрические методы [214], позволяющие снизить относительную среднюю квадратическую погрешность до уровня от 0,1 % до 0,5 % или менее. Повышение точности достигается соответствующим растягиванием шкалы, используемой для измерения интенсивности света. Растяжение шкалы может быть достигнуто размещением кювет, содержащих растворы подходящих концентраций, в измерительной камере прибора и настройкой по ним шкалы пропускания (или поглощения). В «методе отношения коэффициентов пропускания» неизвестный раствор сравнивается с известным раствором чуть более низкой концентрации. В «методе предельной точности» требуются два стандартных раствора, один из которых должен иметь концентрацию несколько большую, чем концентрация исследуемого раствора, другой – несколько меньшую. Прекрасный обзор методов дифференциальной спектрофотометрии можно найти в работе [214]. Дифференциальная спектрофотометрия может обеспечить точность и прецизионность измерений, сравнимую с аналогичными показателями титриметрических методов [319, 320]. Эта методика может оказаться неопределимой при определении плутония в растворах аппаратов-растворителей и в потоках растворов продукции.

Для определения микрограммовых количеств плутония используют хромогенные методы. Относительная средняя квадратическая погрешность результатов, получаемых этими методами, обычно находится в диапазоне от 0,5 % до 2 %. В случае анализа растворов, содержащих продукты деления или другие мешающие

анализу ионы, перед проведением спектрофотометрии необходимо отделение плутония. Для последовательного определения урана и плутония может использоваться метод с применением нитрата тетрапропиламмония [122]. Данный метод был автоматизирован [217].

#### *Характеристики погрешности*

Некоторые из спектрофотометрических методов, использованных для определения плутония, сведены в таблицу 4.41. В ней приводятся диапазон концентраций или необходимое количество плутония на пробу, погрешность метода, а также примеси, оказывающие мешающее влияние. Дополнительные подробности для этих и других подобных методов представлены в подразделе «Обзор выбранной литературы» этого раздела.

**Таблица 4.41 – Некоторые спектрофотометрические методы определения содержания плутония**

Ион или хромоген	Область применения	Относительная средняя квадратическая погрешность, %	Мешающие примеси, комментарии	Ссылка
Pu(III), 565 нм	Растворы Pu, от 8 до 14 мг/мл	0,05	Al, Fe(III), Zr, Mo; дифференциальная спектрометрия	319
Pu(VI), 830 нм	Растворы Pu, от 0,2 до 140 мг/л	от 2,9 до 2,0 (от 7 до 140 мг/л)	Mn, хлориды, фосфаты, сульфаты	321
Pu(VI), 830 нм	Растворы переработки топлива, от нескольких миллиграммов на литр до нескольких граммов на литр	от 3 до 0,2 (от 50 до 250 мг/л)	Mn, хлориды, фосфаты, сульфаты; неодимовый внутренний стандарт	322
Тетрапропиламмоний	Растворы (Pu, U), от 0,5 до 14 мг/0,5 мл	от 2,0 до 0,2 (от 2 до 20 мг/мл)	Sr, Th, сульфаты, фториды	217
Арсеназо-III	Растворы переработки топлива, от 1 до 15 мкг	от 1,9 до 0,58 (от 2 до 10 мкг)	Мешающих примесей не остается после рекомендуемого отделения	323
Ксиле-ноловый оранжевый	Растворы переработки топлива, от 1 до 6,5 мкг/мл	от 0,3 до 0,1 (от 2 до 5 мкг/мл)	Th, Zr; допустимо умеренное содержание U(VI), фосфатов, фторидов	324

#### *Оборудование*

Применение прямых или дифференциальных спектрофотометрических методов требует наличия высокоточного записывающего спектрофотометра с двойным монохроматором, с полосой пропускания 1 нм или меньше, регулируемой шириной щели и измерительной камерой с контролируемой температурой (контроль температуры в пределах 0,2 °С необходим для реализации дифференциальных методов). Для дифференциальных методов предпочтителен двухлучевой прибор. Желателен цифровой вывод данных. Точность настройки длины волны должна быть в пределах 0,3 нм, а воспроизводимость длины волны – в пределах 0,1 нм. Фотометрическая точность и воспроизводимость должны составлять 0,15 % для

значений оптической плотности между 1 и 2 единицами поглощения. Требуемый диапазон длин волн будет зависеть от видов анализов, проводимых с данным прибором. Если для анализа используется полоса поглощения  $\text{Pu(VI)}$  с длиной волны 831 нм, то диапазон спектрофотометра должен простираться до 950 или 1000 нм. Стоимость приборов с такими техническими параметрами составляет около 10 000 долларов США.

Для многих хромогенных методов (кроме метода с тетрапропиламмонием) подойдет незаписывающий спектрофотометр с полосой пропускания 10 нм (или меньше). Цифровая регистрация показаний предпочтительнее визуального считывания данных измерительного устройства. Однолучевой прибор, работающий в диапазоне длин волн от 325 до 925 нм, будет стоить приблизительно 3 000 долларов США.

#### *Основные источники погрешности*

Источниками погрешностей в спектрофотометрических методах являются погрешности определения объема на стадиях пипетирования, разбавления или доведения раствора до заданного объема; неполное разделение или неподходящая степень окисления плутония; присутствие других степеней окисления помимо необходимой; ошибка при установке спектрофотометра на максимум полосы поглощения; разница в составе исследуемой пробы и стандартного образца. Для методов прямого и дифференциального спектрофотометрического определения плутония необходим контроль за температурой с точностью до 0,2 °С [214]. Примеси, оказывающие мешающее влияние на результаты отдельных методов, представлены в таблице 4.41 и подробно описаны в подразделе «Обзор выбранной литературы».

#### *Требования по контролю качества измерений*

Как минимум один раз за смену необходимо проводить анализ аликвоты стандартного раствора, приготовленного из первичного стандартного образца состава вещества, такого как NBS 949. Необходимо создать контрольную карту на основе средних значений. Изменения в измеряемом значении на уровне значимости 0,05 требуют расследования причин такого изменения перед проведением анализа проб. Для исключения ошибки оператора, как возможного источника такого изменения, необходимо провести анализ второй аликвоты. Если результаты второго анализа подтверждают результаты первого, то необходимо выполнить полную повторную градуировку. Обязательная переградуировка также требуется при любом изменении условий анализа.

Прецизионность метода необходимо регулярно проверять, выполняя параллельные анализы (как минимум, пять определений) растворов известной концентрации. Рекомендуется использовать стандартные растворы с концентрациями плутония на нижней границе, в середине и на верхней границе диапазона проверяемого метода.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

В одном из методов расчета содержания плутония в пробе для получения среднего градуировочного коэффициента (концентрация плутония, приходящаяся на единицу оптической плотности) используется серия стандартных растворов с из-

вестной концентрацией плутония. Для расчета количества плутония в пробе используются измеренная оптическая плотность пробы (скорректированная на «холостую» пробу и фон), градуировочный коэффициент и объем пробы. В качестве альтернативы, уравнение градуировки можно получить с помощью аппроксимации градуировочных данных методом наименьших квадратов. На основании полученного уравнения можно рассчитать концентрацию плутония в пробах. Также концентрацию плутония можно рассчитать с помощью соответствующего молярного коэффициента поглощения для исследуемой системы.

#### *Обзор выбранной литературы*

В следующих подразделах приводится описание отдельных процедур, в частности, прямых методов, дифференциальных методов и метода с тетрапропиламонием. Методы, в которых используются такие хромогены, как ксиленоловый оранжевый, торонол и арсеназо, не нашли широкого применения.

#### *Прямая и дифференциальная спектрофотометрия*

В прямых и дифференциальных методах используются характерные полосы поглощения Pu(III) или Pu(VI). Для определения Pu в виде Pu(III) оптическая плотность раствора измеряется либо на длине волны 560 нм, либо на длине волны 603 нм. Определение Pu(VI) включает измерение сильной полосы поглощения на длине волны 830 нм.

Для определения концентраций плутония от 2 до 4 мг/л использовалось прямое измерение полосы Pu(III) с длиной волны 603 нм в измерительных кюветках с длиной оптического пути 1 см. Погрешность определения находилась «в пределах 1 %». Этот метод применялся для анализа растворов аппаратов-растворителей. Проведению спектрофотометрического определения предшествовало ионообменное разделение. Плутоний в четырехвалентном состоянии поглощался на анионообменной смоле из раствора 10 М HNO<sub>3</sub>, а другие металлы вымывались из ионообменной колонки элюатом. Плутоний восстанавливался до трехвалентного состояния и элюировался 10-процентным раствором гидрохлорида гидроксилamina, элюат центрифугировался, и измерялась оптическая плотность Pu(III) на длине волны 603 нм [317].

С помощью дифференциального спектрофотометрического метода были проведены точные определения плутония в виде Pu(III). Во всех случаях оптическая плотность раствора измерялась при длине волны 560 или 565 нм. В процедуре, описанной Филлипсом [319], металлический плутоний или сплавы Pu-Th растворялись в соляной кислоте, и плутоний восстанавливался до трехвалентного состояния избытком гидрохлорида гидроксилamina. Оптическая плотность растворов измерялась относительно стандартного образца с известной концентрацией 8 мг Pu/мл. С помощью этого метода можно проводить измерения в диапазоне концентраций плутония от 8 до 14 мг/мл с относительной средней квадратической погрешностью 0,05 % для чистых плутониевых растворов. Присутствие таких элементов, как Th, U, Са и Се(III), не оказывает мешающего влияния на результаты анализа при таких высоких молярных отношениях, как 8:1. Однако присутствие трехвалентного железа искажает результаты даже в тех случаях, когда отношение Fe к Pu не превышает 0,1. Интерференцию от Fe(III) можно в некоторой степени

подавить путем добавления дихлорида олова. Присутствие алюминия вызывает небольшое уменьшение оптической плотности при отношении 1,5 и выше, в то время как наличие циркония увеличивает оптическую плотность раствора. Когда анализировались растворы плутония, содержащие большие избыточные количества неинтерферирующих примесей или легирующих элементов, полученное смещение составило менее 0,3 %, а относительная средняя квадратическая погрешность – менее 0,4 %. Измерения проводились при температуре  $25,0\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Аналогичную процедуру [325] применили для определения содержания плутония в диоксиде, прокаленном при температуре  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  или  $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Образец диоксида плутония массой 100 мг спекался при температуре  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  с пероксидом натрия, а затем с гидроксидом натрия. Холодная окалина извлекалась с помощью воды, а затем помещалась в раствор соляной кислоты, содержащий гидрохлорид гидроксилamina. Раствор нагревался до разложения пероксида и восстановления плутония до Pu(III). Содержание плутония измерялось методом дифференциальной спектрофотометрии на длине волны 565 нм по сравнению со стандартными образцами, приготовленными из металлического плутония. Анализ 10 параллельных проб диоксида плутония, прокаленных при температуре  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , дал среднее значение степени извлечения 99,81 % и относительную среднюю квадратическую погрешность 0,3 %. Для восьми анализов оксида, прокаленного при температуре  $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , среднее значение степени извлечения составило 99,85 %, а значение относительной средней квадратической погрешности было 0,2 %.

При проведении анализа проб методом дифференциальной спектрофотометрии раствор необходимо разбавить для достижения оптической плотности менее 1,0 и провести предварительную оценку концентрации плутония с помощью прямого спектрофотометрического метода. Когда приблизительная концентрация плутония в пробе известна, выбирается стандартный образец близкой, чуть меньшей концентрации. Измеряется разность в оптической плотности неизвестной пробы и стандартного образца, затем концентрация плутония вычисляется с использованием градуировочного коэффициента.

Винтерс [320] провел исследования метода дифференциального спектрофотометрического определения Pu(III). Вместо использования стандартных растворов он измерял оптическую плотность неизвестных растворов по сравнению с окрашенными стеклянными фильтрами с известными оптическими плотностями. Относительная средняя квадратическая погрешность данных градуировки составила около 0,03 % в диапазоне концентраций от 11 до 15 г Pu/л. По его оценке, значение относительной средней квадратической погрешности анализа неизвестного плутониевого раствора должно было составить приблизительно 0,05 %.

Для определения плутония в присутствии других элементов была использована сильная полоса поглощения Pu(VI) вблизи 830 нм. Полученные значения молярного коэффициента поглощения данной полосы в различных средах составляют 550, 554,7 и  $555 \pm 5$  [311, 314, 351]. При определении этих значений применялась ширина щели спектрофотометра, равная 0,15 нм. Вследствие того, что полоса поглощения является узкой (полуширина составляет 2,7 нм), наблюдаемая оптическая плотность зависит от разрешения спектрофотометра и, следовательно, от ширины щели [315]. Для анализа необходим записывающий спектрофотометр

высокого разрешения, предпочтительно двухлучевой, с регулируемой шириной щели, которую можно точно устанавливать и обеспечивать ее воспроизводимость, и с аппаратурой для растяжения шкалы [321]. Также желательно иметь возможность контроля температуры измерительной камеры для пробы и стандартного раствора. Используемый фотоумножитель должен обладать высоким отношением сигнала к шуму в ближней инфракрасной области [322].

Интересны две процедуры, основанные на использовании сильной полосы поглощения  $\text{Pu(VI)}$ . Первая процедура [321] применяется для растворов, содержащих плутоний в концентрациях от 0,2 до 140 мг/л. В рекомендованной процедуре нормальность аликвоты измеряемого раствора, содержащего от 0,01 до 7 мг плутония, доводится до  $4 N$  в азотной кислоте. Фиксированный объем аликвоты не должен превышать 40 мл. Для окисления плутония до шестивалентного состояния добавляется оксид серебра (II). Избыток оксида серебра (II) разрушается посредством нагревания раствора практически до кипения. Затем раствор охлаждается, переливается в 50-миллилитровую мерную колбу и доводится до нужного объема с  $4 N$  азотной кислоты. Спектр поглощения раствора регистрируется в диапазоне от 750 до 900 нм в 10-сантиметровой ячейке по сравнению с  $4 N$  азотной кислоты в качестве «холостой» пробы. Область применения этой процедуры можно расширить до более высоких концентраций, если использовать ячейки с более короткими оптическими путями.

В описанной выше процедуре на результаты анализа оказывают влияние несколько распространенных анионов, вступающих в химические взаимодействия. Хлорид будет образовывать осадки на этапе окисления. Содержание фосфатов и сульфатов до 5 ммоль/50 мл вполне допустимо; установлено, что оптические плотности в присутствии более высоких концентраций этих анионов являются довольно неустойчивыми. Всего 4 ммоль фторида могут оказать мешающее влияние, однако, даже при более высоких концентрациях добавление достаточного количества алюминия способствует образованию фторидного комплекса и устранению интерференции. Среди катионов мешающее влияние оказывает  $\text{Mn}$ , образуя перманганат во время этапа окисления оксида серебра. Полоса поглощения перманганата вызывает искажение (наклон) базовой линии. Уран в концентрациях до 20 г/л влияния на результаты анализа не оказывает.

Средняя квадратическая погрешность метода составила 0,007 мг/50 мл для диапазона концентраций от 0,01 до 0,35 мг/50 мл. В диапазоне концентраций от 0,35 до 7,0 мг/50 мл значение средней квадратической погрешности изменялось в диапазоне от 0,01 до 0,137 мг/50 мл, а значение относительной средней квадратической погрешности находилось, соответственно, между 2,9 % и 2,0 %.

Впоследствии предыдущий метод был модифицирован и усовершенствован [322]. В качестве внутреннего стандарта добавляется нитрат неодима. Плутоний снова окисляется до шестивалентного состояния с помощью оксида серебра(II). Избыток окислителя разрушается сульфаминовой кислотой, а концентрация азотной кислоты приводится к  $3 M$ . Объем доводится до 20 мл. С помощью спектрофотометрического метода измеряется отношение высоты пика 831 нм плутония к высоте пика 793 нм неодима. Длина оптического пути спектрофотометрических ячеек составляет 2 см. Отношение высот пиков, полученное для пробы, сравни-

вается с отношением, полученным для стандартного раствора плутония, содержащего точно такое же количество внутреннего стандарта, что и проба, и результаты обрабатываются точно так же.

Этот модифицированный метод [322] используется в повседневной практике для контроля технологического процесса на перерабатывающих предприятиях в Маркуле и Ля-Аге во Франции. Были проанализированы высокорadioактивные образцы с концентрацией плутония от нескольких миллиграммов на литр до нескольких граммов на литр. Операций по разделению не требовалось. Наиболее точные результаты в отсутствие внутреннего стандарта были получены для концентраций плутония в ячейке от 50 до 260 мг/л. Значение относительной средней квадратической погрешности находилось в диапазоне от 3 % до 0,5 %. В присутствии внутреннего неодимового стандарта метод является менее чувствительным к изменениям концентрации азотной кислоты, и в результате было достигнуто значение относительной средней квадратической погрешности 0,2 %. Сравнение результатов, полученных методом внутреннего стандарта, с результатами, полученными масс-спектрометрией с изотопным разбавлением, для входных растворов перерабатывающих установок, содержащих от 0,3 до 3,7 г Pu/л, продемонстрировало среднюю разность значений 0,67 % для 24 серий измерений. Авторы планируют усовершенствовать метод путем взвешивания аликвот растворов и термостатирования измерительной камеры спектрофотометра. Планируется автоматизация всех этапов процедуры с помощью компьютера.

#### Метод с нитратом тетрапропиламмония

В данном методе оптическая плотность комплекса тринитрата тетрапропиламмоний-плутонила измеряется либо на длине волны 502 нм, либо на длине волны 807 нм [122, 217]. Пик 502 нм является более чувствительным (молярный коэффициент поглощения равен 65,3), однако в присутствии Сг имеет место спектральное наложение, и в этом случае должен использоваться пик 807 нм.

В неавтоматизированном методе [122] плутоний окисляется до шестивалентного состояния с помощью оксида серебра(II). Если в растворе содержатся хлориды, то в качестве окислителя может использоваться перманганат калия, или перед окислением с помощью оксида серебра раствор можно дважды обработать дымлением азотной кислотой. К измеряемой пробе добавляется кислотодефицитный высаливающий раствор нитрата алюминия, содержащий нитрат тетрапропиламмония, и комплекс плутонила экстрагируется в метилизобутилкетон (гексон). Органическая фаза передается в ячейку спектрофотометра и измеряется ее оптическая плотность на длине волны 502 нм относительно метилизобутилкетона. Данный метод применим для анализов растворов, содержащих плутоний в диапазоне от 2 до 15 мг в 0,5 мл или меньшем объеме раствора. Относительная средняя квадратическая погрешность составила 0,3 % при содержании плутония 12,3 мг. Данный метод также применялся для анализа смесей U-Pu. Измеряемые растворы содержали от 2 до 12 мг U и Pu в 0,5 мл или меньшем объеме раствора. Требовались измерения оптической плотности для пика урана на длине волны 452 нм, пика плутония на длине волны 502 нм и спектральных «долин» на длинах волны 459 и 519 нм. Относительная средняя квадратическая погрешность для урана составила 1,2 %, а для плутония – 1 %.

Для определения урана и плутония по методу с использованием тетрапропиламмония в Лос-Аламосе был сконструирован автоматизированный спектрофотометр с интерференционными фильтрами, позволяющими вычленить узкие участки спектра [217]. Длины волн в области пика и «долины» для более чувствительного пика плутония составили 501,4 и 518,0 нм, соответственно, для менее чувствительного пика плутония – 807,0 и 768,0 нм, для урана – 452,5 и 460,0 нм.

Перед тем, как поместить пробирки с пробой в автоматизированный спектрофотометр, лаборанту необходимо лишь получить аликвоту пробы и – для определения плутония – добавить таблетку AgO. Спектрофотометр сам добавляет необходимые реагенты, осуществляет экстракцию и разделение фаз, измеряет оптическую плотность, рассчитывает результаты измерений и выводит их на печать.

С целью адаптации метода к автоматизированному спектрофотометру в неавтоматизированную процедуру [122] были внесены некоторые изменения. Для смесей U-Pu, свободных от Cr, в качестве окислителя использовался оксид серебра, образованные комплексы экстрагировались в 2-нитропропан, и измерялась оптическая плотность плутония на длине волны 501,4 нм. Для смесей Cr-Pu экстракцию можно осуществлять либо с 2-нитропропаном, либо с гексоном. Плутоний измеряется на длине волны 807,0 нм. Для смесей U-Pu-Cr рекомендуется экстракция с гексоном и измерение плутония на длине волны 807,0 нм.

Было тщательно исследовано мешающее влияние разнообразных ионов [95, 217, 244]. В дополнение к Cr была обнаружена интерференция со стороны Th. Нитрат тетрапропиламмония образует комплекс тория, который экстрагируется в гексон в виде нерастворимой взвеси. Комплекс тория растворим в 2-нитропропане, который рекомендуется в качестве заменителя гексона. Допустимо содержание сульфатов и фторидов на уровне до 1,8 ммоль и 1,5 ммоль, соответственно, при содержании урана или плутония на уровне 8 мг или меньше. При более высоком содержании урана или плутония допустимы меньшие содержания сульфатов или фторидов.

Диапазон концентраций, измеряемых с помощью автоматического спектрофотометра, составлял от 0,5 до 14 мг плутония и от 1 до 14 мг урана, содержащихся в растворе объемом 0,5 мл или меньше. Точность измерений (средняя квадратическая погрешность) составляет около 0,02 мг по всему диапазону, что соответствует относительной средней квадратической погрешности 2 % на уровне 1 мг и 0,2 % – на уровне 10 мг.

#### Другие хромогены

Кратко описываются два недавно разработанных спектрофотометрических метода для определения микрограммовых количеств плутония. Первый метод [323] был использован в Индии для оценки концентрации плутония в аликвотах, содержащих от 1 до 15 мкг Pu, отобранных из потоков водных технологических растворов ПУРЭКС-процесса. В этом методе Pu(IV) экстрагируют из среды 1 M HNO<sub>3</sub> в 0,5 M раствора теноилтрифторацетона в ксилоле. Органический слой промывается 0,5 M хлорной кислоты с целью удаления следов урана. Плутоний десорбируется в 8 M HNO<sub>3</sub>, оставляя наиболее мешающие проведению анализа ионы металлов, в частности Zr и Fe(III), в органическом слое. Для разрушения

азотистой кислоты добавляется насыщенный раствор сульфаминовой кислоты. Плутоний в водной среде образует органической комплекс с 0,001 М арсеназо-III, и по истечении 15 мин измеряется оптическая плотность на длине волны 670 нм. Относительная средняя квадратическая погрешность 12 анализов была определена как 1,9 % для 2 мкг Pu и 0,58 % – для 10 мкг Pu.

Второй метод [324] также использовался для анализа растворов, встречающихся при переработке отработавшего топлива. Плутоний(IV) дважды экстрагируется из 4 М HNO<sub>3</sub> в 2 мл ди-*n*-гексилсульфоксида. Аликвота объединенных экстрактов объемом 0,5 мл переливается в 10-миллилитровую колбу; добавляются 2 мл абсолютизированного этанола, 0,5 мл ледяной уксусной кислоты и 2 мл 0,2-процентного раствора ксиленолового оранжевого, затем раствор доводится до нужного объема с помощью абсолютизированного этанола. Оптическая плотность измеряется на длине волны 535 нм в сравнении с «холостым» реагентом. Закон Бэра соблюдается в диапазоне концентраций от 1 до 6,5 мкг/мл. Серьезное влияние на результаты анализа оказывают примеси тория и циркония. Для оценки точности и прецизионности метода были проведены 4 эксперимента, состоящие из 10 отдельных анализов. Сравнение «плутония взятого» с «плутонием обнаруженным» на уровне концентраций от 2 до 5 мкг/мл демонстрирует диапазон относительных погрешностей от –1 % до +1,9 %. Точность варьируется в диапазоне от 0,1 % до 0,3 % (СКП).

#### *Обзор производственных установок*

Сведения по повседневным характеристикам погрешности для данного метода доступны не были.

#### *Обзор программ межлабораторных сличений*

В программах проведения межлабораторных сличений этот метод не оценивался.

### **4.9.6 Регистрация альфа-излучения**

#### *Описание метода*

Данный метод применяется для определения содержания плутония в жидких радиоактивных отходах высокой или низкой активности. Другие, отличные от плутония, альфа-излучатели оказывают мешающее влияние и, если их количества неизвестны или не могут быть определены, они должны быть отделены от Pu. Плутоний можно отделить от других альфа-излучателей, таких как Am, Cm, U и Np, с помощью экстракции с ТТА (теноилтрифторацетоном) [120]. Для применения данного метода необходимо, чтобы удельная активность плутония была известна. Если удельную активность необходимо определять исключительно для этого метода, то следует рассмотреть возможность применения других методов, таких как масс-спектрометрия с изотопным разбавлением.

Для прямого метода (без разделения) аликвота пробы помещается на измерительную подложку, и определяется суммарная активность альфа-излучения. Определяется интерферирующее альфа-излучение, и вводятся соответствующие поправки.

С другой стороны, интерферирующие альфа-излучатели можно удалить. Плутоний восстанавливается до Pu(III) с гидрохлоридом гидроксилamina, а затем ко-

личественно окисляется до Pu(IV) с нитратом натрия. Pu(IV) выделяется в 0,5 М ТТА в ксилоле из раствора азотной кислоты с концентрацией от 0,5 до 1,5 М. Органическая фаза отделяется от водной фазы и промывается с помощью 0,5 М HNO<sub>3</sub>. Аликвота органической фазы выпаривается на подложку, и ее активность определяется путем регистрации альфа-излучения. Если присутствуют значительные количества Zr или Fe, Pu выделяется из органической фазы с использованием 10 М HNO<sub>3</sub>, и активность определяется с помощью регистрации альфа-излучения водного реэстракта, нанесенного на подложку.

Плутоний(IV) формирует хелатные комплексы с ТТА, состоящие из атома плутония, связанного с четырьмя молекулами ТТА. Как комплексон, так и хелат металла обладают низкой растворимостью в водной фазе, но могут быть экстрагированы в органический растворитель, такой как ксилол. Концентрация кислоты в водном растворе является очень важным фактором и должна подбираться очень осторожно, так чтобы плутоний извлекался количественно. Приемлемой является концентрация азотной кислоты между 0,5 и 1,5 М. При меньших концентрациях кислоты могут образовываться полимеры плутония. При повышенных концентрациях кислоты хелат плутония является нестабильным, и становится ощутимым нитратное комплексообразование Pu(IV). Поскольку Pu(III) и Pu(VI) не извлекаются, необходимо количественно довести валентность плутония до Pu(IV), что осуществляется путем восстановления всего плутония до трехвалентного состояния с помощью гидрохлорида гидроксилamina и последующего окисления плутония до четырехвалентного состояния с помощью нитрата натрия.

Другие альфа-излучатели, такие как U, Am, Cm и Th, не извлекаются в раствор ТТА-ксилол из 1 М азотной кислоты. Нептуний не извлекается, если он окислен до пятивалентного состояния. Цирконий и железо извлекаются, но остаются в органической фазе, когда Pu выделяется с помощью 10 М HNO<sub>3</sub>.

#### *Области применения*

Этот метод применим для радиоактивных растворов, которые требуют экранирования и работы с ними на расстоянии. В сборнике аналитических процедур [326] этот метод предлагается в качестве процедуры определения содержания плутония в растворах облученного топлива. Анализ растворов из аппаратов-растворителей этим методом был вытеснен масс-спектрометрическим методом с изотопным разбавлением. Однако он продолжает использоваться для определения плутония в растворах отходов, при условии, что известна удельная активность Pu.

#### *Характеристики погрешности*

Два применения этого метода, описанные в литературе, рассматриваются в подразделе «Обзор выбранной литературы» и представлены в таблице 4.42. В одном из обзоров производственных установок описывается прямой метод определения плутония, в котором процедура предварительной экстракции не используется. Эта процедура описывается в подразделе «Обзор производственных установок», а также представлена в таблице 4.42.

**Таблица 4.42 – Характеристики погрешности: определение содержания плутония методом регистрации альфа-излучения**

Область применения	Метод	Случайная погрешность (СКП), %	Источник <sup>1)</sup>
Растворы из аппаратов-растворителей	Экстракция с ТТА; измерение органической фазы	от 3 до 5	Л
	Экстракция с ТТА; обратное извлечение с HNO <sub>3</sub> ; измерение водной фазы	0,8	Л
Растворы <sup>239</sup> Pu, от 3 до 75 г/л	Прямой метод, газонаполненный пропорциональный счетчик с 2π-геометрией	1,8	П
Растворы <sup>239</sup> Pu, 85 % <sup>238</sup> Pu	Прямой метод, газонаполненный пропорциональный счетчик с 2π-геометрией	2,5	П
Раствор U-Pu, 400 г U/л, 0,4г <sup>239</sup> Pu/л	Прямой метод, газонаполненный пропорциональный счетчик с 2π-геометрией	1,8	П

1) Л – обзор литературы; П – обзор производственных установок.

ТТА – теноилтрифторацетон.

### Оборудование

#### Альфа-счетчик

Подходит целый ряд счетчиков различного типа. Критерием выбора является стабильность электронной системы, способность надежно работать при высоких скоростях счета и устойчивость к высокой бета-активности. Альфа-счетчик, использующий кремниевый поверхностно-барьерный детектор, должен содержать следующие составляющие: (1) удобную для перевозки светонепроницаемую камеру, в которую могут помещаться детектор с измерительной подложкой, (2) источник питания для напряжения смещения детектора, (3) предусилитель, (4) усилитель с дискриминатором или одноканальным анализатором, а также (5) счетчик и таймер.

#### Измерительные подложки

Рекомендуются подложки из нержавеющей стали, предпочтительно с электрополированной поверхностью, подходящие для измерительной камеры с поверхностно-барьерным детектором.

#### Основные источники погрешности

Наиболее часто встречающиеся погрешности могут быть обусловлены несколькими причинами:

- 1) статистикой счета;
- 2) неколичественным восстановлением Pu при процедуре экстракции;
- 3) самопоглощением, которое имеет место, если проба, подлежащая испарению на подложке, содержит нелетучие примеси, препятствующие получению «невесомого» источника. В этом случае более точные результаты можно получить путем обратной экстракции органической фазы с помощью 10 M азотной кислоты и электроосаждением Pu из водной фазы на подложку [327, 328]. Также может использоваться вакуумная сублимация с термоэлектродного катода прямого накала [329].

Известными мешающими примесями в данном методе [120] являются свободные сульфатные, фосфатные, фторидные и оксалатные ионы. Концентрация свободной серной кислоты должна поддерживаться ниже 0,1 *N*. Перед извлечением Pu из водного раствора азотной кислоты каждый присутствующий в пробе ион фтора должен быть связан нитратом алюминия.

Чтобы предотвратить образование полимера, все разбавления пробы следует проводить при концентрации HNO<sub>3</sub>, как минимум, 1 *M*.

*Требования по контролю качества измерений*

Отградуируйте альфа-счетчик с использованием стандартного плутониевого источника, обладающего известной активностью, выраженной в распадах в минуту. Выполните подсчет импульсов от известного плутониевого источника и вычислите коэффициент эффективности *E* по следующей формуле:

$$E = \frac{\text{измеренное количество импульсов / мин}}{\text{известное количество распадов / мин}}$$

Приготовьте синтетический образец с использованием стандартного плутониевого раствора. Этот раствор можно получить разбавлением более концентрированного раствора Pu, который был стандартизован с помощью точного титрометрического метода. Обработайте аликвоту пробы по полной процедуре. Рассчитайте коэффициент (степень) извлечения *R* по следующей формуле:

$$R = \frac{\text{измеренное количество плутония}}{\text{известное количество плутония}}$$

Очень важно наличие независимой программы контроля качества измерений, которая оценивает характеристики погрешности счетчика. Рекомендуется проводить регулярные оценки точности и прецизионности счетчика, исходя из графика его использования. Были опубликованы подходящие процедуры обеспечения качества [330, 331], которые нашли свое отражение в стандарте ANSI N15.36.

*Требования по анализу результатов измерений*

Рассчитайте удельную активность Pu в пробе с использованием следующей формулы:

$$S_t = W_8 S_8 + W_9 S_9 + W_0 S_0 + W_1 S_1 + W_2 S_2 \quad (4-45)$$

где  $S_t$  – суммарная удельная активность плутония в пробе, (распад/мин)/мкг;

$W_{(8,9,0,1 \text{ и } 2)}$  – массовая доля изотопов плутония 238, 239, 240, 241 и 242, соответственно;

$S_{(8,9,0,1 \text{ и } 2)}$  – удельная альфа-активность изотопов плутония, (распад/мин)/мкг.

Удельную альфа-активность изотопа можно рассчитать из его периода полураспада по следующей формуле:

$$\text{удельная активность } [(\text{распад/мин})/\text{мкг}] = \frac{7,93656 \times 10^{11}}{At_{1/2}} \quad (4-46)$$

где  $A$  – атомная масса изотопа;  
 $t_{1/2}$  – период полураспада, лет.

Массовая доля и/или удельные альфа-активности некоторых изотопов позволяют опустить некоторые члены в уравнении (4-45), поскольку они будут незначительными.

Количество плутония, приходящееся на аликвоту пробы, можно рассчитать по следующей формуле:

$$Pu = \frac{CF}{S_i V E R} \quad (4-47)$$

где  $Pu$  – количество плутония в пробе, мкг/мл;  
 $C$  – альфа-активность измерительной подложки, имп/мин;  
 $F$  – коэффициент разбавления;  
 $S_i$  – суммарная удельная активность плутония, (распад/мин)/мкг, [рассчитывается по уравнению (4-45)];  
 $V$  – объем разбавленной аликвоты пробы, мл;  
 $E$  – коэффициент эффективности альфа-счетчика;  
 $R$  – коэффициент извлечения.

#### *Обзор выбранной литературы*

Испытания, проведенные на растворах из аппаратов-растворителей заводов радиохимической переработки, показали, что для единичного определения достижима относительная средняя квадратическая погрешность в пределах от 3 % до 5 % для метода экстракции с ТТА при регистрации альфа-излучения органической фазы. Исследования методики обратной экстракции с растворами 10 М азотной кислоты на синтетическом растворителе (для удаления железа и циркония) продемонстрировали относительную среднюю квадратическую погрешность единичного определения, равную 0,8 % [326]. По результатам тестирования стандартных растворов степень извлечения плутония составила более 99,5 %.

Межлабораторное сличение результатов анализов с применением этого же метода показало относительное отклонение между лабораторными средними, равное 6,3 %. Относительное среднее лабораторное отличие от значения характеристики подготовленного стандартного образца, используемого для оценки метода, составило +2 % ± 16 % (при доверительной вероятности 95 %) [152].

#### *Обзор производственных установок*

На одной из установок метод полного альфа-счета применялся к серии контрольных стандартных образцов, приготовленных в качестве представительных стандартных образцов различных облученных технологических растворов. Стандартные образцы изготовлены без продуктов деления. В данном методе раствор разбавляется, и аликвота, излучающая от  $2,5 \times 10^4$  до  $5,0 \times 10^4$  имп/мин, помещается

на планшетку из нержавеющей стали. Раствор обезживается, обжигается, покрывается коллоидным раствором, и его излучение регистрируется с помощью наполненного метаном проточного пропорционального счетчика с  $2\pi$ -геометрией в течение от 4 до 10 минут.

Растворы, содержащие уран и нептуний, также измеряются непосредственно, без предварительной экстракции. Однако в суммарное количество импульсов необходимо внести поправку на эти альфа-излучатели с учетом их известных концентраций, определенных другими методами. В технологических растворах концентрация этих альфа-излучателей контролируется достаточно регулярно, так что не требуется анализа каждый раз, когда берется проба для определения содержания плутония.

Альфа-счетчик градуируется (определяется эффективность регистрации) каждые 8 часов посредством измерения четырех предметных стекол с электроосажденными стандартными образцами плутония. Градуировка периодически контролируется посредством анализа контрольных стандартных образцов с частотой примерно 20 измерений в месяц для каждого стандартного образца.

Ниже представлены случайные погрешности метода применительно к различным контрольным стандартным образцам:

Материал	Случайная погрешность (СКП), %
$^{239}\text{Pu}$ , раствор, 3 г/л	1,5
$^{239}\text{Pu}$ , раствор, 75 г/л	2,0
$^{238}\text{Pu}$ , раствор, 0,3 г/л	2,5
$^{238}\text{Pu}$ , раствор, 85 % $^{238}\text{Pu}$ , 0,04 г/л, с 3,5 г Np/л	2,9
Раствор урана, 400 г U/л, с 0,4 г $^{239}\text{Pu}$ /л	1,8

#### *Обзор программ межлабораторных сличений*

Для данного метода сведения из программ межлабораторных сличений отсутствуют.

## 4.10 Определение изотопного состава плутония

### 4.10.1 Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией

#### *Описание метода*

Наиболее предпочтительной и широко используемой методикой определения изотопного состава плутония является масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией. Если содержание изотопа  $^{238}\text{Pu}$  составляет менее 0,7 %, то для определения этого изотопа часто используется альфа-спектрометрический метод.

В общем случае, масс-спектрометрия применяется для изотопного анализа плутония в различных формах и в смесях с ураном. Чтобы получить очищенную фракцию плутония, пробу необходимо растворить в соответствующей кислотной среде и подвергнуть химической обработке. Особенно важно отделить от плутония U и Am, поскольку  $^{238}\text{U}$  и  $^{241}\text{Am}$  оказывают мешающее влияние (интерференция масс). Предполагаемая схема разделения представлена на рисунке 4.14. Для масс-спектрометрии используется очищенная фракция Pu (после разбавления, если это необходимо). Разделение должно проводиться как в стандартных образ-

цах, так и в анализируемых пробах плутония для удаления Am и других продуктов распада. Подробная процедура разделения и проведения масс-спектрометрического определения приведена в работе [322].

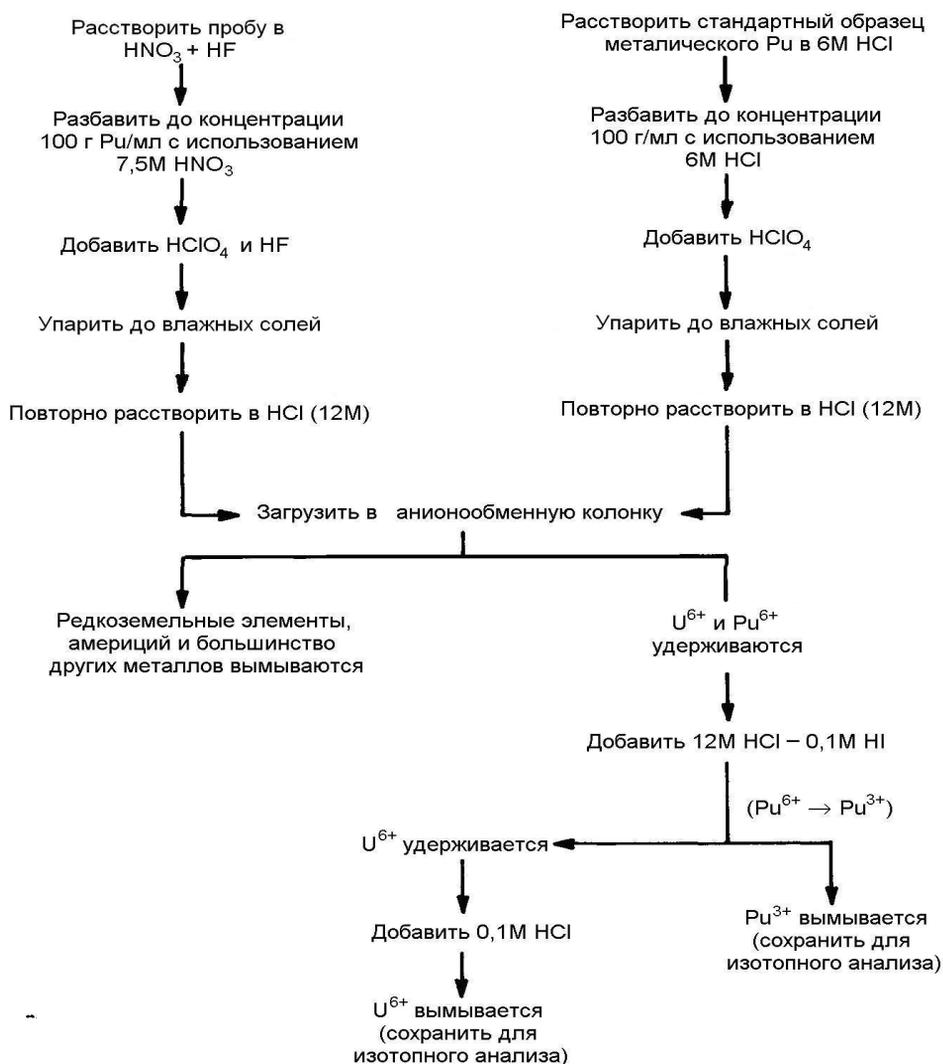


Рис. 4.14. Процедура предварительной химической подготовки плутониевой пробы и стандартных растворов

Аликвота очищенной фракции Pu выпаривается на нить накала масс-спектрометра. Через нее пропускают ток для образования клейкого оксида плутония и удаления кислоты, воды и некоторых органических веществ. Узел накаливания помещают внутрь ионного источника масс-спектрометра и проводят дегазацию. После этого нить(и) накала нагревают, следуя тщательно выбранному графику нагревания, чтобы испарить и ионизовать Pu. Однозарядные ионы металла, образующиеся в результате этой термической ионизации, ускоряются и фокусируются с помощью

электростатических ионных линз в секцию анализатора масс. Общий пучок ионов разделяется в соответствии с отношением массы к заряду ионов ( $m/e$ ). Путем соответствующего изменения магнитного поля (полей) или ускоряющего потенциала, или их обоих, разделенные пучки ионов последовательно фокусируются на детекторе, представляющем собой либо цилиндр Фарадея, либо электронный умножитель, либо блок фотоумножителя. Далее ток или импульсы детектора усиливаются и регистрируются, как функция массы, на ленточном самописце или с помощью цифровой регистрирующей системы. Для каждой массы изотопа измеряют амплитуду тока (интенсивность) пика и рассчитывают средние изотопные отношения относительно интенсивности пика  $^{239}\text{Pu}$ . Полученные отношения корректируют с учетом нелинейности системы детектор/регистрирующая система, а также с учетом массовой дискриминации (разрешающей способности по массе) данного масс-спектрометра. На основании откорректированных изотопных отношений рассчитывается изотопный состав плутония в атомных и массовых процентах. В качестве альтернативы, вместо того, чтобы рассчитывать изотопные отношения, можно откорректировать измеренные интенсивности на нелинейности и разрешающую способность по массе, а затем нормировать все интенсивности. Количество плутония, которое необходимо нанести на нить накала для проведения анализа, составляет от  $10^{-9}$  до  $10^{-6}$  г в зависимости от чувствительности масс-спектрометра.

Были предложены различные модификации этой процедуры, в которых уран и плутоний выделяются вместе и последовательно анализируются посредством увеличения температуры нити накала [333, 334]. В «методе смоляных шариков»<sup>10</sup>, разработанном в Ок-Риджской национальной лаборатории, плутоний и уран адсорбируются на анионообменных смоляных шариках [335-337]. Один смоляной шарик загружается в масс-спектрометр. Анализируют последовательно Pu и U при различной температуре нити накала. Обычная температура для анализа плутония составляет от 1450 °С до 1500 °С. По завершении анализа плутония температура медленно повышается, чтобы выжечь избыток Pu. Поскольку в это же время происходит испарение урана, для того, чтобы избежать разделения урана на части (фракционирования), необходимо внимательно следить за тем, чтобы длительность этого этапа не превышала 15 минут. Затем анализируется уран при температуре от 1700 °С до 1800 °С.

#### *Области применения*

Метод применим к широкому диапазону физических и химических форм плутония от высокочистого диоксида плутония до растворов отработавшего топлива из аппаратов-растворителей. Однако растворы отработавшего топлива аппаратов-растворителей чаще анализируют методом масс-спектрометрии с изотопным разбавлением, поскольку помимо определения изотопного содержания плутония представляет интерес также концентрация плутония. Анализируемый раствор содержит высокочистую фракцию плутония, выделенную из растворов, приготовленных растворением металлического плутония и сплавов, оксидов плутония, смешанных оксидов урана и плутония и изготовленного плутонийсодержащего ядерного топлива.

10 Метод, известный под названием «ризинбит».

Методика смоляных шариков [335-337] особенно полезна для изотопного анализа Pu и U в высокорadioактивных растворах отработавшего топлива. Использование этой методики рекомендуется для ситуаций, при которых пробы должны перемещаться на некоторое расстояние. Шарики могут упаковываться и перемещаться без необходимости экранировки. Для повседневного технологического контроля и учета на ядерной установке, возможно, более полезной является аналитическая схема, представленная на рисунке 4.14. Для подготовки смоляных шариков требуется от 20 до 30 ч сохранения контакта раствора со смолой.

#### *Характеристики погрешности*

В таблице 4.43 приведены характеристики погрешности метода, применяемого для анализа различных материалов, которые можно встретить на производственных установках, в программах межлабораторных сличений, а также в литературе. Там, где это подходит, для аналогичных материалов перечислены невзвешенные средние значения характеристик погрешности из различных лабораторий и приведены их диапазоны. Более подробную информацию по конкретным применениям метода можно найти далее в этом разделе.

#### *Оборудование*

##### Масс-спектрометр

Типовой термоионизационный масс-спектрометр имеет радиус кривизны 30,5 см (12 дюймов), сектор 60° или 90°, одинарную или двойную фокусировку.

Минимальные технические требования для такого масс-спектрометра включают следующее:

##### 1) Ионный источник

- Термоионизационный источник с узлом накаливания из трех нитей накала. При использовании системы детектирования с подсчетом ионов допустимо применение одной нити накала V-образной формы.
- Стабилизатор источника тока нити накала с коэффициентом одна часть на  $10^4$  или лучше.
- Смотровое окно из пирекса или кварца для наблюдения за испарителем.

##### 2) Анализатор масс

- Разрешение по массе, равное 600 (при массе 239) или лучше.
- Чувствительность по изотопному составу, как минимум, 20 000 при разрешении 600 и при давлении в анализаторе (пролетной трубке) менее  $5 \times 10^{-8}$  торр. Чувствительность по изотопному составу измеряется в местах расположения масс 238 и 237 на спектре, полученном от природного урана.

##### 3) Вакуум

- Минимальный уровень вакуума  $5 \times 10^{-8}$  торр в анализаторе и  $1 \times 10^{-7}$  торр – в камере ионного источника.
- Скорость откачки, достаточная для поддержания вакуума на уровне глубже  $5 \times 10^{-8}$  торр на протяжении всего анализа, пока нить(и) накала является горячей.

- Раздельное откачивание камеры ионного источника и анализатора с помощью запорного клапана, находящегося между камерой ионного источника и анализатором.
  - Введение проб через вакуумный шлюз с помощью подающей каретки или системы держателей нескольких источников.
- 4) Система детектирования
- Общая чувствительность прибора  $1 \times 10^{-9}$  А·с/мкг или лучше; т.е. интенсивность пика изотопа  $^{239}\text{Pu}$  (измеренная на входе электронного умножителя), как минимум,  $1 \times 10^{-13}$  А при средней продолжительности измерения 1000 с при загрузке 0,1 мкг Pu в специальное углубление испарителя с заданным коэффициентом усиления и постоянной времени 1 с.
  - Первичный детектор с электронным умножителем со стабильным коэффициентом усиления по току, равным  $10^5$ , или эквивалентный сцинтилляционный блок фотоумножителя. Рабочий режим электронного умножителя – счет импульсов или измерение постоянного тока (интегрирование).
  - Система регистрации данных в соответствии с пожеланиями пользователя, однако, она должна включать осциллограф или ленточный самописец, позволяющий видеть пики при настройке спектрометра.

Вспомогательные устройства масс-спектрометра

- (1) Материал нитей накала – высокочистые рений, вольфрам или тантал, полученные методом электронно-лучевой зонной очистки.
- (2) Формирующий держатель нити накала.
- (3) Узлы накаливания.
- (4) Сварочный аппарат для точечной сварки.
- (5) Загрузочное устройство испарителя.
- (6) Камера отжига, способная нагревать нити накала до  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ , для дегазации в условиях вакуума с глубиной ниже  $1 \times 10^{-6}$  торр.
- (7) Оптический пирометр с верхним пределом до минимум  $2500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Другое оборудование

- (1) Ионообменные колонки: внутренний диаметр от 4 до 6 мм, длина от 4 до 6 см с капельницей в нижней части и резервуаром емкостью от 2 до 3 мл в верхней части.
- (2) Кварцевый дистилляционный аппарат для дистилляции воды и кислот.
- (3) Скруббер хлорной кислоты. Процедура анионообменного разделения предусматривает окисление плутония до Pu(VI) с помощью хлорной кислоты. Было показано, что высокоэффективная система обработки дымлением хлорной кислотой (см. рисунок 4.15) обеспечивает возможность безопасной работы с хлорной кислотой в перчаточных боксах [338].

**Таблица 4.43 – Характеристики погрешности: определение содержания изотопов плутония методом масс-спектрометрии с поверхностной ионизацией**

Область применения	Характеристики погрешности (СКП), %		Источник <sup>1)</sup>
	Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
PuO <sub>2</sub> , порошок:			
1,5 % <sup>241</sup> Pu	0,91 (от 0,52 до 1,4)	–	С
86 % <sup>239</sup> Pu	0,024 (от 0,012 до 0,038)	–	С
Pu, металл:			
0,01 % <sup>238</sup> Pu	20	–	П
93,8 % <sup>239</sup> Pu	0,10	–	П
5,8 % <sup>240</sup> Pu	0,26	–	П
0,3 % <sup>241</sup> Pu	0,81	–	П
0,03 % <sup>242</sup> Pu	7,1	–	П
(Pu, U)O <sub>2</sub> , порошок:			
88 % <sup>239</sup> Pu	0,031 <sup>2)</sup>	0,01	П
1,7 % <sup>241</sup> Pu	0,83	–	С
86 % <sup>239</sup> Pu	0,047	–	С
(Pu, U)O <sub>2</sub> , таблетки:			
1,7 % <sup>241</sup> Pu	0,78	–	С
86 % <sup>239</sup> Pu	0,064	–	С
Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , растворы:			
от 0,001 до 100% изотопа	от 5 до 0,05	–	Л
83 % <sup>239</sup> Pu	0,070 (от 0,013 до 0,14)	–	С
1,3 % <sup>241</sup> Pu	0,61 (от 0,30 до 1,0)	–	С
атомное отношение от 0,00012 до 0,25 ( <sup>241</sup> Pu/ <sup>239</sup> Pu)	от 3,8 до 0,054	–	С

1) Л – обзор литературы, П – обзор производственных установок, С – обзор программ межлабораторных сравнений.

2) Включает погрешность пробоотбора.

### Стоимость

Приборы с поверхностной ионизацией с одноступенчатым магнитным анализатором, цилиндром Фарадея и/или детектирующей системой на базе электронного умножителя и ленточным самописцем можно приобрести за сумму приблизительно 100 000 долларов США, в зависимости от комплектации. Автоматические системы для разбиения пиков на составляющие, а также сбора и обработки данных в цифровом формате стоят примерно от 25 000 до 40 000 долларов США. Приборы с двухступенчатым магнитным анализатором, в которых применяется детектирование в режиме счета импульсов с предусмотренным автоматизированным обеспечением сканирования по массам, а также с системой сбора и обработки данных в цифровом формате оцениваются в сумму приблизительно 150 000 долларов США. Приобретение дополнительного оборудования, такого, как перчаточные боксы, вспомогательные вакуумные системы и ламинарные шкафы может увеличить стоимость спектрометрического оборудования еще на 10 000 – 50 000 долларов США.

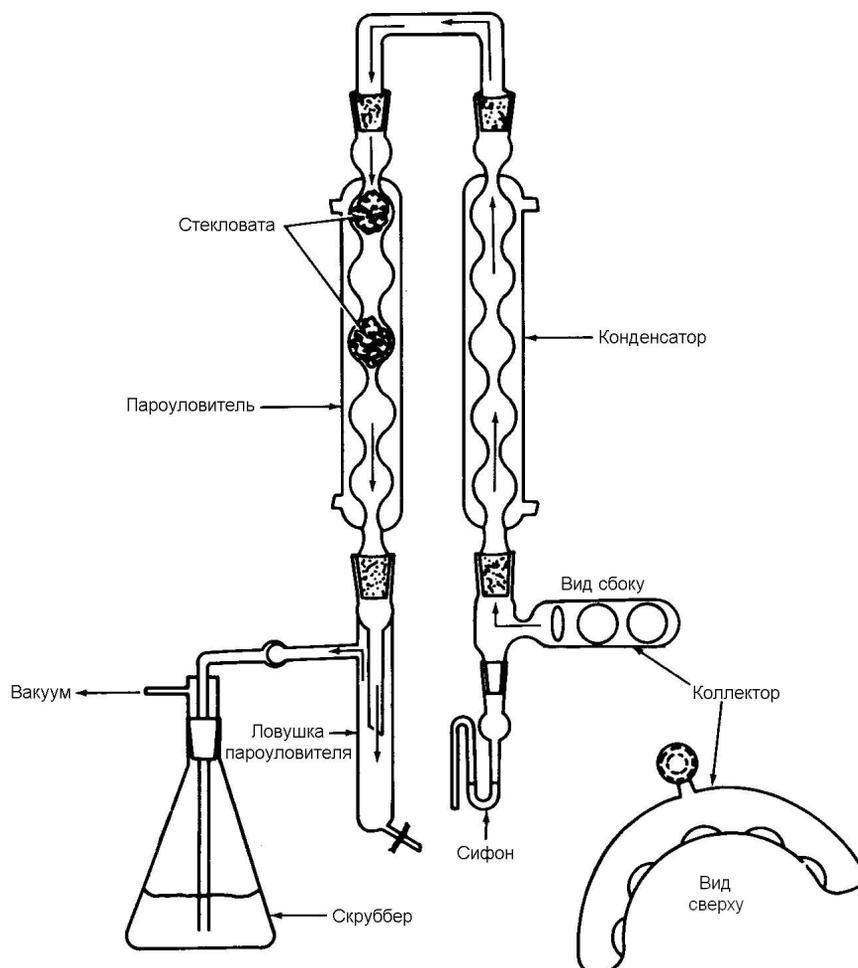


Рис. 4.15. Высокoэффеkтивная система дымления хлорной кислоты. Подробное описание см. в работе [338]

#### Основные источники погрешности

Подробное описание источников погрешности и мешающих элементов приведено в [332]. Здесь в сжатом виде представлены только основные факторы, которые необходимо принимать во внимание.

#### Разрешающая способность источника

Полученные при нагревании ионы более легких изотопов легче испаряются и ионизируются по сравнению с ионами более тяжелых изотопов того же элемента. Разделение является сложным, зависящим от времени, процессом. Необходимо строго придерживаться воспроизводимой аналитической процедуры. Такая процедура должна обеспечить поддержание в контролируемом состоянии таких факторов, как температура нити накала, загрузка испарителя, кислотность пробы, химическая форма и степень окисления элемента, процедура установки пробы, процедура дегазации, а также температура и температурный график нагревания [142, 259].

Разрешающая способность ионно-оптической системы

Ионные линзы и анализатор масс с магнитным сектором не являются совершенными. В результате путь иона от выходной щели ионного источника до входной щели ионного коллектора/детектора не является одинаковым для всех ионов с заданным отношением  $m/e$ . Чтобы свести этот эффект к минимуму, необходим высокий ускоряющий потенциал и большой коэффициент переноса ионов. В этом случае также необходимо обеспечить воспроизводимость рабочих условий работы спектрометра для стандартного образца и анализируемой пробы или для последовательных загрузок испарителя одной и той же пробой. Это обеспечивается механической регулировкой узла накаливания в ионном источнике, фокуса ионных линз, режима сканирования и скорости сканирования.

Разрешающая способность электронного умножителя и нелинейности в системе усиления и регистрации ионного тока

Процедура, представленная в [332], включает процедуры градуировки, необходимые для введения в результаты измерений поправок на указанные выше источники погрешности. При определении коэффициента массовой дискриминации поправки на разрешающие способности источника, ионно-оптической системы и электронного умножителя были объединены. Этот коэффициент определяется с использованием стандартных образцов урана из НБС, главным образом, U-500. Также рекомендуется проверять коэффициент массовой дискриминации с помощью анализа одного из стандартных образцов НБС изотопного состава плутония.

Мешающие примеси

Точность масс-спектрометрического определения изотопного состава плутония зависит от отсутствия ионов той же номинальной массы, что и масса измеряемых ионов плутония. Основными мешающими примесями являются  $^{238}\text{U}$  и  $^{241}\text{Am}$ . Эти примеси удаляются с высокими коэффициентами разделения при применении процедуры ионного обмена [119] или экстракции [339].

Если не предпринять особых мер предосторожности, чтобы воспрепятствовать перекрестному загрязнению проб во время предварительной химической обработки и подготовки, можно получить значительные погрешности результатов измерений. Кроме того, в атмосфере ядерных лабораторий традиционным загрязняющим веществом может быть уран. Поэтому особую важность приобретает тщательная уборка в рабочих зонах.

Материал нитей накала, все реактивы и контейнеры для хранения реактивов должны иметь низкие уровни содержания урана, поскольку они могут внести значительный вклад в аппаратурный фон в массовых координатах, соответствующих изотопам урана. Значение аппаратурного фона рекомендуется определять каждый раз при использовании новой партии реактивов или нового материала нитей накала. Если значение фона неприемлемо высоко, необходимо использовать более чистые материалы нитей накала и/или реактивы.

Интерференция также может быть вызвана эффектом памяти источника. Эффекты памяти обусловлены отложением материала на фокусирующих пластинах и диафрагмах ионного источника. Некоторые из поверхностных отложений откаляются во время анализа следующей пробы и ионизируются, а затем подвергаются

анализу массы вместе с пробой. Если прибор используется для изотопного анализа проб урана и плутония, необходимо проверить присутствие эффекта памяти от обычно интенсивного пика  $^{238}\text{U}$ . По мере возможности, пробы урана и плутония должны анализироваться на отдельных приборах или, по крайней мере, в разное время с использованием двух источников, одного – для образцов плутония, а другого – для образцов урана. При определенной конструкции ионного источника можно не получить значимых результатов измерения  $^{238}\text{Pu}$  после анализа урана, если не удалить и не очистить щели первых диафрагм источника (ближайших к узлу накаливания). Кроме того, часто в виде основного загрязняющего вещества окружающей среды присутствует уран, который трудно полностью удалить. По этой причине, когда изотопное содержание  $^{238}\text{Pu}$  составляет менее 0,7 массовых процентов, рекомендуется проводить определение этого изотопа с помощью амплитудного анализа альфа-излучения (альфа-спектрометрии).

#### *Требования по контролю качества измерений*

Рекомендуется каждый день, в который анализируются образцы Pu, проводить анализ первичного стандартного образца Pu, очень близкого по составу к определяемому изотопному составу (например, NBS 946). Необходимо создать контрольные карты средних значений для каждого изотопного отношения и для диапазона этих отношений для каждой загрузки испарителя. Когда значение отношения  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  выходит за пределы среднего значения на уровне значимости 0,05, перед тем, как продолжать анализ проб, необходимо исследовать причину(ы) такого смещения. Рекомендуется проведение измерения второго стандартного образца НБС сразу после возникновения аномальной ситуации. Это поможет исключить ошибку оператора, как возможную причину возникшей проблемы.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Первичные данные по изотопному составу, обычно получаемые с помощью цифровой регистрирующей системы или ленточного самописца, должны быть откорректированы на нелинейности в детектирующей/регистрирующей системе и коэффициент массовой дискриминации (разрешающую способность) масс-спектрометра. Используя откорректированные изотопные интенсивности (пиков), можно рассчитать изотопный состав плутония в атомных процентах, массовых процентах или в виде отношения одного из изотопов к (основному) изотопу  $^{239}\text{Pu}$ . Вычисления относительно просты и могут быть выполнены с помощью настольного калькулятора. Однако при обработке большого числа результатов анализов рекомендуется применение компьютера. Подробные процедуры расчета изотопных составов можно найти в работах [34, 142, 261-263, 332].

#### *Обзор выбранной литературы*

Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией применяется для определения изотопного состава плутония в любой форме. Этот метод можно считать абсолютным в том смысле, что коэффициент массовой дискриминации можно определить с использованием соответствующих стандартных образцов изотопного состава.

Достижимая точность определяется относительными содержаниями каждого изотопа. При изотопном анализе плутония можно ожидать следующих приближительных значений относительных средних квадратических погрешностей [340]:

Относительное содержание, массовые %	Случайная погрешность (СКП), %
0,001 – 0,01	5
0,01 – 0,1	3
0,1 – 1	0,2
1 – 10	0,1
10 – 100	0,05

В методе масс-спектрометрии измеряются изотопные отношения. Иногда в качестве изотопа сравнения используется  $^{239}\text{Pu}$ , как в методе, описываемом в этом разделе. В других случаях в качестве изотопа сравнения предпочитают использовать  $^{240}\text{Pu}$  [339].

В последнем выпуске сборника Американского общества по тестированию и материалам, посвященного стандартным методам масс-спектрометрии [339], утверждается, что изотопные отношения могут быть измерены с погрешностями, представленными в таблице 4.44 для двух наборов лабораторных условий. Эти приведенные значения погрешностей также, в некоторой степени, основываются на опыте анализа изотопных отношений в случаях, когда средняя интенсивность тока ионов плутония составляет  $(1 - 2) \times 10^{-11}$  А.

Точность измерений изотопного отношения оценивалась в идеальных условиях [339], когда из высокочистых разделенных изотопов были приготовлены синтетические градуировочные смеси. В оценке учитывались три фактора: аналитическая погрешность метода масс-спектрометрии (прецизионность измерения отношения), возможная систематическая погрешность состава разделенных изотопов и возможная систематическая погрешность химического анализа. В этих условиях при наиболее удобном изотопном отношении, равном единице, относительная погрешность обычно будет попадать в интервал между 0,03 % и 0,07 %. Для отношения в диапазоне от 1 до 20 оценка относительной погрешности находится в пределах 0,15 %.

**Таблица 4.44 – Типовые характеристики погрешности для определения изотопных отношений плутония методом масс-спектрометрии с поверхностной ионизацией [339]**

Отношение	Погрешность для высокочистых условий (СКП), %	Погрешность для производственных условий (СКП), %
1	0,01	от 0,025 до 0,1
100	от 0,05 до 0,1	от 0,1 до 0,25
200	от 0,15 до 0,25	от 0,25 до 0,5
500	от 0,25 до 0,5	от 0,5 до 1,5
1000	от 1 до 2	от 2,5 до 5

Для проведения анализов в целях обеспечения гарантий нераспространения, когда возникает необходимость отправки взятых проб на некоторое расстояние, рекомендуется метод смоляных шариков. Разработка методики в основном велась на многоступенчатых приборах, однако также успешно был применен одноступенчатый масс-спектрометр [341]. Вследствие небольшого количества материала, адсорбируемого на смоляном шарике, масс-спектрометр должен быть оборудован детектирующей системой на основе счетчика импульсов. Обычно на каждом из шариков находилось от 1 до 3 нг плутония и урана. При отношении U/Pu начального раствора аппарата-растворителя в диапазоне от 50 до 300 можно получить удовлетворительные результаты анализа изотопного состава обоих элементов. При определении  $^{238}\text{Pu}$  в присутствии урана могут возникнуть проблемы с точностью результатов. Была проведена подробная оценка погрешности методики смоляных шариков [342] с использованием в качестве анализируемых проб стандартных образцов НБС изотопного состава. Указанная погрешность составила 0,5 % (СКП) для второстепенных изотопов при концентрации 1 % и 0,1 % (СКП) – для основных изотопов при концентрации 50 %.

#### *Обзор производственных установок*

Метод масс-спектрометрии с поверхностной ионизацией для анализа изотопного состава плутония используют несколько производственных установок, и на двух из них имелись данные по характеристикам погрешности.

На первой установке для металлического плутония проводилось предварительное разделение методом ионного обмена с целью удаления  $^{241}\text{Am}$ . Для анализа аликвоты очищенного образца массой 5 мкг использовался масс-спектрометр с одинарной фокусировкой и двойной нитью накала с системой детектирования постоянного тока и автоматического накопления и обработки данных. Градуировочный коэффициент массовой дискриминации определяется посредством анализа трех стандартных образцов НБС типа U-500 в неделю.

Градуировка проверяется с помощью анализа контрольного стандартного образца металлического плутония с той же самой частотой.

Случайная погрешность метода в случае измерения металлического плутония при указанных уровнях представлена ниже:

Относительное содержание	Случайная погрешность (СКП), %
0,01 % $^{238}\text{Pu}$	20
93,8 % $^{239}\text{Pu}$	0,10
5,8 % $^{240}\text{Pu}$	0,26
0,3 % $^{241}\text{Pu}$	0,81
0,03 % $^{242}\text{Pu}$	7,1

На второй установке для измерения смеси оксидов Pu-U использовался высокоточный масс-спектрометр с двойной фокусировкой с системой детектирования постоянного тока и автоматическим накоплением и обработкой данных. Проба подвергалась двойной процедуре ионного обмена с целью удаления  $^{241}\text{Am}$  и изо-

топов U. Коэффициент массовой дискриминации периодически определяется по результатам анализа стандартного образца НБС типа U-500, а градуировка проверяется с помощью анализа «слепых» контрольных стандартных образцов.

Случайная погрешность метода для  $^{239}\text{Pu}$  составляет 0,031 % (СКП) для оксида  $(\text{Pu,U})\text{O}_2$  при уровне содержания  $^{239}\text{Pu}$ , равном 88 %. Систематическая погрешность, составляющая 0,01 % (СКП), определялась статистическим объединением случайной погрешности среднего значения результатов определений контрольных стандартных образцов и суммарной погрешности аттестованного значения характеристик этих стандартных образцов.

#### *Обзор программ межлабораторных сличений*

В программе SALE [154] метод масс-спектрометрии с поверхностной ионизацией применялся для измерения большого количества материалов с целью определения содержания изотопов  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{241}\text{Pu}$ . Конкретные методы, примененные различными лабораториями, указаны не были. В таблице 4.45 представлены внутрилабораторные значения случайных погрешностей данного метода в отношении перечисленных материалов.

**Таблица 4.45 – Определение изотопного состава плутония методом масс-спектрометрии с поверхностной ионизацией – программа межлабораторных сличений SALE**

Область применения	Изотоп $^{239}\text{Pu}$		Изотоп $^{241}\text{Pu}$	
	Относительное содержание, %	Случайная погрешность (СКП), %	Относительное содержание, %	Случайная погрешность (СКП), %
$\text{PuO}_2$ , порошок	86	0,038	1,5	0,62
		0,012		1,4
		0,025		0,52
		0,019		1,1
$(\text{Pu,U})\text{O}_2$ , порошок	86	0,067	1,7	1,3
		0,026		0,38
$(\text{Pu,U})\text{O}_2$ , таблетки	86	0,064	1,7	0,78
$\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$	83	0,14	1,3	0,78
		0,090		1,0
		0,036		0,30
		0,013		0,37

Программа сличений результатов анализа образцов изотопов плутония [Р. Л. Карпенгер, Завод «Рокки Флэтс», неопубликованная информация, август 1980 – январь 1981] включает масс-спектрометрию для определения изотопных отношений плутония для одного оксидного и пяти нитратных материалов. После предварительного отделения  $^{241}\text{Am}$  (экстракцией растворителем или ионным обменом) подготавливаются три загрузки испарителя, и проводится измерение для

каждой пробы. Конкретных деталей методики измерений не приводится. На рисунке 4.16 представлены характеристики погрешности метода по шести различным обмениваемым материалам для шести участвующих лабораторий. Случайная погрешность представлена на графике как функция атомных отношений отдельных изотопов Pu ( $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$  и  $^{242}\text{Pu}$ ) к изотопу  $^{239}\text{Pu}$ . Каждая кривая определяется четырьмя значениями полученных отношений, относящихся к каждому из шести обмениваемых образцов (24 точки на каждой кривой). Среднее значение по шести лабораториям показывает, что для метода можно ожидать случайные погрешности в диапазоне от 0,054 % до 3,8 % (СКП) при изменении атомных отношений от 0,25 до 0,00012. Различия, заметные в характеристиках погрешности метода, вызванные различием типов материалов, не значимы.

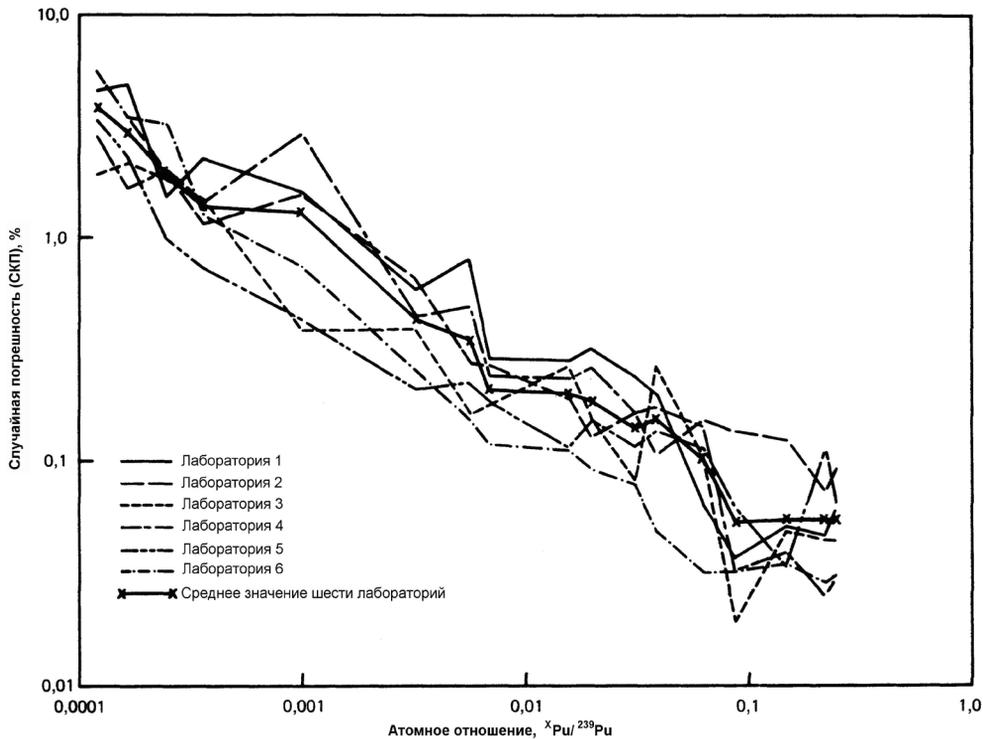


Рис. 4.16. Масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией – характеристики погрешности из программы межлабораторных сличений образцов изотопного состава плутония

#### 4.10.2 Альфа-спектрометрия

##### Описание метода

Часто требуется определить относительное содержание изотопа  $^{238}\text{Pu}$  с помощью метода, отличного от масс-спектрометрии. В особенности это касается проб, содержание  $^{238}\text{Pu}$  в которых является слишком низким для точного масс-спектрометрического измерения, или проб, в которых присутствует интерференция со стороны  $^{238}\text{U}$  либо в виде фона в масс-спектрометре, либо в виде загрязнения про-

бы. В качестве альтернативного метода для определения относительного изотопного содержания  $^{238}\text{Pu}$  в диапазоне от 0,01 до 0,7 массовых процентов предлагается использование альфа-спектрометрии [343, 344]. Масс-спектрометрию следует использовать для измерения более высоких значений изотопного содержания, но она также может использоваться для таких низких значений изотопных содержаний  $^{238}\text{Pu}$ , как 0,1 массового процента, в зависимости от типа масс-спектрометра, размера используемой пробы и степени очистки от  $^{238}\text{U}$ , которая достигается с помощью предварительного химического разделения.

Альфа-спектрометрия особенно подходит для определения  $^{238}\text{Pu}$  вследствие высокой удельной альфа-активности этого изотопа по отношению к другим альфа-активным изотомам плутония. Например, в плутониевом образце, содержащем 0,15 %  $^{238}\text{Pu}$ , 86 %  $^{239}\text{Pu}$  и 11,5 %  $^{240}\text{Pu}$ , почти 25 % от суммарной альфа-активности составляет вклад от  $^{238}\text{Pu}$ . При расчете суммарной альфа-активности необходимо учитывать только указанные выше изотопы. Удельные альфа-активности изотопов  $^{241}\text{Pu}$  и  $^{242}\text{Pu}$  являются слишком низкими, чтобы дать значительный вклад, и ими можно смело пренебречь, даже когда изотопное содержание каждого из них составляет 10 массовых процентов. Энергии альфа-частиц, испускаемых этими двумя изотопами, находятся за пределами энергетического диапазона измерений. Альфа-пики изотопа  $^{238}\text{Pu}$  на линиях 5,50 и 5,46 МэВ хорошо разрешаются от группы альфа-пигов изотопов  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{240}\text{Pu}$  в энергетической области от 5,11 до 5,17 МэВ. Пики в группе  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{240}\text{Pu}$  друг от друга не разрешаются. Спектры каждого из изотопов, полученные при высоком разрешении, можно найти в работе [345]. В таблице 4.46 перечислены основные альфа-пики интересующих нас изотопов.

**Таблица 4.46 – Основные используемые альфа-пики изотопов плутония <sup>1)</sup>**

Изотоп	Период полураспада, $t_{1/2}$ , лет	Энергия альфа-частиц, МэВ	Относительный вклад альфа-частиц, %
$^{238}\text{Pu}$		5,499	72
		5,456	28
$^{239}\text{Pu}$	24,119	5,157	73,3
		5,145	15,1
		5,107	11,5
$^{240}\text{Pu}$	6,537	5,168	76
		5,123	24
$^{241}\text{Am}$	432,5	5,486	86
		5,443	12,7
		5,389	1,3

1) Данные взяты из [345]. Значения периодов полураспада были обновлены до значений, принятых на данный момент [32]. Пики низкой распространенности (менее 0,1 %) не включены.

Порция подходящего раствора материала, содержащего плутоний, разбавляется в 1 М азотной кислоты. Аликвота разбавленного раствора экстрагируется с

помощью равного объема 0,5 М ТТА в ксилол. Аликвота органической фазы выпаривается на измерительную подложку. Помимо этого, фракция Pu может быть извлечена и очищена с помощью процедуры ионного обмена. В этом случае на подложку выпаривается аликвота очищенной фракции Pu. Для оптимальной работы существенным является приготовление «невесомой», однородно распределенной пробы. Присутствие инертного остатка может привести к поглощению альфа-излучения и ухудшению альфа-спектра. Хорошие результаты дает рекомендуемая процедура, включающая электроосаждение экстракта органической фазы и последующую обработку подложки пламенем. Измеряется альфа-спектр в диапазоне энергий от 5 до 6 МэВ с использованием кремниевого поверхностно-барьерного детектора с соответствующей электроникой и многоканальным анализатором. Измеряют суммарное число импульсов в пиках  $^{238}\text{Pu}$  и ( $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$ ) и вводят поправки на фон. Изотопное содержание изотопа  $^{238}\text{Pu}$  вычисляется из отношения альфа-активности, обусловленной  $^{238}\text{Pu}$ , к общей альфа-активности, а изотопное содержание  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{240}\text{Pu}$  определяется с помощью масс-спектрометрического анализа на отдельной порции пробы. Для единичного определения требуется всего несколько минут на подготовку источника (начиная с очищенной фракции Pu) и приблизительно 10 мин – на подсчет импульсов. Подробности этой процедуры можно найти в работе [346].

#### *Области применения*

Этот метод применяется для плутонийсодержащих материалов, относительное содержание изотопа  $^{238}\text{Pu}$  в которых является слишком низким для точного измерения с использованием масс-спектрометрии, или в ситуациях, при которых существует заметная интерференция от  $^{238}\text{U}$ . Точное измерение относительного содержания  $^{238}\text{Pu}$  является очень важным для калориметрических измерений общего количества плутония, поскольку  $^{238}\text{Pu}$  дает значительную долю тепловой энергии. Альфа-спектрометрия используется как альтернативный метод для определения относительного содержания изотопа  $^{238}\text{Pu}$  в диапазоне от 0,01 до 0,7 массовых процентов.

#### *Характеристики погрешности*

В одном из представленных в литературе применений этого метода приводится случайная погрешность 2 % (СКП) или меньше для содержания  $^{238}\text{Pu}$  на уровне 0,01 % [54]. Текущие данные по характеристикам погрешности из обзоров производственных установок и из других литературных источников не приводятся. В программах межлабораторных сличений этот метод также не оценивался.

#### *Оборудование*

##### Альфа-спектрометр

Этот спектрометр должен содержать следующие компоненты:

- 1) Кремниевый поверхностно-барьерный детектор с площадью активной зоны 100 мм<sup>2</sup>, глубиной обедненного слоя 100 мкм и разрешением 20 кэВ или менее для ширины пика на половине его высоты (для  $^{241}\text{Am}$ , энергия альфа-частиц 5,486 МэВ) является подходящим. Должен быть предусмотрен детектор с задним микроточечным соединителем.

- 2) Вакуумируемая светонепроницаемая камера, в которой могут монтировать-ся детектор с подложкой. Поверхностно-барьерные детекторы могут работать при атмосферном давлении. Однако неупругое рассеяние альфа-частиц воздухом снижает разрешение. Рекомендуется вакуумирование камеры с помощью форвакуумного насоса до давления от  $1 \times 10^{-2}$  до  $5 \times 10^{-2}$  торр. Форвакуумный насос должен иметь подходящую ловушку между ним и камерой с целью предотвращения обратного выброса масла насоса. Также необходимо блокировочное устройство, которое предотвращает приложение напряжения смещения к детектору до тех пор, пока воздух в камере не будет откачан. Альфа-спектрометр должен работать в среде с контролируемыми температурой и влажностью.
- 3) Предусилитель на основе зарядочувствительного полевого транзистора с шумом, не превышающим 4,6 кэВ при использовании с кремниевым поверхностно-барьерным детектором (емкость 100 пФ).
- 4) Источник напряжения смещения для детектора, от 0 до 1000 В, с возможностью непрерывного изменения, хорошо регулируемый и стабильный.
- 5) Основной усилитель спектрометра с низким шумом, с регулируемыми параметрами формы и восстановлением базовой линии.
- 6) Дополнительный смещающий усилитель и растягиватель импульсов, с плавной регулировкой коэффициента усиления и автоматической режекцией наложенных импульсов.
- 7) Многоканальный анализатор амплитуды импульсов. Самым универсальным и удобным является 512-канальный анализатор, поскольку его можно использовать для получения данных от одного до четырех детекторов одновременно. Даже если используется только один детектор, такой анализатор обладает преимуществом, заключающимся в возможности хранения фоновых значений в отдельной подгруппе и электронном вычитании фона из рассматриваемого спектра, а также в возможности хранения и сравнения нескольких спектров. Особенно удобным является анализатор, позволяющий устанавливать окна вокруг интересующих пиков и осуществлять электронную интеграцию. Анализатор должен принимать импульсы амплитудой от 0 до 10 В и шириной от 3 до 6 мкс и должен иметь емкость, соответствующую  $10^6$  импульсов на канал.
- 8) Для вывода данных из многоканального анализатора могут использоваться телетайп, принтер или другие периферийные устройства.

#### Измерительные подложки

В качестве подложки рекомендуются хорошо отполированные диски из Pt или Ta диаметром 1 дюйм и толщиной 0,002 дюйма (диаметром 25,4 мм и толщиной 0,051 мм). Более предпочтительной является платина. В центре диска делают углубление диаметром 4 мм с помощью отполированного на огне стеклянного стержня или закругленного конца маленькой пробирки. Рекомендуются покровные предметные стекла микроскопа размером  $25 \times 25 \times 0,12$  мм [347]. Эти стекла должны иметь гладкую отполированную поверхность и быть недорогими и однократными; однако, обращение с ними и их обжиг требуют осторожности.

К необходимому оборудованию также относятся инфракрасная нагревающая лампа и одноразовые микропипетки.

#### *Основные источники погрешности*

Наиболее часто встречающиеся погрешности обусловлены следующими причинами:

- 1) статистикой счета;
- 2) масс-спектрометрическим определением относительного содержания изотопов  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{240}\text{Pu}$ ;
- 3) неопределенностями значений периодов полураспада изотопов  $\text{Pu}$ ;
- 4) толщиной или неоднородностью отложений на подложках.

Америций-241, который всегда присутствует, как результат распада  $^{241}\text{Pu}$ , составляет прямую помеху (см. таблицу 4.46) и должен удаляться перед определением  $^{238}\text{Pu}$ . Процедура ионного обмена, представленная в [346], дает хорошее отделение плутония от  $^{241}\text{Am}$ , а также от других нуклидов, таких как  $^{232}\text{U}$ ,  $^{243}\text{Am}$ ,  $^{245}\text{Cm}$  и  $^{249}\text{Bk}$ , которые могли бы оказать мешающее влияние на определение амплитуды импульсов альфа-излучения. Поскольку при определении плутония измеряется отношение альфа-активностей, количественное извлечение плутония не требуется.

Альфа-спектрометрическое измерение предпочтительнее проводить в течение того дня, в который выполняется очистка, в особенности, если относительное содержание  $^{241}\text{Pu}$  высоко, поскольку в результате бета-распада  $^{241}\text{Pu}$  будет увеличиваться количество  $^{241}\text{Am}$ . Однако, если проведение мгновенного анализа не представляется возможным, можно ввести соответствующие поправки на смещение, обусловленное интерференцией  $^{241}\text{Am}$ , для периода, составляющего до нескольких недель после процедуры очистки.

В обычных условиях, если в процедуре ионообменного разделения был достигнут коэффициент удаления америция 300 или лучше, и если альфа-спектрометрическое измерение выполняется сразу после очистки, интерференции не возникает.

#### *Требования по контролю качества измерений*

Рекомендуется анализировать стандартный образец скорости счета ( $^{238}\text{Pu}$  или  $^{241}\text{Am}$ ) каждый день, в который анализируются образцы плутония. Необходимо установить контрольные карты для среднего числа импульсов, измеренных от стандартного образца. Когда среднее значение изменяется на уровне значимости 0,05, перед продолжением анализа проб необходимо исследовать причину(ы) такого отклонения. Рекомендуется проводить повторное измерение скорости счета сразу после возникновения аномальной ситуации, чтобы устранить ошибку лаборанта, как возможную причину возникшей проблемы.

Важно иметь независимую программу контроля качества измерений, которая оценивает характеристики погрешности многоканального анализатора. Рекомендуется проводить регулярные оценки точности и прецизионности в соответствии с графиком использования анализатора. Подходящие процедуры обеспечения качества измерений, предусмотренные стандартом ANSI N15.36 Американского национального института стандартов, были опубликованы в работах [330, 331].

Коэффициент усиления измерительной системы и разрешение должны периодически проверяться с целью поддержания постоянных условий работы и с целью проверки отсутствия какого-либо ухудшения характеристик спектрометра.

*Требования по анализу результатов измерений*

Отношение относительных изотопных содержаний  $R_{8/9} = {}^{238}\text{Pu}/{}^{239}\text{Pu}$  можно вычислить по следующей формуле:

$$R_{8/9} = \frac{C_8}{C_9} \left( \frac{S_9}{S_8} + \frac{S_0}{S_8} R_{0/9} \right) \quad (4-48)$$

- где  $R_{8/9}$  – отношение относительных содержаний  ${}^{238}\text{Pu}/{}^{239}\text{Pu}$ ;  
 $R_{0/9}$  – среднее изотопное отношение для  ${}^{240}\text{Pu}/{}^{239}\text{Pu}$ , определенное масс-спектрометрическим методом с поправкой на коэффициент массовой дискриминации;  
 $C_8$  – наблюдаемое количество импульсов (за вычетом фона) от  ${}^{238}\text{Pu}$  в пиках 5,50 и 5,46 МэВ;  
 $C_9$  – наблюдаемое количество импульсов (за вычетом фона) от  ${}^{239}\text{Pu}$  и  ${}^{240}\text{Pu}$  в области от 5,11 до 5,17 МэВ;  
 $S_8$  – удельная альфа-активность  ${}^{238}\text{Pu} = 3,800 \times 10^7$  (распад/мин)/мкг;  
 $S_9$  – удельная альфа-активность  ${}^{239}\text{Pu} = 1,376 \times 10^5$  (распад/мин)/мкг;  
 $S_0$  – удельная альфа-активность  ${}^{240}\text{Pu} = 5,058 \times 10^5$  (распад/мин)/мкг.

Приведенная выше формула применяется в том случае, если альфа-спектрометрическое измерение выполняется сразу после удаления  ${}^{241}\text{Am}$  с помощью процедуры ионного обмена. Если между разделением и измерением проходит более 2 дней, то в пиках 5,50 и 5,46 МэВ будет содержаться значительное количество импульсов от  ${}^{241}\text{Am}$ , количество которого будет расти в результате бета-распада  ${}^{241}\text{Pu}$ , что потребует введения соответствующих поправок. В этих условиях измеренное отношение  $M$  можно определить по следующей формуле:

$$M = \frac{C_8 + C_{Am}}{C_9}, \quad (4-49)$$

где  $C_{Am}$  – число импульсов в пиках 5,50 и 5,46 МэВ от  ${}^{241}\text{Am}$ . Истинное отношение относительных содержаний  ${}^{238}\text{Pu}/{}^{239}\text{Pu}$ , откорректированное на интерференцию от  ${}^{241}\text{Am}$ , равно:

$$R_{8/9}^* = \frac{S_9}{S_8} \left[ M \left( 1 + \frac{S_0}{S_9} R_{0/9} \right) - \frac{S_1}{S_9} R_{1/9} I_{Am} t \right] \quad (4-50)$$

- где  $R_{8/9}^*$  – отношение относительных содержаний  ${}^{238}\text{Pu}/{}^{239}\text{Pu}$ , откорректированное на интерференцию  ${}^{241}\text{Am}$ ;  
 $R_{1/9}$  – среднее изотопное отношение для  ${}^{241}\text{Pu}/{}^{239}\text{Pu}$ , определенное масс-спектрометрическим методом, с поправкой на коэффициент массовой дискриминации;

- $S_1$  – удельная бета-активность  $^{241}\text{Pu} = 2,286 \times 10^8$  (распад/мин)/мкг;  
 $\lambda_{\text{Am}}$  – постоянная распада  $^{241}\text{Am} = \ln 2 / \text{период полураспада}$ , дней  
(432,5 года  $\times$  365,2422 дня/год);  
 $t$  – время, прошедшее с момента отделения  $^{241}\text{Am}$ , дней.

Отношение  $R_{8/9}$  или  $R_{8/9}^*$  затем используется с другими изотопными отношениями, полученными масс-спектрометрическим методом, для расчета содержания каждого изотопа, выраженного в атомных и массовых процентах. Подробные процедуры для расчета атомных и массовых процентов можно найти в работах [261, 322].

#### *Обзор выбранной литературы*

Относительная средняя квадратическая погрешность данного метода составляет 2 % или меньше, в зависимости от суммарного накопленного количества импульсов в каждом пике. Цифра 2 % основана на накоплении, по меньшей мере, 2500 импульсов в альфа-пике  $^{238}\text{Pu}$  для проб, содержащих 0,01 % этого изотопа [52]. Для большинства проб в этом пике было накоплено гораздо большее количество импульсов, соответственно, с лучшей точностью. Неточность, с которой известны периоды полураспада изотопов плутония, составляет систематическую погрешность (смещение) метода. Данные из эксперимента межлабораторного сравнения ASET-74 и информация по процедурам корректировки формы импульсов представлены в работе [343].

#### *Обзор производственных установок*

Данные по характеристикам погрешности не представлены.

#### *Обзор программ межлабораторных сличений*

Метод альфа-спектрометрии в программах сличений не оценивался.

## **4.11 Одновременное определение урана и плутония**

### **4.11.1 Масс-спектрометрия с изотопным разбавлением**

#### *Описание метода*

Измерение элементной концентрации методом масс-спектрометрии может быть выполнено с помощью метода под названием масс-спектрометрия с изотопным разбавлением. В ядерном топливном цикле этот метод измерения наиболее часто применяется для определения концентрации (и изотопного состава) плутония и урана во входных учетных резервуарах заводов по переработке топлива, но, конечно, может использоваться и в других местах.

Масс-спектрометрия с изотопным разбавлением (МСИР) [333, 348 – 353] включает добавление к аликвоте пробы измеренного количества высокообогащенного изотопа. Этот изотоп должен либо полностью отсутствовать в анализируемой пробе, либо присутствовать лишь в относительно небольших количествах. Добавляемый элемент известного изотопного состава называется «меткой». После

установления химического и изотопного равновесия, с помощью масс-спектрометрического метода измеряется количество изотопов в пробе по отношению к добавленному изотопу. По изменению изотопных отношений пробы, вызванному добавлением метки, можно вычислить содержание элемента в пробе.

Основные шаги масс-спектрометрической процедуры с изотопным разбавлением:

- 1) получение и приготовление представительной и точной аликвоты пробы;
- 2) добавление к аликвоте пробы точно известного количества изотопов-меток;
- 3) достижение идентичных химических состояний изотопов и изотопного равновесия между пробой и меткой перед проведением какого-либо химического разделения;
- 4) отделение U и Pu друг от друга и от продуктов деления и Am;
- 5) выполнение масс-спектрометрического анализа и последующих вычислений.

Для топлива, содержащего природный уран, уран, обогащенный по  $^{235}\text{U}$ , и плутоний, обычно используются такие изотопы-метки, как  $^{233}\text{U}$  и  $^{242}\text{Pu}$ . С увеличением выгорания топлива и, как следствие, повышенным образованием  $^{242}\text{Pu}$  в пробе топлива, этот изотоп становится менее пригодным в качестве метки. Если изотопное содержание  $^{242}\text{Pu}$  в топливе составляет от 5 % до 10 %,  $^{242}\text{Pu}$  все еще может использоваться в качестве изотопа-метки, однако, необходимо также проанализировать пробу без метки, чтобы скорректировать исходное количество  $^{242}\text{Pu}$ . В данном случае более предпочтительным изотопом-меткой является  $^{244}\text{Pu}$ . Для топлива, содержащего  $^{233}\text{U}$ , в качестве изотопа-метки предлагается использовать  $^{236}\text{U}$ .

В масс-спектрометрическом анализе изотопные отношения измеряются наиболее точно при значении отношения, равном единице. Для отношений в диапазоне от 0,3 до 3 для хорошо настроенных и хорошо градуированных масс-спектрометров значение погрешности обычно остается менее 0,1 % (СКП). Существует общее правило, которое заключается в том, что нужно выбирать аликвоту пробы таким образом, чтобы отношение самого важного изотопа к изотопу-метке находилось в пределах диапазона от 0,3 до 3. Минимальное рекомендуемое количество урана в аликвоте пробы представляет собой количество, эквивалентное 150 мкг  $^{238}\text{U}$ , чтобы снизить до незначимых уровней влияние фоновых содержаний урана в химических реактивах, аппаратах и нитях накала масс-спектрометра.

Чтобы достичь идентичных химических состояний изотопов в аликвоте пробы и в добавленной метке требуется больше усилий, чем обычно считается необходимым. Химическая идентичность является необходимым условием для обеспечения равного восстановления всех изотопов в процессе химического разделения. Другая необходимость химической идентичности определяется тем фактом, что скорость образования ионов на нити накала масс-спектрометра зависит от химического состояния изотопа на нити накала. Таким образом, даже когда химическое разделение не применяется, например, при градуировке растворов метки урана и градуировке растворов метки плутония, не содержащих значительных количеств  $^{241}\text{Am}$ , потребность в химической идентичности все равно остается.

Чтобы гарантировать химическую идентичность всех изотопов смеси аликвоты пробы (или градуировочного стандартного образца) и раствора изотопа-метки должна подвергнуться интенсивной обработке по определенной химической реакции или набору реакций. Процедуры масс-спектрометрии с изотопным разбавлением отличаются по химическим реакциям, используемым для достижения химического и изотопного равновесия. Были использованы различные циклы окисления-восстановления, такие как: 1) восстановление с гидрохлоридом гидроксилamina, окисление с нитритом натрия [334]; 2) восстановление с солью Мора, окисление с нитритом натрия [350, 354]; 3) окисление с перманганатом калия [10]. В некоторых случаях такие циклы не приводят к образованию химической идентичности, в особенности, когда пробы содержат комплексоны и полимеризованные составляющие. Процедура, которая в таких случаях работает хорошо [119], состоит из обработки всех смесей дымлением концентрированной хлорной кислотой и добавления 1-2 капель плавиковой кислоты к плотным парам хлорной кислоты с последующей упаркой до влажных солей. Такая обработка выполняет двойное назначение: перевод всех изотопов в шестивалентное состояние и разложение всех полимерных составляющих урана и плутония. При использовании обработки дымлением хлорной кислотой необходимо соблюдать две предосторожности. Все используемые пластмассовые части должны быть протестированы на реакцию с дымящей хлорной кислотой; подходящими материалами являются «тефлон» (фторопласт) и «кайнар» (поливинилиденфторид). Некоторые продукты деления, в особенности Ru и Tc, улетучиваются во время обработки дымлением кислотами, и их необходимо удерживать, чтобы предотвратить вдыхание их паров персоналом. Если камера, в которой выполняются операции, не является специально спроектированной для обработки дымлением хлорной кислотой, рекомендуется использовать скруббер (газоочиститель) хлорной кислоты, как показано на рисунке 4.15.

Для отделения урана и плутония друг от друга и от продуктов деления, от Am и других ионов, используются несколько различных процедур. Процедуры анионного обмена включают адсорбцию из 7,5 или 8,0 M HNO<sub>3</sub> [350, 352, 354] или из 10 или 12 M HCl [10, с. 388 – 392; 119]. Адсорбция из 12 M HCl может легко использоваться вслед за обработкой дымлением HClO<sub>4</sub>, поскольку эта процедура анионного обмена [119] основана на том, что и уран, и плутоний находятся в шестивалентном состоянии и в форме хлоридных комплексов. Эта процедура обеспечивает лучшее очищение от урана и америция, чем процедура ионного обмена в среде HNO<sub>3</sub>:

Кислотная среда	Коэффициенты очистки относительно Pu	
	Am	U
12 M HCl	300	10 <sup>5</sup>
7,5 M HNO <sub>3</sub>	140	10 <sup>3</sup>

Коэффициент очистки для урана во фракции плутония достаточно высок, что позволяет измерять относительное изотопное содержание <sup>238</sup>Pu методом масс-

спектрометрии [119]. Коэффициенты разделения для фракции урана при использовании среды 12 М HCl составляют больше  $10^4$  для америция и 150 – для плутония. Разделение с азотной кислотой не позволяет получить фракцию плутония, свободную от урана в степени, достаточной для проведения надежного измерения изотопного содержания  $^{238}\text{Pu}$  масс-спектрометрическим методом. Обычно требуется дальнейшая очистка как фракции урана, так и фракции плутония.

Использовались методы разделения экстракцией растворителем, которые включали экстракцию плутония в ТТА-ксилол [351] и экстракцию урана в метил-изобутилкетон [10, с. 368 – 373; 244].

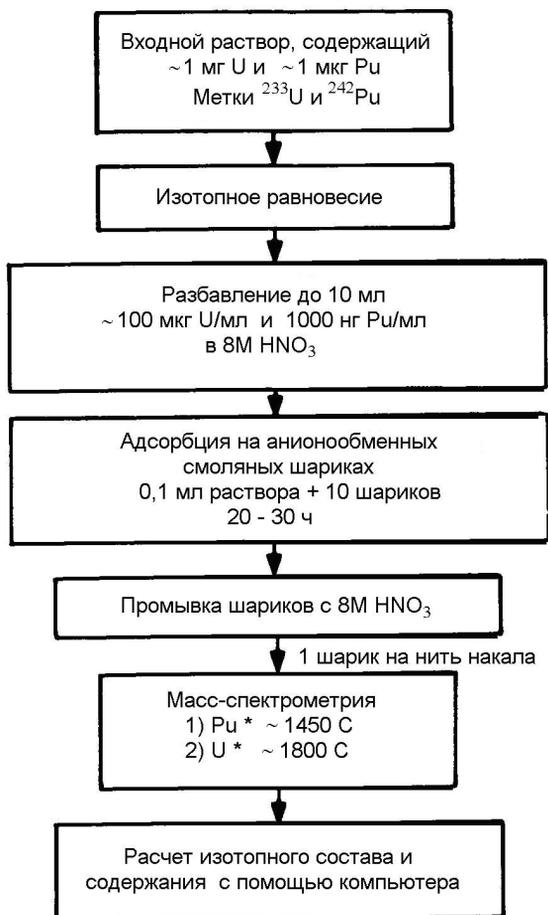


Рис. 4.17. Последовательный анализ плутония и урана (метод смоляных шариков).

\* Температура нити накала

В некоторых процедурах плутоний и уран подвергаются совместному выделению либо с помощью ионного обмена [334], либо с помощью жидкостной экстракции [333], и последовательно анализируются путем увеличения температуры нити накала. Довольно заметным среди этих процедур является метод смоляных шариков, в котором плутоний и уран сорбируются на нескольких анионообменных смоляных шариках, и один из смоляных шариков загружается в масс-спект-

рометр [335, 336, 337, 341, 342]. Схема последовательного анализа показана на рисунке 4.17. Поскольку для достижения равновесия раствора со смолой требуется от 20 до 30 ч, для проведения повседневных учетных измерений на заводе более предпочтительными являются другие процедуры, которые включают отделение урана от плутония и отдельный анализ этих двух элементов.

Рекомендуемая здесь процедура [119] минимизирует обработку, проводимую перед непосредственным анализом, обеспечивает достижение химического и изотопного равновесия пробы и метки и дает превосходное разделение плутония и урана друг от друга и от различных ионов. В этой процедуре аликвота анализируемого раствора помечается меткой с точно известными количествами  $^{233}\text{U}$  и  $^{242}\text{Pu}$ , или, что более предпочтительно,  $^{244}\text{Pu}$ . Плутоний-244 является более предпочтительным по той причине, что выгоревшее топливо содержит значительное количество  $^{242}\text{Pu}$ , поэтому возникает необходимость анализа непомеченного образца для определения поправки. К пробе добавляется небольшое количество плавиковой кислоты. Ионы Pu и U переводятся в общее состояние шестивалентного окисления путем обработки раствора дымлением хлорной кислотой. Обработка дымлением хлорной кислотой в присутствии плавиковой кислоты, кроме того, способствует разрушению всех полимеров плутония, которые могут присутствовать. Высушенные соли растворяются в 12 М хлорной кислоты, и раствор передается в ионообменную колонку, где Pu и U сорбируются в виде хлоридных комплексов. Плутоний вымывается в виде Pu(III) смесью 12 М HCl/0,1 М HI, а U, все еще в виде U(VI), вымывается 0,1 М HCl. Фракции плутония и урана испаряются до сухого состояния. Добавляются один миллилитр концентрированной азотной кислоты и две капли 1 М хлорной кислоты и испаряются до сухого состояния, чтобы разрушить органические примеси от смолы. Остатки растворяются в 2 М азотной кислоты, чтобы получить концентрации урана и плутония, подходящие для проведения масс-спектрометрического измерения. Подробности этой процедуры можно найти в [31].

Для подготовки пробы, включая разделение, необходимо около 2 человеко-часов. Чтобы увеличить пропускную способность метода, параллельно могут использоваться несколько ионообменных колонок. Для подготовки нити накала, предварительной дегазации в отдельной вакуумной системе, загрузки испарителя, вставки испарителя в масс-спектрометр и получения спектров необходимо около одного часа. Если скорость откачки или скорость дегазации испарителя невелики, может потребоваться до 4 ч. Измерение с применением для регистрации результатов измерений ленточного самописца и ручной обработкой данных требует еще от 1 до 2 ч. Если существует возможность компьютеризированного накопления и преобразования данных, это время уменьшается до нескольких минут.

При наличии возможности автоматического сканирования, блокировки введения пробы, высокоскоростной системы откачки и цифрового сбора и преобразования данных два оператора могут за день обработать около 12 проб. Безусловно, сложные системы измерительного оборудования не заняты на 100 %. В дополнение к опытным спектроскопистам на установке нужны хорошо обученные и квалифицированные операторы и, что очень важно, адекватная электронная и вычислительная поддержка.

### *Области применения*

Масс-спектрометрия с изотопным разбавлением применяется для определения концентрации U и Pu в растворах, полученных в результате растворения топлива ядерных реакторов. Методика представляет собой адаптацию масс-спектрометрических методов определения относительных изотопных содержаний, которые позволяют измерить концентрацию элементов. В результате, данная методика также предоставляет данные об изотопных содержаниях.

Методика может использоваться для растворов ядерного топлива, содержащих Pu, Al, Zr или нержавеющей сталь. Эта методика также применима для контроля потоков технологических растворов и баков с жидкими отходами. В зависимости от чувствительности прибора для проведения масс-спектрометрического анализа требуется проба, содержащая от  $10^{-9}$  до  $10^{-6}$  г Pu и от  $10^{-8}$  до  $10^{-5}$  г U. Однако рекомендуется, чтобы аликвоты, содержащие, как минимум,  $1,5 \times 10^{-4}$  г U, предварительно прошли через химическое разделение.

Для определения Pu и U в высокорadioактивных растворах отработавшего топлива особенно полезна методика смоляных шариков [335, 336, 337, 341, 342]. Эта методика рекомендуется в ситуациях, когда образцы должны передаваться из одной лаборатории в другую, расположенную на некотором расстоянии. Шариком могут упаковываться и отправляться без необходимости экранирования.

### *Характеристики погрешности*

Данные из программ межлабораторных сличений и обзоров производственных установок получены не были. Обзор литературы, представленный в следующем разделе, показывает, что для смешанных уран-плутониевых растворов были получены случайные погрешности в диапазоне от 0,15 % до 1,3 % (СКП), в зависимости от того, отбирались ли пробы и аликвоты метки объемным (волюметрическим) или весовым (гравиметрическим) методом. Для аликвот, полученных весовым методом, СКП составила 0,15 % как для плутония, так и для урана. Для аликвот, полученных объемным методом, случайная средняя квадратическая погрешность составила от 0,6 % до 1,3 % для урана и 0,6 % для плутония [152, 351, 354]. Для методики со смоляными шариками погрешность составила 0,6 % (СКП) для урана и 0,9 % (СКП) для плутония [342].

### *Оборудование*

Операции по подготовке пробы для проведения масс-спектрометрии с изотопным разбавлением не требуют специального лабораторного оборудования, кроме аналитических полумикровесов, одноразовых ионообменных колонок и скруббера с хлорной кислотой (см. рисунок 4.15). Масс-спектрометр и дополнительное оборудование описываются в разделах, посвященных изотопному анализу с помощью масс-спектрометрии с поверхностной ионизацией, и в работе [31].

### *Основные источники погрешности*

Наиболее часто встречающиеся погрешности обусловлены следующими причинами:

- 1) погрешностью аттестованного значения аналитических полумикровесов, используемых для взвешивания исходной пробы, последующих разбавленных растворов и аликвот метки;
- 2) неопределенностью результатов анализа растворов метки;
- 3) неполным достижением химического и изотопного равновесия пробы и метки;
- 4) неполным разделением Pu и U;
- 5) неполным удалением органических примесей из фракций Pu и U.

Источники погрешности масс-спектрометрического анализа приводятся в разделах, посвященных изотопному анализу с помощью масс-спектрометрии с поверхностной ионизацией, и подробно рассматриваются в работе [31].

На результаты измерения  $^{238}\text{Pu}$  будет оказывать влияние присутствие  $^{238}\text{U}$ . Чтобы устранить это мешающее влияние и способствовать точному определению  $^{238}\text{Pu}$ , рекомендуется ионообменное разделение. Если изотопное содержание  $^{238}\text{Pu}$  составляет не более 0,1 %, может понадобиться повторная процедура очистки или определение  $^{238}\text{Pu}$  методом альфа-спектрометрии. Присутствие  $^{238}\text{U}$  в плутониевой фракции можно обнаружить с помощью наблюдения за пиком  $^{235}\text{U}$ . Если величина пика  $^{235}\text{U}$  составляет 0,1 % или более относительно величины пика  $^{238}\text{Pu}$ , то возникает необходимость в повторной очистке фракции плутония. Мешающее влияние  $^{241}\text{Am}$  на определение изотопа  $^{241}\text{Pu}$  устраняется с помощью рекомендованной процедуры разделения.

$^{238}\text{Pu}$  будет оказывать мешающее влияние на измерение  $^{238}\text{U}$ . Эта примесь должна удаляться рекомендуемой процедурой разделения; однако, когда при анализе фракции урана величина пика  $^{239}\text{Pu}$  составляет 1 % или более относительно величины пика  $^{238}\text{U}$ , фракцию урана необходимо повторно подвергнуть очистке.

Присутствие  $^{233}\text{U}$  будет мешать при определении концентрации урана, поскольку  $^{233}\text{U}$  используется в качестве изотопа-метки. Не ожидается, что облученное топливо легководных реакторов будет содержать значительные количества  $^{233}\text{U}$ . Однако, если количество  $^{233}\text{U}$  составляет 0,01 % или более относительно  $^{238}\text{U}$ , необходимо также проанализировать непомяченную пробу, чтобы иметь возможность внести поправку на количество изначально присутствующего  $^{233}\text{U}$ .

Если не применять большую осторожность, чтобы предотвратить перекрестное загрязнение проб во время предварительной химической обработки и подготовки пробы, в результаты измерений могут быть внесены значительные погрешности. Также, уран может быть распространенным загрязнителем в среде ядерных лабораторий. Следовательно, очень важной является тщательная уборка рабочих зон.

#### *Требования по контролю качества измерений*

Постоянство коэффициента смещения массовой дискриминации контролируется частым, предпочтительно ежедневным, анализом стандартного образца изотопного состава урана из НБС. Необходимо поддерживать контрольную карту. Если полученное в результате анализа стандартного образца значение характеристики выходит за пределы доверительного интервала 95 %, анализ необходимо провести повторно. Если два последовательных значения показывают смещение за пределы доверительного интервала 95 % в одном и том же направлении, необ-

ходимо повторно определить коэффициент массовой дискриминации. Когда данные указывают на то, что метод вышел из под контроля, или когда сделаны какие-то глобальные изменения в приборе, такие, как замена ионного источника или электронного умножителя, или выравнивание либо электростатического, либо магнитного анализатора, измерительная система должна снова быть отградуирована. Также рекомендуется каждый день, когда анализируются пробы плутония, анализировать первичный стандартный образец плутония, близкий по составу к изотопному составу анализируемых проб.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Исходные данные по изотопному составу, обычно получаемые с помощью цифровых регистраторов или ленточных самописцев, должны корректироваться на нелинейность детектирующей/регистрирующей системы и на коэффициент массовой дискриминации масс-спектрометра. Концентрации урана и плутония рассчитываются из откорректированных изотопных (пиковых) интенсивностей растворов пробы, метки и пробы с меткой и из известных концентраций урана или плутония раствора метки. Вычисления являются довольно сложными, и их лучше всего выполнять на компьютере. Подробности расчетов можно найти в работах [10] и [34].

#### *Обзор выбранной литературы*

Достоверность масс-спектрометрического метода с изотопным разбавлением подробно обсуждалась Рейном и Метцем [355]. Они пришли к выводу, что погрешность анализа составляет 0,15 % (СКП) для единичного определения, когда аликвота пробы и изотоп-метка добавляются весовым методом. Это – ожидаемая погрешность, состоящая из погрешности масс-спектрометрических измерений изотопных отношений, равной 0,1 %, и погрешности взвешивания, также составляющей 0,1 %. При применении объемного метода введения аликвот пробы и изотопа-метки, значение этой погрешности возрастает в зависимости от прецизионности пипетирующего оборудования.

Боукланд [351] привел полученные в заводских условиях результаты анализа типовых растворов из аппаратов-растворителей Еврохимического перерабатывающего завода. Он установил, что суммарная погрешность измерения концентрации плутония составляет 0,6 % (СКП), включая заводскую погрешность пробоотбора, погрешность разбавления и аналитическую погрешность.

В межлабораторном сличении [354] результатов измерений концентраций урана и плутония внутрилабораторная относительная средняя квадратическая погрешность составила 0,6 %, а межлабораторная относительная средняя квадратическая погрешность составила 0,7 %.

В другом циклическом процессе сличений семь лабораторий определяли концентрацию урана в растворе при уровне 443 мкг/мл [152]. Результаты продемонстрировали погрешность 1,3 % (СКП) и смещение, равное  $-0,2 \% \pm 5,5 \%$  (относительная разность, доверительный предел  $\pm 95 \%$ ). Точность анализа можно повысить, если вместо объемного добавления использовать весовое.

Для методики смоляных шариков приводится значение относительной погрешности 0,5 % для измерения концентраций плутония и урана в синтетических растворах растворенного топлива методом изотопного разбавления [342]. Внутренние значения погрешности составили 0,9 % (СКП) для плутония и 0,6 % (СКП) для урана.

#### *Обзор производственных установок*

Данные по характеристикам погрешности представлены не были.

#### *Обзор программ межлабораторных сличений*

Данные по характеристикам погрешности для этого метода представлены не были.

### **4.11.2 Рентгено-флюоресцентный спектрометрический анализ**

#### *Описание метода*

Рентгено-флюоресцентный спектрометрический анализ применяется для определения элементов группы актиноидов в течение почти 30 лет. По мере усовершенствования оборудования рентгено-флюоресцентный анализ стал применяться для анализа все более сложных образцов. Большинство ранних применений предназначалось для определения U в растворах или расплавах, приготовленных из сплавов урана или необлученного оксидного топлива. Впоследствии методика была распространена на определение Pu и U с различным их соотношением в растворах или необлученных таблетках смешанного оксидного (МОКС) топлива. За последнее время было проведено много работ по определению Pu и U в высокоактивных пробах с перерабатывающих установок.

При рентгено-флюоресцентном анализе атомы в пробе возбуждаются путем бомбардировки потоком высокоэнергетических частиц или электромагнитного излучения, такого как рентгеновское излучение, гамма-излучение, электроны или протоны. Возбужденные атомы испускают характеристическое вторичное рентгеновское излучение, которое служит признаком присутствия в пробе определенных химических элементов и указывает их относительные концентрации. Качественное и количественное определение элементов в пробе может проводиться, если имеется оборудование для разрешения, детектирования и регистрации вторичного рентгеновского излучения. Подробное обсуждение теории и практики рентгено-флюоресцентного анализа можно найти в работах [356-360].

Для разрешения и детектирования рентгеновского излучения используются два основных типа спектрометров: спектрометры с дисперсией по длине волны (дисперсионно-волновые) и спектрометры с дисперсией по энергии (дисперсионно-энергетические). Большая часть представленной ниже информации взята из работы [361].

В спектрометре с дисперсией по длине волны используется единичный кристалл для дифракции рентгеновских лучей в соответствии с законом Брэгга:

$$\lambda n = 2d \sin \theta \quad (4-51)$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние дифрагирующих плоскостей, Å;  
 $n$  – порядок дифрагированного пучка;  
 $\lambda$  – длина волны, Å;  
 $\theta$  – угол между падающими рентгеновскими лучами и дифрагирующими плоскостями (рентгено-флюоресцентные анализаторы обычно градуируются в единицах  $2\theta$ , угла между дифрагированным пучком и неотклоненным падающим пучком).

Рентгеновская трубка, питаемая высоковольтным генератором (60 кВ или выше), обеспечивает непрерывный спектр возбуждающего рентгеновского излучения. Некоторые из фотонов рентгеновского излучения будут генерировать вторичное (флюоресцентное) рентгеновское излучение в пробе; остальные будут некогерентно рассеиваться. В результате дифракции на единичном кристалле спектрометра и детектирования с помощью сцинтилляционного детектора или пропорционального счетчика, вторичное рентгеновское излучение становится анализируемым сигналом; а рассеянные первичные рентгеновские фотоны, также дифрагировавшие и зарегистрированные, становятся шумом. Вторичное рентгеновское излучение возбуждается только теми фотонами рентгеновского излучения, энергия которых выше, чем критическая энергия, являющаяся характерной для каждого элемента. Чем ближе энергия фотонов рентгеновского излучения к критической, тем более эффективно они генерируют флюоресцентное рентгеновское излучение. Первичные фотоны рентгеновского излучения с энергией ниже критической генерируют только шум. Одноканальный амплитудный анализатор импульсов отфильтровывает большую часть шума и дискриминирует дифрагированные фотоны нежелательных порядков. Комбинация кристаллического спектрометра с одноканальным анализатором составляет истинный монохроматор.

В дисперсионно-энергетической спектрометрии источником возбуждающего рентгеновского излучения может быть рентгеновская трубка, флюоресцирующий элемент, возбуждаемый рентгеновским излучением, или радиоизотопный источник ( $^{109}\text{Cd}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ). Возбуждающее рентгеновское излучение генерирует в пробе вторичное рентгеновское излучение, которое регистрируется полупроводниковым детектором, обычно кремниевым или германиевым литий-дрейфовым или ОЧГ. Амплитуда электрических импульсов, генерируемых в детекторе отдельными фотонами рентгеновского излучения, пропорциональна энергии фотонов и в соответствии с ней сортируется многоканальным амплитудным анализатором импульсов. Спектр излучения формируется с помощью компьютера путем математической обработки первичных данных, хранящихся в амплитудном анализаторе импульсов.

И дисперсионно-волновые, и дисперсионно-энергетические системы имеют как преимущества, так и недостатки. Обе системы используются для определения

содержания и урана, и плутония. Дисперсионно-волновые системы характеризуются высоким разрешением, но низкой эффективностью, так как для возбуждения требуются рентгеновские трубки. Дисперсионно-волновые системы лучше всего подходят для количественного анализа, благодаря относительной независимости от мешающего влияния некогерентно рассеянного первичного излучения. Это особенно важно при анализе жидкостей. Системы обеспечивают высокое отношение сигнала к фону; большая часть регистрируемого излучения представляет собой полезный сигнал. Высокое разрешение дисперсионно-волновых спектрометров является ценным качеством при анализе отработавшего топлива, где присутствует потенциальная возможность мешающего влияния излучения продуктов деления.

Дисперсионно-энергетические системы являются более эффективными, но имеют худшее разрешение при энергиях ниже 20 кэВ. Высокая эффективность часто является достоинством при измерении «холодных» растворов, когда используются радиоизотопные источники возбуждения. Качественный анализ с использованием дисперсионно-энергетических спектрометров является более быстрым. Однако дисперсионно-энергетические системы обладают тем недостатком, что детектор и амплитудный анализатор импульсов должны обрабатывать каждый фотон, проникающий в детектор. Это приводит к низкому отношению сигнала к фону и более низкому допустимому отклонению скорости счета от стандартной, чем у дисперсионно-волновых спектрометров. В дисперсионно-энергетических системах только 10 % от общего числа импульсов представляют полезный сигнал.

Для измерений U и Pu могут использоваться линии рентгеновского излучения K-, L- или M-серий. В таблице 4.47 представлены наиболее интенсивные линии этих серий. Также включен торий, поскольку он часто добавляется в качестве внутреннего стандарта. Основными факторами, принимаемыми во внимание при выборе линии, являются ее интенсивность над фоном и отсутствие мешающего влияния близлежащих линий.

**Таблица 4.47 – Основные линии рентгеновского излучения, используемые для анализа урана и плутония**

Линия	Энергия, кэВ		
	Торий	Уран	Плутоний
$K_{\alpha 1}$	93,350	98,440	103,763
$K_{\beta 1}$	105,609	111,303	117,256
$L_{\alpha 1}$	12,969	13,612	14,276
$L_{\alpha 2}$	12,810	13,437	14,082
$L_{\gamma 1}$	11,119	11,616	12,122
$L_{\beta 1}$	16,202	17,217	18,291
$L_{\beta 2}$	15,624	16,428	17,255
$L_{\gamma 1}$	18,902	20,164	21,414
$M_{\alpha}$	2,993	3,167	3,356
$M_{\beta}$	3,146	3,336	3,550

Высокие энергии линий  $K$ -серии требуют либо использования генераторов с рентгеновскими трубками, способных генерировать рентгеновское излучение с энергией до 150 кэВ, либо использования гамма-источников возбуждения. Доступные дифракционные решетки или кристаллы, которые обеспечивают хорошую дисперсию (рассеяние) в этом энергетическом диапазоне, отсутствуют, поэтому необходимо использовать системы с дисперсией по энергии. Кроме того, здесь могут присутствовать значительные наложения гамма-излучения плутония на рентгеновское излучение урана и плутония. Тем не менее, рентгеновские кванты  $K$ -серии применялись для анализа растворов [362]. Использование рентгеновского излучения  $M$ -серии требует либо откачки рентгеновской трубки, либо заполнения ее гелием, чтобы свести к минимуму поглощение в воздухе, и обычно использование этих линий ограничивается анализом твердых веществ. Вследствие близости линий тория, урана и плутония необходимо использовать дисперсионно-волновые системы. Даже в этом случае могут возникнуть серьезные проблемы в результате перекрытия  $M_\alpha$ - и  $M_\beta$ -линий плутония с  $M_\beta$ - и  $M_\gamma$ -линиями урана, соответственно, и перекрытия  $M_\alpha$ - и  $M_\beta$ -линий урана с  $M_\beta$ - и  $M_\gamma$ -линиями тория. Тем не менее, линии  $M$ -серии использовались для некоторых типов анализов [363].

Наиболее часто выбираются одна или несколько  $L$ -линий. При прохождении в воздухе они обеспечивают хорошие интенсивности для анализа растворов или твердых веществ и могут использоваться с любым типом источника возбуждения или системы детектирования.

При применении дисперсионно-волнового спектрометра линии рентгеновского излучения обычно приводятся в единицах длины волны, выраженной в ангстремах. В случае дисперсионно-энергетических спектрометров, приводятся энергии, выраженные в килоэлектронвольтах. Эти две единицы измерения находятся в следующем соотношении:

$$E = \frac{12,396}{\lambda} \quad (4-52)$$

где  $E$  – энергия фотона, кэВ;

$\lambda$  – длина волны, Å.

#### *Области применения*

Первые применения рентгено-флюоресцентной спектрометрии относятся к анализу необлученных материалов, таких как сплавы урана и плутония, оксидное и карбидное топливо и различные типы растворов. В общем случае, эти методы охватывают диапазон концентраций U и Pu от 0,003 до 10 г/л, а для концентрации 1 г/л была достигнута погрешность, составляющая 1 % (СКП) или меньше. В последнее время рентгено-флюоресцентная спектрометрия применялась для анализа растворов облученного топлива. Анализируются растворы с начальными активностями (перед разбавлением) до 1000 Ки/л. Растворы либо анализировались непосредственно (после разбавления, если оно необходимо), либо небольшой объем разбавленного раствора смешивался с раствором внутреннего стандарта и аликвота смеси осаждалась на фильтровальную бумагу. Погрешность большинства процедур составила 1 % или меньше.

Таблица 4.48 – Характеристики погрешности: анализ урана и плутония методом РФА

Область применения	Анализируемый материал	Метод	Характеристики погрешности (СКП), Источник <sup>1)</sup>		
			Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
Материалы продуктов:					
UO <sub>2</sub> порошок	U	ДВ, внутренний стандарт Sr	0,15	–	C
U, металл, стандартный образец NBS 960	U	ДВ, внутренний стандарт Sr	0,33 <sup>2)</sup>	0,085	П
U, карбид	U	ДВ	0,2	–	Л
U-Mo-Ru, сплав, 95 % U	U	ДВ, внутренний стандарт Sr	0,11 <sup>2)</sup>	0,034	П
UO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U	ДВ	1,8	–	Л
UO <sub>2</sub> -нержавеющая сталь	U	ДВ, внутренний стандарт Sr	от 0,5 до 1,0	–	Л
(Pu,U)O <sub>2</sub> порошок	U	ДВ, внутренний стандарт Sr	0,31	–	C
	Pu	ДВ, внутренний стандарт Y	8,5	–	П
	U или Pu	ДВ, внутренний стандарт Th	0,4	–	Л
	U или Pu	ДВ или ДЭ, измерение в потоке	0,2; 0,5	–	Л
(U,Th)C, технологическая проба	U	ДВ, внутренний стандарт Sr	0,80 <sup>2)</sup>	0,085	П
(U,Th)C, покрытый SiC, рабочий стандартный образец	U	ДВ, внутренний стандарт Sr	0,26	1,0	П
(U,Th)C, покрытый SiC, технологическая проба	U	ДВ, внутренний стандарт Sr	0,61 <sup>2)</sup>	1,0	П
Растворы:					
Гексагидрат нитрата уранила	U	ДВ, внутренний стандарт Sr	0,41	–	C
Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Pu	ДВ, внутренний стандарт Y	4,0	–	П
(U,Th), раствор	U	ДВ, внутренний стандарт Sr	1	–	Л
U, раствор	U	ДВ	5	–	Л
	U	ДЭ, <sup>109</sup> Cd	0,4	–	Л

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 4.48 – Характеристики погрешности: анализ урана и плутония методом РФА (окончание)

Область применения	Анализируемый материал	Метод	Характеристики погрешности (СКП), Источник <sup>1)</sup> %		
			Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
Pu, раствор	Pu	ДВ, внутренний стандарт Y	1,2	–	Л
U или Pu, раствор	U или Pu	ДВ, внутренний стандарт Th	1	–	Л
U, низкорadioактивный раствор, от 10 до 200 мкг/мл	U	ДЭ, <sup>109</sup> Cd	от 3,7 до 44	от 0,95 до 11	П
U, низкорadioактивные растворы отходов	U	ДЭ, <sup>109</sup> Cd	57 <sup>2)</sup>	–	П
Растворы облученного топлива легководных реакторов и реакторов-размножителей на быстрых нейтронах	U или Pu	ДВ, внутренний стандарт Th или Y	1 (от 0,5 до 3)	–	Л
Растворы облученного топлива из аппаратов-растворителей	U или Pu	ДЭ, внутренний стандарт Ti	1	–	Л
Растворы облученных продуктов	U или Pu	ДВ, автоматический, измерение в потоке	от 0,5 до 1	–	Л
Скрап:		ДЭ	0,3	–	Л
PuO <sub>2</sub> , 0,43 г Pu/г	Pu	ДВ, внутренний стандарт Y	2,9	–	П
Pu, твердые соединения	Pu	ДВ, внутренний стандарт Y	0,63	–	Д
Pu, илы	Pu	ДВ, внутренний стандарт Y	10	–	Л
U-Mo-Ru, сплав, от 0,2 % до 80 % U	U	ДВ, внутренний стандарт Sr	от 0,27 до 84 <sup>2)</sup>	0,034	П

ДВ – дисперсионный анализ по длине волны; ДЭ – дисперсионный анализ по энергии.

1) Л – обзор литературы, П – обзор производственных установок, С – обзор программ межлабораторных сличений.

2) Включает погрешность пробоотбора.

### *Характеристики погрешности*

В таблице 4.48 представлены характеристики погрешности методов рентгенофлюоресцентного анализа (РФА) для определения содержания урана и плутония в некоторых облученных и необлученных материалах. Обсуждение конкретных применений метода представлено далее в этом разделе в параграфах, соответствующих представленным в таблице категориям источников информации – обзоры литературы, обзоры производственных установок и обзоры программ межлабораторных сличений.

### *Оборудование*

Существуют два основных типа рентгено-флюоресцентных спектрометров: с дисперсией по длине волны (дисперсионно-волновые) и с дисперсией по энергии (дисперсионно-энергетические). Схемы этих двух типов спектрометров представлены на рисунках 4.18 и 4.19. Дисперсионно-волновые приборы должны состоять из высоковольтного генератора (обычно от 60 до 100 кВ, от 50 до 60 мА) и рентгеновской трубки, кристаллического спектрометра с прецизионным гониометром, детектора и источника высоковольтного напряжения питания (обычно от 2 до 3 кВ), предусилителя, линейного усилителя, одноканального амплитудного анализатора импульсов, пересчетного устройства и таймера, измерителя скорости счета и ленточного самописца. Доступны автоматизированные, управляемые компьютером, дисперсионно-волновые приборы с модификациями, в которых необходимые линии рентгеновского излучения измеряются либо последовательно, либо одновременно.

Дисперсионно-энергетические приборы состоят из рентгеновской трубки и генератора или источника питания; полупроводникового детектора и криостата; предусилителя; линейного усилителя; множества других модулей для формирования пиков, восстановления базовой линии и введения поправок на мертвое время; многоканального амплитудного анализатора импульсов и компьютера.

Стоимость РФА-спектрометров лежит в диапазоне от 60 000 до 150 000 долларов США или более, в зависимости от степени автоматизации, обеспеченности вычислительными средствами и используемого программного обеспечения. Пользователь должен быть готов к тому, что понадобится разработать дополнительное программное обеспечение для его конкретной задачи за стоимость, равную или превышающую стоимость самого прибора.

### *Основные источники погрешности*

#### *Источники погрешности [356]*

Статистическая погрешность подсчета числа импульсов зависит только от общего числа зарегистрированных импульсов.

Инструментальные погрешности включают колебания или отклонения в потенциале и токе рентгеновской трубки, отклонение в потенциале детектора, изменения межплоскостного расстояния вследствие температурных изменений, просчеты в результате совпадений импульсов (мертвое время) в детекторе и электронной схеме, сдвиги и искажения амплитудно-импульсных распределений и нестабильность или дрейф электронной схемы.

Погрешности эксплуатации включают невоспроизводимость начальных установок условий работы прибора.

Погрешности могут быть также обусловлены оцениванием концентрации по градуировочному графику.

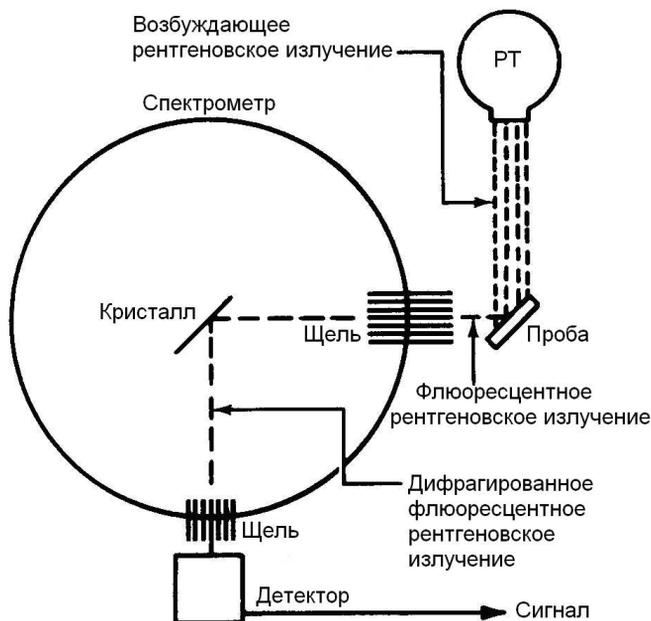


Рис. 4.18. Рентгено-флуоресцентная система с дисперсией по длине волны (из [361]) (РТ – рентгеновская трубка)

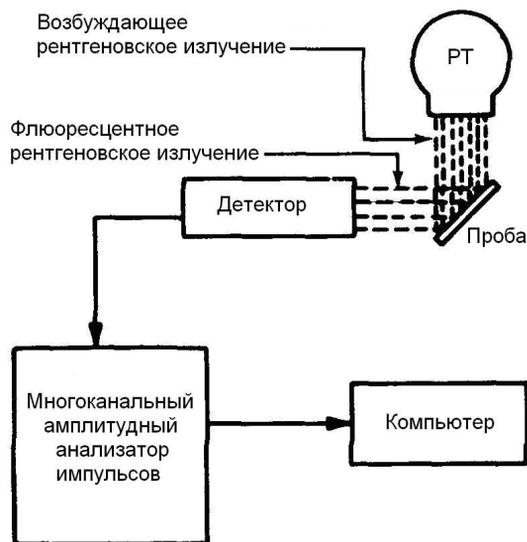


Рис. 4.19. Рентгено-флуоресцентная система с дисперсией по энергии (из [361]) (РТ – рентгеновская трубка)

### Интерференции

В рентгено-флюоресцентном анализе встречаются три типа интерференции, обусловленные матрицей пробы: перекрытие линий, поглощение и усиление.

Интерференция линий встречается, когда линия испускания элемента матрицы накладывается на линию испускания определяемого ЯМ. В области энергий от 11 до 20 кэВ элементы от As до Mo имеют одну или больше сильных  $K$ -линий, которые достаточно близки по энергии к обычно измеряемым  $L$ -линиям тория, урана и плутония, что делает их возможным источником интерференции. К сожалению, многие из этих элементов встречаются в отработавшем топливе в качестве продуктов деления. На результаты измерения плутония сильное мешающее влияние оказывает стронций.

Поглощение и усиление, по существу, являются двумя проявлениями одного и того же явления. Из них двоих более серьезным является поглощение, которое в различной степени имеет место во всех пробах. Как матрица, так и сам ЯМ, могут ослаблять линию ЯМ, приводя к отрицательному смещению результата анализа. Эффект усиления матрицей имеет место, если элемент матрицы имеет сильную линию рентгеновского излучения с энергией выше энергии края поглощения, определяемого при анализе ЯМ. Например, если в растворе урана присутствует молибден, то  $K_{a1}$ -линия молибдена может возбудить  $L_{\alpha}$ -линии урана и вызвать положительное смещение результата измерения урана. Для урана и трансурановых элементов также может иметь место самоусиление [364]. Для этих элементов линия испускания  $L_{\beta 1}$  находится выше по энергии  $L_{III}$ -края поглощения и может возбудить  $L$ -линии, обычно используемые для измерения. Самоусиление обычно не очень заметно, если не присутствуют большие количества урана и плутония.

Метод внутреннего стандарта вводит поправки на эффекты поглощения-усиления матрицей путем добавления к раствору известного стандартного образца и сравнения числа импульсов в линии ЯМ с числом импульсов в линии стандартного образца. Линия стандартного образца выбирается как можно ближе к линии анализируемого образца, предпочтительно с краем поглощения, находящимся выше энергии любой из усиливающих линий матрицы. При измерении тория и урана на различных стадиях экстракции растворителем использовались различные внутренние стандарты, включая Sr для водных растворов и бромбензол – для органических растворов [365]. Однако, было отмечено, что бромбензол, вследствие своей летучести, может приводить к большим погрешностям в анализе [366]. Также в качестве стандарта для органических растворов урана и тория был предложен цирконий [367]. Распространенным стандартом для растворов урана и плутония является торий [366, 368, 369, 370], однако также используется и Y, когда существует вероятность загрязнения образца торием, что актуально для образцов, полученных по технологии извлечения тория из облученного урана (ТОРЭКС-процесса.)

#### *Требования по контролю качества измерений*

Стандартные образцы с точно известным содержанием Pu и/или U должны анализироваться ежедневно или во время каждой смены. Использование внутреннего стандарта (или, если это невозможно, внешнего стандарта или монитора потока) помогает вводить поправки на изменения в состоянии прибора или матрице пробы. Значения характеристики стандартных образцов должны сверху и снизу охватывать диапазон концентраций анализируемых проб.

Таблица 4.49 – Некоторые области применения рентгено-флюоресцентной спектрометрии к необлученным материалам

Тип образца	Диапазон концентрации	Степень извлечения <sup>1)</sup>	Погрешность (СКП), %	Комментарии	Ссылки
Растворы урана	≥ 0,05 г/л	–	5 (при 1 г U/л)	ДВ	372
Растворы азотной кислоты или ТБФ	U: от 0,25 до 6 г/л; Th: от 0,22 до 266 г/л от 0,003 до 10 г/л U или Pu	от 99 % до 101 %	1	Внутренний стандарт: Sr (водный) или бромбензол (органический); ДВ	365
Плутоний в жидкостях, твердых соединениях или бедные плутониевые илы	Жидкости: от 5 до 250 г/л Твердые соединения: от 10 мкг/г до 100 %	–	1 (при 1 г/л) Жидкости: 1,24 Твердые соединения: 0,63 Илы: 10 (от 10 до 1800 мкг/г)	Внутренний стандарт: Th; ДВ Внутренний стандарт: Y; ДВ	368 373
Растворы азотной кислоты или ТБФ	от 0,5 до 100 г U/л	–	0,4 (от 5 до 25 г/л)	Источник <sup>109</sup> Cd; также измеряется пропускание излучения источника; ДЭ	374
UO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , топливо	Приблизительно 1 г U/л	99 %	1,8	Образец сплавляется с пиросульфатом калия; расплав растворяется в смеси воды и серной кислоты; ДВ	375
Карбиды урана		–	0,2	Образец сплавляется с бурой и BaO <sub>2</sub> ; расплав отливается в форму таблетки; ДВ	
UO <sub>2</sub> -нержавеющая сталь	от 15 до 25 % UO <sub>2</sub>	99,5 %	от 0,5 до 1,0	Внутренний стандарт: Sr; образец растворяется в царской водке, затем обрабатывается дымлением с хлорной кислотой; ДВ	377
Уран-плутониевое топливо (смешанное оксидное), смесь сплавов Хейнса с Pu, Ta-Pu	от 0,5 % до 25 % PuO <sub>2</sub> , от 75 % до 99,5 % UO <sub>2</sub>	–	0,4	Образец сплавляется с пиросульфатом калия; расплав отливается в форму таблетки; внутренний стандарт: Th; ДВ	364
МОКС-топливо для быстрых реакторов-размножителей	от 20 % до 30 % PuO <sub>2</sub>	–	0,5	Анализируются таблетки; возможен непрерывный анализ на заводе по изготовлению топлива; ДВ	378
	25 % PuO <sub>2</sub>	–	0,2	Таблетки анализируются непрерывно; разрабатывается автоматизированная система; ДЭ	379

ДВ – дисперсионный анализ по длине волны.

ДЭ – дисперсионный анализ по энергии.

ТБФ – трибутилфосфат.

1) Степень извлечения = (полученное количество / взятое количество) × 100.

Таблица 4.50 – Некоторые области применения рентгено-флуоресцентной спектрометрии к растворам облученного топлива

Тип образца	Диапазон концентрации	Уровень радиации	Степень извлечения или точность, %	Погрешность (СКП), %	Комментарии	Ссылки
Топливо быстрых реакторов-размножителей, после разделения	Pu: от 1 до 20 г/л	1 Ки/л <sup>1)</sup>	1 <sup>2)</sup>	1	Внутренний стандарт: Y; ДВ	380
Топливо легководных реакторов, раствор из аппарата-растворителя	U: от 0,05 до 18 мг/г Pu: от 0,6 до 1,2 мг/г	1,3 Ки/г	U: от 97,8 до 105,2 <sup>3)</sup> Pu: от 98 до 102 <sup>3)</sup>	от 1 до 3	Внутренний стандарт: Th; ДВ; образец анализируется в виде раствора	369
Топливо быстрых реакторов-размножителей, раствор из аппарата-растворителя или органический экстракт (1 М азотной кислоты или 20 % ТБФ – 80 % додекана)	от 1 до 200 г U, Pu / л	<1000 Ки/л	–	1 (>10г/л)	Внутренний стандарт: Th; раствор осаждается на фильтровальную бумагу <sup>4)</sup> ; ДВ	368
Топливо легководных реакторов, растворы из аппарата-растворителя и растворы продуктов:						
Аппарат-растворитель	U: от 14 до 220 мг/г Pu: от 0,5 до 1,5 мг/г	<1000 Ки/л	0,58 <sup>2)</sup> 0,95 <sup>2)</sup>	0,45	Внутренний стандарт: Th; ДВ	370
Продукт	U: 280 мг/г Pu: от 1,6 до 46 мг/г		0,3 <sup>2)</sup> 0,53 <sup>2)</sup>	0,75 0,45		
Раствор из аппарата-растворителя	U: 50 г/л Pu: от 0,12 до 0,62 г/л	2 Ки/г	2 <sup>2)</sup>	1	Внешний стандарт Ti; ДЭ; образец осаждается на субстрат поликарбоната	381
Топливо легководных реакторов	U: от 20 до 40 г/л Pu: от 0,2 до 0,4 г/л	1000 Ки/л		1	ДВ	382
Растворы продуктов	Pu, U: от 0,001 до 4 г/л	100 Ки/л		0,3	ДЭ; пирографитовая рассеивающая камера; монитор Se	383

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

**Таблица 4.50 – Некоторые области применения рентгено-флуоресцентной спектрометрии к растворам облученного топлива (окончание)**

Тип образца	Диапазон концентрации	Уровень радиации	Степень извлечения или точность, %	Погрешность (СКП), %	Комментарии	Ссылки
	Pu, U: от 1 до 200 г/л Pu	2,8 мКи/г Pu	0,3 <sup>2)</sup>	–	Источник <sup>57</sup> Со возбуждает рентгеновское излучение K-линии U и Pu; ДЭ; требуется разложение спектра для разделения K <sub>α2</sub> -линии Pu от K <sub>α1</sub> -линии U	371
Топливо легководных реакторов, раствор из аппарата-растворителя	U: 300 г/л Pu: 3 г/л	1000 Ки/л	–	от 0,5 до 1	Монохроматор плюс ДВ-спектрометр; проба циркулирует из аппарата через измерительную ячейку; разрабатывается автоматизированная система непрерывного контроля	361, 384

ДВ – дисперсионный анализ по длине волны; ДЭ – дисперсионный анализ по энергии.  
ТБФ – трибутилфосфат.

- 1) Максимальная активность анализируемого образца: 10 мКи/л.
- 2) Точность.
- 3) Степень извлечения = (полученное количество / взятое количество) × 100.
- 4) Максимальная активность на фильтровальной бумаге: 10 мКи.

*Требования по анализу результатов измерений*

Необходимые вычисления будут зависеть от области применения метода и используемой процедуры. Для необлученных растворов U или Pu, к которым был добавлен внутренний стандарт, должен быть составлен градуировочный график, на котором нанесено отношение интенсивностей (числа импульсов) линии U или Pu к линии внутреннего стандарта, как функция концентрации U или Pu. При последовательном анализе можно оценить концентрацию ЯМ из градуировочного графика или рассчитать ее с использованием уравнения, подобранного по данным градуировки.

При анализе облученных растворов обычно необходимо получить рентгено-флюоресцентный спектр и спектр естественной радиоактивности и вычислить разницу спектров. В случае необходимости подгонки и разложения пиков компьютерная программа может стать довольно длинной и сложной [371]. С помощью таких программ можно также вводить поправки на усиление или поглощение в матрице.

*Обзор выбранной литературы*

В таблицах 4.49 и 4.50 перечислены несколько областей применения и соответствующих характеристик погрешности данного метода, используемого для некоторых необлученных и облученных материалов. Анализ растворов облученного ядерного топлива из аппаратов-растворителей, технологических растворов и растворов продуктов, встречающихся на установках по переработке топлива, является очень интересной областью. Ниже приводится краткое обсуждение некоторых последних работ в этой области.

Для анализа высокоактивных растворов отработавшего топлива были разработаны несколько систем. В одной из этих систем [369, 370] используется дисперсионно-волновой спектрометр для анализа растворов с отношениями U-Pu в диапазоне от 50:1 до 300:1. Для времени анализа от 2 до 5 мин были получены значения погрешности менее 1%. Растворы с активностью до 1000 Ки/л обычно обрабатываются путем создания аликвоты объемом 200 мкл, смешивания ее с 200 мкл стандартного раствора тория и осаждением 20 мкл полученной смеси (содержащей от 0,01 до 2 мг урана или плутония) на фильтровальной бумаге [366]. Максимальная активность на фильтровальной бумаге составляет 10 мКи, и эта радиоактивность не оказывает влияния на результаты измерений рентгено-флюоресцентным методом. Если исходная концентрация раствора пробы составляла более 10 мг/мл урана или плутония, то воспроизводимость результатов измерений находится в пределах 1%. Образцы с низкими бета-гамма-активностями могут анализироваться непосредственно в растворе после добавления внутреннего стандарта. Продукты деления не вызывают серьезной интерференции с линиями определяемых элементов. Для проведения непрерывного анализа в технологической линии разрабатывается автоматическая система пробоподготовки [370].

Уран и плутоний в растворе, обладающем бета-гамма-активностью до 1 Ки/л, измерялись непосредственно через окно из органического стекла [380]. Используемая система является настолько близкой к системе поточного анализа, насколько это можно представить. Автоматический пробоотборник отбирает растворы из

пробопровода, и в качестве внутреннего стандарта добавляется иттрий. Передачи растворов осуществляются с помощью пневматической почты. Обработка данных выполняется миникомпьютером. Для этой методики заявленная суммарная погрешность составляет менее 1 %.

В другой системе [381, 385] «горячие» растворы аппарата-растворителя, содержащие уран и плутоний в соотношении до 400:1 при концентрации урана порядка 50 г/л, измеряются с помощью маломощной рентгеновской трубки в комбинации с детектором Si(Li). Предварительные испытания показывают, что при времени анализа 10 мин можно достичь точности 2 % (СКП) и прецизионности 1 % (СКП). Была выполнена оценка подготовки проб методом сублимационной сушки [386], и проведено исследование подготовки стандартных образцов [387].

Предлагаемая дисперсионно-волновая система [361, 388] должна измерять высокие концентрации урана и плутония в пробах облученных материалов с погрешностью 0,2 % (СКП). Система состоит из рентгеновской трубки высокой мощности с вращающейся мишенью; монохроматора для обеспечения монохроматичности возбуждающего излучения; измерительной камеры, подсоединенной в цепи рециркуляции к резервуару с раствором; рентгеновского спектрометра и компьютера, контролирующего процесс получения данных и проведения вычислений. Была продемонстрирована общая концепция пробоотбора [384].

Также была разработана система для автоматического пробоотбора и подготовки проб растворов аппаратов-растворителей установок по переработке ураноториевого топлива [367]. Для растворов с активностью до 2000 Ки/л от проб, содержащих 1,0 мл раствора, автоматически отбирались аликвоты и смешивались с внутренним стандартом. Аликвоты испарялись на фильтровальную бумагу, которая переносилась в экранированный рентгеновский спектрометр. Все операции выполнялись под дистанционным управлением компьютера. При анализе проб в виде тонких пленок рассеянный фон снижался по сравнению с сигналом пробы, тем самым увеличивая чувствительность и снижая время измерения. Результаты измерений тонких пленок являются линейными относительно концентрации ядерного материала в пределах небольшого диапазона, выше которого становятся важными эффекты насыщения.

Для анализа растворов продуктов были предложены две дисперсионно-энергетические системы. В одной из систем [383] используется рассеивающая камера, содержащая 24 пиролитических графитовых кристалла в вольфрамовом блоке для снижения рассеянного возбуждающего излучения и гамма-излучения от образца. Возбуждающее излучение обеспечивает маломощная рентгеновская трубка излучения пропускания со сменными серебряным и молибденовым анодами. Интенсивность пучка контролируется селеновым диском. Рентгеновское излучение  $L_{\alpha}$ -линий урана и плутония и  $K_{\alpha}$ - и  $K_{\beta}$ -линий селена измеряется с помощью детектора Si(Li). Заявленная погрешность составляет 0,3 % (СКП). Растворы могут содержать продукты деления с активностью до 100 Ки/л. В другой системе используются два источника  $^{57}\text{Co}$  для возбуждения рентгеновского излучения  $K$ -линий урана и плутония, которые регистрируются детектором из особо чистого германия [362, 371]. Проба должна анализироваться без источников, чтобы записать спектр радиоактивности. Это спектр должен быть вычтен из суммарного (рентгеновская

флюоресценция плюс радиоактивность) спектра, чтобы получить чистый спектр рентгеновской флюоресценции. Система анализатора на основе компьютера собирает спектры, подгоняет и восстанавливает пики, вводит поправки на усиление и поглощение в матрице и получает концентрации с помощью уравнений градуировки. Допускается незначительное загрязнение продуктами деления (до 2,8 мКи/г Pu). Измеряемыми линиями являются  $K_{\alpha 1}$ -линия урана плюс  $K_{\alpha 2}$ -линия плутония и  $K_{\alpha 1}$ -линия плутония. Затем необходимо восстановить  $K_{\alpha 2}$ -линию плутония, чтобы получить значение  $K_{\alpha 1}$ -линии урана. В качестве альтернативы может быть измерена  $K_{\alpha 2}$ -линия урана, которая не имеет интерференции, но имеет более низкое отношение сигнала к шуму. Изменение в отношении U/Pu требует корректировки уравнения градуировки.

Для всех этих методов требуется градуировка с синтетическими стандартными образцами. Концентрации U и Pu, отношение U/Pu и активность раствора, по возможности, должны быть аналогичны соответствующим характеристикам анализируемых проб.

#### *Обзор производственных установок*

На установках были описаны три процедуры РФА для определения U и одна процедура – для определения Pu.

Первый метод определения U применяется для растворов низкоактивных отходов. Используется дисперсионно-энергетическая система с применением источника гамма-излучения  $^{109}\text{Cd}$ , рентгеновское излучение  $L_{\alpha 1}$ -линии с энергией 13,613 кэВ регистрируется с помощью детектора Si(Li) и анализируется с помощью одноканального амплитудного анализатора импульсов для получения концентрации U непосредственно в микрограммах на миллилитр. При многократных измерениях стандартных растворов с концентрацией урана от 10 до 200 мкг/мл были получены случайные средние квадратические погрешности от 3,7 % до 44 %. Растворы отходов ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ) дают значение случайной средней квадратической погрешности 57 %, включая неопределенность пробоотбора. Систематическая погрешность метода, основывающаяся на случайной погрешности среднего значения определений контрольного градуировочного стандартного образца, варьируется от 0,95 % до 11 % (СКП).

Другие два применения метода для определения U используют дисперсионно-волновой спектрометр. К пробе добавляется внутренний стандарт Sr, и пики  $K_{\alpha}$ -линии от Sr и  $L_{\alpha}$ -линии от U регистрируются с помощью кристалла LiF. Результаты получаются с помощью градуировочного графика зависимости концентрации U от отношения числа импульсов U/Sr. Этот метод применялся к продукту, содержащему сплав U-Mo-Ru (95 % U), и материалам скрапа. Также метод применялся для материалов карбида (U,Th) реактора HTGR. В таблице 4.51 представлены случайные и систематические погрешности этого метода.

**Таблица 4.51 – Характеристики погрешности рентгено-флюоресцентных методов с дисперсией по длине волны, применяемых на установках по изготовлению топлива**

Область применения	Случайная погрешность (СКП), %	Систематическая погрешность (СКП), %
U-Mo-Ru, сплав, 95 % U	0,11 <sup>1)</sup> (от 0,058 до 0,17)	0,034
U-Mo-Ru, окалина, 80,5 % U	0,49 <sup>1)</sup>	0,034
U-Mo-Ru, мелкие частицы, 78 % U	0,27 <sup>1)</sup>	0,034
U-Mo-Ru, стекло, 3,6 % U	31 <sup>1)</sup>	0,034
U-Mo-Ru, загрязненное стекло, 0,37 % U	52 <sup>1)</sup>	0,034
U-Mo-Ru, чистое стекло, 0,23 % U	84 <sup>1)</sup>	0,034
(U,Th)C, технологическая проба	0,80 <sup>1)</sup>	0,085
(U,Th)C, покрытый SiC, рабочий стандартный образец	0,26	1,0
(U,Th)C, покрытый SiC, технологическая проба	0,61 <sup>1)</sup>	1,0

1) Включает погрешность пробоотбора.

Для определения плутония в растворах был применен метод, в котором используется внутренний стандарт Y и дисперсионно-волновой спектрометр. Рентгеновское излучение  $K_{\alpha}$ -линии от Y и  $L_{\alpha}$ -линии от Pu регистрируется с помощью сцинтиллятора LiF. Затем концентрация плутония определяется по градуировочному графику зависимости концентрации Pu от отношения числа импульсов Pu/Y. Ниже представлены случайные погрешности метода при применении к растворам различных материалов:

Материал	Случайная погрешность (СКП), %
Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , 32 г/л	2,5
Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , 79 г/л	5,4
PuO <sub>2</sub> , скрап, 0,43 г/г	2,9
(Pu,U)O <sub>2</sub> , порошок, 0,33 г/г	8,5

#### *Обзор программ межлабораторных сличений*

Участники программы SALE [154] использовали метод рентгено-флюоресцентного анализа для определения урана в порошке UO<sub>2</sub>, МОКС-топливе и растворе гексагидрата нитрата уранила (UNH). В описанном методе используется внутренний стандарт Sr, и измеряется рентгеновское излучение  $L_{\alpha}$ -линии U и  $K_{\alpha}$ -линии Sr. Концентрация урана определяется по градуировочному графику зависимости отношения числа импульсов U/Sr от концентрации U. Предполагается, что используется дисперсионно-волновая спектрометрия. Ниже представлены случайные погрешности метода по отношению к указанным выше материалам:

Материал	Случайная погрешность (СКП), %
PuO <sub>2</sub> , порошок	0,15
(Pu,U)O <sub>2</sub> , порошок	0,31
Нитрат уранила (гексагидрат нитрата уранила)	0,23; 0,59

## ЛИТЕРАТУРА

Открытые литературные источники по данной тематике, такие как книги, журнальные статьи и публикации профессиональных обществ, доступны в публичных и технических библиотеках. Отчеты, опубликованные Комиссией по ядерному регулированию (КЯР) США, можно приобрести в отделе продаж КЯР (NRC/GPO Sales Program, Washington DC 2055) и в Национальной службе технической информации (National Technical Information Service, Springfield, VA22161). Эти публикации также можно просмотреть и за определенную плату скопировать в зале официальных документов КЯР (Public Document Room, 1717 H Street, N.W., Washington, DC). Перечисленные иностранные отчеты можно получить через выпустившие их организации. Отчеты, подготовленные национальными лабораториями США, бывшей Комиссией США по атомной энергии и Министерством энергетики, а также другими правительственными организациями, можно получить через Национальную службу технической информации (National Technical Information Service, Springfield, VA 22161). Публикации ANSI можно получить через Американский национальный институт стандартов (American National Standards Institute, 1430 Broadway, New York, NY 10018, Copyrighted).

1. G. L. Booman and J. E. Rein, «Uranium,» in *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds. (Interscience Publishers, New York, 1962), Part II, Vol. 9, pp. 1-188.
2. J. M. Cleveland, *The Chemistry of Plutonium*, p. 434, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1970.
3. E. A. Hakkila, Ed., *Nuclear Safeguards Analysis: Nondestructive and Analytical Chemical Techniques*, American Chemical Society, Washington, D.C., 1978.
4. R. J. Jones, Ed., «Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle,» TID-7029, U.S. Atomic Energy Commission, 1963.
5. Cornelius Keller, *The Chemistry of the Transuranium Elements*, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1971.
6. W. S. Lyon, Ed., *Analytical Chemistry in Nuclear Fuel Reprocessing*, Science Press, Princeton, 1978.
7. C. F. Metz and G. R. Waterbury, «The Transuranium Actinide Elements,» in *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds. (Interscience Publishers, New York, 1962), Part II, Vol. 9, pp. 189-440.
8. M. S. Milyukova, N. I. Gusev, I. G. Sentyurin, and I. S. Sklyarenko, *Analytical Chemistry of Plutonium*, Ann Arbor-Humphrey Science Publishers, Ann Arbor, 1969.

9. C. J. Rodden, Ed., *Analysis of Essential Nuclear Reactor Materials*, U.S. Atomic Energy Commission, 1964.
10. C. J. Rodden, Ed., «Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle,» 2d Edition, TID-7029, U.S. Atomic Energy Commission, 1972.
11. H. Sorantin, *Determination of Uranium and Plutonium in Nuclear Fuels*, pp. 68-71, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1975.
12. H. T. Yolken and J. E. Bullard, Eds., *Analytical Methods for Safeguards and Accountability Measurements of Special Nuclear Materials*, Proc. Amer. Nucl. Soc. Topical Meet., Williamsburg, Virginia, May 15-17, 1978. (National Bureau of Standards Special Publication 528 [U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1978]).
13. *Safeguards Techniques: Volumes I and II*, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1970.
14. *Analytical Methods in the Nuclear Fuel Cycle*, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1972.
15. *Analytical Chemistry of Nuclear Fuels*, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1972.
16. *Safeguarding Nuclear Materials: Volumes I and II*, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1976.
17. *Nuclear Safeguards Technology 1978: Volumes I and II*, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1978.
18. G. J. Curtis, J. E. Rein, and S. S. Yamamura, «Comparative Study of Different Methods of Packaging Liquid Reagents,» *Anal. Chem.* **45**, 996-998 (1973).
19. J. C. Sheppard, «Alpha Radiolysis of Plutonium IV-Nitric Acid Solutions,» BNWL-751, Battelle Pacific Northwest Laboratories, May 1968.
20. M. H. Mariano and M. L. Santos, «Radiolysis of Dilute Aerated Sulfuric Acid Solutions with 5.3-MeV Alpha Particles,» *Radiat. Res.* **32**, 905-914 (1967).
21. A. O. Alien, «The Yields of Free H and OH in the Irradiation of Water,» *Radiat. Res.* **1**, 85-96 (1954).
22. G. R. Waterbury, Compiler, «Analytical Methods for Fissionable Materials in the Nuclear Fuel Cycle, Program Status Report July 1973 to June 1974,» LA-5696-SR, Los Alamos Scientific Laboratory (October 1974).
23. J. M. Cleveland, *The Chemistry of Plutonium*, pp. 177-178, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1970.
24. J. M. Cleveland, *The Chemistry of Plutonium*, p. 407, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1970.
25. C. S. MacDougall and G. R. Waterbury, «Controlled-Potential Coulometric Determination of Plutonium-238 in Plutonium-238 Dioxide Fuels,» *Anal. Chem.* **45**, 976-978 (1973).
26. J. T. Bell, D. A. Costanzo, and R. E. Biggers, «Plutonium Polymerization – II. Kinetics of the Plutonium Polymerization,» *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 623-628 (1973).
27. J. M. Cleveland, *The Chemistry of Plutonium*, p. 84, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1970.

28. O. J. Wick, Ed., *Plutonium Handbook*, Vol. I, pp. 436-438, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1967.
29. D. W. Ockenden and G. A. Welch, «The Preparation and Properties of Some Plutonium Compounds, Part V, Colloidal Quadrivalent Plutonium,» *J. Chem. Soc.* **1956**, 3358-3363.
30. D. A. Costanzo, R. E. Biggers, and J. T. Bell, «Plutonium Polymerization – I. A Spectrophotometric Study of the Polymerization of Plutonium (IV),» *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 609-622 (1973).
31. F. B. Stephens, R. G. Gutmacher, and K. Ernst, «Methods for the Accountability of Reprocessing Plant Dissolver and Waste Solutions,» NUREG/CR-0515, U.S. Nuclear Regulatory Commission, December 1978.
32. W. W. Strohm, «The Measurement of the Half Life of Plutonium-239 by the U. S. Half-Life Evaluation Committee,» *Int. J. Appl. Radiat. Isotop.* **29**, 481-483 (1978).
33. L. L. Lucas, J. R. Noyce, and B. M. Coursey, «The Half Life of Plutonium-239,» *Int. J. Appl. Radiat. Isotop.* **29**, 501-503 (1978).
34. S. F. Marsh, W. D. Spall, R. M. Abernathy, and J. E. Rein, «Uranium Daughter Growth Must Not be Neglected When Adjusting Plutonium Materials for Assay and Isotopic Contents,» LA-6444, Los Alamos Scientific Laboratory, November 1976.
35. K. S. Bergstresser and G. R. Waterbury, «An Evaluation of the Amperometric Titration of Plutonium,» LA-3091, Los Alamos Scientific Laboratory, 1964.
36. H. Campbell and W. C. Bauer, «Cause and Cure of Demixing in Solid-Solid Mixers,» *Chem. Eng.* **73**, 179-185 (September 12, 1966).
37. P. M. C. Lacey, «The Mixing of Solid Particles,» *Trans. Inst. Chem. Eng.* **21**, 53 (1943).
38. N. Harnby, «A Comparison of the Performance of Industrial Solids Mixers Using Segregating Materials,» *Powder Technol.* **1**, 94 (1967).
39. R. J. Brouns, F. P. Roberts, and U. L. Upson, «Considerations for Sampling Nuclear Materials for SNM Accounting Measurements,» NUREG/CR-0087, PNL-2592, Battelle Pacific Northwest Laboratories, 1978.
40. R. G. Gutmacher, F. B. Stephens, K. Ernst, J. E. Harrar, and J. Magistad, «Methods for the Accountability of Plutonium Nitrate Solutions,» WASH-1282, U.S. Atomic Energy Commission, 1973.
41. R. G. Gutmacher, F. B. Stephens, K. Ernst, S. P. Turel, and T. E. Shea, «Methods of the Accountability of Plutonium Dioxide,» WASH-1335, U.S. Atomic Energy Commission, December 1974.
42. F. B. Stephens, R. G. Gutmacher, K. Ernst, J. E. Harrar, and S. P. Turel, «Methods for the Accountability of Uranium Dioxide,» NUREG-75/010, U.S. Nuclear Regulatory Commission, June 1975.
43. F. B. Stephens, R. G. Gutmacher, K. Ernst, and J. E. Harrar, «Methods for the Accountability of Mixed Oxide,» NUREG-0256, U.S. Nuclear Regulatory Commission, April 1977.
44. C. D. Bingham, J. M. Scarborough, and C. E. Pietri, «Methods of Sample Preparation and Analysis for Wide Variations in Material Types – A Requirement for a

- National or an International Safeguards Laboratory," in *Safeguarding Nuclear Materials*, Proc. Symp., Vienna, October 20-24, 1975 (International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1976), Vol. II, pp. 107-115.
45. C. E. Pietri, «Preparation and Dissolution of Plutonium Samples in the Nuclear Fuel Cycle,» in Annual Progress Report for the Period July 1969-June 1970, NBL-248, p. 36, New Brunswick Laboratory, 1971.
  46. J. M. Cleveland, *The Chemistry of Plutonium*, Reprint, pp. 573-576, American Nuclear Society, LaGrange Park, Illinois, 1979.
  47. C. E. Pietri, J. S. Paller, and C. D. Bingham, «The Chemical and Isotopic Analysis of Uranium, Plutonium, and Thorium in Nuclear Fuel Materials,» in *Analytical Methods for Safeguards and Accountability Measurements of Special Nuclear Materials*, H. T. Yolken, J. E. Bullard, Eds., Proc. Amer. Nucl. Soc. Topical Meet., Williamsburg, Virginia, May 15-17, 1978 (National Bureau of Standards Special Publication 528 [U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1978]).
  48. «Analytical Chemistry Methods for Mixed Oxide Fuel, RDT Standard,» RDT-F11, U.S. Atomic Energy Commission, July 1973.
  49. K. A. Swinburn and I. R. McGowan, «An Approach to the Use of Plutonium Dioxide as a Chemical Reference Standard for Plutonium,» BNFL-205(W), British Nuclear Fuels Limited, 1975.
  50. L. M. Angeletti and W. J. Bartscher, «Dissolution of High-Fired Plutonium Oxide for the Determination of Plutonium,» *Anal. Chim. Acta* **60**, 238-241 (1972).
  51. E. Wichers, W. G. Schlecht, and C. L. Gordon, «Preparing Refractory Oxides, Silicates, and Ceramic Materials for Analysis, by Heating with Acids in Sealed Tubes at Elevated Temperatures,» *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **33**, 451-456 (1944).
  52. C. L. Gordon, W. G. Schlecht, and E. Wichers, «Use of Sealed Tubes for the Preparation of Acid Solution of Samples for Analysis, or for Small-Scale Refining: Pressures of Acids Heated above 100°C,» *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **33**, 457-470 (1944).
  53. G. R. Waterbury, G. B. Nelson, K. S. Bergstresser, and C. F. Metz, «Controlled-Potential Coulometric and Potentiometric Titrations of Uranium and Plutonium in Ceramic-Type Materials,» LA-4537, Los Alamos Scientific Laboratory, December 1970.
  54. J. E. Rein, G. M. Matlack, G. R. Waterbury, R. T. Phelps, and C. F. Metz, Eds., «Methods of Chemical Analysis for FBR Uranium-Plutonium Oxide Fuel and Source Materials,» LA-4622, Los Alamos Scientific Laboratory, March 1971.
  55. C. F. Metz and G. R. Waterbury, «Sealed-Tube Dissolution with Applications to Plutonium-Containing Materials,» in *Analytical Chemistry of Nuclear Fuels* (International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1972), pp. 59-65.
  56. D. Crossley and G. W. C. Milner, «The Dissolution of Plutonium Dioxide in Hydrochloric Acid at High Temperature and Pressure,» AERE-R6217, U.K. Atomic Energy Authority (October 1969).
  57. D. D. Jackson, S. F. Marsh, J. E. Rein, and G. R. Waterbury, «Recent Developments in the Dissolution and Automated Analysis of Plutonium and Uranium for Safeguards Measurements,» in *Safeguarding Nuclear Materials* (International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1976), Vol. II, pp. 91-105.

58. H. A. Woltermann, T. L. Ulrick, and D. Antion, «Dissolution of High-Fired Plutonium Oxide,» MLM-2010, Mound Laboratory, March 1973.
59. C. E. Pietri and A. W. Wenzel, «The Fusion of Refractory Plutonium Oxides with Sodium Bisulfate,» in Annual Progress Report for the Period July 1967-June 1968, NBL-247, p. 18, New Brunswick Laboratory, 1969.
60. C. E. Pietri and A. W. Wenzel, «Fusion of Refractory  $\text{PuO}_2$ - $\text{UO}_2$  and Subsequent Plutonium Recovery,» in Annual Progress Report for the Period July 1966-June 1967, NBL-242, p. 47, New Brunswick Laboratory, 1968.
61. G. W. C. Milner and D. Crossley, «The Rapid Dissolution of Plutonium Dioxide by a Sodium Peroxide-Sodium Hydroxide Fusion, Followed by Determination of the Plutonium Content by Controlled-Potential Coulometry,» *Analyst* **93**, 429-432 (1968).
62. G. W. C. Milner, A. J. Wood, G. Weldrick, and G. Phillips, «The Determination of Plutonium in Refractory Materials by Electrometric Methods after Dissolution by Fusion with Ammonium Hydrogen Sulphate,» *Analyst* **92**, 239-246 (1967).
63. *Annual Book of ASTM Standards*, Part 45, Method C697 (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1978).
64. J. K. Patterson, «Investigation into the Dissolution and Direct Assay of High-Fired Plutonium Dioxide,» RFP-2402, Rocky Flats Plant, April 1976.
65. J. M. Cleveland, *The Chemistry of Plutonium*, Reprint, p 433, American Nuclear Society, La Grange Park, Illinois, 1979.
66. A. W. Wenzel and C. E. Pietri, «An Evaluation of the Direct Fusion, Leach-Plus-Fusion, and Leach-Fusion Methods for the Dissolution of Plutonium Dioxide-Uranium Dioxide,» in Annual Progress Report for the Period July 1970-June 1971, NBL-262, New Brunswick Laboratory, 1972, p. 41.
67. J. W. Dahlby, R. R. Geoffrion, and G. R. Waterbury, «The Sealed-Reflux Dissolution System,» LA-5776, Los Alamos Scientific Laboratory, 1975.
68. D. M. Robertson, «Analysis of Thorium-Uranium Carbide Coated Fuel Beads,» BNWL-B-196, Battelle Pacific Northwest Laboratories, 1972.
69. A. D. Hues, A. L. Henicksman, and W. H. Ashley, «Determination of Uranium and Thorium in Carbon and Silicon Carbide-Coated Uranium-Thorium Carbide Fuel Beads,» LA-5429, Los Alamos Scientific Laboratory, March 1974.
70. G. W. C. Milner, G. Phillips, and A. J. Fudge, «Chemical Analysis of Ceramic Materials, Containing Uranium and Plutonium, Arising from the Development of Nuclear Fuels,» *Talanta* **15**, 1241-1257 (1968).
71. G. L. Booman and J. E. Rein, «Uranium,» in *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds. (Interscience Publishers, New York, 1962), Part II, Vol. 9, pp. 30-59.
72. H. Sorantin, *Determination of Uranium and Plutonium in Nuclear Fuels*, pp. 67-106, 191-206, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1975.
73. C. F. Metz and G. R. Waterbury, «The Transuranium Actinide Elements,» in *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds. (Interscience Publishers, New York, 1962), Part II, Vol. 9, pp. 252-284.

74. M. S. Milyukova, N. I. Gusev, I. G. Sentyurin, and I. S. Sklyarenko, *Analytical Chemistry of Plutonium*, pp. 246-361, Ann Arbor-Humphrey Science Publishers, Ann Arbor, 1969.
75. H. Sorantin, *Determination of Uranium and Plutonium in Nuclear Fuels*, pp. 207-229, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1975.
76. E. A. Hakkila, «A Critical Review of Analytical Techniques for Safeguarding the Thorium-Uranium Fuel Cycle,» LA-7372, Los Alamos Scientific Laboratory, October 1978.
77. F. W. E. Strelow, «Separation of Uranium from Scandium, Yttrium, Rare-Earth Elements, Thorium, Beryllium, Magnesium, Copper, Manganese, Iron, Aluminum, and Other Elements by Cation-Exchange Chromatography,» *J. S. Afr. Chem. Inst.* **16**, 38-47 (1963).
78. J. Korkisch and S. S. Ahluwalia, «Separation of Uranium by Combined Ion Exchange-Solvent Extraction,» *Anal. Chem.* **38**, 497-500 (1966).
79. Z. I. Dizdar and D. H. W. den Boer, «Purification of Plutonium by a Cation Exchanger,» *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 323-325 (1956).
80. M. N. Sastri and A. P. Rao, «Chromatographic Separations of Some Elements on Papers Impregnated with a Liquid Cation Exchanger,» *Z. Anal. Chem.* **196**, 166-169 (1963).
81. A. Sulcek and V. Sixta, «Chromatographic Separation of Uranium from Excess of Thorium on Silica Gel Column,» *Collec. Czech. Chem. Commun.* **40**, 2303-2308(1975).
82. J. Korkisch and F. Tera, «The Distribution of Hexavalent Uranium and Tetravalent Thorium Between Alcohol-Nitric Acid Solutions and the Strongly Acidic Cation Exchanger Dowex-50. Separation of Uranium from Thorium,» *J. Chromatogr.* **8**, 516-521 (1962).
83. F. Tera and J. Korkisch, «Separation of Uranium by Anion Exchange,» *Anal. Chim. Acta* **25**, 222-225 (1961).
84. F. Tera, J. Korkisch, and F. Hecht, «Ion Exchange in Mixed Solvents – IV. The Distribution of Thorium Between Alcohol-Nitric Acid Solutions and the Strongly-Basic Anion Exchanger Dowex-1. Separation of Thorium From Uranium,» *J. Inorg. Nucl. Chem.* **16**, 345-349 (1961).
85. J. Korkisch and F. Tera, «Ionenaustausch in Loesungsmittelgemischen. III. Über die Verteilung des Thoriumchlorids Zwischen Seinen Alkoholischen Salzsauren Loesugen und Stark Basischen Anionenaustauchern,» *J. Inorg. Nucl. Chem.* **15** (in German, English abstract), 177-181 (1960).
86. K. A. Kraus, G. E. Moore, and F. Nelson, «Anion Exchanger Studies. XXI. Th(IV) and U(IV) in Hydrochloric Acid. Separation of Thorium, Protactinium and Uranium,» *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 2692-2695 (1956).
87. S. Urubay, G. E. Janauer, and J. Korkisch, «Anion Exchange of Uranium and Thorium in Ketone Media,» *Z. Anal. Chem.* **193**, 165-171 (1963).
88. D. G. Boase and J. K. Foreman, «The Separation of Sub-Microgram Amounts of Uranium from Milligram Amounts of Iron, Aluminum, and Plutonium,» *Talanta* **8**, 187-190 (1961).

89. J. K. Brody, J. P. Paris, and R. F. Buchanan, «Ion Exchange Spectrographic Method for Determination of Impurities in Uranium and Plutonium,» *Anal. Chem.* **30**, 1909-1912 (1958).
90. J. Korkisch and F. Tera, «Anion Exchange Separation of Uranium, Thorium, and Bismuth,» *Z. Anal. Chem.* **186**, 290-295 (1962).
91. S. Urubay, J. Korkisch, and G. E. Janauer, «Anion Exchange of Uranium, Thorium, Iron, and Aluminum in Mineral Acid-Ether Solutions. Separation of Uranium from Thorium, Aluminum, and Iron,» *Talanta* **10**, 673-678 (1963).
92. J. Korkisch and G. Arrhenius, «Separation of Uranium, Thorium, and the Rare Earth Elements by Anion Exchange,» *Anal. Chem.* **36**, 850-854 (1964).
93. O. A. Vita, C. R. Walker, C. F. Trivisonno, and R. W. Sparks, «Anion Exchange Separation for the Determination of Uranium in Complex Solutions,» *Anal. Chem.* **42**, 465-469 (1970).
94. R. Keil, «Selective Spectrophotometric Determination of Uranium» *Z. Anal. Chem.* **244**, (in German), 165 (1969).
95. W. J. Maeck, G. L. Booman, M. C. Elliott, and J. E. Rein, «Spectrophotometric Extraction Methods Specific for Uranium» *Anal. Chem.* **31**, 1130-1134 (1959).
96. G. H. Morrison and H. Freiser, *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1957.
97. R. P. Larsen and C. A. Seils, Jr., «Determination of Uranium and Plutonium in Uranium-Plutonium-Fission Element Alloys,» *Anal. Chem.* **32**, 1863-1866 (1960).
98. A. R. Eberle and M. W. Lerner, «Separation of Uranium from Thorium, Bismuth, and Ores with Tributyl Phosphate,» *Anal. Chem.* **29**, 1134-1139 (1957).
99. C. L. Rulfs, A. K. De, and P. J. Elving, «Isolation and Measurement of Uranium at the Microgram Level,» *Anal. Chem.* **28**, 1139-1143 (1956).
100. R. F. Clayton, W. H. Hardwick, M. Moreton-Smith, and R. Todd, «The Determination of Uranium by Solvent Extraction. II. The Separation of Uranium-233 from Irradiated Thorium as the Oxine Complex in the Presence of Ethylene-diamine-tetra-acetic Acid,» *Analyst* **83**, 13-23 (1958).
101. J. S. Fritz and M. Johnson-Richard, «Colorimetric Uranium Determination with Arsenazo,» *Anal. Chim. Acta* **20**, 164-171 (1959).
102. D. Dyrssen, «Studies on the Extraction of Metal Complexes, XXXII. N-Phenylbenzohydroxamine-Acid,» *Acta Chem. Scand.* **10**, 353-359 (1956).
103. L. L. Galkina, «Separation of Rare-Earth Elements from Thorium, Scandium, and Uranium by Extraction with n-Butyric Acid,» *Radiokhimiya* **8** (English translation), 329-331 (1966).
104. W. D. Shults and L. B. Dunlap, «Determination of Uranium (VI) by Tri-n-octylphosphine Oxide Extraction and Coulometric Titration,» *Anal. Chim. Acta* **29**, 254-260 (1963).
105. D. F. Peppard, G. W. Mason, and M. V. Gergel, «The Mutual Separation of Thorium, Protactinium, and Uranium by Tributyl Phosphate Extraction from Hydrochloric Acid,» *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 370-378 (1957).
106. R. Shabana and H. Ruf, «Extraction and Separation of Neptunium, Uranium, Thorium, and Cerium with TOPO from Mixed Solvents,» *Radiochim. Acta* **23**, 117-120 (1976).

107. J. C. Guyon and B. Madison, «Studies on the Solvent Extraction of Thorium,» *Mikrochim. Acta* **1975**, 133-144.
108. R. C. Shank, Ed., «Analytical Chemistry Branch Annual Report, Fiscal Year 1975,» ICP-1079, p. 54, Allied Chemical Corporation, October 1975.
109. R. J. Baltisberger, «Separation and Determination of Trace Quantities of Uranium in Presence of Plutonium,» *Anal. Chem.* **36**, 2369-2370 (1964).
110. J. M. Crawford, Ed., «Analytical Chemistry Branch Annual Report for FY-1976 and Transition Quarter,» ICP-1103, pp. 119-120, Allied Chemical Corporation, December 1976.
111. I. Gal and A. Ruvarac, «The Separation of Plutonium from Uranium and Fission Products on Zirconium Phosphate Columns,» *J. Chromatogr.* **13**, 549-555 (1964).
112. S. Ahrland, I. Grenthe, and B. Noren, «The Ion Exchange Properties of Silica Gel. II. Separation of Plutonium and Fission Products from Irradiated Uranium» *Acta Chem. Scand.* **14**, 1077-1090 (1960).
113. S. Ahrland, I. Grenthe, and B. Noren, «The Ion Exchange Properties of Silica Gel. I. The Sorption of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Zr(IV)}$  +  $\text{Nb}$ ,  $\text{U(IV)}$ , and  $\text{Pu(IV)}$ ,» *Acta Chem. Scand.* **14**, 1059-1076 (1960).
114. F. W. Tober, «Concentration and Purification of Uranium, Plutonium, and Neptunium by Ion Exchange in Nuclearly Safe Equipment,» Proc. Second U.N. Int. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva, 1958 (United Nations, New York, 1958), Vol. 17, pp. 574-584.
115. V. D. Zagrai and L. I. Sel'chenkov, «Chromatographic Separation of Microgram Amounts of Neptunium and Plutonium on the Cationites KU-1 and KU-2,» *Radiokhimiya* **4** (English translation), 161-164 (1962).
116. K. Watanabe, «Radiochemical Determination of Plutonium in the JRR-1 Irradiated Uranium,» *J. At. Energy Soc. Japan*, **3** (in German), 497-501 (1961).
117. F. P. Roberts and F. P. Brauer, «Sequential Separation of Some Actinide Elements by Anion Exchange,» HW-60552, Hanford Atomic Products Operation, June 1959.
118. I. K. Kressin and G. R. Waterbury, «The Quantitative Separation of Plutonium from Various Ions by Anion Exchange,» *Anal. Chem.* **34**, 1598-1601 (1962).
119. S. F. Marsh, M. R. Ortiz, R. M. Abernathy, and J. E. Rein, «Improved Two-Column Ion-Exchange Separation of Plutonium, Uranium, and Neodymium in Mixed Uranium Plutonium Fuels for Burn-Up Measurements,» LA-5568, Los Alamos Scientific Laboratory, June 1974.
120. F. L. Moore and J. E. Hudgens, Jr., «Separation and Determination of Plutonium by Liquid-Liquid Extraction,» *Anal. Chem.* **29**, 1767-1770 (1957).
121. W. J. Maeck, G. L. Booman, M. E. Kussey, and J. E. Rein, «Separation and Determination of Plutonium in Uranium-Fission Product Mixtures,» *Anal. Chem.* **32**, 1874-1876 (1960).
122. W. J. Maeck, M. E. Kussey, G. L. Booman, and J. E. Rein, «Spectrophotometric Extraction Method Specific for Plutonium,» *Anal. Chem.* **33**, 998-1001 (1961).
123. M. K. Chmutova and Y. A. Zolotov, «Investigation of the Extraction and Complex Formation of Plutonium (IV) with N-Benzoylphenylhydroxyl-amine,» *Radiokhimiya* **6**, (English translation), 625-630 (1964).

124. B. Martin, D. W. Ockenden, and J. K. Foreman, «The Solvent Extraction of Plutonium and Americium by Tri-n-octylphosphine Oxide,» *J. Inorg. Nucl. Chem.* **21**, 96-107 (1961).
125. R. A. Schneider and K. A. Harmon, «Analytical Solvent Extraction,» in *Analytical Technical Manual*, HW-53368, Hanford Works, February 1961.
126. «NBS Standard Reference Materials Catalog,» NBS Special Publication 260, National Bureau of Standards, 1979.
127. «NBL Reference Materials 1978-1979 Price List,» New Brunswick Laboratory.
128. K. F. Lauer and Y. LeDuigou, «Proper Use of Reference Materials for the Accurate Determination of Uranium, Plutonium, and Thorium in the Nuclear Fuel Cycle,» in *Analytical Methods in the Nuclear Fuel Cycle*, Proc. Symp., Vienna, November 29-December 3, 1971 (International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1972), pp. 145-152.
129. J. E. Rein, S. F. Marsh, G. C. Swanson, G. R. Waterbury, G. L. Tietjen, and R. K. Zeigler, «Preparation of Working Calibration and Test Materials: Plutonium Nitrate Solution,» LA-NUREG-6348, Los Alamos Scientific Laboratory and U.S. Nuclear Regulatory Commission, January 1977.
130. J. E. Rein, G. L. Tietjen, R. K. Zeigler, G. R. Waterbury, and G. C. Swanson, «Preparation of Working Calibration and Test Materials: Plutonium Oxide,» LA-7260, NUREG/CR-0061, Los Alamos Scientific Laboratory and U.S. Nuclear Regulatory Commission, August 1978.
131. J. E. Rein, G. L. Tietjen, R. K. Zeigler, and G. R. Waterbury, «Preparation of Working Calibration and Test Materials: Mixed Oxide,» LA-7322, NUREG/CR-0139, Los Alamos Scientific Laboratory and U.S. Nuclear Regulatory Commission, September 1978.
132. S. S. Yamamura, F. W. Spraktes, J. M. Baldwin, R. L. Hand, B. P. Lash, and J. P. Clark, «Preparation of Working Calibration and Test Materials: Uranyl Nitrate Solution,» NUREG-0253, U.S. Nuclear Regulatory Commission, May 1977.
133. J. P. Clark and C. H. Jackson, «Establishing the Traceability of a Uranyl Nitrate Solution to a Standard Reference Material,» in *Analytical Methods for Safeguards and Accountability Measurements of Special Nuclear Materials*, H. T. Yolken, J. E. Bullard, Eds., Proc. Amer. Nucl. Soc. Topical Meet., Williamsburg, Virginia, May 15-17, 1978 (National Bureau of Standards Special Publication 528 [U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1978]), pp. 133-148.
134. G. L. Booman and J. E. Rein, «Uranium,» in *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds. (Interscience Publishers, New York, 1962), Part II, Vol. 9, p. 74.
135. C. J. Rodden, Ed., *Analysis of Essential Nuclear Reactor Materials*, p. 73, U.S. Atomic Energy Commission, 1964.
136. L. G. Stonhill, «The Determination of Atomic Ratios in the Uranium-Oxygen System by a Thermogravimetric Method,» *Can. J. Chem.* **37**, 454-459 (1959).
137. G. S. Petit and C. A. Kienberger, «Preparation of Stoichiometric  $U_3O_8$ ,» *Anal. Chim. Acta* **25**, 579-586 (1961).
138. P. Gerdanian and M. Dodř, «Sur les repères gravimétriques  $UO_2$  et  $U_3O_8$ , utilisés dans le système uranium-oxygène,» *Compt. Rend.* **256**, 2182-2183 (1963).

139. K. T. Scott and K. T. Harrison, «Some Studies of the Oxidation of Uranium Dioxide,» *J. Nucl. Mater.* **8**, 307-319 (1963).
140. E. A. Schaefer and J. O. Hibbits, «Determination of Oxygen-to-Uranium Ratios in Hypo and Hyperstoichiometric Uranium Dioxide and Tungsten-Uranium Dioxide,» *Anal. Chem.* **41**, 254-259 (1969).
141. O. A. Vita, C. R. Walker, and E. Litteral, «The Gravimetric Determination of Uranium in Uranyl Nitrate,» *Anal. Chim. Acta* **64**, 249-257 (1973).
142. E. L. Garner, L. A. Machlan, and W. R. Shields, *Uranium Isotopic Standard Reference Materials*. National Bureau of Standards Special Publication 260-27, Superintendent of Documents, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1971.
143. C. J. Rodden, Ed., «Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle,» pp. 70-74, 2d Edition, TID-7029, U.S. Atomic Energy Commission, 1972.
144. *Annual Book of ASTM Standards*, Part 45, Methods C 696, C 761, and C 799, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1978.
145. F. B. Stephens, R. G. Gutmacher, K. Ernst, J. E. Harrar, and S. P. Turel, «Methods for the Accountability of Uranium Dioxide,» NUREG-75/010, pp. 4-44 to 4-51, U.S. Nuclear Regulatory Commission, June 1975.
146. S. Kallman, in «Minutes of First SALE Program Meeting, October 10 and 11, 1973,» prepared by S. S. Yamamura, Appendix 5. Available from F. H. Tingey, Manager, Technical Sales Division, Aerojet Nuclear Co., Idaho Falls, Idaho.
147. S. S. Yamamura, F. W. Sparkles, J. M. Baldwin, R. L. Hand, B. P. Lash, and J. P. Clark, «Preparation of Working Calibration and Test Materials: Uranyl Nitrate,» USNRC Report NUREG-0253, May 1977.
148. C. Duval, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, p. 503, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1953.
149. A. R. Eberle and M. W. Lerner, in «Annual Progress Report for the Period July 1970 through June 1971,» NBL-262, pp. 10-16, New Brunswick Laboratory, March 1972.
150. F. S. Voss and R. E. Greene, «A Precise Potentiometric Titration Method for the Determination of Uranium,» K-1040, Union Carbide Corporation, Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant, August 1953.
151. O. A. Vita, C. F. Trivisonno, and C. R. Walker, «An Improved Titrimetric Method for the Precise Determination of Uranium,» GAT-471, Goodyear Atomic Corporation, 1962.
152. M. W. Lerner, «Evaluation of the Methods in TID-7029, 'Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle,'» NBL-231, New Brunswick Laboratory, February 1966.
153. «Procedures for Handling and Analysis of Uranium Hexafluoride, Volume 2, Analysis,» ORO-671-2, U.S. Atomic Energy Commission, April 1972.
154. «Safeguards Analytical Laboratory Evaluation (SALE) 1977 Annual Report, Volume I,» NBL-290, New Brunswick Laboratory, May 1978.

155. C. D. Bingham and J. T. Bracey, «Results of the General Analytical Evaluation Program for Uranium Hexafluoride, Phase I,» NBL-274, New Brunswick Laboratory, May 1975.
156. W. Davies and W. Gray, «A Rapid and Specific Titrimetric Method for the Precise Determination of Uranium Using Iron (II) Sulfate as Reductant,» *Talanta* **11**, 1203-1211 (1964).
157. A. R. Eberle, M. W. Lerner, C. G. Goldbeck, and C. J. Rodden, «Titrimetric Determination of Uranium in Product, Fuel, and Scrap Materials After Ferrous Ion Reduction in Phosphoric Acid,» NBL-252, New Brunswick Laboratory, July 1970.
158. «New Brunswick Laboratory Titrimetric Method for the Determination of Uranium-Basic Procedure» in «Progress Report for the Period July 1975 through September 1977,» NBL-289, Appendix A, New Brunswick Laboratory, January 1979.
159. L. Z. Bodnar and J. M. Scarborough, in «Annual Progress Report for the Period July 1972 through June 1973,» NBL-267, pp. 22-28, New Brunswick Laboratory, September 1973.
160. C. G. Goldbeck and M. W. Lerner, «Titrimetric Determination of Uranium with Electrogenerated Vanadium (V),» *Anal. Chem.* **44**, 594-596 (1972).
161. J. E. Harrar, W. G. Boyle, J. D. Breshears, C. L. Pomeracki, H. R. Brand, A. M. Kray, R. J. Sherry, and J. A. Pastrone, «An Automated Sample-Processing and Titration System for Determining Uranium in Nuclear Materials,» UCRL-52351, Lawrence Livermore Laboratory, November 1977.
162. J. E. Harrar and W. G. Boyle, «Studies of Factors Affecting Uranium Determinations by Automated Coulometric Titration (New Brunswick Laboratory/Davies-Gray Method),» UCRL-52060, Lawrence Livermore Laboratory, April 1976.
163. C. G. Goldbeck and M. W. Lerner, in «Annual Progress Report for the Period July 1971 through June 1972,» NBL-265, pp. 5-20, New Brunswick Laboratory, 1972.
164. C. G. Goldbeck, M. W. Lerner, and G. E. Peoples, in «Annual Progress Report for the Period July 1972 through June 1973,» NBL-267, pp. 29-31, New Brunswick Laboratory, 1973.
165. C. E. Pietri, J. S. Paller, and C. D. Bingham, «The Chemical and Isotopic Analysis of Uranium, Plutonium, and Thorium in Nuclear Fuel Materials,» in *Analytical Methods for Safeguards and Accountability Measurements of Special Nuclear Materials*, H. T. Yolken, J. E. Bullard, Eds., Proc. ANS Topical Meet., Williamsburg, Virginia, May 15-17, 1978 (National Bureau of Standards Special Publication 528 [U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1978]), pp. 1-18.
166. C. E. Pietri, J. M. Scarborough, and C. D. Bingham, «Survey of Uranium Assay Techniques and Measurement Control at the New Brunswick Laboratory,» *Nucl. Mater. Manage.* **4**(3), 299-308 (1975).
167. «Annual Report of the Analytical Chemistry Division, Oak Ridge National Laboratory, for 1975,» ORNL-5100, p. 35, Oak Ridge National Laboratory, 1975.
168. A. R. Eberle and M. W. Lerner, in «Annual Progress Report for the Period July 1970 through June 1971,» NBL-262, pp. 5-16, New Brunswick Laboratory, March 1972.

169. M. R. Clickner, C. G. Goldbeck, and M. W. Lerner, in «Annual Progress Report for the Period July 1970 through June 1971,» NBL-262, pp. 17-19, New Brunswick Laboratory, March 1972.
170. «Analytical Chemistry Branch Annual Report, Fiscal Year 1972,» ICP-1017, pp. 217-225, Allied Chemical Corporation, October 1972.
171. *Annual Book of ASTM Standards*, Part 45, Method C696, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1978.
172. J. Slanina, F. Bakker, A. J. P. Groen, and W. A. Lingerak, «Accurate and Precise Determination of 2-25 mg Amounts of Uranium by Means of a Special Automatic Potentiometric Titration,» *Fresenius Z. Anal. Chem.* **289**, 102-105 (1978).
173. S. D. Reeder and J. R. Delmastro, «Accurate Determination of 5-25 mg of Uranium by Redox Titrimetry,» in *Analytical Methods for Safeguards and Accountability Measurements of Special Nuclear Materials*, H. T. Yolken, J. E. Bullard, Eds., Proc. Amer. Nucl. Soc. Topical Meet., Williamsburg, Virginia, May 15-17, 1978 (National Bureau of Standards Special Publication 528, [U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. 1978]), pp. 247-252.
174. F. B. Stephens, R. G. Gutmacher, K. Ernst, J. E. Harrar, and S. P. Turel, «Methods for the Accountability of Uranium Dioxide,» NUREG-75/010, p. 4-33, U.S. Nuclear Regulatory Commission, June 1975.
175. J. T. Byrne, M. K. Larsen, and J. L. Pflug, «Accurate Determination of Uranium in the Presence of Small Amounts of Molybdenum,» *Anal. Chem.* **31**, 942-945 (1959).
176. B. H. J. de Heer, T. van der Plas, and M. E. A. Hermans, «The Successive Complexometric Determination of Thorium and Uranium in Nitrate Solution,» *Anal. Chim. Acta* **32**, 292-293 (1965).
177. R. Keil, «Direct Complexometric Determination of Uranium (IV) with EDTA and Methylthymol Blue as Indicator,» *Z. Anal. Chem.* **283** (in German), 357-362 (1972).
178. A. Вгъck and K. F. Lauer, «The Precise Complexometric Titration of Uranium (VI),» *Anal. Chim. Acta* **37**, 325-331 (1967).
179. R. Hara and P. W. West, «High Frequency Titrations Involving Chelation with Ethylenediaminetetraacetic Acid III. Determination of Uranyl Ion,» *Anal. Chim. Acta* **12**, 285-291 (1955).
180. P. N. Palei and Z. K. Karalova, «Effect of Fluorides on the Determination of Uranium in the Presence of Beryllium,» *Zh. Anal. Khim.* **17** (English translation), 525-526 (1962).
181. M. J. Cabell, «The Complexes Formed by Thorium and Uranyl Ions with *Complexones*,» *Analyst* **77**, 859-865 (1952).
182. G. G. Rao and G. Somidevamma, «Studies in Uranium (VI) Complexes with Organic Ligands, Spectrophotometric Study of the Composition of Uranium (VI)-EDTA Complex,» *Z. Anal. Chem.* **157**, 27-32 (1957).
183. E. Lassner and R. Scharf, «On the Complexometric Determination of Uranium (VI) with EDTA and PAN Indicator,» *Z. Anal. Chem.* **164** (in German), 398-402 (1958).

184. P. N. Palei and Li-Yan Hsu, «Complexometric Titration of Quadrivalent Uranium Using Thoron as Indicator,» *Zh. Anal. Khim.* **16** (English translation), 51-56 (1961).
185. A. G. Rykov, E. M. Piskunov, and G. A. Timofeev, «Direct Complexometric Determination of Thorium (IV), Uranium (IV), Neptunium (IV), and Plutonium (IV) by Titration with Diethylene Triaminepentaacetic Acid in the Presence of Xylenol Orange as Indicator,» *Zh. Anal. Khim.* **30** (English translation), 713- 716 (1975).
186. W. D. Shults, in *Standard Methods for Chemical Analysis*, F. J. Welcher, Ed. (D. Van Nostrand, Inc., Princeton, 1966), 6th Ed., Vol. III, Part A, Chap.23.
187. G. W. C. Milner and G. Phillips, *Coulometry in Analytical Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1967.
188. K. Abresch and I. Claassen, *Coulometric Analysis*, translated by L. L. Leveson, Chapman and Hill, London, 1965.
189. J. E. Harrar, «Techniques, Apparatus, and Analytical Applications of Controlled-Potential Coulometry,» in *Electroanalytical Chemistry, Vol. 8*, A. J. Bard, Ed., (Marcel Dekker, Inc., New York, 1975), pp. 1-167.
190. W. Davies, W. Gray, and K. C. McLeod, «Coulometric Determination of Uranium with a Platinum Working Electrode,» *Talanta* **17**, 937-944 (1970).
191. G. L. Booman, W. B. Holbrook, and J. E. Rein, «Coulometric Determination of Uranium (VI) at Controlled Potential,» *Anal. Chem.* **29**, 219-221 (1957).
192. H. C. Jones, W. D. Shults, and J. M. Dale, «High-Sensitivity Controlled-Potential Coulometric Titrator. Controlled-Potential Coulometric Determination of Milli- and Microgram Quantities of Uranium and Iron,» *Anal. Chem.* **37**, 680-687 (1965).
193. *Annual Book of ASTM Standards*, Part 45, Method E217, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1980.
194. L. G. Farrar, P. F. Thomason, and M. T. Kelley, «Controlled Potential Coulometric Determination of Uranium and Copper in Homogeneous Reactor Fuels,» *Anal. Chem.* **30**, 1511-1514 (1958).
195. W. D. Shults and P. F. Thomason, «Controlled-Potential Coulometric Determination of Copper and Uranium,» *Anal. Chem.* **31**, 492-494 (1959).
196. G. L. Booman and W. B. Holbrook, «Extraction Controlled-Potential Coulometric Method Specific for Uranium (VI),» *Anal. Chem.* **31**, 10 (1959).
197. A. Sobkowska, «Controlled-Potential Determination of Uranium (VI) in the Presence of Nitrate,» *Radiochem. Radioanal. Lett.* **8**, 357-362 (1971).
198. W. D. Shults and L. B. Dunlap, «Controlled-Potential Coulometric Determination of Uranium (VI) in Uranium-Niobium Alloys,» *Anal. Chem.* **35**, 921-923 (1963).
199. H. E. Zittel, L. B. Dunlap, and P. F. Thomason, «Determination of Uranium in the Presence of Molybdenum by Controlled-Potential Coulometric Titration,» *Anal. Chem.* **33**, 1491-1493 (1961).
200. W. R. Mountcastle, Jr., L. B. Dunlap, and P. F. Thomason, «Controlled-Potential Coulometric Titration of Uranium (VI) in Aqueous Solutions of Sodium Fluoride,» *Anal. Chem.* **37**, 336-340 (1965).
201. D. R. Bohl and D. E. Sellers, «Direct Determination of Iron and Uranium by Controlled-Potential Coulometry,» MLM-1543, Mound Laboratory, 1968.

202. G. C. Goode, J. Herrington, and G. Hall, «The Determination of Uranium in the Presence of Plutonium by Controlled Potential Coulometry. Application to the Analysis of Fuel Element Process Solutions,» *Anal. Chim. Acta* **30**, 109-113 (1964).
203. L. M. Angeletti, W. J. Bartscher, and M. J. Maurice, «Controlled Potential Coulometric Determination of Plutonium and Uranium Using a Mercury Pool Electrode. Application to the Analysis of High-fired Uranium-Plutonium Mixed Oxides,» *Z. Anal. Chem.* **246**, 297-302 (1969).
204. *Annual Book of ASTM Standards*, Part 45, Method C698, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1979.
205. «Safeguards Analytical Laboratory Evaluation (SALE) 1978 Annual Report, Vol. I,» NBL-291, New Brunswick Laboratory, September 1979.
206. J. E. Harrar, «Mercury Pool Cell for Controlled-Potential Coulometry,» UCRL-50355, Rev. 1, Lawrence Livermore Laboratory, 1972.
207. F. B. Stephens, R. G. Gutmacher, K. Ernst, J. E. Harrar, and S. P. Turel, «Methods for the Accountability of Uranium Dioxide,» NUREG-75/010, pp. 4-5 to 4-19, U.S. Nuclear Regulatory Commission, June 1975.
208. C. F. Metz and G. R. Waterbury, «Application of Precise Methods in Determining Plutonium and Uranium in Unirradiated Sintered Mixed Oxide Nuclear Fuel,» in *Analytical Chemistry of Nuclear Fuels*, Proc. Panel, Vienna, July 13-17, 1970 (International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1972).
209. A. Ya. Kuperman, I. V. Moiseev, V. N. Galkina, V. N. Nikitskaya, and G. S. Yakushina, «Coulometric Methods for the Determination of Uranium and Plutonium in a Mixed Oxide Nuclear Fuel,» *Radiokhimiya* **21**, (English translation), 215-227 (1979).
210. C. A. Prohaska, «A Flow Colorimeter for Measuring Uranium Concentrations in Process Streams,» DP-229, Savannah River Laboratory, August 1957.
211. D. T. Bostick, «Acid-Compensated Multiwavelength Determination of Uranium in Process Streams,» in *Measurement Technology for Safeguards and Materials Control*, Trans. Amer. Nucl. Soc. Conf. (Kiawah Island, Charleston, South Carolina, November 26-30, 1979), pp. 10-11.
212. H. Sorantin, *Determination of Uranium and Plutonium in Nuclear Fuels*, pp. 135-145, 231-233, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1975.
213. Z. Marczenko, *Spectrophotometric Determination of the Elements*, pp. 574-587, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1976.
214. G. Svehla, «Differential Spectrophotometry,» *Talanta* **13**, 641-666 (1966).
215. A. Bacon and G. W. C. Milner, «The Determination of Uranium by High-Precision Spectrophotometry,» *Analyst* **81**, 456-469 (1956).
216. F. A. Scott and R. D. Dirks, «Photometer for Continuous Determination of Uranium in Radioactive Process Streams,» *Anal. Chem.* **32**, 268-272 (1960).
217. D. D. Jackson, D. J. Hodgkins, R. M. Hollen, and J. E. Rein, «Automated Spectrophotometer for Plutonium and Uranium Determination,» LA-6091, Los Alamos Scientific Laboratory, February 1976.

218. S. F. Marsh, «Extraction-Spectrophotometric Determination of Microgram Quantities of Uranium with Benzoyltrifluoroacetone,» *Anal. Chim. Acta* **105**, 439-443 (1979).
219. L. Silverman and L. Moudy, «Colorimetric Determination of Moderate Concentrations of Uranium in Perchloric Acid Solutions,» *Anal. Chem.* **28**, 45-47(1956).
220. T. W. Steele, «A Difference Photometric Method for Determining Uranium in Perchloric Acid Medium,» *Analyst* **83**, 414-421 (1958).
221. C. D. Susano, O. Menis, and C. K. Talbott, «Differential Spectrophotometric Method for Determination of Uranium,» *Anal. Chem.* **28**, 1072-1075 (1956).
222. A. Thiemann, S. Kiessling, and F. Jansen, «Spektralphotometrische Bestimmung des Urans in Erzen und Kernbrennstoffen als  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  bzw.  $\text{K}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ ,» *Z. Anal. Chem.* **208** (in German), 332-333 (1965).
223. V. K. Bhargava, E. S. Chandrasekharan, R. H. Iyer, V. K. Rao, M. V. Ramaniah, and N. Srinivasan, «In-line Analytical Methods for Fuel Reprocessing Streams. Part I. Direct Calorimetry for Uranium and Free Acid,» BARC-510, Bhabha Atomic Research Centre, Bombay, India, 1970.
224. *Annual Book of ASTM Standards*, Part 45, Method E318, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1980.
225. V. F. Luk'yanov, S. B. Savvin, and I. V. Nikol'skaya, «Photometric Determination of Microamounts of Uranium by Means of Arsenazo III,» *Zh. Anal. Khim.* **15**(3) (English translation), 311-314 (1960).
226. K. Sekine, «Separation and Spectrophotometric Determination of Uranium (VI) by Extraction with Arsenazo III and Zephiramine,» *Mikrochim. Acta* **1976** (II) (Wien) 559-568.
227. S. B. Savvin, «Analytical Use of Arsenazo III. Determination of Thorium, Zirconium, Uranium and Rare Earth Elements,» *Talanta* **8**, 673-685 (1961).
228. A. L. Henicksman and A. D. Hues, «The Spectrophotometric Determination of Uranium Using Arsenazo,» LA-310, Los Alamos Scientific Laboratory, July 1964.
229. E. W. Baumann, «Determination of Trace Uranium in Purex Aqueous Waste with Arsenazo III,» DP-1458, Savannah River Laboratory, May 1977.
230. C. J. Rodden, Ed., «Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle,» pp. 343-353, 2d Edition, TID-7029, U.S. Atomic Energy Commission, 1972.
231. R. M. Hollen, D. D. Jackson, and J. E. Rein, «Evaluation of the LASL Automated Spectrophotometer for Uranium Determination of Submilligram Levels,» LA-6867, Los Alamos Scientific Laboratory, July 1977.
232. L. Sommer, V. M. Ivanov, and H. Novotna, «The Reaction of Uranyl Ions with 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol,» *Talanta* **14**, 329-343 (1967).
233. K. L. Cheng, «Determination of Traces of Uranium with 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol,» *Anal. Chem.* **30**, 1028-1030 (1958).
234. S. Shibata, M. Furukawa, and Y. Ishiguro, «Spectrophotometric Determination of Uranium with 1-[(5-Methyl-2-pyridyl)azo]-2-naphthol,» *Mikrochim. Acta* **1974**, (Wien) 129-133.

235. T. M. Florence, D. A. Johnson, and Y. J. Farrar, «Spectrophotometric Determination of Uranium(VI) with 2-(2-Pyridylazo)-5-diethylaminophenol,» *Anal. Chem.* **41**, 1652-1654 (1969).
236. W. I. Winters, «Spectrophotometric Determination of Trace Uranium in Plutonium Nitrate and Oxide with 2-(2-Pyridylazo)-5-Diethylaminophenol,» ARH-ST-116, Atlantic Richfield Hanford Co., 1975.
237. D. A. Johnson and T. M. Florence, «Spectrophotometric Determination of Uranium (VI) with 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol,» *Anal. Chim. Acta* **53**, 73-79 (1971).
238. W. I. Winters, «Spectrophotometric Determination of Uranium in Nuclear Waste,» ARH-SA-250, Atlantic Richfield Hanford Co., 1976.
239. T. M. Florence and Y. Farrar, «Spectrophotometric Determination of Uranium with 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol,» *Anal. Chem.* **35**, 1613-1616 (1963).
240. F. B. Stephens, R. G. Gutmacher, and K. Ernst, «Methods for the Accountability of Reprocessing Plant Dissolver and Waste Solutions,» NUREG/CR-0515, pp. 4-8 to 4-11, U.S. Nuclear Regulatory Commission, December 1978.
241. V. Gopalakrishnan, M. Venkatesan, A. Ramanujam, and M. N. Nadkarni, «Extractive Spectrophotometric Determination of Uranium(IV) with HTTA,» *Radiochem. Radioanal. Lett.* **42**(1), 55-68 (1980).
242. B. B. Jablonski and D. E. Leyden, «Flow Photometric Monitor for Uranium in Carbonate Solutions,» *Anal. Chem.* **50**, 404-407 (1978).
243. O. A. Nietzel and M. A. DeSesa, «Spectrophotometric Determination of Uranium with Thiocyanate in Butyl Cellosolve-Methyl Isobutyl Ketone-Water Medium,» *Anal. Chem.* **29**, 756-759 (1957).
244. W. J. Maeck, G. L. Booman, M. C. Elliott, and J. E. Rein, «Separation of Uranium from Diverse Ions, Methyl Isobutyl Ketone Liquid-Liquid Extraction System,» *Anal. Chem.* **30**, 1902-1907 (1958).
245. F. A. Centanni, A. M. Ross, and M. A. DeSesa, «Fluorometric Determination of Uranium,» *Anal. Chem.* **28**, 1651-1657 (1956).
246. T. Schoenfeld, M. ElGarhy, C. Friedmann, and J. Veselsky, «Ausfuehrung und Probleme der iluorimetrischen Uranbestimmung,» *Mikrochim. Acta* **1960**, (in German) 883-897.
247. G. R. Price, R. J. Ferretti, S. Schwartz, «Fluorophotometric Determination of Uranium,» *Anal. Chem.* **25**, 322-331 (1953).
248. J. D. Caylor, S. H. Cole, T. L. Futrell, R. J. McElhaney and V. M. Giles, «An Automated Fluorometer for Uranium Analysis,» in *Analytical Chemistry in Nuclear Fuel Reprocessing*, W. S. Lyon, Ed. (Science Press, Princeton, 1978), pp. 167-175.
249. J. E. Strain, «The Fluorophotometric Determination of Uranium: An Automated Sintering Furnace and Factors Affecting Precision,» ORNL/TM-6431, Oak Ridge National Laboratory, July 1978.
250. G. L. Booman and J. E. Rein, «Uranium,» in *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds. (Interscience Publishers, New York, 1962), Part II, Vol. 9, pp. 102-107.

251. J. W. Owens, «Fluorometric Determination of Uranium in Environmental Materials,» LA-6338-MS, Los Alamos Scientific Laboratory, May 1976.
252. A. C. Zook and L. H. Collins, «Application of a Direct Method for the Determination of Trace Uranium in Safeguards Samples by Pulsed Laser Fluorometry,» *Trans. Amer. Nucl. Soc. Conf. Meas. Technol. Safeguards Mater. Contr.*, (Kiawah Island, Charleston, South Carolina, November 26-30, 1979), pp. 12-13.
253. A. D. Hues, A. L. Henicksman, W. H. Ashley, and D. Romero, «The Fluorometric Determination of Uranium in Natural Waters,» LA-6683-MS, Los Alamos Scientific Laboratory, March 1977.
254. R. A. Jarozeski and C. C. Gregy, «Fluorometric Determination of Microquantities of Uranium in Mixtures of Uranium and Plutonium,» *Anal. Chem.* **37**, 766 (1965).
255. P. Pakalns and L. E. Ismay, «The Effect of Anions in the Fluorometric Determination of Uranium after Extraction from Acid-Deficient Aluminum Nitrate Solution,» *Mikrochim. Acta* **1976**(II) (Wien), 217-224.
256. *Annual Book of ASTM Standards*, Part 45, Method D2907, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1980.
257. F. B. Stephens, R. G. Gutmacher, K. Ernst, J. E. Harrar, and S. P. Turel, «Methods for the Accountability of Uranium Dioxide,» NUREG-75/010, pp. 6-1 to 6-36, U.S. Nuclear Regulatory Commission, June 1975.
258. F. B. Stephens, R. G. Gutmacher, K. Ernst, and J. E. Harrar, «Methods for the Accountability of Mixed Oxide,» NUREG-0256, pp. 6-1 to 6-43, U.S. Nuclear Regulatory Commission, April 1977.
259. W. R. Shields, Ed., «Analytical Mass Spectrometry Section: Instrumentation and Procedure for Isotopic Analysis,» NBS Technical Note 277, National Bureau of Standards, 1966.
260. L. A. Dietz, «Transmission Optics of Focused Ion Beams Used in Mass Spectrometry,» *Rev. Sci. Instrum.*, **31**, 1229-1233 (1960).
261. R. J. Jones, Ed., «Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle,» TID-7029, p. 207, U.S. Atomic Energy Commission, 1963.
262. J. L. Jaech, «Optimum Counting Times for Two Sources and Background in Mass Spectrometry,» *Anal. Chem.* **36**, 1164-1165 (1964).
263. J. L. Jaech, «Optimum Counting Times for Peaks and Background in Mass Spectrometry,» *Anal. Chem.* **36**, 2196-2197(1964).
264. A. E. Cameron and C. M. Stevens, «Mass Spectrometry,» in *Analysis of Essential Nuclear Reactor Materials*, C. J. Rodden, Ed. (U.S. Atomic Energy Commission, Washington, D.C., 1964).
265. C. J. Rodden, Ed., «Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle,» 2d Edition, TID-7029, U.S. Atomic Energy Commission, 1972.
266. «Analytical Procedures for Accountability of Uranium Hexafluoride,» ANSI N15.7-1972, American National Standards Institute, 1972.
267. «Chemical Mass Spectrometric, Spectrochemical, Nuclear, and Radiochemical Analysis of Uranium Hexafluoride,» in *Annual Book of ASTM Standards – Part*

- 45, ASTM C761-75 (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1978).
268. «Procedures for Handling and Analysis of Uranium Hexafluoride, Volume I,» ORO-671-1, U.S. Atomic Energy Commission, April 1972.
269. J. L. Drummond and G. A. Welch, «The Preparation and Properties of Some Plutonium Compounds. Part VI. Plutonium Dioxide,» *J. Chem. Soc. (London)*, 4781-4785 (1957).
270. G. R. Waterbury, R. M. Douglass, and C. F. Metz, «Thermogravimetric Behavior of Plutonium Metal, Nitrate, Sulfate and Oxalate,» *Anal. Chem.* **33**, 1018-1023 (1961).
271. I. R. McGowan, C. R. Johnson, and K. A. Swinburn, «Oxygen/Metal Ratios in Plutonium/Uranium Oxide Fuels. A Study of Gravimetric Methods,» Paper IAEA-SM-149/23, in *Analytical Methods in the Nuclear Fuel Cycle* (International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1972), pp. 3-21.
272. L. Lindner and A. von Baeckmann, «Verfahren zur chemisch-analytischen Bestimmung von Plutonium und Uran in oxydischen Kernbrennstoffen,» KFK-701, Kernforschungszentrum, Karlsruhe, West Germany, November 1967.
273. A. von Baeckmann, «Destructive Analysis of Nuclear Materials for Safeguards» in *Proc. ESARDA Symp. Pract. Appl. Res. Develop. Field Safeguards*, Rome, March 7-8, 1974, pp. 363-384.
274. G. R. Waterbury and C. F. Metz, «Precise Determination of Plutonium by Potentiometric Titration,» *Anal. Chem.* **31**, 1144-1148 (1959).
275. H. Sorantin, *Determination of Uranium and Plutonium in Nuclear Fuels*, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1975.
276. G. W. C. Milner, *The Principles and Applications of Polarography*, Part IV, pp. 633-713, Longmans, Green and Co., London, 1956.
277. T. H. Gow, *Guide to Modern Methods of Instrumental Analysis*, pp. 399-409, Wiley-Interscience, New York, 1972.
278. A. MacDonald and D. J. Savage, «Plutonium Accountancy in Reprocessing Plants by Ceric Oxidation, Ferrous Reduction, and Dichromate Titration—A Novel Method,» in *Nuclear Safeguards Technology 1978*, Proc. Symp., Vienna, October 2-6, 1978 (International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1979), IAEA-SM-231/52, Vol. I, pp. 651-663.
279. P. H. Chadwick and I. R. McGowan, «Determination of Plutonium and Uranium in Mixed Oxide Fuels by Sequential Redox Titration,» *Talanta* **19**, 1335-1348 (1972).
280. Y. Kato and M. Takahashi, «Determination of Uranium and Plutonium by Sequential Potentiometric Titration,» *Bunseki Kagaku* **25** (in Japanese), 841-846 (1976).
281. J. Coppel and F. Regnaud, «Dosage du Plutonium par Potentiometrie a Intensite Constante—Application au combustible de Rapsodie,» *Anal. Chim. Acta* **35** (in French), 508-513 (1966).
282. C. A. Seils, Jr., R. J. Meyer, and R. P. Larsen, «Amperometric Titration of Plutonium (VI) with Iron (II),» *Anal. Chem.* **35**, 1673-1675 (1963).
283. C. E. Pietri and J. A. Baglio, «The Determination of Plutonium Based on National Bureau of Standards Potassium Dichromate,» *Talanta* **6**, 159-166 (1960).

284. C. E. Pietri and A. W. Wenzel, «Improved Method for the Constant-Current Potentiometric Determination of Plutonium» *Talanta* **14**, 215-218 (1967).
285. C. E. Caldwell, L. F. Grill, R. G. Kurtz, F. J. Miner, and N. E. Moody, «Volumetric Assay Method for Plutonium Using Spectrophotometric End Point Detection,» *Anal. Chem.* **34**, 346-348 (1962).
286. V. Spevackova, C. Guichard, and P. Cauchetier, «Influence de l’Americium-241 sur la Determination du Plutonium par la Methode a l’Oxyde d’Argent(II),» *Anal. Chim. Acta* **96**, 189-194 (1978).
287. W. Bartscher, J. M. Lefebvre, and S. Baumann, «Influence of Americium on Plutonium Determinations,» *Anal. Chim. Acta* **98**, 181-184 (1978).
288. R. G. Gutmacher, F. B. Stephens, K. Ernst, J. E. Harrar, J. Magistad, T. E. Shea, and S. P. Turel, «Methods for the Accountability of Plutonium Nitrate Solutions,» WASH-1282, Lawrence Livermore Laboratory and U.S. Atomic Energy Commission, 1974.
289. W. Davies and M. Townsend, «Analytical Method for the Titrimetric Determination of Plutonium Using Cuprous Chloride as Reductant,» TRG-Report-2463, Dounreay Experimental Reactor Establishment, April 1974.
290. *Annual Book of ASTM Standards*, Part 45, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1978.
291. G. R. Waterbury and C. F. Metz, «Comparison of Four Titrimetric Methods for Assaying Plutonium,» LA-3141, Los Alamos Scientific Laboratory, (January 31, 1965).
292. J. L. Drummond and R. A. Grant, «Potentiometric Determination of Plutonium by Argentic Oxidation, Ferrous Reduction, and Dichromate Titration,» *Talanta* **13**, 477-488 (1966).
293. C. E. Hedrick, C. E. Pietri, A. W. Wenzel, and M. W. Lerner, «Improved Amperometric Procedure for Determining Plutonium,» *Anal. Chem.* **44**, 377-378 (1972).
294. H. E. Boaz, «Microvolumetric Assay of Plutonium,» LA-507, Los Alamos Scientific Laboratory, May 1946.
295. R. J. Kofoed, Jr., «Plutonium Oxidation-Reduction Titrations,» HW-53368 Supplement, Hanford Atomic Products Operation, December 1963.
296. C. F. Metz, «The Analytical Chemistry of Plutonium,» *Anal. Chem.* **29**, 1748-1756 (1957).
297. J. Coppel and F. Regnaud, «Cerimétrie en Milieu Nitrique. Application au Dosage du Fer, de l’Uranium et du Plutonium,» *Anal. Chim. Acta* (in French), 36-39 (1962).
298. «Analytical Methods for the Titrimetric Determination of Plutonium (Chromous Reduction-Ceric Sulphate Titration),» Report PG309(W), United Kingdom Atomic Energy Authority, 1962.
299. D. G. Boase, J. K. Foreman, and J. L. Drummond, «The Complexometric Determination of Plutonium in Reactor Fuel Processing Plant Solutions – I. Nitric Acid Solutions of Irradiated Uranium,» *Talanta* **9**, 53-63 (1962).
300. W. B. Brown, D. R. Rogers, E. A. Mershad, and W. R. Amos, «The Determination of Plutonium by (Ethylenedinitrilo) Tetraacetic Acid Titration,» *Anal. Chem.* **35**, 1000-1002 (1963).

301. J. M. Cleveland, *The Chemistry of Plutonium*, p. 102, Reprint, American Nuclear Society, LaGrange Park, Illinois, 1979.
302. G. W. C. Milner and J. L. Woodhead, «The Volumetric Determination of Plutonium with Ethylenediaminetetra-acetic Acid,» *Analyst* **81**, 427-429 (1956).
303. P. N. Palei and Chang Wen-ts'ing, «Complexometric Determination of Quadrivalent Plutonium Using Arsenazo as Indicator,» *Zh. Anal. Khim.* **15** (English translation), 683-685 (1960).
304. F. A. Scott and R. M. Peekema, «Analysis for Plutonium by Controlled-Potential Coulometry,» Proc. U. N. Int. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2d, Geneva, 1958 (United Nations, New York, 1958), Vol. 28, pp. 573-578.
305. W. D. Shults, «Applications of Controlled-Potential Coulometry to the Determination of Plutonium,» *Talanta* **10**, 833-849 (1963).
306. G. C. Goode and J. Herrington, «High Speed Controlled-Potential Coulometry. Application to Precise Determination of Plutonium,» *Anal. Chim. Acta* **33**, 413-417 (1965).
307. G. S. Barney, «Coulometric Determination of Plutonium in Solutions of Dissolved Reactor Fuel Elements,» ARH-SA-55, Atlantic Richfield Hanford Co., January 1970.
308. J. B. Fardon and I. R. McGowan, «Controlled Potential Coulometry: The Application of a Secondary Reaction to the Determination of Plutonium and Uranium at a Solid Electrode,» *Talanta* **19**, 1321-1334 (1972).
309. D. D. Jackson, R. M. Hollen, F. R. Roensch, and J. E. Rein, «Highly Selective Coulometric Method and Equipment for the Automated Determination of Plutonium,» in *Analytical Chemistry in Nuclear Fuel Reprocessing*, W. S. Lyon, Ed. (Science Press, Princeton, 1978).
310. J. E. Harrar, «Platinum Working Electrode Cell for Controlled-Potential Coulometry,» UCRL-50417, Lawrence Livermore Laboratory, 1968.
311. D. Cohen, «The Absorption Spectra of Plutonium Ions in Perchloric Acid Solutions,» *J. Inorg. Nucl. Chem* **18**, 211-218 (1961).
312. W. T. Carnall, in *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Supplement to Eighth Edition, Vol. 8, Transurane, Part A2, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1973.
313. Cornelius Keller, *The Chemistry of the Transuranium Elements*, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1971, pp. 426-430.
314. T. W. Newton and F. B. Baker, «Chloride Complex Ions of Pu(VI),» *J. Phys. Chem.* **61**, 934-938 (1957).
315. S. H. Eberle, J. B. Schaefer, and E. Brandau, «Spektralphotometrische Untersuchung von Plutonium(VI)-Komplexgleichgewichten: Plutonyl-acetate,» *Radiochim. Acta* **10**, 91-97 (1968).
316. J. L. Ryan, «Species Involved in the Anion-Exchange Absorption of Quadrivalent Actinide Nitrates,» *J. Phys. Chem* **64**, 1377-1379 (1960).
317. C. F. Metz and G. R. Waterbury, «The Transuranium Actinide Elements,» in *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds. (Interscience Publishers, New York, 1962), Part II, Vol. 9, pp. 305-310.

318. H. Sorantin, *Determination of Uranium and Plutonium in Nuclear Fuels*, pp. 237-240, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1975.
319. G. Phillips, «Precise Determination of Plutonium by Differential Spectrophotometry,» *Analyst* **83**, 75-79 (1958).
320. W. I. Winters, «The Differential Spectrophotometric Determination of Plutonium Using the Cary Model 16 Spectrophotometer,» ARH-2745, Atlantic Richfield Hanford Co., 1973.
321. K. Buijs, B. Chavane de Dalmassy, and M. J. Maurice, «A Rapid and Specific Determination of Traces of Plutonium with a Recording Spectrophotometer,» *Anal. Chim. Acta* **43**, 409-415 (1969).
322. M. C. Bouzou and A. A. Brutus, «Spectrophotometric Determination of Plutonium in Irradiated Fuels Solutions – Procedures and Shielding Facilities,» *Trans. Amer. Nucl. Soc. Conf. Meas. Technol. Safeguards Mater. Contr.*, Kiawah Island, Charleston, South Carolina, November 26-30, 1979, (National Bureau of Standards Special Publication 582) 1979, pp. 37-38.
323. M. N. Nadkarni, V. Venkatasubramaniam, P. C. Mayankutty, N. S. Pillai, and S. S. Shinde, «A Spectrophotometric Method for the Determination of Plutonium in Microgram Quantities in Fuel Solutions,» BARC-846, Bhabha Atomic Research Centre, Bombay, India, 1976.
324. J. P. Shukla, S. A. Pai, and M. S. Subramanian, «Extraction and Spectrophotometric Determination of Plutonium (IV),» *Radiochem. Radioanal. Lett.* **37**, 77-84 (1979).
325. G. W. C. Milner, D. Crossley, I. G. Jones, and G. Phillips, «The Rapid Dissolution of Plutonium Dioxide by a Sodium Peroxide Sinter, Followed by Determination of the Plutonium Content by Differential Spectrophotometry,» *Analyst* **90**, 732-735 (1965).
326. C. J. Rodden, Ed., «Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle,» 2d Ed., TID-7029, pp. 392-398, U.S. Atomic Energy Commission, 1972.
327. J. E. Evans, R. W. Loughed, M. S. Coops, R. W. Hoff, and E. K. Hulet, «The Use of Electrodeposition Methods to Prepare Actinide Targets for Cross Section Measurement and Accelerator Bombardments,» Third Int. Symp. Res. Mater. Nucl. Meas., Gatlinburg, Tennessee, 1971, U.S. Atomic Energy Commission report CONF-711002.
328. L. Yaffe, «Preparation of Thin Films, Sources, and Targets,» *Ann. Rev. Nucl. Sci.* **12**, 153 (1962).
329. N. Jackson, «Vacuum Sublimation Apparatus for Preparation of Thin Sources of  $\alpha$ -Active Materials,» *J. Sci. Instrum.* **37**, 169 (1960).
330. J. H. Harley, Ed., «EML Procedures Manual,» Environmental Measurements Laboratory, Department of Energy report HASL-300 (1972 edition with annual supplements), procedures A-06 and A-07.
331. U.S. Nuclear Regulatory Commission, Regulatory Guide 4.5.
332. F. B. Stephens, R. G. Gutmacher, K. Ernst, and J. E. Harrar, «Methods for the Accountability of Mixed Oxide,» NUREG-0256, pp. 6-1 to 6-58, U.S. Nuclear Regulatory Commission, April 1977.

333. W. J. Maeck, M. E. Kussy, T. D. Morgan, J. E. Rein, and M. T. Laug, «Simultaneously Determining Pu and U in Dissolver Samples,» *Nucleonics* **20**(5), 80-84 (May 1962).
334. L. Koch, «Bestimmung der Isotopenzusammensetzung von Uranium und Plutonium,» *Radiochimi. Acta* **12** (in German), 160-162 (1969).
335. R. L. Walker, R. E. Eby, C. A. Pritchard, and J. A. Carter, «Simultaneous Plutonium and Uranium Isotopic Analysis from a Single Resin Bead – A Simplified Chemical Technique for Assaying Spent Reactor Fuels,» *Anal. Lett.* **7**, 563-574 (1974).
336. R. L. Walker, C. A. Pritchard, J. A. Carter, and D. H. Smith, «Practical Aspects of the Resin Bead Technique for Mass Spectrometric Sample Loading,» ORNL/TM-5505, Oak Ridge National Laboratory, July 1976.
337. J. A. Carter, R. L. Walker, R. E. Eby, and C. A. Pritchard, «A Simplified Method for Preparing Micro-Samples for the Simultaneous Isotopic Analysis of Uranium and Plutonium,» in *Safeguarding Nuclear Materials, Vol. II*, (International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1976), pp. 461-469.
338. M. A. Wade and D. R. Trommell, in «Analytical Chemistry Branch Annual Report, Fiscal Year 1974,» ICP-1056, Allied Chemical Corporation, 1974.
339. *Annual Book of ASTM Standards*, Part 45, Methods C697 and C698, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1980.
340. F. B. Stephens, R. G. Gutmacher, and K. Ernst, «Methods for the Accountability of Reprocessing Plant Dissolver and Waste Solutions,» NUREG/CR-0515, p. 3-13, U.S. Nuclear Regulatory Commission, December 1978.
341. D. H. Smith, R. L. Walker, L. K. Bertram, J. A. Carter, and J. A. Goleb, «Analysis of Resin-Bead Loaded U and Pu Samples with a Single-Stage Mass Spectrometer,» *Anal. Lett.*, **12**, 831-840 (1979).
342. R. L. Walker and D. H. Smith, «Analysis of Plutonium and Uranium by the Resin Bead-Mass Spectrometric Method,» *Trans. Amer. Nucl. Soc. Conf. Meas. Technol. Safeguards Mater. Contr.*, (Kiawah Island, Charleston, South Carolina, November 26-30, 1979), p. 43.
343. W. Beyrich and A. Cricchio, «The ASET-74 Intercomparison Experiment on the Evaluation of Alpha Spectra of Plutonium,» KFK-2265, Kernforschungszentrum, Karlsruhe, West Germany, June 1976.
344. R. Kraemer and W. Beyrich, Eds., «Joint Integral Safeguards Experiment (JEX 70) at the Eurochemic Reprocessing Plant, Mol, Belgium,» KFK-1100, Kernforschungszentrum, Karlsruhe, West Germany, 1971. См. Section 7.4, в частности, Fig. 7.4-5 на стр. 7-102 данного документа.
345. R. N. Chanda and R. A. Deal, «Catalogue of Semiconductor Alpha-Particle Spectra,» IN-1261, Idaho Nuclear Corporation, 1970.
346. F. B. Stephens, R. G. Gutmacher, and K. Ernst, «Methods for the Accountability of Reprocessing Plant Dissolver and Waste Solutions,» NUREG/CR-0515, pp. 3-49 to 3-60, U.S. Nuclear Regulatory Commission, December 1978.
347. G. M. Matlack and R. K. Zeigler, «The Determination of the Specific Activity of Pile-produced Plutonium by Measurement of Pu-238 Content,» in Report TID-7629, Proc. Anal. Chem. Nucl. Reactor Technol. Fifth Conf., (Gatlinburg, Tennessee, October 1961), pp. 185-192.

348. R. K. Webster, D. F. Dance, J. W. Morgan, E. R. Preece, L. J. Slee, and A. A. Smales, «The Determination of  $^{235}\text{U}$  by the Isotopic Dilution Method,» *Anal. Chim. Acta* **23**, 101-115 (1960).
349. R. K. Webster, A. A. Smales, D. F. Dance, and L. J. Slee, «The Determination of Plutonium by Mass Spectrometry Using a  $^{242}\text{Pu}$  Tracer,» *Anal. Chim. Acta* **24**, 371-380 (1961).
350. B. F. Rider, C. P. Ruiz, J. H. Davies, W. E. Duffy, J. P. Peterson, Jr., and J. F. Hanus, «Determination of Uranium and Plutonium Concentrations and Isotopic Abundances,» APED-4527, General Electric Company, 1964.
351. H. Bokelund, «Determination of Plutonium by Isotopic Dilution Mass Spectrometry Following TTA-Extraction,» *J. Radioanal. Chem.* **2**, 191-196 (1969).
352. C. E. Pietri, A. W. Wenzel, L. J. Jasper, Jr., H. O. Finley, and L. C. Nelson, Jr., «Analysis of Reactor Fuel Element Solution,» NBL-238, New Brunswick Laboratory, May 1967.
353. P. Goris, W. E. Duffy, and F. H. Tingey, «Uranium Determination by the Isotope Dilution Technique,» *Anal. Chem.* **29**, 1590-1592 (1957).
354. *Annual Book of ASTM Standards*, Part 45, Method E267, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1980.
355. J. E. Rein and C. F. Metz, «The Application of Isotope Dilution Mass Spectrometry to the Determination of Uranium and Plutonium in Nuclear Fuels,» in *Analytical Chemistry of Nuclear Fuels*, Proc. Panel, Vienna, July 13-17, 1970 (International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1972). pp. 97-109.
356. E. P. Bertin, *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*, 2d Ed., Plenum Press, New York, 1975.
357. L. S. Birks, *X-Ray Spectrochemical Analysis*, 2d Ed., Interscience Publishers, New York, 1969.
358. R. Jenkins and J. L. DeVries, *Practical X-Ray Spectrometry*, Springer-Verlag, New York, 1967.
359. R. O. Mueller, *Spectrochemical Analysis by X-Ray Fluorescence*, Translated by K. Keil, Plenum Press, New York, 1972.
360. R. Woldseth, *All You Ever Wanted to Know About X-Ray Energy Spectrometry*, Kevelex Corp., Burlingame, California, 1973.
361. C. R. Hudgens and B. D. Craft, «Feasibility Study of the Proposed Use of Automated X-ray Fluorescence Analysis for Measurement of U and Pu in Dissolver Tanks,» MLM-2533, Mound Laboratory, September 1978.
362. D. C. Camp, W. D. Ruhter, and S. Benjamin, «Nondestructive, Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis of Product-Stream Concentrations from Process LWR Fuels,» UCRL-52616, Lawrence Livermore Laboratory, January 1979.
363. D. G. Miller, «Americium-241 as a Photo Source for the Gamma Absorptiometric Technique,» HW-39971, U.S. Atomic Energy Commission, 1955.
364. O. Menis, E. K. Halteman, and E. E. Garcia, «X-Ray Emission Analysis of Plutonium and Uranium Compound Mixtures,» *Anal. Chem.* **35**, 1049-1052 (1963).
365. G. Pish and A. A. Huffman, «Quantitative Determination of Thorium and Uranium in Solutions by Fluorescent X-Ray Spectrometry,» *Anal. Chem.* **27**, 1875-1878 (1955).

366. D. Ertel and W. Wettstein, «Roentgenspektrometrische Simultanbestimmung von Uran und Plutonium in Loesungen Bestrahlter Schnellbrueeterbrennstoffe,» KFK-1121, Kernforschungszentrum, Karlsruhe, West Germany, March 1970 (in German).
367. B. G. Brodda, H. Lammertz, H. Maselter, and J. Vieth, «Remotely Controlled Computer-Guided Preparation Facility for X-Ray Fluorescence Measurement Samples at a Fuel Reprocessing Plant,» *Kerntechnik* **19**, 433-444 (1977).
368. D. Ertel, «Simultaneous Determination of Uranium and Plutonium in Inactive Purex Process Solutions by X-Ray Fluorescence,» *J. Radioanal. Chem.* **2**, 205-209 (1969).
369. P. A. Pella and A. von Beckmann, «The X-ray Spectrometric Determination of Uranium and Plutonium in Solutions of Spent Nuclear Fuels,» *Anal. Chim. Acta* **47**, 431-438 (1969).
370. A. von Baeckmann, D. Ertel, and J. Neuber, «Determination of Actinide Elements in Nuclear Fuels by X-Ray Analysis,» *Advan. X-Ray Anal.* **18**, 62-74 (1975).
371. D. C. Camp and W. D. Ruhter, «Nondestructive, Energy-Dispersive, X-ray Fluorescence Analysis of Product Stream Concentration from Reprocessed Nuclear Fuel,» in *Measurement Technology for Safeguards and Materials Control*, Proc. Amer. Nucl. Soc. Topical Meet., Kiawah Island, South Carolina, November 26-30, 1979 (National Bureau of Standards Special Publication 582 ([U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. 1980]). pp. 584-601.
372. L. S. Birks and E. J. Brooks, «Analysis of Uranium Solutions by X-Ray Fluorescence,» *Anal. Chem.* **23**, 707-709 (1951).
373. W. S. Turnley, «X-Ray Fluorescence Analysis of Plutonium,» *Talanta* **6**, 189 (1960).
374. J. Kierzek and J. L. Parus, «Rapid Method of Uranium Determination in Solutions Based on X-Ray Fluorescence and Absorption,» *J. Radioanal. Chem* **24**, 73-84 (1975).
375. W. D. Moak and W. J. Pojasek, «The Determination of Uranium in  $UO_2-Al_2O_3$  Fuel Elements by X-Ray Emission Spectrography,» KAPL-1879, Knolls Atomic Power Laboratory, September 1957.
376. R. Tertian, F. Gallin, and R. Geninasca, «Dosage precis et rapide de l'uranium dans ses composes par fluorescence X. Application aux carbures d'uranium,» *Rev. Universelles Mines* **9**(17), 298 (1961).
377. L. Silverman, W. W. Houk, and L. Moudy, «Determination of Uranium Dioxide in Stainless Steel: X-Ray Fluorescent Spectrographic Solution Technique,» *Anal. Chem.* **29**, 1762 (1957).
378. J. G. Schnizlein, T. J. Gerding, M. J. Steindler, «Application of X-Ray Fluorescence to On-Line Analysis of Plutonium in Mixed-Oxide FBR Fuels,» ANL-8004, Argonne National Laboratory, February 1974.
379. M. C. Lambert, M. W. Goheen, M. W. Urie, and N. Wynhoff, «Close-Coupled X-Ray Analysis of Mixed Oxide Fuels,» in *Analytical Chemistry in Nuclear Fuel Reprocessing*, W. S. Lyon, Ed. (Science Press, Princeton, 1978), pp. 322-329.
380. G. Malet and G. Charpentier, «Simultaneous Determination of Uranium and Plutonium by X-Ray Fluorescence in the Reprocessing of Rhapsodic Fuel,» in *Ana-*

- lytical Methods in the Nuclear Fuel Cycle*, Proc. Symp., Vienna, November 29 – December 3, 1971 (International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1972), pp. 343-352.
381. W. L. Pickles and J. L. Cate, Jr., «Quantitative Nondispersive X-Ray Fluorescence Analysis of Highly Radioactive Samples for Uranium and Plutonium Concentration,» *Advan. X-Ray Anal.* **17**, 337-347 (1973).
382. V. V. Berdikov and V. I. Stovbur, «X-Ray Fluorescence Crystal-Diffraction Method of Analyzing Uranium and the Transuranium Elements in Highly Active Solutions,» *Radiokhimiya* **21**, (English translation), 95-98 (1979).
383. V. V. Berdikov, O. I. Grigor'ev, and B. S. Iokhin, «X-Radiometric Elements in the Products from the Processing of Irradiated Nuclear Fuel,» *Radiokhimiya* **21** (English translation), 98-102 (1979).
384. C. R. Hudgens and B. D. Craft, «Demonstration of Totally Sampled Wavelength Dispersive XRF for Use in Assay of the SNM Content of Dissolver Solutions,» in *Amer. Nucl. Soc. Topical Conf. Meas. Technol. Safeguards Mater. Contr.*, (Kiawah Island, South Carolina, November 26-30, 1979).
385. A. Gibbs, «Evaluation of a Gamma/X-Ray Spectrometer System for the Nondestructive Analysis of Plutonium and Uranium,» DPSU-74-11-20, E. I. Du Pont de Nemours and Co., November 1974.
386. W. L. Pickles, J. W. McClure, and R. H. Howell, «Use of a Non-Linear Method for Including the Mass Uncertainty of Gravimetric Standards and System Measurement Errors in the Fitting of Calibration Curves for XRFA With Freeze-Dried UNO<sub>3</sub> Standards,» in *Analytical Methods for Safeguards and Accountability Measurements of Special Nuclear Materials*, H. T. Yolken, J. E. Bullard, Eds., Proc. Amer. Nucl. Soc. Topical Meet., Williamsburg, Virginia, May 15-17, 1978 (National Bureau of Standards Special Publication 528 [U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1978]), pp. 156-160.
387. C. M. Wong, J. L. Cate, and W. L. Pickles, «Preparation of Uranium Standard Solutions for X-Ray Fluorescence Analysis,» in *Analytical Methods for Safeguards and Accountability Measurements of Special Nuclear Materials*, H. T. Yolken, J. E. Bullard, Eds., Proc. Amer. Nucl. Soc. Topical Meet., Williamsburg, Virginia, May 15-17, 1978 (National Bureau of Standards Special Publication 528 [U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1978]), pp. 149-155.
388. C. R. Hudgens and B. D. Craft, «Feasibility Study of a High-Precision XRF System for Analysis of Solutions and Slurries,» in *Analytical Methods for Safeguards and Accountability Measurements of Special Nuclear Materials*, H. T. Yolken, J. E. Bullard, Eds., Proc. Amer. Nucl. Soc. Topical Meet., Williamsburg, Virginia, May 15-17, 1978 (National Bureau of Standards Special Publication 528 [U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1978]), pp. 125-132.



# Глава 5

---

## Методы пассивного неразрушающего анализа

---

### 5.1 Введение

Методы пассивного неразрушающего анализа (НРА) основаны на регистрации излучения, испускаемого самим материалом в отсутствие внешнего возбуждения. В качестве сигналов для пассивного анализа используются гамма-кванты, фотоны рентгеновского излучения, нейтроны, альфа-частицы и тепло, образующиеся при радиоактивном распаде. В настоящей главе рассматриваются три области применения пассивного анализа. Они включают (1) определение содержания урана и плутония, (2) определение изотопного состава урана и плутония и (3) измерение отложений. Некоторые из описываемых методик могут применяться в нескольких областях. В настоящей главе рассматриваются несколько значительно отличающихся друг от друга методик, которые (за исключением плотнометрии) основаны на физических следствиях альфа- и бета-распада или спонтанного деления специального ядерного материала (СЯМ). Под СЯМ понимается плутоний или уран, обогащенный по  $^{233}\text{U}$  или  $^{235}\text{U}^1$ . В разделе 5.2 обсуждаются методы определения общего содержания ЯМ посредством измерения величины пассивного сигнала. Определение изотопного состава может осуществляться с помощью измерения гамма-излучения от конкретного изотопа или от групп изотопов конкретного элемента. Эти методики обсуждаются в разделе 5.3. Измерения отложений (анализ количества ЯМ, содержащегося в технологическом оборудовании), рассматриваемые в разделе 5.4, могут использоваться при проведении полной инвентаризации завода.

#### 5.1.1 Содержание главы

Рассматриваемые в настоящей главе методики являются скорее «пассивными», чем «активными» в том смысле, что для возбуждения отклика от материала не используется внешний источник. Например, в активной системе для анализа урана можно использовать нейтронный источник для инициирования реакции вынужденного деления и регистрировать совпадения нейтронов деления. В пассивной системе для анализа плутония не нужно использовать нейтронный источник, а надо регистрировать совпадения нейтронов, образующихся в результате спонтан-

---

Здесь и далее – примечания редактора:

1 Далее по тексту – ядерный материал, ЯМ

ного деления. В настоящую главу также включены методики анализа, основанные на ослаблении гамма-излучения, поглощении гамма-излучения и плотнометрии по *K*- и *L*-краю (см. разделы 5.2.1.4 – 5.2.1.6). Эти методики нельзя назвать «пассивными», поскольку сигнал не является результатом спонтанного распада материала; однако их рассмотрение в рамках обсуждения гамма-спектрометрии в разделе 5.2 представляется уместным. Методы активного НРА описаны в главе 6.

### 5.1.2 Применение НРА

НРА может использоваться для относительно удобного и экспрессного анализа закрытых контейнеров с материалами, содержащими ЯМ. Были разработаны методики пассивного НРА для измерения скрапа и отходов, когда аналитические методики не применимы, поскольку вследствие гетерогенности материала получение представительной пробы затруднено. В некоторых случаях пассивный анализ также используется применительно к беспримесным гомогенным материалам, поскольку он менее дорогостоящ и более оперативен. В зависимости от методики НРА и свойств измеряемой учетной единицы время проведения анализа может колебаться от долей минуты до нескольких часов. Короткое время анализа позволяет в ряде случаев провести измерения всех учетных единиц технологического потока.

Как пассивный, так и активный НРА могут давать быстрые и точные результаты. Системы пассивного анализа считаются более простыми по сравнению с системами активного анализа, поскольку при использовании последних необходимы нейтроны или высокоэнергетические гамма-кванты, испускаемые радиоактивным источником или мишенью ускорителя. Однако преимущество активной системы заключается в том, что пассивное излучение, которое могло бы использоваться для анализа, может оказаться недостаточно интенсивным с практической точки зрения. Более того, в ряде случаев спонтанное излучение может быть достаточно интенсивным, но иметь при этом такую низкую проникающую способность, которая не позволяет соотнести измеренную интенсивность с содержанием ЯМ. В этих случаях более предпочтительным методом НРА был бы активный анализ.

### 5.1.3 Градуировка систем пассивного НРА

Часть собственного излучения, испускаемого ЯМ, поглощается или рассеивается другим материалом. Ослабленная часть полного излучения достигает детектора, где частично преобразуется в электронные сигналы, которые, в итоге, и подсчитываются за определенный период. Вместо расчета каждого эффекта ослабления в явном виде, что во многих случаях может оказаться невыполнимым, на предприятиях изготавливают собственные «физические»<sup>2</sup> стандартные образцы состава ЯМ (стандартные образцы предприятия), характеристики которых близки к характеристикам измеряемых материалов, и используют их для градуировки

2 В данной книге с целью различения стандартных образцов, полученных различными способами, применяются термины «физический» и «синтетический» стандартный образец (российской нормативной документацией такое разделение не предусмотрено). Понятие «физический» (или натуральный) относится к стандартным образцам, изготовленным из материалов, находящихся в обращении на установках, в то время как понятие «синтетический» относится к стандартным образцам, изготовленным искусственно путем добавления определенного количества ЯМ в виде определенного соединения в определенную матрицу.

систем НРА. Затем определяется отклик измерительного прибора на грамм ЯМ. Содержание ЯМ и изотопный состав этих стандартных образцов устанавливаются методами химического анализа, в том числе, масс-спектрометрическим методом. Для градуировки самих химических методов используются стандартные образцы, аттестованные Национальным бюро стандартов (НБС), Международным агентством по атомной энергии (МАГАТЭ) или Нью-Брунswickской лабораторией (НБЛ).

Каждое существенное изменение в матрице или изотопном составе может вызывать различные эффекты ослабления, в результате чего для каждой категории измеряемых материалов потребуются свои наборы «физических» стандартных образцов (например, отдельно для «горючих отходов» и «твердого скрапа»). Стандартные образцы должны быть упакованы в контейнер того же типа, что и неизвестные учетные единицы, и измеряться в той же геометрии. На некоторых предприятиях вследствие разнообразия видов матриц и химических соединений, содержащих ЯМ, для охвата всех категорий материалов может понадобиться большое количество наборов стандартных образцов. Определенные виды стандартных образцов для НРА изготавливают и аттестуют НБС и НБЛ.

Для каждой категории материалов для градуировки может потребоваться только один стандартный образец, если свойства материала и содержание ЯМ этого образца практически идентичны аналогичным характеристикам неизвестной учетной единицы. Если ожидается, что содержание ЯМ в неизвестных учетных единицах будет значительно отличаться, а количество ЯМ будет существенным, для градуировки потребуется несколько стандартных образцов. Для определения отклика измерительного прибора при изменении содержания ЯМ необходимо осуществить подгонку градуировочного графика по имеющимся данным. Стандарт Национального института стандартизации США ANSI N 15.20-1975 [1] рекомендует использовать не менее  $P + 1$  градуировочных стандартных образцов с различными массами, где  $P$  – количество параметров в эмпирическом уравнении.

Целью использования такого большого количества стандартных образцов является получение достаточного количества независимых данных для статистической оценки того, насколько правильно градуировочный график представляет данные, а также определение градуировочной, или систематической, погрешности, обусловленной использованием полученного графика.

Повторная градуировка системы НРА может потребоваться в том случае, если исходный набор стандартных образцов более не является представительным для измеряемых учетных единиц, или если аппаратное обеспечение или параметры измерительной системы подверглись существенным изменениям. Известно, что некоторые системы НРА чувствительны к изменениям окружающей среды. Например, измерительные приборы (фотоумножители, ФЭУ), используемые для регистрации светового потока от сцинтилляторов, чувствительны к изменениям температуры и напряжения питания ФЭУ. Проверку этих приборов следует проводить несколько раз в день с использованием контрольных источников. В случае нестабильности измерительной системы может потребоваться внесение в каждое значение результата анализа компенсирующих поправок на дрейф показаний измерительного прибора.

Персонал, работающий с системами НРА, должен быть обеспечен четкими рабочими инструкциями. Их можно упростить, применяя автоматизированные системы, использующие небольшие компьютеры, при этом требуются только простые ответы на задаваемые компьютером вопросы. Наиболее эффективное использование систем могут обеспечивать люди, имеющие некоторый опыт работы в области электроники, поскольку наладка и испытание систем обычно требуют некоторого знакомства с электронным испытательным оборудованием, особенно с осциллографами. Эти люди должны быть осведомлены о режиме ядерной и радиационной безопасности при работе с образцами.

В настоящей главе несколько разделов посвящено функционированию детекторов, используемых для реализации различных методов анализа. Более детальную информацию можно найти в прекрасном учебном и справочном издании «Регистрация и измерение излучений», автором которого является Г.Ф. Кнолл [2].

## 5.2 Определение полного содержания ЯМ

Методы пассивного НРА могут использоваться для анализа содержания урана и плутония во множестве различных образцов. Эти методы основаны на получении сигнала от конкретного изотопа элемента, например, гамма-кванта с энергией 186 кэВ от  $^{235}\text{U}$ . Интенсивность сигнала позволяет определить содержание изотопа в образце. Чтобы перевести измеренную величину в граммы урана или плутония, требуется дополнительная информация об изотопах. Это требование обусловлено тем, что методики пассивного анализа определяют ядерные свойства конкретного изотопа или изотопов, а не элементные (химические) свойства ЯМ. В разделе 5.3 описаны методы пассивного анализа для определения изотопного состава. Другим основным методом, используемым для определения изотопного состава, является масс-спектрометрия, описанная в главе 4.

Методики пассивного анализа для определения содержания ЯМ основаны на уникальных характеристиках испускания квантов гамма- и рентгеновского излучения, нейтронов или альфа-частиц. Что касается гамма- и рентгеновских квантов, то для отделения анализируемых квантов от интерферирующего излучения используются системы спектрального анализа. Эти системы обсуждаются в разделе 5.2.1.

Что касается нейтронов, то поскольку детальный спектральный анализ в этом случае нецелесообразен, для анализа используется подсчет нейтронов без анализа их энергии. Интенсивность испускания нейтронов материалами, содержащими как уран, так и плутоний, является достаточной для целей анализа. Эти нейтроны могут быть результатом спонтанного деления или ( $\alpha, n$ )-реакций на элементах материалов матрицы с низкими атомными номерами (низкими  $Z$ ), таких как кислород или фтор. Присутствие последнего источника нейтронов может осложнять интерпретацию результатов подсчета одиночных нейтронов (см. раздел 5.2.2). Эти трудности минимизируются в системах нейтронных совпадений и совпадений нейтронов и гамма-квантов, которые обсуждаются в разделе 5.2.3.

Альфа-частицы, образующиеся в результате распада ЯМ, могут регистрироваться как непосредственно (раздел 5.2.4), так и косвенно (раздел 5.2.5), посред-

твом измерения теплоты, выделяемой в результате преобразования в исследуемом материале кинетической энергии альфа-частиц в тепловую энергию. Калориметрия используется для анализа плутония и является хорошо отработанным методом. Однако интерпретация данных о тепловыделении зависит от знания изотопного состава плутония. Например, в качестве дополнения к калориметрии, для определения изотопного состава могут использоваться пассивные измерения гамма-излучения.

### 5.2.1 Пассивная гамма- и рентгеновская спектрометрия

Практически каждый изотоп урана и плутония, находящихся в настоящее время в обращении в достаточно больших количествах, испускает собственное гамма-излучение, которое может быть использовано для анализа. В таблице 5.1 (из работы [3]) представлены основные линии гамма-излучения, испускаемого при распаде урана и плутония. Содержание урана или плутония обычно определяется по гамма-линии  $^{235}\text{U}$  с энергией 185,72 кэВ или гамма-линии  $^{239}\text{Pu}$  с энергией 413,69 кэВ. Хотя интенсивность гамма-линий дочерних изотопов  $^{238}\text{U}$  на несколько порядков ниже по сравнению со всеми другими изотопами, представленными в таблице, эти гамма-линии также использовались для измерения содержания урана. Из всех перечисленных в таблице изотопов только  $^{242}\text{Pu}$  не испускает гамма-кванты достаточной для использования интенсивности.  $^{240}\text{Pu}$  имеет слабые линии, которые можно проанализировать при помощи компьютерных программ подгонки пиков для аппроксимации спектров, получаемых при использовании германиевых детекторов. Также учитывается гамма-излучение с энергией 60 кэВ, образующееся в результате распада  $^{241}\text{Am}$ , поскольку  $^{241}\text{Am}$  присутствует в большинстве образцов плутония в результате бета-распада  $^{241}\text{Pu}$ .

Все рассматриваемые методы пассивного анализа на основе гамма- и рентгеновского излучения используют анализ амплитуд импульсов от зарегистрированного излучения. В разделе 5.2.1.1 рассматриваются общие принципы детектирования, и приводится описание измерительной аппаратуры. Для измерений скрапа и отходов, при которых аналитические методики химического анализа неприменимы вследствие неомогенности образца, очень эффективны анализ с компенсацией эффекта ослабления, обеспечиваемой стандартными образцами, и анализ с поправкой на пропускание. При анализе с компенсацией эффекта ослабления (раздел 5.2.1.2) ослабление излучения от ЯМ может компенсироваться с помощью измерения излучения от стандартного образца, аналогичного неизвестным образцам по характеристикам ослабления. Таким образом, может быть получен градуировочный коэффициент, устанавливающий соотношение между содержанием ЯМ и интенсивностью излучения, который может применяться для анализа контейнеров с неизвестным материалом. При анализе с поправкой на пропускание (раздел 5.2.1.3) производится дополнительное измерение коэффициента пропускания внешнего гамма-излучения через неизвестный образец, что позволяет вносить поправки на изменения ослабляющих характеристик матрицы.

Таблица 5.1 – Основные гамма-линии делимых изотопов<sup>1)</sup>

Изотоп	Энергия, кэВ	Интенсивность, (г·с) <sup>-1</sup>	Комментарии
<sup>235</sup> U	185,72	4,3×10 <sup>4</sup>	Единственная интенсивная линия гамма-излучения. Разрешается как при применении NaI, так и Ge(Li). Используется в измерениях обогащения и при измерении количества ЯМ. Несколько значительно более слабых пиков используются редко.
<sup>238</sup> U	1001,10	1,0×10 <sup>2</sup>	Фактически принадлежат <sup>234m</sup> Pa – дочернему изотопу <sup>238</sup> U. После химического разделения для установления радиоактивного равновесия на заданных уровнях требуется около 100 дней. Плутоний-238 испускает гамма-квант с той же энергией 766,40 кэВ и создает интерференцию в смесях уран/плутоний. Используются при работе с Ge(Li) или NaI.
	766,40	3,9×10 <sup>1</sup>	
<sup>238</sup> Pu	766,40	1,5×10 <sup>5</sup>	Используются преимущественно для анализа общего количества ЯМ с Ge(Li) или NaI. Для определения изотопного состава используются с применением Ge(Li).
	152,77	6,5×10 <sup>6</sup>	
<sup>239</sup> Pu	413,69	3,4×10 <sup>4</sup>	Гамма-линия с энергией 413,69 кэВ обычно является основной для анализа с применением Ge(Li). Гамма-линия 413,69 кэВ и гамма-линия 375,02 кэВ, а также слабые соседние линии формируют комплекс, на котором основывается анализ с применением NaI (комплекс 385 кэВ).
	129,28	1,4 ×10 <sup>5</sup>	
<sup>240</sup> Pu	–	–	Используется для определения изотопного состава с применением Ge(Li). Плутоний-239 имеет более 100 гамма-линий, некоторые из которых могут использоваться при аккуратной работе с Ge(Li).
<sup>241</sup> Pu	–	–	Несколько слабых гамма-линий, но все они подвержены сильной интерференции с гамма-линиями других изотопов. Чтобы их использовать, необходима большая аккуратность в работе с применением детектора высокого разрешения.
	207,98	2,0×10 <sup>7</sup>	Фактически является излучением дочернего изотопа <sup>237</sup> U; после химического разделения для установления радиоактивного равновесия на заданных уровнях требуется около 25 дней. Может также иметь вклад в несколько процентов от <sup>241</sup> Am, который испускает аналогичное гамма-излучение; вместе с тем, хорошая, чистая, интенсивная гамма-линия, которая используется с NaI и Ge(Li).
	164,59	1,8×10 <sup>6</sup>	Используется с Ge(Li). Также от <sup>237</sup> U.
<sup>241</sup> Am	148,60	7,5×10 <sup>6</sup>	Используется с Ge(Li). Непосредственно от <sup>241</sup> Pu.
	59,54	4,6×10 <sup>10</sup>	Очень интенсивная гамма-линия, но существуют проблемы, связанные с ослаблением. Используется с Ge(Li) или NaI. Иногда при работе с Ge(Li) могут использоваться некоторые другие гамма-линии значительно меньшей интенсивности.
<sup>242</sup> Pu	–	–	Полезных гамма-линий нет. Здесь природа нас подвела.

1) Взято из работы [3, с. 4]. Более подробный список гамма-линий можно найти в разделе 5.3.1.2 настоящего справочника.

Ниже обсуждаются абсорбциометрические методы, при которых внешнее гамма-излучение используется для определения содержания ЯМ путем измерения ослабления интенсивности гамма-излучения при одной (раздел 5.2.1.4) или нескольких (разделы 5.2.1.5 и 5.2.1.6) значениях энергии. В некоторых случаях толщина анализируемого объекта намного больше средней длины свободного пробега излучения, используемого для анализа. При определенных условиях это обстоятельство можно использовать для получения меры концентрации ЯМ (раздел 5.2.1.7).

Некоторые изотопы плутония и урана испускают излучение недостаточной для целей анализа интенсивности. Однако, продукты распада некоторых из этих изотопов, в свою очередь, подвергаются распаду и испускают излучение, которое можно использовать для анализа. Использование такого сопутствующего излучения обсуждается в разделе 5.2.1.8. При помощи пассивных рентгеновских методов можно измерять крайне низкие концентрации ЯМ (раздел 5.2.1.9). Отношение Pu/U в облученном реакторном топливе можно определить с использованием гамма-излучения продуктов деления, интенсивность которого находится в хорошо известной зависимости от этого соотношения (раздел 5.2.1.10). Применение гамма-методов для определения изотопного состава и отложений можно найти в разделах 5.3.1 и 5.4.1, соответственно.

### 5.2.1.1 Детекторы гамма-излучения и другие измерительные приборы

Для регистрации гамма-излучения детектором используется процесс образования ионов в материале детектора в результате взаимодействия гамма-квантов с электронами атомов (фотоэлектрический эффект и комптоновское рассеяние) и атомными ядрами (образование пар). Для анализа обычно используются два типа материала детекторов: полупроводники и сцинтилляторы. Наиболее распространенный тип полупроводникового детектора изготавливается из особо чистого германия (ОЧГ) или германия, компенсированного литием [Ge(Li)]. Наиболее распространенным типом сцинтиллятора является йодид натрия, активированный таллием [NaI(Tl)]. **Эти типы детекторов различаются способом преобразования выделенной гамма-квантом в материале детектора энергии в электронный импульс.** Хотя в ходе последующего обсуждения будут рассматриваться эти два наиболее распространенных материала, следует отметить, что исследуются и другие материалы детекторов. В настоящее время в методах пассивного анализа используются полупроводниковые детекторы, изготовленные из CdTe, но они имеют ограничения по размеру. Другие типы материалов детекторов, такие как HgI<sub>2</sub>, находятся в стадии разработки и могут найти применение в области измерений для системы гарантий нераспространения.

Полупроводниковые детекторы работают так же, как твердотельные ионизационные камеры. Носители свободных зарядов, образованные в результате взаимодействий гамма-квантов с полупроводником, при приложении электрического поля собираются и создают электрический импульс. Количество электрического заряда в импульсе находится в линейной зависимости от количества энергии, выделенной в детекторе; при этом для образования одной пары ионов в германии требуется энергия около 3 эВ. Затем импульс усиливается и формируется для

анализа одним или несколькими одноканальными амплитудными анализаторами импульсов или одним многоканальным анализатором. Указанные амплитудные анализаторы импульсов позволяют осуществлять регистрацию импульсов с определенными амплитудами, попадающими в диапазон, установленный оператором (одноканальные анализаторы), или одновременную регистрацию импульсов в нескольких смежных каналах (многоканальные анализаторы).

Значительная часть гамма-квантов при попадании в детектор полностью поглощается в чувствительной области, вызывая появление в спектре импульсов пиков полного поглощения. Ширина этих пиков определяет разрешение детектора и является мерой его способности разделять интересующий гамма-пик и пики других интерферирующих излучений. Разрешение, достигаемое при помощи этих детекторов, частично зависит от размера детектора. При использовании детекторов больших размеров разрешение часто несколько хуже, а время сбора зарядов больше. Последнее обстоятельство может ограничивать допустимое значение максимальной скорости счета. Энергетическое разрешение германиевых детекторов обычно составляет 1,8–1,9 кэВ (ширина пика на половине его высоты) для энергии 1332 кэВ ( $^{60}\text{Co}$ ). Производитель может также указывать разрешение для 122 кэВ ( $^{57}\text{Co}$ ), ширина пика на половине высоты для которого, как правило, составляет от 500 до 1000 эВ. Для измерений изотопного состава плутония с использованием области 100 кэВ из-за сложности его спектров требуется более высокое разрешение (500 эВ). Эффективность германиевых детекторов обычно дается относительно эффективности, полученной для сцинтиллятора NaI диаметром и толщиной 3 дюйма (7,62 см) для пика полного поглощения с энергией 1332 кэВ от  $^{60}\text{Co}$  при удалении обоих детекторов на 25 см от источника. Эффективность германиевых детекторов составляет от <1 % до 35 %. Детекторы с более высокой эффективностью позволяют сократить время анализа; но детектор с эффективностью 25 % может стоить в два раза дороже, чем детектор с эффективностью 10 %, около 18 000 долларов по сравнению с 9 000 долларов. Более подробная информация о германиевых детекторах содержится в [4].

Преимуществом германиевого детектора перед детектором NaI(Tl) является его отличное разрешение (для сравнения многоканальных спектров, полученных с помощью детекторов NaI(Tl) и германиевых детекторов, см. рисунок 5.1). Такие детекторы особенно эффективны для измерений плутония. Недостатками являются необходимость охлаждения детектора для работы до температуры жидкого азота, более высокая стоимость и относительно низкая эффективность по сравнению с детекторами NaI(Tl). Детекторы Ge(Li) должны охлаждаться постоянно, в то время как детекторы ОЧГ – только во время работы.

Сцинтилляционные детекторы также вырабатывают сигнал, линейно зависящий от количества выделенной энергии. Сигнал представляет собой световой импульс, генерируемый электронами, образующимися в результате возбуждения гамма-квантами сцинтиллирующего люминофора. Возбуждение сцинтиллятора снимается испусканием светового излучения, которое вызывает эмиссию электронов с фотокатода. Этот сигнал усиливается фотоумножителем, а затем выходной сигнал формируется и еще раз усиливается для последующего анализа. Наиболее часто используются сцинтилляторы NaI(Tl). Они могут изготавли-

ваться с различными размерами (от 2 см в диаметре и нескольких миллиметров толщиной до диаметра и толщины более 12,7 см). Они гигроскопичны и обычно помещаются в герметичный алюминиевый корпус со стеклянным окошком с одного торца.

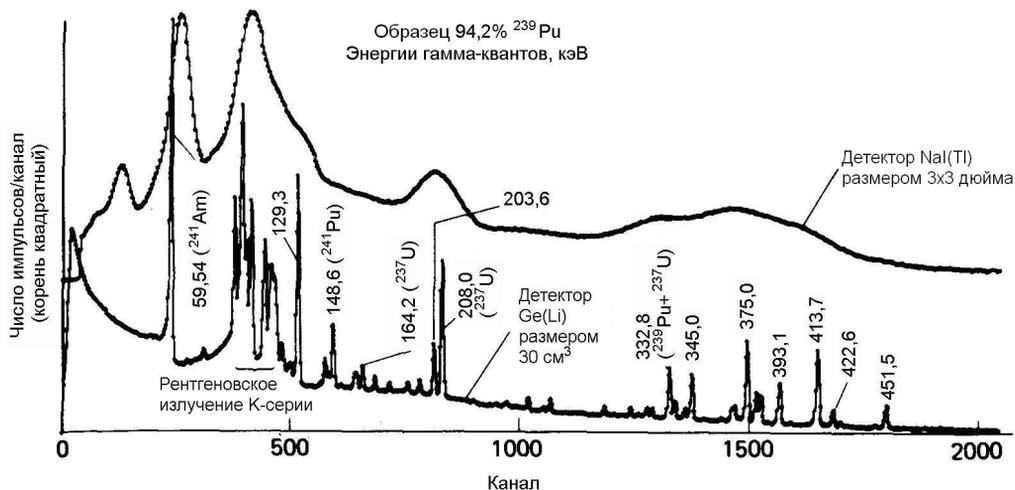


Рис. 5.1. Сравнение гамма-спектров от детекторов NaI и Ge. (Рисунок любезно предоставлен Лос-Аламосской национальной лабораторией). 3 дюйма = 7,62 см

Разрешение детекторов NaI(Tl) хуже разрешения германиевых детекторов, поскольку механизм генерации светового излучения для сцинтилляторов менее эффективен при преобразовании поглощенной энергии в полезный сигнал, а также вследствие того, что количество фотоэлектронов, испускаемых фотокатодом, может значительно колебаться для данной поглощенной энергии. Разрешение составляет менее 80 кэВ для пика 1332 кэВ (6 %) и около 15 кэВ для пика 122 кэВ (12 %). Поэтому этот тип детектора используется в тех случаях, когда к разрешению не предъявляется жестких требований. Основным преимуществом детектора этого типа является высокая эффективность регистрации гамма-излучения, что обусловлено их относительно большим размером и простотой в эксплуатации. Детекторы больших размеров могут использоваться для таких образцов, как отходы, которые содержат незначительное количество ЯМ и по этой причине могли бы при использовании детекторов с меньшей эффективностью приводить к неприемлемо низкой скорости счета.

Вследствие различий в разрешении систем с детекторами NaI(Tl) и германиевыми детекторами, используемая в каждой из них электроника также различается. Для систем на основе германия требуется аналого-цифровой преобразователь (АЦП), соединенный с многоканальным (от 1024 до 4096 каналов) амплитудным анализатором импульсов или с небольшим компьютером. Для поддержания необходимого разрешения германиевого детектора при высоких скоростях счета часто используется дополнительная электроника, такая как восстановитель базовой линии и режектор наложений. Также может применяться цифровая стаби-

лизация коэффициента усиления. Система с NaI может использоваться с АЦП и одним или двумя одноканальными анализаторами или с многоканальным анализатором, имеющим от 128 до 512 каналов. Для обеих детекторных систем необходимо стабильное высокое напряжение. Система с германиевым детектором более громоздкая по сравнению с системой с NaI, поскольку детектор требует охлаждения. Однако среди детекторов обоих типов имеются портативные носимые или установленные на тележке системы.

Система каждого типа чувствительна к определенным изменениям в условиях окружающей среды. Выходной сигнал сцинтиллятора и коэффициент усиления фотоумножителя чувствительны к температурным изменениям. Для некоторых кристаллов эти изменения компенсируются использованием имплантированных радиоактивных источников, позволяющих создать изолированную спектральную линию для стабилизации коэффициента усиления. При высокой влажности в системах предварительного усиления с германиевым детектором могут возникать проблемы, связанные с конденсацией. При непреднамеренном воздействии на детектор Ge(Li) быстрых нейтронов наступит резкое ухудшение его разрешения (при флюенсе нейтронов больше или равно  $10^{10}$  быстрых нейтронов/см<sup>2</sup>). Детекторы обоих типов должны быть защищены от фонового излучения. Для незащищенных NaI-детекторов скорость счета фона, достигающая нескольких сотен импульсов в секунду, является обычным явлением. Электронные системы должны быть защищены от выбросов напряжения, которые могут возникать при отключении питания.

### 5.2.1.2 Гамма-анализ с компенсацией эффекта ослабления

#### *Описание метода*

Гамма-спектрометрический метод анализа, рассматриваемый в настоящем разделе, имеет простую конфигурацию экспериментального оборудования: держатель образца и детектор с соответствующей электроникой. В пике гамма-излучения определяется чистое количество импульсов, которое с помощью градуировочных стандартных образцов соотносится с количеством присутствующего ЯМ. Проблема, связанная с ослаблением в матрице, решается путем изготовления стандартных образцов практически с такими же характеристиками ослабления, какие имеют твердые вещества или растворы, подвергающиеся анализу. Таким образом, градуировка системы, устанавливающая соотношение между количеством импульсов в пике гамма-излучения и граммами ЯМ, автоматически включает в себя введение поправки на ослабление в матрице. Предполагается, что для всех материалов распределение ЯМ является почти гомогенным. Этот метод был одним из первых методов НРА, применявшихся для анализа ЯМ, он и сейчас остается одной из наиболее используемых методик. По мере разработки других методов пассивного гамма-анализа, особенно анализа с поправкой на пропускание, рассматриваемого в разделе 5.2.1.3, описанные здесь простые системы были вытеснены, по крайней мере, частично.

### *Области применения*

Этот вид пассивного гамма-анализа является наиболее распространенным методом НРА и используется в целом ряде областей, таких как учет, контроль технологических процессов, управление качеством и защита окружающей среды. Он применялся для анализа содержания ЯМ в твердых веществах, находящихся в контейнерах в диапазоне от небольших пробирок до бочек емкостью 55 галлонов (208 л) и деревянных ящиков размером 4×4×8 футов (1,2×1,2×2,4 м), при этом содержание ЯМ составляло от 5 мг до нескольких сотен граммов. Регулярно измеряются образцы растворов с концентрацией ЯМ от 0,001 до 400 мг/мл, находящиеся в ампулах, пробирках или ячейках для образцов. Другой важной областью использования этой методики является проведение полных измерений всего объема выпускаемых на производственных установках топливных пластин или топливных стержней. Метод также использовался для оперативного контроля технологических растворов.

### *Характеристики погрешности*

В таблице 5.2 приведены характеристики погрешности нескольких систем пассивного гамма-анализа с компенсацией эффекта ослабления, которые применяются на предприятиях для учетных измерений или упоминаются в литературе. Перечисленные системы используют гамма-излучение с энергией 186 кэВ для анализа  $^{235}\text{U}$  и гамма-излучение плутония в энергетической области 400 кэВ – для анализа плутония. Таблица разделена на три основные категории: отходы/скрап, небольшие образцы, топливные элементы. Каждая категория таблицы подразделяется далее по типам ЯМ: высокообогащенный уран (ВООУ), низкообогащенный уран (НОУ) и плутоний. Приведены характеристики погрешности для каждой отдельной группы матрица/контейнер, требующей собственного, специально подготовленного набора стандартных образцов. Случайная погрешность для каждой системы вычисляется либо посредством параллельных измерений производственных образцов, либо посредством многократных измерений градуировочных стандартных образцов, проводимых в течение короткого промежутка времени (менее нескольких дней). Случайная погрешность приводится вместе со средним количеством ЯМ, к которому эту случайную погрешность следует относить. Приводимая систематическая погрешность представляет собой систематическую неопределенность, связанную с измерением, которая является результатом неопределенности подобранного градуировочного графика. В столбце «источник» указывается, взяты ли результаты из данных учета и градуировок пользователей или из литературы – отчетов и журнальных статей.

Таблица 5.2 – Характеристики погрешности: гамма-анализ с компенсацией эффекта ослабления

Материал	Матрица и контейнер	Система	Диапазон измерений ЯМ, г	Время анализа, мин	Характеристики погрешности (СКП), %		Источник <sup>1)</sup> Ссылка
					Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
<b>Отходы / скрап</b>							
ВОУ > 90 % <sup>235</sup> U	Горючие вещества (спресованы); бочка емкостью 55 галлонов (208 л)	NaI, 2×2 дюйма (5×5 см), сканирование	от 0 до 15	1	21 % при 2,5 г	4,4 %	П –
	Горючие вещества; бочка емкостью 55 галлонов (208 л)	NaI, 3×3 дюйма (7,6×7,6 см), сканирование	от 5 до 100	5	0,6 % при 5 г 0,4 % при 100 г	–	П –
	Горючие вещества; пластиковый мешок	NaI, 3×3 дюйма (7,6×7,6 см), сканирование	от 0 до 200	1	3,4 %	–	П –
	Горючие вещества; картонный цилиндр 3×7 дюймов (7,6×18 см)	NaI, 2×1/2 дюйма (5×1,3 см), сканирование	от 0,1 до 38,0	2	3,5 % при 1 г	12 % при 5 г 17 % при 20,2 г	П –
	Зола; ведро емкостью 5 галлонов (19 л)	NaI, 3×3 дюйма (7,6×7,6 см), сканирование	от 0 до 25	1,7	7,5 % при 7,8 г	3,2 % при 1,0 г 3,8 % при 12 г	П –
	Горючие и негорючие вещества; бочка емкостью 55 галлонов (208 л)	NaI, 3×3 дюйма (7,6×7,6 см), сканирование	от 2 до 107	10	2,8 % при 30 г	от 10 до 13 %	П –
	Горючие и негорючие вещества; деревянный ящик 4×4×8 футов (1,2×1,2×2,4 м)	NaI, 2×1/2 дюйма (5×1,3 см), сканирование	–	2	19 % при 12 г	–	П –
	Негорючее вещество; картонный ящик 3×7 дюймов (7,6×18 см)	NaI, 2×1/2 дюйма (5×1,3 см), сканирование	–	2	3,5 % при 1,2 г 1,1 % при 12 г	9,4 % при 5 г 12 % при 20 г	П –
	Машинная стружка	NaI, 3×3 дюйма (7,6×7,6 см), сканирование	от 5 до 75	1,7	–	20 % при 5 г 7,9 % при 75 г	– –

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 5.2 – Характеристики погрешности: гамма-анализ с компенсацией эффекта ослабления (продолжение)

Материал	Матрица и контейнер	Система	Диапазон измерений ЯМ, г	Время анализа, мин	Характеристики погрешности (СКП), %	Источник <sup>1)</sup>	Ссылка
	Стальные кожухи	NaI, 3×3 дюйма (7,6×7,6 см), сканирование	от 0 до 10	1,7	–	19 %, от 1 до 10 г	П
	Твердый скрап	NaI, 3×3 дюйма (7,6×7,6 см), сканирование	от 18 до 251	1,7	–	14 % при 18 г 11 % при 250 г	П
	Раствор (гексагидрат нитрата уранила); бочка емкостью 55 галлонов (208 л)	NaI, 3×3 дюйма (7,6×7,6 см), сканирование.	от 2 до 100	5	0,6 % при 40 г	0,7 %	П
	Шлифовальный песок; ведро емкостью 5 галлонов (19 л)	NaI, 3×3 дюйма (7,6×7,6 см), сканирование	от 0 до 50	1,7	4,3 % при 2 г 1,0 % при 50,0 г	0,5 %	П
	Ил из резервуаров; бочка емкостью 55 галлонов (208 л)	NaI, 3×3 дюйма (7,6×7,6 см), сканирование	от 0 до 15	5	<16 % при 0,9 г	3,5 %	П
	Опилки; банка емкостью 1 галлон (3,8 л)	NaI, 3×3 дюйма (7,6×7,6 см), сканирование	от 0 до 100	1,7	13 % при 2,1 г 4,4 % при 33 г	8,6 % при 5 г 5,3 % при 100 г	П
	Опилки; бутылка емкостью 4 л	NaI, 3×3 дюйма (7,6×7,6 см), сканирование	от 0 до 150	1,7	–	8,9 % при 5 г 4,2 % при 150 г	П
	Воздушный фильтр CUNO; бочка емкостью 55 галлонов (208 л)	NaI, 2×2 дюйма (5×5 см), сканирование	от 0 до 10	1	13 % при 2,4 г	2,9 % при 7,2 г	П
	Фильтры HEPA; ящик 12×12×24 дюйма (30,5×30,5×61 см)	NaI, 3×3 дюйма (7,6×7,6 см), сканирование	от 2 до 11	2	–	1,3 %	П
	Нерастворимые вещества; зола; поддон диаметром 24 дюйма (61 см)	NaI, 3×3 дюйма (7,6×7,6 см), сканирование	от 0 до 200	1	3,3 % при 80–110 г	11 %	П

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 5.2 – Характеристики погрешности: гамма-анализ с компенсацией эффекта ослабления (продолжение)

Материал	Матрица и контейнер	Система	Диапазон измерений ЯМ, г	Время анализа, мин	Характеристики погрешности (СКП), %		Источник <sup>1)</sup> Ссылка
					Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
НОУ < 5 % <sup>235</sup> U	Ветошь; бочка емкостью 55 галлонов (208 л)	NaI, 2×1/2 дюйма (5×1,3 см), сканирование	–	1	<24 %	1,7 % при 9 г	П
	Горячие вещества; ящик 25×38×18 дюймов (63×96×46 см)	NaI, 2×1 дюйм (5×2,5 см), сканирование	от 0 до 172	4	1,5 % при 21 г	<28 % при 92 г	П
	Горячие вещества; ящик 9×18×18 дюймов (23×46×46 см)	NaI, 2×1/2 дюйма (5×1,3 см), сканирование	от 0 до 22,5	2	3,3 % при 22 г	2,1 % при 1 г	П
	Обожженный материал; ведро емкостью 5 галлонов (19 л)	NaI, 2×1/2 дюйма (5×1,3 см), сканирование	от 0 до 38	1	13 % при 2,9 г 12 % при 38 г	9,6 % при 3,1 г 17 % при 42 г	П
	Обожженный материал; упаковка из стекловолокну емкостью 5 галлонов (19 л)	NaI, 2×1/2 дюйма (5×1,3 см), сканирование	от 0 до 12	1	14 % при 0,80 г 6,6 % при 12 г	2,9 % при 0,69 г 8,6 % при 10 г	П
	Негорючие вещества; ящик 9×18×18 дюймов (23×46×46 см)	NaI, 2×1/2 дюйма (5×1,3 см), сканирование	от 0 до 10	2	23 % при 0,75 г 8 % при 10 г	2 %	П
	Негорючие вещества; полиэтиленовая бутылка объемом 2 кварты (1,9 л)	NaI, 2×1/2 дюйма (5×1,3 см), сканирование	от 0 до 10	1	12 % при 0,87 г 8,0 % при 10 г	2,9 % при 0,77 г 8,6 % при 8,7 г	П
	Фильтр НЕРА; ящик 12×24×24 дюймов (30,5×61×61 см)	NaI, 2×1/2 дюйма (5×1,3 см), сканирование	от 0 до 10	2	11 % при 1 г 1,6 % при 10 г	0,42 %	П
	Осадок; полиэтиленовая бутылка объемом 2 кварты (1,9 л)	NaI, 2×1/2 дюйма (5×1,3 см), сканирование	от 0 до 15	1	6,6 % при 1 г 9,0 % при 15 г	2,2 % при 0,95 г 7,1 % при 14 г	П
	Ветошь; бочка емкостью 55 галлонов (208 л)	NaI, 2×1/2 дюйма (5×1,3 см), сканирование	от 0 до 6	1	4,3 % при 6 г	1,6 % при 6 г	П

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 5.2 – Характеристики погрешности: гамма-анализ с компенсацией эффекта ослабления (продолжение)

Материал	Матрица и контейнер	Система	Диапазон измерений ЯМ, г	Время анализа, мин	Характеристики погрешности (СКП), %		Источник <sup>1)</sup> Ссылка
					Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
	Ветошь; картонная бочка емкостью 55 галлонов (208 л)	NaI, 2×1 дюйм (5×2,5 см), сканирование	от 0,25 до 8,0	3	6,3 % при 2,7 г	6,9 % при 2 г 8,2 % при 6,9 г	П –
	Горючие вещества; бочка емкостью 55 галлонов (208 л)	4 NaI, 2×1 дюйм (5×2,5 см), сканирование	от 2 до 30	3	20 % при 2,0 г 1,8 % при 32 г	10 % при 2 г <sup>2)</sup> 3,4 % при 32 г <sup>2)</sup>	П –
	Фильтр НЕРА; ящик 2×2×8 дюймов (5×5×20 см)	4 NaI, 2×1 дюйм (5×2,5 см), сканирование	от 1 до 33	3	10 % при 2,0 г 1,2 % при 32 г	7,5 % при 2 г <sup>2)</sup> 4,7 % при 32 г <sup>2)</sup>	П –
ВОУ в смешанном оксидном топливе; <sup>235</sup> U; Pu:U = 1:1	Горючие вещества; ведро емкостью 5 галлонов (19 л)	Ge(Li) (эфф. 9 %); сканирование	от 0,1 до 15,0	10	11 % при 0,1 г 1,8 % при 15 г	3,6 % при 0,1 г 2,7 % при 15 г	П –
Pu в МОКС-топливе	Горючие вещества; ведро емкостью 5 галлонов (19 л)	Ge(Li) (эфф. 9 %), сканирование (414 кэВ)	от 0,1 до 15,0	10	12 % при 0,1 г 3,7 % при 15 г	5,8 % при 0,1 г 4,5 % при 15 г	П –
25 % Pu	Фильтр НЕРА; ящик 20×20×24 дюйма (51×51×61 см)	ОЧГ (эфф. 8 %), сканирование	от 0 до 100	16,7	–	1,6 % при 53 г	П –
	Фильтр НЕРА; ящик 12×12×18 дюймов (30,5×30,5×46 см)	ОЧГ (эфф. 8 %), сканирование	от 0 до 100	16,7	22 % при 0,1 г 1,6 % при 36 г	от 2,3 до 6,0 % при 21,5 г	П –
Pu	Отходы; бочка емкостью 55 галлонов (208 л)	NaI, 3×3 дюйма (7,6×7,6 см), сканирование	–	18	от 10 до 50 мг (предел обнаружения)		Л 5

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 5.2 – Характеристики погрешности: гамма-анализ с компенсацией эффекта ослабления (окончание)

Материал	Матрица и контейнер	Система	Диапазон измерений ЯМ, г	Время анализа, мин	Характеристики погрешности (СКП), %		Источник <sup>1)</sup>	Ссылка
					Случайная погрешность	Систематическая погрешность		
<b>Небольшие образцы:</b>								
ВОУ; > 90 % <sup>235</sup> U	Жидкость, 3 мл; пробирка	NaI с колодцем, 3×3 дюйма (7,6×7,6 см); сканирование	от 0,006 до 5,0 <sup>3)</sup>	9	20 % при 0,006 <sup>3)</sup> 1,0 % при 4,2 <sup>3)</sup>	0,82 % при от 0,006 до 1 г	П	–
	Жидкость, 100 мл; ампула	Ge(Li) (эфф. 6 %)	от 0,005 до 2,0 <sup>3)</sup>	10	9,8 %	1 %	П	–
	Жидкость в технологическом потоке: монитор	NaI, 3×1 дюйм (7,6×2,5 см), сканирование	от 2 до 25 <sup>3)</sup>	–	1,0 % (точность)		Л	6
	Осадки; пробирка	NaI с колодцем, 3×3 дюйма (7,6×7,6 см); сканирование	от 0,005 до 0,58	0,67	2,7 % при 0,11 г 1,4 % при 0,578 г	0,41 % при 0,005 г 1,4 % при 0,600 г	П	–
	Жидкость: ячейка для образца	NaI, 3×1 дюйм (7,6×2,5 см), сканирование	от 2 до 400 <sup>3)</sup>	–	1,0 % (точность)		Л	6
	Жидкость, 250 мл; прямоугольная фляга для культивирования	NaI, 5×0,8 дюйма (13×2 см), сканирование	от 0,001 до 0,050	–	10 % (точность)		Л	6
НОУ и ВОУ; > 2 % <sup>235</sup> U	Жидкость, 50 мл; ампула	NaI, 2×2 дюйма (5×5 см), сканирование	от 0,2 до 0,6 <sup>3)</sup>	15	0,4 % при 1 <sup>3)</sup>	–	П	–
<b>Топливный элемент:</b> Pu	Трехкомпонентный сплав в оболочке (Pu, U, Mo); топливные пластины реактора ZPPR; 28 % и 38 % Pu	Ge(Li), сканирование	–	( <sup>4)</sup> )	0,25 %	0,04 %	Л	7, 8

- 1) Л – обзор литературы; П – обзор производственных установок.
- 2) Систематическая погрешность, определенная на основании повторных измерений «физических» стандартных образцов.
- 3) мг/мл.
- 4) Производительность составляет 1000 элементов в месяц.

### *Оборудование*

Компоненты типовой системы пассивного гамма-спектрометрического анализа включают детектор, фотоумножитель (для NaI), предусилитель, усилитель, таймер – пересчетное устройство (устройства) и один или несколько одноканальных анализаторов (ОКА) или АЦП с многоканальным анализатором (МКА). Для систем на основе NaI для настройки измерительных приборов и контроля амплитудных спектров импульсов очень удобен многоканальный анализатор. Для реализации в полной мере возможностей высокого разрешения германиевого детектора необходимо использовать многоканальный анализатор, имеющий не менее 1000 каналов. Для настройки оборудования должным образом и контроля обрабатываемых сигналов от ядерных материалов удобен также осциллограф. При управлении технологическим процессом или для задач инвентаризации в целях обеспечения контроля качества измерений при анализе значительного количества учетных единиц можно использовать небольшой компьютер. Стоимость компонентов электроники без компьютера составляет от 5 000 до 12 000 долларов США, включая многоканальный анализатор. При компьютеризированном управлении стоимость увеличивается, по крайней мере, на 30 000 долларов. Имеются также укомплектованные портативные системы на основе NaI, специально предназначенные для анализа ЯМ.

Во многих случаях автоматическое сканирование различных участков анализируемой учетной единицы не является необходимым. Например, между регистрацией импульсов ящик можно вращать вручную, создавая различные конфигурации. Для измерения растворов нужно лишь свободное место рядом с детектором для размещения образца. Однако в других случаях, связанных с анализом контейнеров с крупногабаритными отходами и скрапом или топливных элементов, требуются дополнительные механические компоненты, которые изменяют конфигурацию детектор-контейнер при помощи вращения и/или перемещения. В некоторых случаях может потребоваться сложное позиционирование детектора с компьютерным управлением.

Аппаратурное обеспечение может также включать принтеры, носители данных и свинцовую защиту. Более подробную информацию по измерительным приборам для пассивного гамма-анализа можно найти в [9].

### *Основные источники погрешности*

Систематическая погрешность результатов анализа, проводимого при помощи систем пассивного гамма-анализа, является следствием изменчивости исследуемого материала или изменений в отклике (скорости счета на грамм ЯМ), обусловленных изменениями в детекторе или электронике и в фоне гамма-излучения. В ряде случаев при анализе отходов и скрапа представляется затруднительным осуществлять мониторинг и контроль систематических изменений, обусловленных изменяющимся ослаблением в матрице или самопоглощением в объекте анализа.

Одним из основных источников погрешностей могут быть свойства градуировочных стандартных образцов, в которых размер частиц и конфигурация ЯМ не всегда являются представительными для анализируемых объектов, даже если хи-

мическая форма и изотопный состав ЯМ, используемого при изготовлении градуировочных стандартных образцов и содержащегося в измеряемых образцах, идентичны. Если размер и распределение частиц в стандартном образце отличаются от размера и распределения частиц в неизвестном образце до такой степени, что приводят к различию коэффициентов самоослабления, то значения, полученные в результате анализа на основе этих стандартных образцов, будут смещенными. Превышение локальных концентраций ЯМ в неизвестных образцах (комковатость) по сравнению со стандартными образцами может привести к увеличению самопоглощения и к заниженной оценке содержания ЯМ. Если «физические» стандартные образцы состояются из отдельных кусков ЯМ, разбросанных по матрице, и при этом концентрация ЯМ достаточно велика для того, чтобы самопоглощение в них было более существенным по сравнению с тем, что имеет место в неизвестном образце, то результат, основанный на этих градуировочных стандартных образцах, будет сильно смещен (содержание ЯМ завышено по сравнению с истинным значением).

#### *Требования по контролю качества измерений*

Для проверки надежности системы анализа в целях обнаружения изменений в коэффициенте усиления, а также в разрешении или эффективности детектора следует регулярно измерять контрольные источники. Возможные интерферирующие гамма-излучения от загрязненного оборудования или изменения в уровне фона можно обнаружить при помощи периодического измерения фоновой скорости счета. Частота измерения фона в определенной мере зависит от степени изменчивости фона. Если поблизости обычно находятся другие заметные источники излучения, то измерения фона следует проводить чаще. Если система находится в эксплуатации, измерения контрольных источников должны проводиться не менее двух раз за смену. В качестве контрольных источников могут использоваться либо реальные градуировочные образцы, либо специальные источники, имеющие аналогичные с анализируемыми учетными единицами характеристики излучения и номинальную скорость счета.

Проверка точности измерений должна выполняться регулярно, путем сравнения результата гамма-анализа с результатами, полученными химическим методом анализа или другим методом НРА. Эта процедура позволяет получить наиболее реалистичную оценку смещений результатов измерений.

Повторная градуировка системы необходима в том случае, если в оборудование внесены изменения. Если изотопный состав или тип матрицы изменились настолько, что изменился отклик на данное количество ЯМ, то требуется новая градуировка.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

При анализе данных пассивного гамма-излучения сначала определяется чистая площадь (число импульсов) исследуемого пика. Этот результат преобразуется в скорость счета импульсов и используется затем для определения общего содержания изотопа с помощью градуировочного графика или градуировочного коэффициента. Этот результат, в свою очередь, может быть преобразован в об-

щее содержание элемента посредством использования имеющейся информации об изотопном составе.

Суммарная площадь пика обычно складывается из импульсов пика полного поглощения гамма-излучения, используемого для анализа, и импульсов от событий комптоновского рассеяния. Последние являются результатом рассеяния гамма-квантов высоких энергий на материале матрицы или другом материале, или результатом комптоновского рассеяния в детекторе. Для подсчета чистого числа импульсов в пике, обусловленных исключительно ЯМ, производится оценка фоновых импульсов с использованием прямой или изогнутой корректирующей линии, основанной на гладких, свободных от пиков участках в соседних с пиком областях. Эти поправки могут быть выполнены с помощью одноканальных анализаторов, окна которых установлены вблизи исследуемого пика и смежного участка (участков) спектра [9].

После выполнения оптимальной оценки чистого количества импульсов в пике, результирующая скорость счета преобразуется в содержание ЯМ с использованием градуировочного графика. Данные серии градуировочных измерений используются для определения точки или линии градуировки. Осуществить подгонку линейной или нелинейной градуировочной зависимости к данным измерений можно с помощью метода наименьших квадратов.

#### *Обзор выбранной литературы*

##### *Плутониевые отходы [5]*

Анализировались материалы в виде таких загрязненных плутонием отходов, как бумага, ткань, стеклянные изделия и фильтры, герметично упакованные в толстые пластиковые мешки и помещенные в бочки емкостью 55 галлонов (208 л) для последующего захоронения. Изотопный состав номинально состоял из 94 %  $^{239}\text{Pu}$  и 6 %  $^{240}\text{Pu}$ .

Для регистрации гамма-излучения от плутония использовались помещенный в свинцовую оболочку сцинтилляционный кристалл NaI диаметром 3 дюйма (7,6 см) и толщиной 3 дюйма (7,6 см) и одноканальный анализатор, установленный так, чтобы охватывать энергетическую область от 330 до 440 кэВ. Импульсы с выхода системы подавались на пересчетное устройство. Подсоединенный к пересчетному устройству ленточный самописец использовался для обеспечения визуальной индикации локализации ЯМ. Бочки вращали, а детектор перемещали в вертикальном направлении. Для градуировки использовался источник  $^{239}\text{Pu}$  массой 4,3 г, помещенный в пустую бочку.

Точность анализа ограничивалась неизвестным массовым ослаблением и геометрической неопределенностью местоположения ЯМ. По оценке, чувствительность системы составила от 10 до 50 мг плутония при времени сканирования 18 минут.

##### *Растворы высокообогащенного урана [6]*

Определялась концентрация ВОУ в растворах на различных стадиях технологического процесса. В нижеследующих параграфах приведено описание трех систем анализа.

При использовании первой системы измерение растворов нитрата уранила с концентрацией от 2 до 25 г/л, находящихся в 330-литровом градуированном баке, проводилось с помощью детектора NaI диаметром 3 дюйма (7,6 см) и толщиной 1 дюйм (2,5 см). В насосной линии, используемой для смешивания содержимого бака, была установлена ячейка для образца диаметром 90 мм и толщиной 2 мм, которая и определяла размер пробы. Вследствие такой небольшой толщины, изменение ослабления гамма-излучения с энергией 185 кэВ от  $^{235}\text{U}$  составило  $< 0,5\%$ . Для стабилизации электроники использовался источник  $^{241}\text{Am}$  с активностью 5 мкКи. Для определения концентрации использовались два одноканальных анализатора. Один одноканальный анализатор был установлен на пик, а другой – на область справа от пика для оценки фона и его последующего вычитания из пика. Система использовалась в качестве монитора процесса. Для проведения градуировки требовались два раствора различной концентрации. Ее результат, выраженный в граммах на литр, визуально отображался арифметическим устройством индивидуального исполнения. Погрешность анализа составила 1 % ( $1\sigma$ ).

Вторая система использовалась для анализа технологических растворов урана (с концентрацией от 2 до 400 г/л), помещенных в моющуюся ячейку для образцов из нержавеющей стали. Образцы заливались в ячейку толщиной 5 мм, и экранированный детектор NaI диаметром 3 дюйма (7,6 см) и толщиной 1 дюйм (2,5 см) регистрировал гамма-излучение с энергией 185,7 кэВ. Для стабилизации коэффициента усиления и обработки пиков использовались те же методы, что и в предыдущей системе, установленной в технологической линии. Выходные данные представляли собой два показания пересчетного устройства, которые с помощью градуировочной таблицы преобразовывались в концентрацию в граммах на литр. Погрешность анализа составила 1 % ( $1\sigma$ ).

Третья система использовалась для определения концентрации урана в растворах с отходами (от 1 до 50 мг/л). Растворы находились в пластиковых контейнерах объемом 250 мл (обычных флягах для культивирования) с плоскими гранями (7,5×10 см и толщиной 3 см). Гамма-излучение с энергией 185,7 кэВ регистрировалось экранированным детектором NaI диаметром 5 дюймов (12,7 см) и толщиной 0,8 дюйма (2 см). Методы стабилизации коэффициента усиления и обработки пиков были теми же, что и в предыдущих системах. Выходные данные представляли собой два показания пересчетного устройства, которые с помощью градуировочной таблицы преобразовывались в концентрацию в миллиграммах на литр. Погрешность системы составила 10 % ( $1\sigma$ ) на уровне 1 части на миллион. Предел обнаружения (на уровне  $3\sigma$  над фоном)  $^{235}\text{U}$  при времени измерения 20 мин составил 97 частей на миллиард.

Плутониевые топливные пластины [7, 8]

Были измерены двенадцать тысяч топливных пластин плутониевого реактора нулевой мощности ZPPR шириной 4,8 см, толщиной 0,51 см и длиной от 2,0 до 22,4 см. Пластины были изготовлены из трехкомпонентного сплава плутония (28,3 % или 34,5 %), молибдена (2,5 %) и обедненного урана. Массовая доля  $^{240}\text{Pu}$  составляла 11,5 % или 25,0 %.

Группа топливных пластин в количестве до 53 штук помещалась на стол, положение которого по осям X-Y контролировалось с точностью до 0,001 дюйма (0,025 мм) при помощи команд с перфорированной ленты. Для управления сканирующим столом, а также сбора и анализа данных по гамма-излучению от экранированного коллимированного коаксиального детектора Ge(Li) объемом 20 см<sup>3</sup> использовался компьютер PDP-8. Каждая топливная пластина на столе сканировалась, а расчетное содержание плутония определялось по линейному градуировочному графику, построенному по методу наименьших квадратов, который вычерчивался на основании измерений пяти стандартных пластин различного размера с известным содержанием <sup>239</sup>Pu. Для каждой пластины подсчитывалось число импульсов в пике при энергии 414 кэВ, принадлежащем <sup>239</sup>Pu, и число импульсов фона более высокой энергии. Пластины переворачивали и измерение повторяли. Полное содержание плутония определялось на основе содержания <sup>239</sup>Pu и изотопного состава, определенного методами химического анализа. При 40-часовой рабочей неделе каждый месяц можно было измерять 1000 пластин. За год был выполнен анализ примерно 12 000 топливных пластин, содержащих около 3 метрических тонн плутония. Была обнаружена изменчивость фона вследствие разницы в уровне загрязнения продуктами деления в сплавах и в размещении и размере соседних пластин на сканирующем столе.

Была отобрана группа из 344 расплавов, из которых позже были изготовлены пластины, и проведен химический анализ образцов. Среднее содержание плутония, полученное химическими методами (28,271 %), было на 0,049±0,011 % (1σ) ниже среднего значения, полученного по результатам гамма-спектрометрического анализа. Среднее отклонение при гамма-спектрометрическом анализе каждого расплава составило ± 0,51 % (при доверительной вероятности 0,95).

#### *Обзор производственных установок*

##### *Отходы/скрап (уран и плутоний)*

Измерение отходов и скрапа методом пассивного гамма-сканирования с компенсацией эффекта ослабления является наиболее распространенным из используемых методов НРА. При помощи этого метода измеряются контейнеры различных размеров, начиная от контейнеров объемом в 1 кварту (0,95 л) и заканчивая ящиками размером 4×4×8 дюймов (10×10×20 см), содержащие от 1 до 250 г делящихся материалов. Для измерения пика гамма-излучения с энергией 186 кэВ от <sup>235</sup>U или комплекса с энергией 384 кэВ от <sup>239</sup>Pu совместно используются детекторы NaI (размером от 2×1/2 дюйма (5×1,3 см) до 3×3 дюйма (7,6×7,6 см)) и одноканальные или двухканальные анализаторы. Детекторы Ge(Li) или ОЧГ используются для измерения групп гамма-линий в энергетической области от 400 до 450 кэВ или гамма-излучения с энергией 414 кэВ от <sup>239</sup>Pu для анализа плутония в смешанных оксидах (U, Pu) в высокоэффективных сухих воздушных фильтрах (HEPA) или в горючих отходах. Германиевые детекторы обычно используются совместно с 4096-канальным анализатором.

Цилиндрические контейнеры обычно вращают на поворотном столе с тем, чтобы минимизировать изменчивость отклика, обусловленную местоположением ЯМ

в контейнере. Прямоугольные объекты вращают вручную, при этом производится измерение для каждой стороны. Для учета изменений вертикальных отклонений в размещении ЯМ 1) детектор обычно помещается достаточно далеко от учетной единицы, чтобы обеспечить обзор всей учетной единицы лицевой стороной детектора; 2) детектор размещается на более близком расстоянии, и либо детектор, либо контейнер во время сканирования перемещаются в вертикальном направлении; или 3) фиксированная многодетекторная сборка устанавливается таким образом, чтобы каждый из детекторов просматривал отдельный вертикальный сегмент вращаемого объекта.

При анализе с компенсацией эффекта ослабления, как и в других методах НРА, применяются два основных подхода к подготовке стандартных образцов, используемых при преобразовании количества импульсов в секунду в граммы: подготовка «синтетических»<sup>3</sup> стандартных образцов или использование реальной промышленной учетной единицы, которая затем подвергается анализу с помощью независимой методики. На рисунке 5.2 представлены несколько типичных конфигураций «физических» стандартных образцов. При подготовке «синтетических» стандартных образцов применяются две методики изготовления. Одна методика предусматривает рассеяние ЯМ непосредственно в представительную матрицу внутри контейнера. Материал матрицы иногда состоит из реального «холодного» материала, образующегося в результате производственного процесса. Другая методика использует т.н. модульные стандартные образцы меньших размеров. При модульном подходе можно имитировать изменчивость местоположения ЯМ путем изменения положения «модулей». Изменчивость в загрузке ЯМ имитируется путем использования большего или меньшего количества модулей. Модули могут быть единственным материалом, помещенным внутрь контейнера большего размера, или могут помещаться в материал представительной матрицы, уже там находящийся. В последнем случае материал матрицы иногда состоит из реального «холодного» материала, созданного для производственных целей.

Некоторые модульные формы, применяемые в настоящее время в контейнерах емкостью 5 галлонов (19 л) и более для гамма-спектрометрического анализа с компенсацией эффекта ослабления, включают:

- (1) ленты размером 36×1 дюйм (91,4×2,5 см), равномерно покрытые материалом с ВОУ, внутри трубок;
- (2) листы размером 8×8 и 20×8 дюймов (20×20 и 51×20 см) с содержащим ВОУ материалом, помещенным между двумя слоями винила;
- (3) ампулы с порошком НОУ;
- (4) пластмассовые трубки, наполненные порошком НОУ;
- (5) герметичные полимерные перчатки, наполненные порошком смешанного оксидного топлива (U, Pu);
- (6) пластиковые кувшины с НОУ, рассеянным в порошкообразной матрице;
- (7) пластиковые мешки, наполненные материалом представительной матрицы и рассеянным ВОУ.

3 См. сноску 2.

**Таблица 5.3 – Стандартные образцы ЯМ, используемые для градуировки систем пассивного гамма-анализа (с компенсацией эффекта ослабления) для различных категорий скрапа и отходов на производственных установках**

<b>Установка А</b>	<b>Установка В</b> <b>Система 1</b>	<b>Установка В</b> <b>Система 2</b>	<b>Установка В</b> <b>Система 3</b>
1. Горючее вещество	1. Негорючее вещество 1	1. Горючее вещество	1. Фильтр НЕРА 1
2. Ветошь	2. Негорючее вещество 2	2. Негорючее вещество	2. Фильтр НЕРА 2
	3. Негорючее вещество 3	3. Ветошь	
	4. Горючее вещество		
	5. Обожженный остаток 1		
	6. Обожженный остаток 2		
	7. Фильтр НЕРА		
	8. Ветошь		
<b>Установка С</b>	<b>Установка D</b> <b>Система 1</b>	<b>Установка D</b> <b>Система 2</b>	<b>Установка D</b> <b>Система 3</b>
1. Горючее вещество	1. Остаток	1. Отходы скрапа 1	1. Фильтры
	2. Горючее вещество	2. Отходы скрапа 2	
		3. Мусор с низким атомным номером Z	
<b>Установки Е и F</b>	<b>Установка G</b>	<b>Установка H</b>	
1. Горючее / негорючее вещество	1. Шлам 1	1. Горючее вещество	
2. Фильтры НЕРА	2. Шлам 2	2. Воздушные фильтры	
	3. Шлам 3		
	4. Горючее вещество		
	5. Металлическая крошка от обдувки		
	6. Раствор		
	7. Машинная стружка		
	8. Твердый скрап		
	9. Стальные оболочки		
	10. Зола		

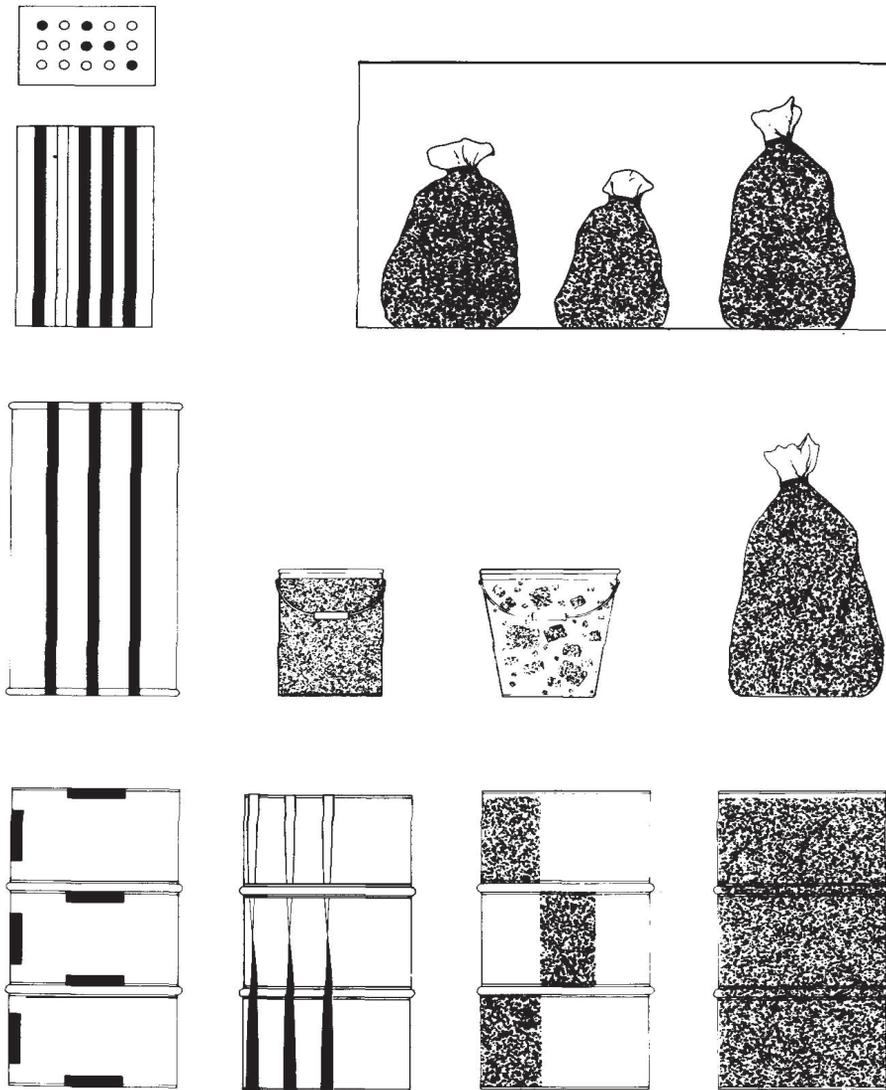


Рис. 5.2. Типы «физических» стандартных образцов

Некоторые объекты, такие как фильтры НЕРА, могут обычно анализироваться как единое целое. Для этого типа анализируемых учетных единиц были изготовлены модульные стандартные образцы и стандартные образцы с диспергированным ЯМ. Модульные стандартные образцы состоят из ампул или лент с ЯМ, помещенных в отверстия, просверленные в стандартных фильтрах, или из порошка, рассеянного и герметично запечатанного внутри пластиковых листов или пластиковых пакетов, прикрепленных к лицевой стороне фильтра. Стандартные образцы с диспергированным ЯМ состоят из порошка, непосредственно распределяемого по лицевой поверхности фильтра во время его работы.

Наиболее распространенной категорией матрицы, которая обычно имеет свой собственный набор стандартных образцов практически для каждой установки, являются горючие отходы. Помимо этой категории количество наборов стандартных образцов значительно меняется от установки к установке. В таблице 5.3 представлены типы материалов, измеряемых при помощи пассивного гамма-спектрометрического анализа с компенсацией эффекта ослабления. В каждом столбце таблицы перечислены категории материалов, измеренных с помощью одной системы гамма-спектрометрического анализа на конкретной установке. Для каждой категории требуется свой собственный набор «физических» стандартных образцов. Из таблицы видно, что для каждой измерительной системы имеется несколько наборов стандартных образцов в количестве от 1 до 10.

Обычно для построения градуировочного графика загрузки ЯМ (в граммах) в виде функции отклика (например, имп/с) используются от 1 до 4 таких стандартных образцов. В некоторых случаях осуществляется визуальная подгонка линейной или нелинейной кривой по данным измерений; но обычно кривая отклика определяется подгонкой линейной функции к данным методом наименьших квадратов с невзвешенными коэффициентами; используются такие формы функций, как  $y = bx$  и  $y = a + bx$ . Аналогичным образом осуществляется подбор некоторых нелинейных форм при использовании функций  $\ln y = a + b \ln x$  и  $y = ax + bx^2$ . На некоторых установках вносится поправка на ослабление на основе массы анализируемого объекта, при этом масса может непосредственно вводиться в уравнение градуировки, или могут создаваться отдельные градуировочные зависимости для различных масс матрицы (охватывающих производственные значения) градуировочных стандартных образцов. В последнем случае, для определения анализируемой величины используется интерполяция по неизвестным массам.

На рисунке 5.3 в графическом виде представлены случайные погрешности этих систем измерения для различных матриц и измерительных систем для анализа урана. Точки, соединенные прямыми линиями, представляют характеристики погрешности одной и той же системы измерения при двух различных загрузках ЯМ одного и того же материала матрицы. Каждая из этих двух загрузок была измерена при помощи повторных анализов в тот же день или в течение нескольких дней. Другие точки случайных погрешностей на этом графике были получены путем параллельных измерений производственных учетных единиц. График позволяет выявить общую тенденцию к уменьшению относительной случайной погрешности при увеличении загрузки ЯМ. Это, возможно, является результатом улучшения статистики счета и относительно меньшей погрешности в определении фона. При измерении урана с использованием NaI диапазон случайной погрешности при измерении одного или менее одного грамма  $^{235}\text{U}$  составляет от 2 % до 25 % (СКП), при этом верхний предел снижается до менее 10 % при 5 г и до менее 5 % при 20 г. Типичное время измерения составляет от 1 до 5 мин на каждый контейнер. Та же тенденция наблюдается для германиевых детекторов; случайные погрешности для учетных единиц, содержащих 0,1 г плутония, составили 12,5 % и 22,0 %, снижаясь до 3,7 % при 15 г плутония и до 1,6 % при 36,3 г при времени измерений от 10 до 20 мин.

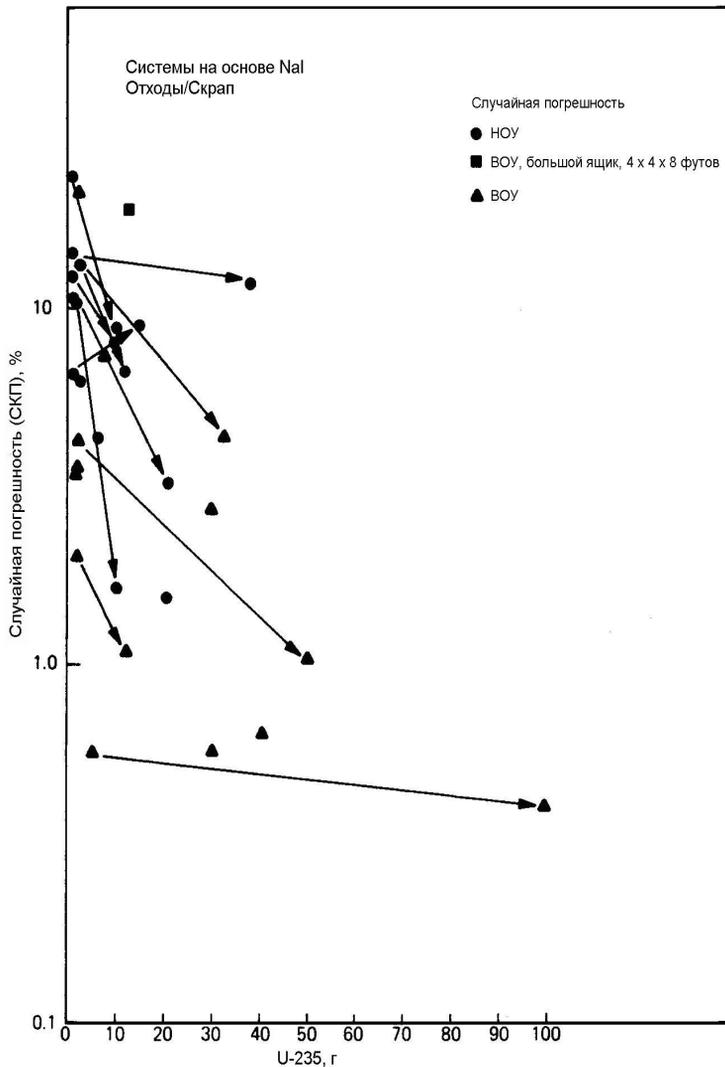


Рис. 5.3. Случайная погрешность различных систем анализа на основе NaI

Метод, используемый для вычисления систематической погрешности, несколько изменяется от установки к установке. Погрешность градуировки, в ряде случаев, отождествляется с систематической погрешностью (см. [10]). На рисунке 5.4 показана гистограмма, представляющая величины и диапазоны систематических погрешностей для анализа урана, рассчитанные этим способом. Эти диапазоны составляют от менее, чем 0,5 %, до 28 % (СКП). Систематические погрешности для систем на основе Ge составляют от 1,5 % до 6,0 % (СКП). На других установках сдвиг средней скорости счета стандартного образца рассматривается как смещение, а неопределенность в этом сдвиге рассматривается как суммарная систематическая погрешность системы. Стандартный образец или образцы в этом случае обычно представляют собой один или несколько градуировочных

стандартных образцов или специальный стандартный образец скорости счета. Рабочие стандартные образцы обычно измеряются не менее двух раз в неделю, а иногда и чаще.

Регулярная плановая проверка результатов анализа для урана обычно не проводится (за некоторыми исключениями). Однако для измерения содержания плутония в контейнерах со скрапом и отходами с целью обнаружения какого-либо смещения в результатах гамма-анализа использовалась калориметрия.

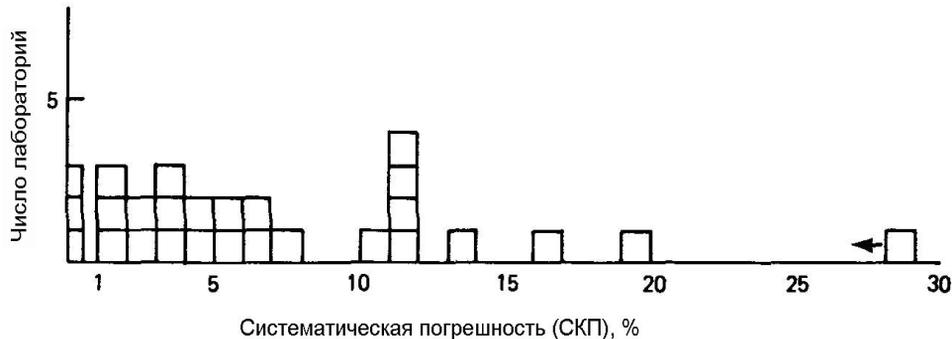


Рис. 5.4. Систематическая (градуировочная) погрешность определения  $U$  в скрапе/отходах

Системы на основе NaI-детекторов находятся в непрерывной эксплуатации на различных установках на протяжении от 5 до 20 лет и доказали, что являются надежной частью оборудования. Системы на основе германия находятся в эксплуатации не так долго. В некоторых случаях они показали аналогичную надежность, но в других случаях были отмечены изменения в эффективности детектора.

Требования к анализу результатов измерений для этих систем являются минимальными; наиболее сложным из необходимых расчетов является аппроксимация градуировочного графика методом наименьших квадратов. Чистая площадь пика определяется путем вычитания числа импульсов фона из суммарного числа импульсов или посредством использования для вычитания фона смежной гладкой области спектра амплитуд импульсов. На большинстве установок при проведении анализа интерферирующие источники гамма-излучения отсутствуют; однако на некоторых установках изменчивость фона вследствие присутствия других ЯМ, высокие скорости счета от  $^{241}\text{Am}$ , присутствующего в плутонии, и интерференция гамма-излучения тория с используемым для анализа пиком  $^{235}\text{U}$  создавали некоторые проблемы, которые были замечены и решены.

Установка и последующий контроль работы этих систем обычно осуществляются лицами, имеющими, как минимум, степень бакалавра физических или технических наук. Статистический анализ данных обычно проводится специалистами предприятия по статистике.

### Небольшие образцы

Для целей учета на нескольких установках использовался анализ небольших жидких и твердых образцов с применением методов пассивного гамма-анализа. Измерительные системы включают экранированный детектор, усилители и одноканальные или многоканальные анализаторы. На разных установках эти системы находятся в эксплуатации от 6 до 20 лет и используются для контроля технологических процессов и учетных измерений.

Был проведен анализ растворов образцов ВОУ объемом от 3 до 100 мл с концентрацией от 0,005 до 5,0 мг/мл. Для измерения гамма-излучения с энергией 186 кэВ от  $^{235}\text{U}$  использовались как детекторы NaI, так и Ge(Li). Измерение образцов проводилось либо в пробирке, помещенной в измерительный колодец, либо в ампуле на детекторе. В других случаях образцы растворов представляли собой либо технологические растворы с концентрациями, соответствующими отградуированному диапазону, либо образцы, полученные в результате прямого растворения в  $\text{HNO}_3$  или сплавления с  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . На одной установке аналогичным образом анализировались твердые образцы, содержащие до 0,6 г ВОУ в технологических остатках.

Для этих систем используются «синтетические» стандартные образцы; известное количество соединений урана замешивается в представительную матрицу (для твердых образцов) или растворяется (для жидких образцов). Диапазон концентраций  $^{235}\text{U}$  охватывает ожидаемые производственные диапазоны. Для анализа жидких образцов были приготовлены пять или шесть градуировочных стандартных образцов с различными концентрациями. На одной из установок для жидких образцов, приготовленных простым растворением или растворением путем сплавления с  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , были созданы отдельные наборы стандартных образцов. Для анализа небольших твердых образцов использовались 35 градуировочных стандартных образцов, имеющих различные сочетания массы и содержания ЯМ.

Собираемая с использованием этих систем информация для анализа обычно включала результаты измерений общего и фонового количества импульсов для анализируемых и стандартных образцов. Общее время, отведенное на каждое измерение, отличалось от установки к установке. Общее время анализа жидкостей составляло от приблизительно 10 до 14 мин на образец. Если система находится в работе, измерение стандартных образцов производится, по крайней мере, ежедневно, а результаты измерений используются для контроля качества измерений или для изменения нормировки. При использовании некоторых систем для каждой неизвестной учетной единицы измеряется один стандартный образец.

Оценки случайных погрешностей для этих систем демонстрируют ожидаемое поведение при фиксированном времени измерения; для больших концентраций случайные погрешности меньше. Эта тенденция прослеживается на рисунке 5.5, на котором в графическом виде отображены данные о случайных погрешностях, полученные с системой для анализа растворов, и результаты, полученные с системой для анализа твердых образцов. Оценки случайных погрешностей, соединенные прямыми линиями, получены по результатам тройных измерений каждого градуировочного стандартного образца, проводимых еженедельно в течение восьми недель; на этом рисунке отражены как изменения в течение недели, так и сум-

марные итоговые изменения. Суммарные массы  $^{235}\text{U}$ , графически представленные здесь для данного набора данных, представляют собой содержание в аликвоте объемом 3 мл с концентрациями от 0,006 мг/мл до 1,0 мг/мл.

Систематическая (градуировочная) погрешность системы для анализа твердых образцов была рассчитана для функциональной зависимости вида  $x = ay + by^2$ , где  $x$  – масса  $^{235}\text{U}$  в граммах, а  $y$  – скорость счета, имп/с; эта погрешность составила от 0,41 % при 0,005 г  $^{235}\text{U}$  до 1,4 % при 0,580 г  $^{235}\text{U}$ . Систематическая погрешность системы для анализа растворов, случайная погрешность которой представлена в графическом виде на рисунке 5.5, составила 0,82 % для концентраций от 0,006 до 1,0 мг/мл. Функциональная зависимость, использованная для градуировочного графика для этой системы, выражалась в виде  $y = ax$ .

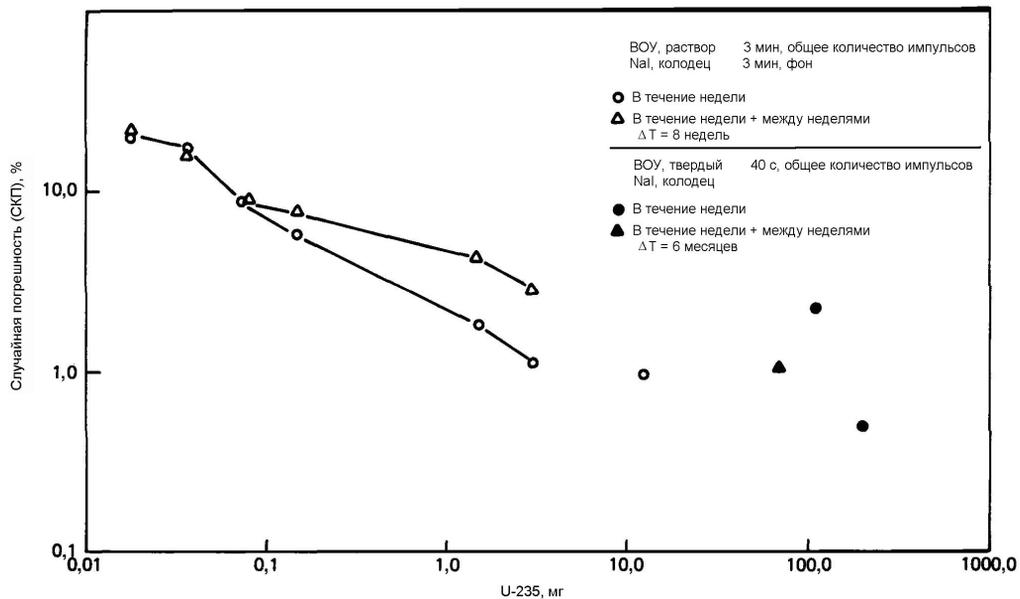


Рис. 5.5. Случайная погрешность (системы для небольших образцов)

### 5.2.1.3 Анализ с поправкой на пропускание

#### Описание метода

Одним из основных источников неопределенности в анализе ЯМ является величина ослабления гамма-излучения ЯМ материалами матрицы. Потерю интенсивности гамма-излучения можно откорректировать посредством измерения изменения в прохождении через образец гамма-квантов от внешнего источника с энергиями, близкими к энергии гамма-излучения ЯМ. В таблице 5.4 представлены некоторые источники излучения, которые можно использовать для определения пропускания. В некоторых случаях для измерения пропускания могут использоваться урановые или плутониевые источники, имеющие сходный с исследуемым материалом изотопный состав. В этом случае проводят измерение образца в присутствии источника и без него.

Таблица 5.4 – Источники излучения для определения поправок на пропускание<sup>1)</sup>

Исследуемый изотоп	Гамма-излучение изотопа, кэВ	Источник для определения пропускания	Гамма-излучение источника, кэВ
<sup>235</sup> U	185,7	<sup>169</sup> Yb	177,2; 198,0
<sup>238</sup> Pu	766,4	<sup>137</sup> Cs	661,6
<sup>239</sup> Pu	413,7	<sup>75</sup> Se	400,1

1) Из работы [9]

Анализ с поправкой на пропускание основан на двух допущениях. Во-первых, материал матрицы является гомогенным либо по всему образцу, либо, при использовании сегментного гамма-сканирования, в его отдельных частях. Второе допущение исходит из того, что ЯМ является диспергированным в виде достаточно мелких частиц, так что самоослабление гамма-излучения в частицах пренебрежимо мало. Даже с учетом этих ограничений во многих случаях анализ с поправкой на пропускание более точен, чем анализ с компенсацией эффекта ослабления, поскольку для каждого измерения вносятся поправки на ослабление в матрице. Таким образом, можно вносить поправки на изменчивость поглощения матрицы, не учитываемые при использовании физических стандартных образцов, и обеспечивать более точные результаты анализа.

Если ЯМ испускает гамма-излучение более, чем одной энергии, которое можно измерить, то для индикации условий избыточного самопоглощения или поглощения в матрице можно использовать соотношение(я) интенсивностей гамма-излучений разных энергий. В таких случаях будет наблюдаться более интенсивное поглощение гамма-излучения с более низкой энергией по сравнению с тем, что ожидается для конкретного типа образца.

Если известен средний атомный номер  $Z$  конкретного отдельного материала матрицы, то соотношение интенсивностей гамма-излучений разных энергий может использоваться для внесения поправки на потерю интенсивности гамма-излучения. Это метод известен как метод с поправкой на дифференциальное поглощение [11].

Как и при проведении анализа с компенсацией эффекта ослабления, образцы можно вращать или перемещать вдоль детектора или источника, непрерывно или по сегментам, с целью уменьшения разброса результатов анализа вследствие неоднородного распределения ЯМ в контейнере. Сегментное сканирование, то есть вертикальное сканирование образца по частям, позволяет вносить поправки на ослабление для каждого сегмента образца. Результатом сегментного сканирования, в зависимости от степени неоднородности образца, будут более точные результаты анализа. Подробное объяснение методики сегментного гамма-сканирования представлено в работах [9, 12, 13].

#### Области применения

Эта методика может использоваться для определения <sup>235</sup>U, <sup>238</sup>Pu, <sup>239</sup>Pu и <sup>241</sup>Pu. Анализ изотопа <sup>240</sup>Pu с использованием гамма-методов затруднен вследствие низкого удельного выхода его гамма-излучения, а анализ <sup>242</sup>Pu невозможен, поскольку он не испускает полезного гамма-излучения.

Эта методика использовалась для анализа различных форм скрапа и отходов с размером образцов от 1 кварты (0,95 л) до 55 галлонов (208 л). Измерения ЯМ проводились в различных видах контейнеров, таких как банки, бочки и картонные ящики. При анализе материалов с более сильным ослаблением в матрице, являющимся результатом более высокой плотности и/или более высоких средних атомных номеров, измерялись контейнеры меньших размеров. Анализ с поправкой на пропускание может использоваться для любого образца, для которого ослабление пропускаемого гамма-излучения не является слишком сильным. Возможно проведение анализа при низком коэффициенте пропускания 0,2 %, но более целесообразным пределом пропускания является 1,0 %. Вследствие низкой чувствительности метода сегментного сканирования не следует измерять с использованием этой методики образцы с ожидаемым содержанием  $^{235}\text{U}$  или  $^{239}\text{Pu}$  менее 1 г [12].

С использованием метода с поправкой на пропускание также может проводиться анализ растворов. Этот метод использовался для анализа небольших образцов (от 10 до 25 мл) нитрата урана (при концентрации  $^{235}\text{U}$  в диапазоне от приблизительно 0,1 до 50 г/л) и нитрата плутония (при концентрации  $^{239}\text{Pu}$  в диапазоне от приблизительно 0,1 до 500 г/л).

Методика с поправкой на дифференциальное поглощение используется для анализа плутония в горючих отходах с плотностью  $< 0,3 \text{ г/см}^3$  или в шламах плотностью  $1,0 \text{ г/см}^3$  в контейнерах с диаметром менее 12 см [9]. Она использовалась для анализа бутылей с нитратом **Pu** (с концентрацией от 100 до 250 г/л).

#### *Характеристики погрешности*

В таблице 5.5 представлены характеристики погрешности некоторых систем гамма-анализа с поправкой на пропускание, которые используются для учетных измерений, или сведения о которых приведены в литературе.

#### *Оборудование*

Хотя в более ранних системах анализа с поправкой на пропускание использовались детекторы NaI, в настоящее время преобладают германиевые детекторы, имеющие лучшее энергетическое разрешение. Германиевые детекторы облегчают разделение гамма-излучения источника для определения пропускания от гамма-излучения ЯМ и снижают погрешность обработки спектра.

При этом требуется регулируемый источник высокого напряжения, предусилитель и соответствующая электронная аппаратура обработки сигналов. Для анализа данных и механического управления устройствами вращения и перемещения образцов можно использовать небольшой компьютер, который значительно упрощает работу всей системы. Для внесения поправок на пропускание, а также поправок на мертвое время и наложение импульсов используются радиоактивные источники.

На рисунке 5.6 представлена фотография одной из нескольких серийно изготавливаемых систем сегментного гамма-сканирования **SGS (Segmented Gamma Scanner)**. Стоимость этих систем составляет от 60 000 до 100 000 долларов США. На рисунках 5.7 и 5.8 представлены фотография и эскиз системы анализа растворов, предназначенной для анализа образцов водных плутониевых растворов в перча-

точном боксе [18]. Аналогичная система была разработана для анализа урановых растворов [19]. Стоимость этих систем составляет от 40 000 до 100 000 долларов США. При использовании менее сложной системы, не требующей небольшого компьютера для анализа и управления, стоимость уменьшится на 20 000 – 40 000 долларов США.

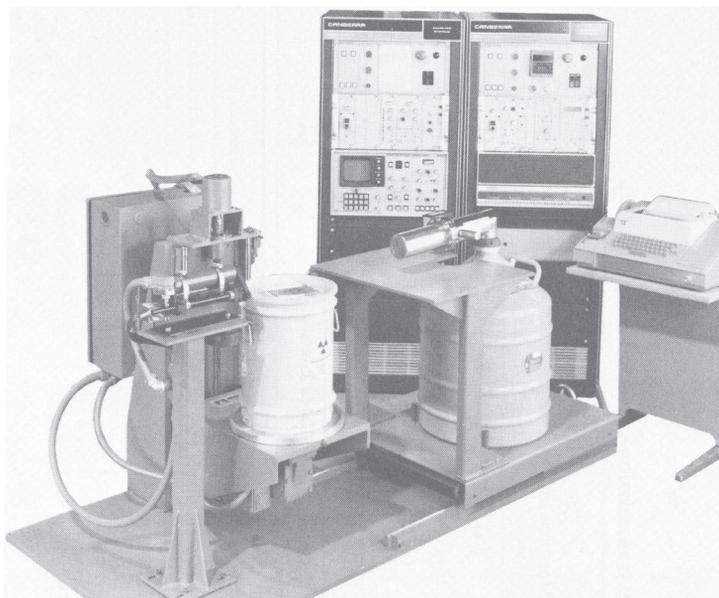


Рис. 5.6. Система сегментного гамма-сканирования. (Фотография любезно предоставлена корпорацией «Канберра Индастриз»)

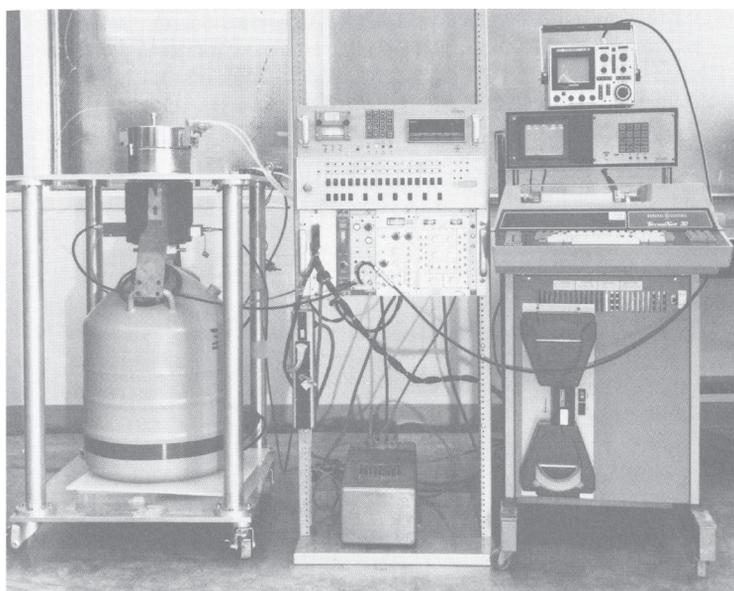


Рис. 5.7. Система анализа растворов плутония. (Фотография любезно предоставлена Лос-Аламосской национальной лабораторией)

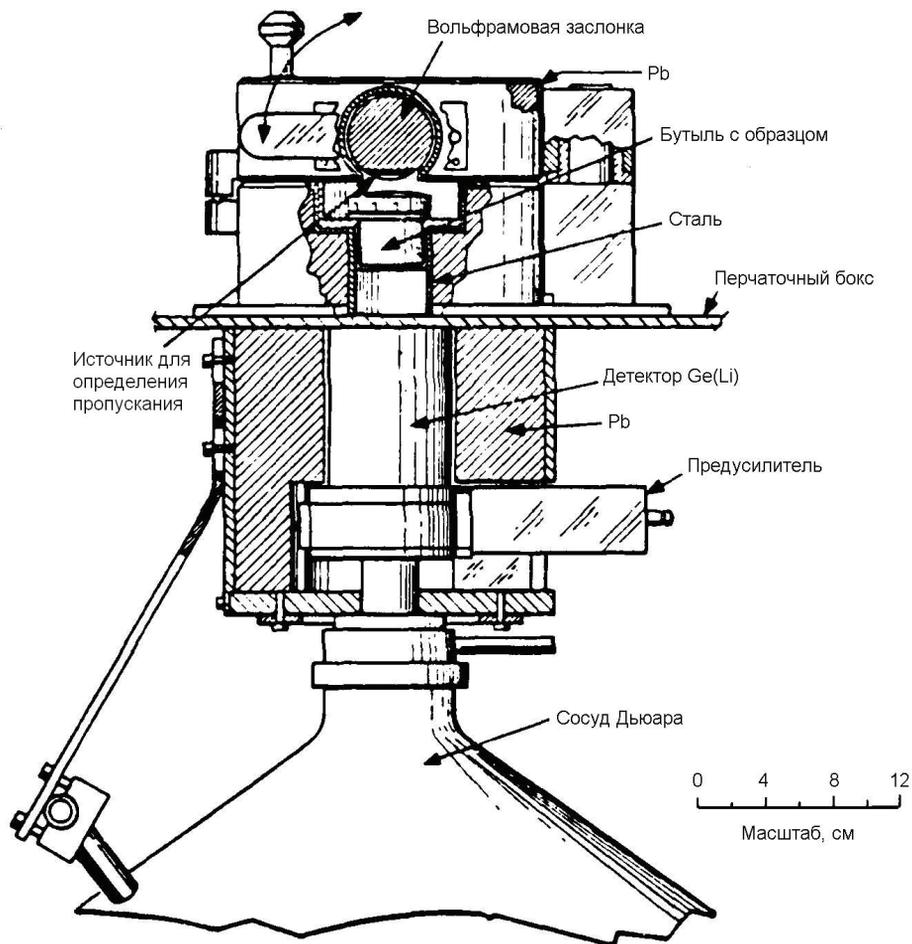


Рис. 5.8. Эскиз установки анализа растворов плутония, на которой образец показан в положении для измерения. (Рисунок любезно предоставлен Лос-Аламосской национальной лабораторией)

Таблица 5.5 – Характеристики погрешности: анализ с поправкой на пропускание

Материал	Матрица и контейнер	Измерительная система	Диапазон градуировки, г ЯМ	Время анализа, мин	Характеристики погрешности (СКП), %		Источник <sup>1)</sup> Ссылка
					Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
Топливо HTGR, 93% <sup>235</sup> U (186 кэВ)	UO <sub>2</sub> , ThO <sub>2</sub> , графит; 2 л	SGS (GeLi)	от 0 до 50 от 6 до 60	9 от 10 до 12	6,2	0,7	П
						1,2	Л
Pu (413,7 кэВ)	UO <sub>2</sub> , ThO <sub>2</sub> , графит; 5 галлонов (19 л) Отходы, низкий атомный номер Z; 55 галлонов (208 л) Зола; 1 галлон (3,8 л)	SGS (GeLi)	от 0 до 50	9	2,4	5	П
						4,4	П
Pu (413,7 кэВ)	Зола; 1 галлон (3,8 л)	SGS (GeLi)	от 40 до 400 <sup>2)</sup>	5	2,2	0,5	П
						2,2	П
Pu (413,7 кэВ)	Зола; 1 галлон (3,8 л)	SGS (GeLi)	от 40 до 400 <sup>2)</sup>	5	2,2	2 % (точность <sup>3)</sup> )	Л
						4 % (точность <sup>3)</sup> )	Л
PuO <sub>2</sub> в МОКС-топливе (комплекс 413,7 кэВ)	Горючее вещество; 1 галлон (3,8 л)	SGS (GeLi)	от 24 до 500 <sup>2)</sup>	5	2,2	2,5 % (точность <sup>3)</sup> )	Л
						2,5 % (точность <sup>3)</sup> )	Л
Pu (комплекс 384 кэВ)	Зола и графит; 4 л	NaI	от 10 до 700	3,3	<16	<14 (смещение)	Л
						<14 (смещение)	Л
Pu (129,3 и 413,7 кэВ)	Растворы выщелачивания золы нитрата Pu; 40 мл	Ge(Li)	от 0,5 до 5,0 <sup>4)</sup>	33	0,5 <sup>5)</sup>	1,3	Л
						1,3	Л
<b>С поправкой на дифференциальное поглощение</b>							
Pu (129,3 и 413,7 кэВ)	Растворы; 10 л	Ge(Li)	от 100 до 250 <sup>4)</sup>	17	≤ 2	<5	Л

1) Л – обзор литературы; П – обзор производственных установок.

2) Реальный диапазон содержаний.

3) См. раздел 2.1.4.4.

4) Граммов на литр.

5) Для концентраций более 1 г/л.

### *Основные источники погрешности*

Основным источником погрешности является неоднородное, «кусковое» распределение ЯМ в контейнере, при котором эффекты самоослабления излучения источника смещают результат измерения. Наличие в неоднородном распределении неизвестного количества материалов со средним или высоким атомным номером, таких как свинец или железо, может привести к возможной погрешности. При коэффициенте пропускания ниже 10 % эффект комптоновского рассеяния под небольшим углом или эффект «накопления» создают проблемы при использовании систем с детекторами NaI.

При использовании системы SGS коэффициент пропускания будет завышен, если образец тоньше, чем один интервал сегментирования.

### *Требования по контролю качества измерений*

Стандартные образцы, предназначенные для градуировки систем анализа с поправкой на пропускание, должны разрабатываться пользователем для каждого конкретного применения. Стандартные образцы должны содержать точно определенное количество ЯМ, распределенное в матрице, аналогичной или идентичной матрице измеряемых образцов, и охватывать диапазон ожидаемых количеств ЯМ, по крайней мере, с четырьмя различными массами ЯМ. Частота повторных измерений рабочих стандартных образцов, используемых для контроля стабильности системы, в определенной мере зависит от частоты проведения анализа и факторов среды, которые могут влиять на результаты анализа. Однако во время эксплуатации системы рабочий стандартный образец должен измеряться не реже двух раз за смену. Повторную градуировку следует выполнять в том случае, если изменяются параметры оборудования (такие, как программы подгонки пиков или настройки коэффициента усиления) или изменяется конфигурация детектор – образец. В случае изменения свойств исследуемого материала, которые могут повлиять на точность результатов измерений, возникнет необходимость в изготовлении новых стандартных образцов.

Такие изменения будут включать изменения формы и очертаний матрицы, размера контейнера, размера частиц ЯМ или изотопного состава. При слишком низком пропускании или в случае, если содержание ЯМ превышает верхний предел диапазона градуировки, неизвестные образцы придется переупаковать.

### *Требования по анализу результатов измерений*

Если поместить образец между источником гамма-излучения и детектором, коэффициент пропускания образца,  $T$ , есть отношение интенсивности гамма-излучения, прошедшего через образец,  $I$ , к его интенсивности в отсутствии образца,  $I_0$ ; то есть

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (5-1)$$

Оценку доли *внутреннего* гамма-излучения, испускаемого ЯМ, которая поглощается матрицей, можно рассчитать путем измерения коэффициента пропускания через образец *внешнего* гамма-излучения. Измеренная скорость счета,  $CR$ , умножается на соответствующий поправочный коэффициент,  $CF$ , и результиру-

ющая откорректированная скорость счета,  $CCR$ , является той скоростью счета, которая была бы зарегистрирована, если бы отсутствовало поглощение матрицей. К поправочным коэффициентам, в частности, относятся:

$$CF = \frac{\ln T}{1-T} \quad (5-2)$$

для объекта прямоугольной формы и

$$CF = \frac{(\pi/4)\ln T}{(1-T)^{\pi/4}} \quad (5-3)$$

для объекта цилиндрической формы. В работах [3, 9, 20] показано, как выводятся эти аппроксимирующие выражения и оцениваются погрешности, связанные с их использованием.

Скорость счета для каждого стандартного образца,  $CR_s$ , с известной массой ЯМ,  $M_s$ , умножается на соответствующий поправочный коэффициент,  $CF_s$ , рассчитанный по измеренному коэффициенту пропускания через стандартный образец. Градуировочная константа для стандартного образца,  $K_s$ , может быть рассчитана в соответствии с уравнением (5-4).

$$K_s = \frac{CR_s \cdot CF_s}{M_s} \quad (5-4)$$

При расчете поправочного коэффициента исходят из того, что коэффициент пропускания  $T$  измеряется при энергии гамма-излучения, используемой для анализа. Если энергия гамма-излучения, используемого для определения пропускания, достаточно сильно смещена относительно энергии, используемой для анализа, в результате чего значительно изменяется коэффициент поглощения, то в измеренный коэффициент пропускания следует внести поправку с тем, чтобы оценить пропускание при энергии анализа. Эта поправка выражается следующим образом

$$T_a = T_t^\alpha \quad (5-5),$$

где символ  $a$  относится к энергии гамма-излучения от ЯМ,  $t$  – к энергии гамма-излучения, используемого для определения пропускания, а  $\alpha$  – представляет собой отношение массовых коэффициентов поглощения  $\mu_a/\mu_t$ .

Некоторые компьютеризированные системы анализа с поправкой на пропускание (такие, как представленная на рисунке 5.6) способны производить автоматическую оценку уравнений (5-1) – (5-5) для каждого сегмента анализируемого объекта, и, следовательно, измерять массу ЯМ во всех сегментах.

Для методики с поправкой на дифференциальное поглощение, при которой используются две линии гамма-излучения ЯМ в образце, может применяться поправочный коэффициент следующего вида

$$CF = \left( \frac{I_1/I_2}{I'_1/I'_2} \right)^{\mu_2/(\mu_1 - \mu_2)} \quad (5-6)$$

$I_1$  и  $I_2$  представляют собой измеренные интенсивности,  $I'_1$  и  $I'_2$  представляют интенсивности от образца, ослаблением в котором можно пренебречь,  $\mu_1$  и  $\mu_2$  – расчетные коэффициенты массового поглощения материала матрицы<sup>4</sup>. Как следствие, этот метод позволяет использовать измеренное отношение в качестве

4 Индексы 1 и 2 обозначают используемые линии гамма-излучения образца.

индикатора избыточного самопоглощения в самом материале ЯМ посредством определения, насколько значительно наблюдаемое отношение отличается от отношения, измеренного с помощью стандартных образцов. Более подробное обсуждение этого метода можно найти в работах [9, 11].

#### *Обзор выбранной литературы*

Скрап топлива высокотемпературного газоохлаждаемого реактора HTGR [14, 21]

Исследуемый материал состоял из скрапа топлива для реактора HTGR,  $\text{UO}_2$  (уран с обогащением 93 %) и  $\text{ThO}_2$  в виде графитового порошка. Масса  $^{235}\text{U}$  составляла от 6 до 60 г.

Для анализа  $^{235}\text{U}$  на основе гамма-излучения с энергией 186 кэВ использовалась система сегментного гамма-сканирования с Ge(Li)-детектором. Данные были откорректированы на пропускание с использованием источника  $^{169}\text{Yb}$  активностью 20 мКи, а также на мертвое время и дрейф электроники – с помощью источника  $^{57}\text{Co}$  активностью 10 мКи. Для градуировки использовались стандартные образцы предприятия с содержанием  $^{235}\text{U}$  от 6 до 60 г. Скрап помещался в 2-литровые полиэтиленовые бутылки, время измерения составляло от 10 до 12 мин.

Систематическая погрешность анализа (погрешность градуировки) составила 2,5 % (при доверительной вероятности 95 %).

Скрап и зола печи для прокалки плутония [15]

Исследуемый материал состоял из плутония (94 %  $^{239}\text{Pu}$ , 6 %  $^{240}\text{Pu}$ ), находившегося в металлических банках диаметром 15 см и высотой 25 см в виде (1) золы муфельной печи, содержащей от 40 до 400 г плутония на банку (просканировано 15 банок), и (2) «грязных» фторидов и оксидов, содержащих от 24 до 500 г плутония на банку (просканировано 16 банок).

Для анализа  $^{239}\text{Pu}$  использовалась система SGS с детектором Ge(Li). Время измерения при анализе составило 5 мин на банку. Для измерений коэффициента пропускания использовалось гамма-излучение с энергией 401 кэВ от  $^{75}\text{Se}$ , а для анализа – гамма-излучение с энергией 414 кэВ от  $^{239}\text{Pu}$ . Единственный использованный стандартный образец существенно отличался по размеру и матрице.

При анализе образца золы было отмечено смещение + 2 % относительно результатов калориметрического анализа, что, вероятно, было вызвано различием между анализируемыми образцами и стандартным образцом. Суммарная погрешность измерения составила 4 % ( $2\sigma$ ). При анализе образцов фторидов и оксидов была достигнута погрешность 8 % ( $2\sigma$ ) со средним смещением результатов гамма-анализа относительно результатов калориметрии, равным – 4,3 %. Дополнительные 22 банки с оксидом и неспеченным кеком имели низкое пропускание, не поддающееся измерению.

Плутоний в графите и золе [17]

Анализируемый материал состоял из известного количества плутония, смешанного с матрицей из золы и графита в контейнерах емкостью 1 галлон (3,8 л). Содержание плутония составило от 10 до 700 г (94 %  $^{239}\text{Pu}$ , 6 %  $^{240}\text{Pu}$ ).

Для измерения комплекса с энергией 384 кэВ от  $^{239}\text{Pu}$  использовался детектор NaI диаметром 2 дюйма (5 см) и высотой 2 дюйма (5 см) и одноканальный анализатор. Для измерений ослабления использовался источник гамма-излучения  $\text{PuO}_2$  массой 200 г. Было проведено два сканирования по 100 с как с источником  $\text{PuO}_2$ , так и без него. Четыре детектора на основе  $^3\text{He}$  одновременно регистрировали общий счет нейтронов от плутония. Каждая учетная единица вращалась со скоростью 20 оборотов/мин с одновременным перемещением. Эта система пассивного гамма-анализа называется «спиральным счетчиком».

Для 15 стандартных образцов графита и золы, содержащих от 10 до 700 г плутония, проводилось по пять измерений каждого, и была достигнута погрешность < 16 % и смещение < 14 %.

Плутоний в стандартных образцах горючих отходов [16]

Анализируемый материал был представлен 12 стандартными образцами смешанного оксидного топлива (2,9 % или 3,9 % Pu), изготовленными путем распределения известного количества порошка смеси оксидов в банках емкостью 1 галлон (3,8 л), заполненных обрезками материи. Оксидные компоненты включали природный уран и плутоний с содержанием  $^{239}\text{Pu}$  от 80 % до 90 %. Содержание ЯМ в банках составляло от 0,8 до 4,2 г  $^{239}\text{Pu}$ .

Для измерения стандартных образцов использовалась система SGS с детектором Ge(Li). Для анализа использовалось гамма-излучение с энергией 413,7 кэВ от  $^{239}\text{Pu}$ , а для определения поправок на пропускание – источник  $^{75}\text{Se}$ . Градуировочный стандартный образец состоял из 50 г плутония, смешанного с порошком MgO. При измерении двух стандартных образцов использовалось сегментное сканирование, а остальных – общее сканирование.

Анализ показал, что полное содержание  $^{239}\text{Pu}$  в 12 банках составляет 36,5 г. Заявленное значение составляло 37,2 г. Погрешность измерений составила 5 % на уровне 2 $\sigma$ .

Растворы выщелачивания плутония [18]

Было произведено измерение восемнадцати растворов после выщелачивания плутонийсодержащей золы (94 %  $^{239}\text{Pu}$ , 6 %  $^{240}\text{Pu}$ ) с концентрацией плутония от 0,5 до 5 г/л. Объем образца составлял 40 мл.

Применялась система анализа растворов плутония с детектором Ge(Li) и миникомпьютером. Был выполнен одновременный анализ  $^{239}\text{Pu}$  с использованием гамма-излучения с энергиями 129,3 и 413,7 кэВ и  $^{241}\text{Pu}$  – с использованием гамма-излучения с энергиями 148,6 и 208,0 кэВ. В качестве источника для определения пропускания использовался покрытый никелем диск из металлического плутония диаметром 25 мм и массой 20 г, а для определения поправки на скорость счета использовался источник  $^{109}\text{Cd}$  (использовалась линия гамма-излучения  $^{109}\text{Cd}$  с энергией 88,0 кэВ). Для цифровой стабилизации энергетической шкалы до нескольких сотых килоэлектронвольта использовались линия гамма-излучения  $^{109}\text{Cd}$  с энергией 88,0 кэВ и линия гамма-излучения  $^{239}\text{Pu}$  с энергией 413,7 кэВ. Стандартный раствор измерялся ежедневно. Измерение фона проводилось один раз в неделю, а измерение источника, применяемого для определения пропускания, без образца проводилось ежедневно с целью поправки на распад  $^{109}\text{Cd}$  (период полураспада

$t_{1/2} = 453$  дня). Каждый образец измерялся с источником и без него в течение 1000 с.

Погрешность, определенная по нескольким сериям измерений стандартных растворов, составила 0,5 % для концентраций плутония выше 1 г/л. Для проверки точности анализа сравнивались результаты гамма-анализа растворов и результаты масс-спектрометрии для 18 растворов выщелачивания золы. Среднее отношение результатов гамма-спектрометрического анализа растворов к результатам масс-спектрометрии составило  $0,995 \pm 0,013$ .

Растворы нитрата плутония [11]

Проводились измерения серии из пятнадцати 10-литровых бутылей с нитратом плутония (86 %  $^{239}\text{Pu}$ , 11,6 %  $^{240}\text{Pu}$ ) в растворе азотной кислоты. Диапазон концентраций Pu составлял от 100 до 250 г/л. Бутыли находились в кожухах из нержавеющей стали (толщиной 1,9 или 3,4 мм).

Для определения плутония использовалась методика с поправкой на дифференциальное поглощение с использованием гамма-излучения с энергиями 129,3 и 413,7 кэВ от  $^{239}\text{Pu}$ . Измеренное отношение этих гамма-линий использовалось непосредственно в качестве оценки концентрации плутония. Применялся детектор Ge(Li), а время каждого измерения составляло 1000 с.

Для каждой из 15 бутылей значение определенной по результатам анализа концентрации сравнивалось со значением результатов химического анализа. Результаты совпадали в пределах 5 %. Погрешность измерений составила менее 2 %.

#### *Обзор производственных установок*

На нескольких установках для целей учета были проведены измерения скрапа и отходов с поправкой на пропускание. На одной из этих установок анализировался ВОУ в форме  $\text{ThO}_2/\text{UO}_2$ , смешанного с графитом, в контейнерах объемом 2 л и 5 галлонов (19 л) с применением системы SGS с использованием гамма-излучения  $^{235}\text{U}$  с энергией 186 кэВ. Система была отградуирована для каждого типа контейнеров с использованием стандартных образцов массой от 2 до 50 г. Кроме того, эта система использовалась для анализа горючих и негорючих отходов в бочках емкостью 55 галлонов (208 л) и была отградуирована до 100 г  $^{235}\text{U}$ . Система (модель 2220BC производства фирмы «Канберра») представляет собой полностью автоматизированную систему гамма-анализа на базе компьютера с двумя поворотными столами для размещения контейнеров различных размеров. Используются два детектора Ge(Li) с эффективностью 10 %, один – для бочек, а другой – для контейнеров меньших размеров. В качестве источника для определения пропускания использовался  $^{169}\text{Yb}$ .

На основе 16 измерений стандартных образцов за 2-месячный период были получены случайные погрешности, равные 6,2 % и 2,4 % для графитовых образцов (U, Th) $\text{O}_2$  объемом 2 л и 5 галлонов (19 л), соответственно. Кроме того, для комбинаций контейнера и матрицы были рассчитаны систематические погрешности 0,7 % и 5,0 %. Случайные и систематические погрешности также были рассчитаны для анализа отходов с низким Z в бочках емкостью 55 галлонов (208 л) для двух различных диапазонов содержания ЯМ. Для диапазона содержания  $^{235}\text{U}$  от 0 до 30 г случайная погрешность составила 5,1 %, а систематическая погрешность

4,4 %. Для диапазона от 30 до 100 г случайная погрешность составила 2,2 %, а систематическая погрешность 0,5 %. Систематические погрешности вычислялись из неопределенностей градуировочного графика  $y = a + bx$ . Подгонка кривой к данным осуществлялась с использованием метода наименьших квадратов с невзвешенными коэффициентами. Эти погрешности оценивались по результатам измерений небольших контейнеров в течение 560 с и бочек емкостью 55 галлонов (208 л) в течение 1400 с. Типичные коэффициенты пропускания составили от 0,05 до 0,50.

Для небольших контейнеров были подготовлены «синтетические» стандартные образцы с использованием известных количеств оксидов U/Th, смешанных с углеродом, трихлорэтаном и этилцеллюлозой. Последние два соединения придают жесткость и удерживают остальной материал на месте. Эта стандартная смесь помещалась непосредственно в 2-литровый контейнер и цилиндрические картонные коробки объемом 1 галлон (3,8 л) для использования в качестве модулей в ведре вместимостью 5 галлонов (19 л). Другой набор стандартных образцов был приготовлен в 55-галлонной (208 л) бочке с использованием этого же связующего материала. Каждую неделю измерялись два стандартных образца из каждого из трех наборов (параллельно). В этой системе анализа данные анализировались автоматически; сообщалось значение результата анализа для каждого сегмента и по всей бочке.

#### 5.2.1.4 Абсорбциометрия гамма-излучения

##### *Описание метода*

Абсорбциометрия гамма-излучения используется для определения концентрации ЯМ в растворах. Пучок гамма-квантов от изотопного источника проходит через образец и ослабляется. Количество прошедшего гамма-излучения связано с концентрацией ЯМ следующим соотношением:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu\rho x} \quad (5-7)$$

где  $I$  – интенсивность прошедшего излучения,  $I_0$  – интенсивность пучка в отсутствие ЯМ,  $\mu$  – массовый коэффициент поглощения ЯМ (в сантиметрах квадратных на грамм),  $\rho$  – средняя объемная плотность образца (концентрация ЯМ) и  $x$  – длина пробега. В этом методе предполагается, что ослабление, вызываемое ЯМ, намного больше ослабления, вызываемого материалом матрицы. Методика не является специфичной для какого-либо ЯМ; в ней не используются какие-либо характеристики, которые можно идентифицировать с U или Pu. Если известно, что присутствие химических примесей дает пренебрежимо малые погрешности, то этот метод может применяться для технологического контроля или для более точного анализа водных или органических растворов, содержащихся в ячейках для образца с размерами, поддерживаемыми в пределах допуска. Можно изготовить серию градуировочных стандартных образцов со свойствами, аналогичными свойствам анализируемых растворов, с получением результатов анализа по результирующему градуировочному графику.

##### *Области применения*

Данная методика может использоваться для определения U в водных или органических растворах с концентрацией в диапазоне от 10 до 350 г/л и с активностью

гамма-излучения менее 100 мКи на литр. Эта методика также может использоваться для определения Pu. Абсорбциометрия гамма-излучения также применяется для измерения плотности топливных стержней и включена в активные системы анализа (см. главу 6). Абсорбциометрия гамма-излучения с использованием двух отдельных энергий гамма-излучения рассматривается в разделах 5.2.1.5 и 5. 2.1.6.

#### *Характеристики погрешности*

В таблице 5.6 представлена сводка характеристик погрешности некоторых гамма-абсорбциометрических систем.

#### *Оборудование*

Оборудование, необходимое для реализации данного метода, состоит из внешнего источника гамма-излучения, ячейки для образца, коллиматоров, детекторов и соответствующих электронных блоков. Одна из разработанных схем размещения приборов показана на рисунке 5.9. Для анализа U источником гамма-излучения служит  $^{241}\text{Am}$ , но для анализа Pu более предпочтителен  $^{57}\text{Co}$ . Для размещения растворов могут использоваться ячейки для образца с размерами в пределах жесткого допуска. Для этой задачи могут использоваться серийно изготавливаемые ячейки оптических спектрофотометров с длинами пробега от 1 до 10 см. Для регистрации гамма-квантов может использоваться тонкий сцинтиллятор NaI (0,5 см достаточно для гамма-излучения с энергией 60 кэВ), а в случае применения анализа амплитуд импульсов для определения площади пика используются один или два одноканальных анализатора. Для непосредственной записи тока ФЭУ может использоваться потенциометрический самописец.

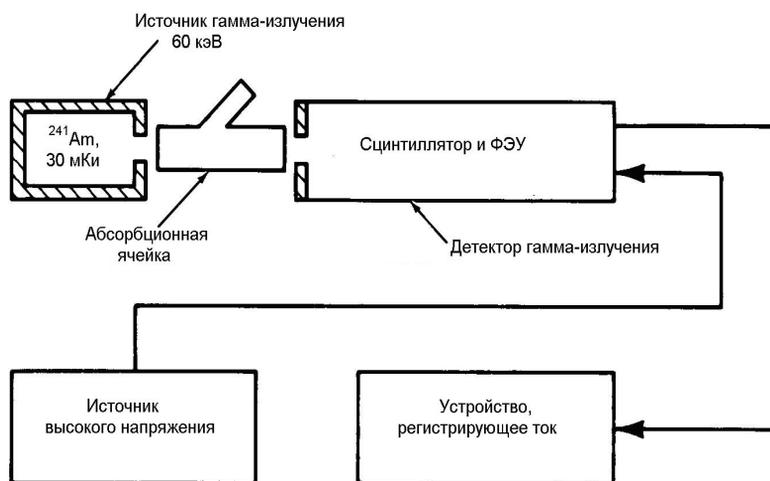


Рис. 5.9. Блок-схема абсорбциометра [24]

#### *Основные источники погрешности*

Этот метод используется только для измерения ослабления и не является специфическим для U или Pu. Большое количество материала матрицы с низким Z, такого как ионы нитрата, и малое количество материала матрицы с высоким Z

могут вызвать дополнительное ослабление пучка гамма-квантов и привести к погрешности в определении ЯМ; результаты анализа будут сильно смещены. Чтобы исключить эти источники погрешности, необходимо контролировать содержание раствора.

Интерференцию вносит гамма-излучение продуктов деления. Влияние гамма-излучения продуктов деления уменьшается при использовании тонкого кристалла NaI, эффективность регистрации которого меньше для более высокоэнергетического гамма-излучения. Для определения воздействия, которое оказывает гамма-излучение продуктов деления, измерения образца могут проводиться как с источником, так и без него; однако, для одной из систем ( $^{241}\text{Am}$  с активностью 30 мКи, детектор NaI размером  $5 \times 1$  см, 25-миллиметровая ячейка) такая высокая активность  $^{137}\text{Cs}$ , как 200 мКи/л, по оценке приводила к смещению результатов анализа на 1 % [22]. При измерении Pu наличие интерференции гамма-излучений Pu и  $^{241}\text{Am}$  в технологических растворах обуславливает необходимость двухступенчатого измерения, как с источником для определения пропускания, так и без него.

#### *Требования по контролю качества измерений*

Для проведения градуировки в предполагаемом диапазоне концентраций необходима серия стандартных растворов. Для приготовления стандартных образцов поглощения должны использоваться стандартные эталонные материалы. Если необходимо экстрагирование из водного раствора, то обработка стандартных растворов должна быть идентична обработке анализируемых образцов. Химические процедуры для приготовления градуировочных стандартных образцов указаны в [24]. Градуировочная зависимость изменяется экспоненциально с концентрацией ЯМ, как показано в уравнении (5-7). Линейная подгонка методом наименьших квадратов логарифма коэффициента ослабления в виде функции концентрации упрощает анализ данных. Система должна проходить постоянную проверку на дрейф фотоумножителя с применением образцового источника.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

В методике абсорбциометрии гамма-излучения при анализе данных необходимо измерять интенсивность гамма-излучения, проходящего через образец,  $R_0$ . Это показание может сниматься с амперметра или одноканального анализатора. Показания интенсивности гамма-излучения могут корректироваться на активность продуктов деления Pu или Am путем измерения образца без источника для определения пропускания,  $R_g$ . Аналогичным образом интенсивность источника для определения пропускания может быть измерена при пропускании через холостой раствор (без ЯМ),  $R_m$ . Концентрация определяется из отношения  $(R_0 - R_g)/R_m$  и предварительно построенного градуировочного графика.

#### *Обзор выбранной литературы*

Растворы урана [22, 23]

Анализируемый материал представлял собой набор растворов, не содержащих активных продуктов деления, с концентрацией U в диапазоне от 10 до 250 г/л в стеклянных ячейках длиной 25 мм.

Показанный на рисунке 5.9 прибор использовался для измерения концентрации урана. Суммарный ток ФЭУ сцинтилляционного детектора с кристаллом NaI размером  $2 \times 0,5$  дюйма ( $5 \times 1,3$  см) регистрировался потенциометрическим самописцем с погрешностью снятия показаний 0,05 %. Для определения точности системы использовалось отклонение в 10 средних показаниях самописца, каждое из которых измерялось в течение 2 мин. Суммарная погрешность для 10 повторных определений составила 0,8 % для концентрации 10 г/л, 0,2 % – для 50 и 100 г/л, и 1 % – для 250 г/л.

Другим анализируемым материалом был раствор 0,10 *N* азотной кислоты, содержащий уран с концентрацией 30 г/л и бихромат калия с концентрацией 7,4 г/л. Продукты деления отсутствовали.

**Таблица 5.6 – Характеристики погрешности: абсорбциометрия гамма-излучения<sup>1)</sup>**

Тип образца	Концентрация, г/л	Размер образца, мл	Характеристики погрешности (СКП), %		Смещение, г/л	Ссылка
			Случайная погрешность	Систематическая погрешность		
U в водном растворе	от 10 до 250	7	от 0,2 до 1,0	–	–	22
U в гексане	29,4	1	2,3	–	$1,8 \pm 1,7$	23

1) Все данные заимствованы из обзора литературы.

Являясь частью более широкой программы межлабораторных сличений, стандартный раствор был отправлен в другую лабораторию с целью проверки точности измерения. Материал был измерен прибором, аналогичным тому, о котором упоминалось выше, но с более короткой ячейкой длиной 12 мм. Уран экстрагировался в гексан, и анализировался образец органической фазы. Полученное в результате измерений среднее значение составило 29,4 г/л с погрешностью 2,3 % ( $1\sigma$ ). Разность между измеренными и паспортными значениями составила  $+1,8 \pm 1,7$  г/л (доверительная вероятность 95%). Эти данные основаны на измерениях трех образцов.

### 5.2.1.5 Двухлучевой гамма-абсорбциометр DUEGG

#### *Описание метода*

Среднее распределение объемной плотности образцов, содержащих ЯМ, часто определяется путем измерения коэффициента пропускания гамма-излучения. Доля пропущенного гамма-излучения из облучающего пучка (например, в конфигурации с «хорошей геометрией») дается выражением  $e^{-\mu\rho x}$ , где  $\mu$  – эффективный массовый коэффициент поглощения (в сантиметрах квадратных на грамм),  $\rho$  – средняя плотность в объеме образца, облучаемого пучком (в граммах на сантиметр кубический), и  $x$  – длина пробега гамма-квантов (в сантиметрах). Таким образом, если известны любые два множителя, третий можно определить путем измерения пропускания. Измерения пропускания относительно просты, быстры, а также относительно недороги. Коэффициент пропускания гамма-излучения может, в некоторых важных случаях, предоставить информацию не только о средней

объемной плотности, но также и о составе образца. Это основано на том факте, что поглощение гамма-излучения низкой энергии сильно зависит (из-за фотоэффекта) от атомного номера  $Z$  поглощающего элемента, в то время как при высоких энергиях массовый коэффициент поглощения, как правило, не зависит от характеристик поглощающих элементов. Таким образом, если облучаемый образец изготовлен в основном из двух компонентов, таких как элементы с низким  $Z$  (типа С, О, Н и N) и элементы с высоким  $Z$  (такие как U, Th и Pu), по коэффициенту пропускания двух различных гамма-линий может быть определена концентрация этих компонентов. Полное ослабление каждой линии излучения представляется экспоненциальной зависимостью

$$R_i = R_{i0} \exp\left[-(w_\lambda \mu_{\lambda i} + w_h \mu_{hi}) \rho x\right] \quad i = 1, 2 \quad (5-8)$$

где  $R_i$  – скорость счета от источника с энергией  $E_i$ ;

$R_{i0}$  – скорость счета от источника без образца;

$\mu_{\lambda i}$ ,  $\mu_{hi}$  – массовые коэффициенты поглощения при энергии  $E_i$  легкого и тяжелого компонентов, соответственно, см<sup>2</sup>/г;

$w_\lambda$ ,  $w_h$  – массовые доли легкого и тяжелого компонентов, соответственно.

Решение системы двух уравнений для  $i = 1$  и  $i = 2$  позволит определить две неизвестных величины  $w_\lambda$  и  $w_h$ . Необходимым условием для существования такого решения является

$$D = \mu_{h2} \mu_{\lambda 1} - \mu_{h1} \mu_{\lambda 2} \neq 0 \quad (5-9)$$

Это условие устанавливает, что зависимость коэффициентов ослабления от  $Z$  для двух выбранных энергий гамма-излучения должна вести себя различным образом; то есть они должны быть абсолютно независимы. Любая погрешность измерения в двухлучевом гамма-абсорбциометре DUEGG (Dual Energy Gamma Gauge) увеличивается в  $1/D$  раз.

Чувствительность и точность двухлучевого гамма-абсорбциометра в значительной степени зависит от выбора двух энергий гамма-излучения и состава образца.

#### *Области применения*

Двухлучевой гамма-абсорбциометр применяется для измерений количества или концентрации каждого из компонентов в двухкомпонентном образце. Компонентами могут быть два различных элемента или несколько элементов и соединений, которые можно объединить в два различных компонента на основе среднего  $Z$ . В принципе, с использованием  $N$  различных энергий гамма-излучения можно измерить  $N$  компонентов. Однако на практике данный метод применялся только к двухкомпонентным системам.

Хотя применимость системы DUEGG в каждом отдельном случае должна анализироваться отдельно, как правило, она используется для двухкомпонентных систем, в состав которых входят материалы матрицы с низким  $Z$ , такие как С и О или Al и Са, и тяжелые металлы с высоким  $Z$ , такие как U и Th. Таким образом, двухлучевой гамма-абсорбциометр может использоваться при работе с отходами, скрапом и материалами, входящими в состав продуктов. Также его применение оправданно для двухкомпонентных систем, состоящих из Н, С, N и О в качестве

группы с низким  $Z$ , и Ca и Fe (промежуточные элементы) в качестве группы с высоким  $Z$ . Кроме того, DUEGG может использоваться в работе с растворами U и Pu (водными или органическими).

#### *Характеристики погрешности*

Один из приборов был создан с целью измерения количества материалов с низким  $Z$  (C и Si) и материалов с высоким  $Z$  (Th и U) в топливных таблетках реактора HTGR [25]. Компоненты с низким  $Z$  были измерены с погрешностью 1,2 % ( $1\sigma$ ), а компоненты с высоким  $Z$  были измерены с погрешностью 1,5 % ( $1\sigma$ ).

#### *Оборудование*

Система DUEGG состоит из двух коллимированных источников гамма-излучения, которые просматриваются либо одним детектором, либо двумя отдельными детекторами. При использовании одного детектора его энергетическое разрешение должно быть достаточным для одновременного измерения двух гамма-линий лишь с незначительной интерференцией. Как правило, детектор NaI(Tl) имеет необходимое энергетическое разрешение. Системы, использующие один детектор, более компактны. Для систем с двумя детекторами необходимы два полных комплекта измерительного оборудования, каждый из которых состоит из детектора, предусилителя, усилителя, одноканального анализатора и пересчетного устройства. При проектировании системы необходимо учитывать увеличение погрешности, что является отличительным признаком системы DUEGG. Поле зрения системы или часть образца, облучаемого двухэнергетическим пучком гамма-квантов, должна быть постоянной. Кроме того, очень важна механическая жесткость системы.

По оценке, стоимость системы DUEGG для анализа контейнеров объемом один галлон (3,8 л) составляет приблизительно от 15 000 до 25 000 долларов США.

#### *Основные источники погрешности*

Источники погрешности в методе с использованием DUEGG можно четко определить простым анализом погрешностей двух уравнений коэффициентов пропускания. Данный анализ погрешности показывает, что, в общем случае, если погрешности в коэффициентах ослабления (погрешности градуировки) для материалов с высоким и низким  $Z$  практически одинаковы, то компонент с тяжелым материалом определяется гораздо проще и с большей точностью. Это обусловлено тем, что при низких энергиях преобладает поглощение в материалах с высоким  $Z$ . Компонент с легким материалом более чувствителен к погрешностям измерений. Самый большой вклад в погрешность дают измерения коэффициента пропускания высокоэнергетического гамма-излучения (случайная погрешность измерения) и неопределенности в коэффициентах ослабления высокоэнергетического гамма-излучения при градуировке тяжелых компонентов. Данные погрешности могут быть снижены путем использования должным образом спроектированного детектора и соответствующей быстродействующей электроники, поскольку ослабление высокоэнергетического гамма-излучения относительно низкое и серьезных ограничений на интенсивность источника не существует. Главными источниками систематической погрешности являются отсутствие точных сведений о стандарт-

ных образцах и изменение поля зрения вследствие вибрации или другой механической деформации. Неопределенность характеристик стандартных образцов превращается в неопределенность коэффициентов ослабления.

#### *Требования по контролю качества измерений*

Неопределенности и различия между стандартными и неизвестными образцами проявляются как неопределенности в коэффициентах ослабления  $\mu_{\ell 1}$ ,  $\mu_{\ell 2}$ ,  $\mu_{h1}$  и  $\mu_{h2}$ . Таким образом, главным требованием контроля качества измерений является наличие хорошо охарактеризованных стандартных образцов, которые охватывают диапазон составов, ожидаемых для неизвестных образцов. Механическая конструкция и конфигурация стандартных образцов должны быть подобны конструкции и конфигурации неизвестных образцов.

В процессе градуировки, коэффициенты ослабления должны быть определены точно (посредством более длительного измерения, нежели для обычных измерений неизвестных образцов), для того, чтобы исключить любой значительный вклад от статистики счета в общую неопределенность. Минимальное число градуировочных стандартных образцов – четыре, поскольку необходимо определять четыре коэффициента ослабления. После установления воспроизводимости системы измерений, характеристики погрешности можно контролировать повторными измерениями одного стандартного образца. Обычно достаточным считается измерение стандартных образцов с частотой один или два раза в день, или один раз – при поступлении каждой новой партии неизвестных образцов.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Определение масс двух компонентов происходит путем решения двух уравнений с двумя неизвестными. Решения просты

$$w_{\ell} \rho x = \frac{D_1}{D} \quad \text{и} \quad w_h \rho x = \frac{D_2}{D} \quad (5-10)$$

где  $D$  определяется уравнением (5-9), а

$$D_1 = \mu_{h1} \ln \left( \frac{R_2}{R_{20}} \right) - \mu_{h2} \ln \left( \frac{R_1}{R_{10}} \right),$$

$$D_2 = \mu_{\ell 1} \ln \left( \frac{R_1}{R_{10}} \right) - \mu_{\ell 2} \ln \left( \frac{R_2}{R_{20}} \right).$$

Коэффициенты ослабления  $\mu_{\ell 1}$ ,  $\mu_{\ell 2}$ ,  $\mu_{h1}$  и  $\mu_{h2}$  являются константами. Этот тип анализа, включая анализ погрешности, может быть выполнен как вручную, с программируемым калькулятором, так и с помощью компьютера.

#### *Обзор выбранной литературы*

Соотношение легких и тяжелых элементов в топливных стержнях реактора HTGR [25]

Были измерены материалы топливных стержней высокотемпературного газохлаждаемого ядерного реактора с **C** и **Si** в качестве компонентов с низким **Z**, и **Th** и **U** в качестве компонентов с высоким **Z**. Первоначально это устройство использовалось для определения содержания **Th**, так как содержание **U** определялось другими средствами.

Топливные стержни были упакованы в виде гексагональной решетки, содержащей 150 стержней, внутрь контейнера диаметром 6 дюймов (15,2 см) и высотой 2 дюйма (5 см). Контейнер облучался под косым углом во избежание проблем с излучением, выходящим через промежутки между топливными стержнями. Был добавлен клин, чтобы ввести поправку на различные длины пробега в разных частях контейнера. Использовались: детектор NaI(Tl) диаметром 5 дюймов (12,7 см) и толщиной 3 дюйма (7,6 см) и два источника –  $^{133}\text{Ba}$  с энергией гамма-излучения 0,356 МэВ и  $^{60}\text{Co}$  с энергиями гамма-излучения 1,17 и 1,33 МэВ.

При измерении в течение 2 мин средняя квадратическая погрешность измерений тяжелого компонента (Th и U) составила 1,5 %, а компонента с низким Z (C и Si) – 1,2 %. Поскольку статистическая неопределенность (случайная погрешность) в измерении была менее 0,25 %, большинство погрешностей явились следствием неопределенности использованных стандартных образцов. Неопределенность в коэффициентах ослабления по оценке составила приблизительно 2 %.

### 5.2.1.6 Плотнометрия по краю поглощения рентгеновского излучения

#### Описание метода

Методика плотнометрии по краю поглощения рентгеновского излучения используется для измерения концентраций U и Pu в растворах и является относительно независимой от эффектов матрицы. Этот метод применяется для измерений элементного, а не изотопного состава. Методика основывается на факте наличия сильного изменения в массовом коэффициенте ослабления гамма-излучения  $\mu(E)$  элементов при энергиях, близких к краю поглощения рентгеновского излучения. На рисунке 5.10 показано изменение величины  $\mu(E)$  вблизи энергии около 120 кэВ. С помощью измерений коэффициента пропускания гамма-излучения с энергиями, значения которых близки и находятся выше и ниже энергии края (в пределах 10 кэВ для K-края и в пределах 5 кэВ для L-края), можно рассчитать элементную концентрацию (плотность) с результатом, практически не зависящим от изменений плотности матрицы.

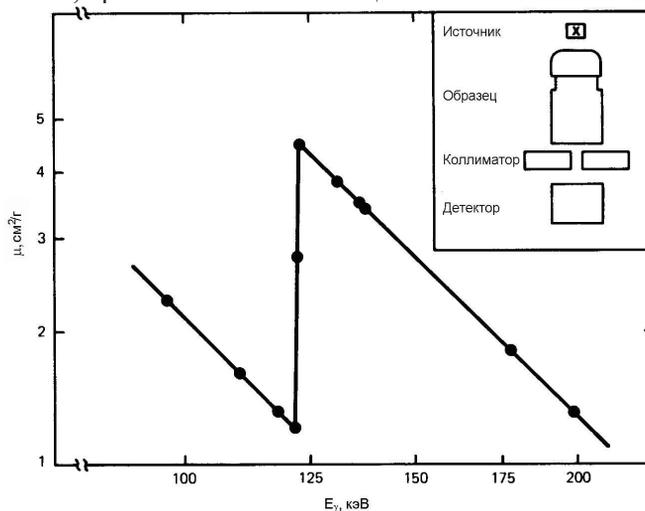


Рис. 5.10. Изменение массового коэффициента ослабления плутония, как функция энергии вблизи K-края поглощения [26]

Коэффициент пропускания  $T$  определяется отношением  $I/I_0$  интенсивностей гамма-излучения с ЯМ и матрицей и без ЯМ и матрицы следующим образом:

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp[-(\mu_s \rho_s x + \mu_m \rho_m x)], \quad (5-11)$$

где  $\mu_s$  и  $\mu_m$  – массовые коэффициенты ослабления ЯМ и матрицы, соответственно, при энергии гамма-излучения  $E$ ;  $\rho_s$  и  $\rho_m$  – плотность ЯМ и матрицы, соответственно; а  $x$  – толщина образца. Методика плотнометрии по краю поглощения требует измерения коэффициентов пропускания для энергии  $E_u$  выше энергии края и  $E_l$  – ниже энергии края поглощения. Отношения коэффициентов пропускания дают

$$R = \frac{T_u}{T_l} = \exp[-(\Delta\mu_s \rho_s x + \Delta\mu_m \rho_m x)] \quad (5-12)$$

где

$$\Delta\mu = \mu_u - \mu_l \quad (5-13)$$

На рисунке 5.11 показана энергетическая зависимость  $\mu$  для  $H_2O$ , Sn и U. По мере того, как разность энергий  $E_u - E_l$  вблизи энергии края поглощения для ЯМ становится очень малой, очень малой становится  $\Delta\mu_m$  для матрицы (например,  $H_2O$  или Sn), но  $\Delta\mu_s$  для ЯМ – нет, вследствие разрыва  $\mu_s$  на крае. Для небольшой разности  $\Delta E$  имеем

$$R \cong \exp(-\Delta\mu_s \rho_s x), \quad (5-14)$$

а

$$\rho_s \cong -\frac{\ln R}{x \Delta\mu_s}; \quad (5-15)$$

таким образом, измерив  $R$  и  $x$  и зная  $\Delta\mu_s$ , можно определить концентрацию (плотность  $\rho_s$ ) ЯМ.

В таблице 5.7 приведены значения энергий  $K$ -края и  $L_{III}$ -края поглощения и  $\Delta\mu_s$  для урана и плутония. В таблицах 5.8 и 5.9 представлены радиоактивные источники, которые могут использоваться для измерений по  $K$ -краю. Для измерений по  $L$ -краю используется непрерывный спектр рентгеновского излучения от рентгеновской установки, так как изотопных источников гамма-излучения с соответствующими энергиями нет. Можно вызвать флюоресценции во вторичных мишенях, энергии рентгеновских  $K$ -линий которых будут выше и ниже  $L_{III}$ -края, однако этот подход развития не получил [26].

Таблица 5.7 – Энергии края поглощения<sup>1)</sup>

Край поглощения	Элемент	Энергия края, кэВ	$\Delta\mu_s$ , см <sup>2</sup> /г
$L_{III}$	U	17,17	54,60
	Pu	18,05	51,90
$K$	U	115,60	3,65
	Pu	121,79	3,39

1) Из работы [26].

Таблица 5.8 – Источники для метода по краю поглощения: плутоний<sup>1)</sup>

Источник	Е, кэВ	$\Delta\mu_{\text{рв}}$ , см <sup>2</sup> /г
<sup>75</sup> Se (118 дней)	121,1 } 136,0 }	2,12
<sup>75</sup> Se <sup>57</sup> Co (270 дней)	121,1 } 122,1 }	3,38

1)  $E_k = 121,8$  кэВ; из работы [26].

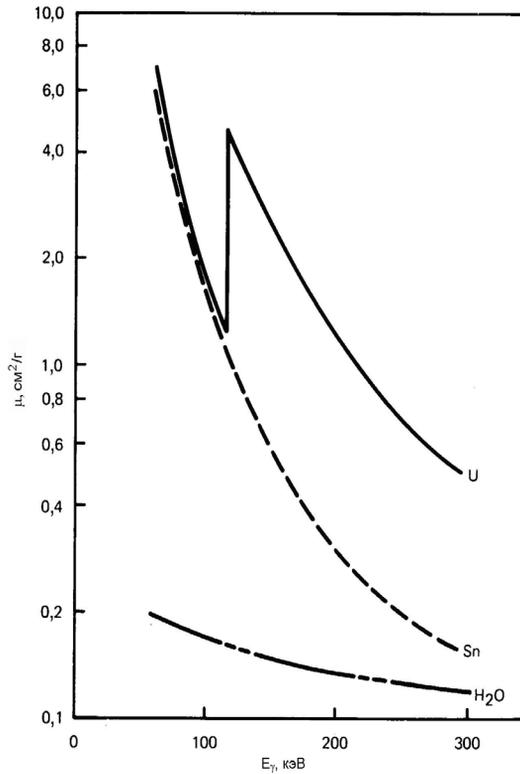


Рис. 5.11. Массовые коэффициенты ослабления U, Sn и H<sub>2</sub>O, как функция энергии гамма-излучения. Обратите внимание на K-край поглощения U [26]

Таблица 5.9 – Источники для метода по краю поглощения: уран<sup>1)</sup>

Источник	Е, кэВ	$\Delta\mu_{\text{U}}$ , см <sup>2</sup> /г
<sup>169</sup> Yb (32 дня)	109,9 } 130,5 }	2,20
<sup>169</sup> Yb <sup>57</sup> Co	109,8 } 122,1 }	2,70
<sup>182</sup> Ta (115 дней)	113,7 } 116,4 }	3,53

1)  $E_k = 115,6$  кэВ; из работы [26].

### *Области применения*

Методы плотнометрии по  $K$ -краю и  $L$ -краю используются для растворов ЯМ с концентрациями в диапазонах от 50 до 500 г/л и от 2 до 200 г/л, соответственно. Образцы должны иметь  $\rho_s x \geq 0,2$  г/см<sup>2</sup> для методов по  $K$ -краю и  $\rho_s x \geq 0,004$  г/см<sup>2</sup> для методов по  $L$ -краю. Для удобства измерений толщина образца  $x$  должна составлять от 2 до 4 см или меньше. Были продемонстрированы одновременные определения плотностей  $U$  и  $Pu$  в смешанных растворах с концентрациями от 1 до 2 г/л плутония и от 4 до 5 г/л урана.

Метод плотнометрии по краю поглощения применялся для анализа ЯМ, содержащегося в золе или топливных пластинах. Был проведен анализ содержаний плутония в диапазоне от 2 до 75 г в небольших банках диаметром до 8 см. Таким способом было измерено большое количество загруженных  $U$  топливных пластин в пучке ТВС. Методика использовалась для того, чтобы определить возможность обнаружения в пучке ТВС отсутствующей топливной пластины (1 из 19) или произошедшей замены на пластину без  $U$ . Система анализа банок могла использоваться для  $U$ , а система со счетчиком пластин могла использоваться для  $Pu$ .

### *Характеристики погрешности*

Характеристики погрешности данной методики приведены в таблице 5.10.

### *Оборудование*

На рисунке 5.8 показана система анализа раствора  $Pu$  [19]. Эта система также используется для анализа с поправкой на пропускание (см. раздел 5.2.1.3). Для измерений по  $K$ -краю используется детектор  $Ge(Li)$ . Детектор рентгеновского излучения  $Si(Li)$  используется с подобной системой для измерений по  $L$ -краю. Для обеих систем требуются экранированный и коллимированный детектор, система охлаждения жидким азотом, предусилитель, усилитель, аналого-цифровой преобразователь, цифровой стабилизатор, режектор наложений, многоканальный анализатор или небольшой компьютер и источники питания.

Для измерений по  $K$ -краю могут использоваться радиоактивные источники (см. таблицы 5.8 и 5.9). Из-за радиоактивного распада источники необходимо периодически заменять. Для измерений по  $L$ -краю требуется небольшой рентгеновский генератор с фильтрацией. Такой рентгеновский генератор может также использоваться для измерений по  $K$ -краю при условии, что генератор может производить пучки с энергией квантов до 150 кэВ. Стоимость системы по  $L$ -краю с рентгеновским генератором составит порядка 80 000 долларов [26]. Стоимость системы по  $K$ -краю составит около 20 000 долларов или больше, в зависимости от сложности системы обработки данных.

### *Источники погрешности*

При низких концентрациях ослабление гамма-излучения небольшое. Это приводит к большим неопределенностям, поскольку отношение коэффициентов пропускания практически равно единице. При высоких концентрациях ослабление больше, и статистика счета с образцом может быть недостаточной по причине низкой скорости счета.

Для измерений по  $K$ -краю чувствительность к матрице может быть уменьшена сближением  $E_u$  и  $E_l$  настолько это возможно. При использовании линий  $^{75}\text{Se}$  и  $^{57}\text{Co}$  с энергиями 121,12 и 122,06 кэВ, соответственно (таблица 5.8), чувствительность к матрице является небольшой. Например, изменения в  $R$  для раствора с концентрацией  $\text{Pu}$  68 г/л при добавлении  $\text{Sn}$  до концентрации 1600 г/л составляют менее 6 %. При использовании линий  $^{75}\text{Se}$  с энергиями 121,12 и 136,0 кэВ, при том же добавлении  $\text{Sn}$  в анализе наблюдалась бы погрешность в 3 раза большая. Если матрица имеет  $Z > 50$ , можно ввести поправку на влияние матрицы [26].

Измерения по  $L$ -краю для  $\text{U}$  и  $\text{Pu}$  подвержены влиянию  $K$ -краев поглощения  $\text{Y}$  (17,04 кэВ) и  $\text{Zr}$  (18,00 кэВ), соответственно. Все другие присутствующие  $K$ -края не представляют проблемы. При наличии такого влияния метод по  $L$ -краю использоваться не может. Кроме того, градуировочные растворы могут подвергаться испарению, что вызывает медленное увеличение концентрации ЯМ.

Если есть основания полагать, что различные контейнеры для образцов номинально одинаковых размеров имеют одну и ту же толщину при, фактически, незначительных отклонениях в критических размерах, то отклонения в предсказанном содержании ЯМ будут одинаковыми. Отклонение в толщине, равное 1 %, приведет к отклонению от предсказываемого содержания ЯМ, равному 1 % ( $\Delta\rho_s/\rho_s = \Delta x/x$ ).

#### *Требования по контролю качества измерений*

Необходимо приготовить градуировочные стандартные образцы, охватывающие ожидаемые диапазоны концентрации, подобные по химическому составу, включая примеси или другие компоненты. По меньшей мере, должны использоваться четыре различных концентрации. В качестве рабочих стандартных образцов для проверки работоспособности системы могут служить растворы или металлические фольги. Объемы стандартных растворов должны постоянно контролироваться на возможное испарение. В процессе эксплуатации системы измерение рабочего стандартного образца должно проводиться, по крайней мере, один раз в день. Кроме того, должны проводиться дополнительные проверки фона, разрешения детектора и положения пика источника стабилизации. При необходимости получения результатов самой высокой точности необходимо проверять согласованность размеров различных ячеек для образцов.

Градуировочный график должен определяться с использованием метода наименьших квадратов. Удовлетворительные результаты были получены с использованием эмпирического уравнения следующего вида:

$$\rho_s = a + b \ln R \quad (5-16)$$

На рисунке 5.12 показаны градуировочные графики, использованные для измерений растворов урана по  $K$ -краю для различных пар энергий гамма-излучения (обратите внимание на логарифмическую ординату). Градуировочные графики, используемые для анализа плутония, демонстрируют аналогичное поведение: по мере увеличения разности энергий пары гамма-линий, охватывающих  $K$ -край, отклик  $R$  становится менее чувствительным к концентрации ЯМ.

Таблица 5.10 – Характеристики погрешности: плотнометрия по краю поглощения (К-край)<sup>1)</sup>

Тип образца	Диапазон концентраций, г/л	Объем образца, мл	Время анализа, мин	Характеристики погрешности (СКП), %		Ссылка
				Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
U в растворе азотной кислоты	от 50 до 500	20	от 17 до 34	0,4	( <sup>2)</sup> )	27
Pu в растворе азотной кислоты <sup>3)</sup>	от 140 до 350	8	от 20 до 40	0,1	0,4	28
Pu в золе печи для сжигания отходов	21,4; 51,4 <sup>4)</sup>	500	–	–	2	29

1) Все данные взяты из обзора литературы.

2) Суммарная погрешность – от 0,5 % до 1,0 %

3) Поточная система.

4) Количество граммов плутония.

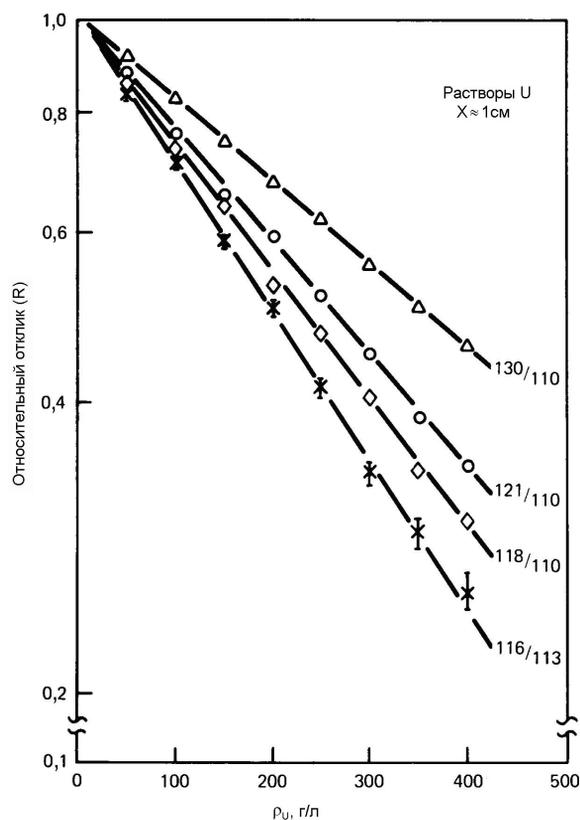


Рис. 5.12. Градуировочные графики для измерений растворов урана методом плотнометрии по К-краю поглощения для нескольких различных пар гамма-линий (из работы [26])

*Требования по анализу результатов измерений*

Анализ данных, собранных при измерении коэффициентов пропускания пары пиков, подобен методам, используемым для других применений Ge(Li). Точные определения чистого числа импульсов в пиках в многоканальных спектрах могут быть выполнены интерактивно с помощью миникомпьютерных программ или жестко закодированных опций (встроенного программного обеспечения), доступных системам на основе многоканального анализа. Близко расположенные дуплеты, такие как те, что могут возникнуть при одновременном измерении пиков  $^{75}\text{Se}$  (121 кэВ) и  $^{57}\text{Co}$  (122 кэВ), потребуют специальных алгоритмов для определения числа импульсов в каждом. Преобразование коэффициента пропускания в концентрацию может быть выполнено с использованием предварительно подготовленного графика или таблицы, или это может быть частью компьютерного анализа.

*Обзор выбранной литературы*

## Растворы нитрата урана [27]

Анализируются материалы, представляющие собой растворы U с концентрацией в диапазоне от 50 до 500 г/л.

Плотнометрия по *K*-краю использовалась для анализа образцов объемом 20 мл. Для измерений по краю поглощения с помощью Ge(Li)-детектора использовалось гамма-излучение с энергиями 110 и 130 кэВ источника  $^{169}\text{Yb}$ . Для контроля работоспособности прибора на более поздних стадиях эксперимента использовались фольги металлического урана. Свежеприготовленные растворы служили в качестве градуировочных стандартных образцов при оценке точности измерительной системы.

Повторные измерения металлических фольг показали воспроизводимость, равную 0,4 %. Система работала в пределах своих проектных параметров, для которых значения погрешности анализа от 0,5 до 1,0 % могут быть получены при времени анализа от 1000 до 2000 с. Контроль характеристик погрешности прибора с использованием стандартных растворов оказался неудовлетворительным по причине испарения.

## Растворы нитрата плутония [28]

Анализируемый материал представлял собой Pu в растворах 3*N* HNO<sub>3</sub> с концентрацией в диапазоне от 140 до 350 г/л.

Концентрации растворов Pu, циркулирующих через ячейку для образца толщиной 3,57 см, были измерены с использованием системы по *K*-краю, в которой применялись источники  $^{57}\text{Co}$  (1,6 мКи) и  $^{75}\text{Se}$  (0,4 мКи), Ge(Li)-детектор объемом 2 см<sup>3</sup> и система сбора данных на базе компьютера. Для проверки стабильности системы были проведены многократные измерения. Градуировка была выполнена с помощью стандартного раствора предприятия, разбавленного для получения 12 различных концентраций. Как правило, время измерения варьировалось от 20 до 40 мин на образец.

Результаты измерений градуировочных растворов были аппроксимированы методом наименьших квадратов зависимостью следующего вида:

$$\rho_s = a + b \ln R, \quad (5-17)$$

где  $a$  и  $b$  – градуировочные коэффициенты. Определенные с помощью полученной зависимости концентрации согласовывались с данными химической подготовки в пределах 0,44 % (СКП) для только что отделенного Pu и 0,35 % (СКП) для «выдержанного» Pu (имитирующего 15-летнюю выдержку). Повторные измерения показали, что была достигнута погрешность 0,1 %.

Плутонийсодержащая зола печи для сжигания отходов [29]

Проводился анализ стандартных образцов предприятия плутонийсодержащей золы в банках диаметром 8,33 см, содержащих 51,4 и 21,4 г Pu.

Отношение коэффициентов пропускания гамма-излучения с энергиями выше и ниже  $K$ -края поглощения Pu было измерено с помощью системы SGS с источником  $^{75}\text{Se}$  ( $E_\gamma = 121,1$  и  $136,0$  кэВ). Было проведено сканирование по высоте 10 см сегментами размером 1,27 см. Полная масса плутония,  $M_{\text{Pu}}$ , была получена суммированием результатов измерений сегментов сканирования:

$$M_{\text{Pu}} = -\frac{h\pi d}{4\Delta\mu} \sum_i \ln R_i \quad (5-18)$$

где  $h$  – высота сканирования,  $d$  – диаметр банки,  $\Delta\mu$  – разность в массовых коэффициентах поглощения Pu для двух энергий гамма-излучения, а  $R_i$  – отношение коэффициентов пропускания линии 136 кэВ к линии 121 кэВ.

Результаты анализа  $21,4 \pm 0,4$  г и  $51,4 \pm 1,0$  г хорошо согласовывались с номинальными значениями 21,97 и 51,4 г, соответственно.

### 5.2.1.7 Концентратомер

*Описание метода*

Для случаев, когда концентрация ЯМ неоднородна в пределах анализируемой учетной единицы, а вылететь могут только гамма-кванты, испускаемые вблизи поверхности, пассивный гамма-анализ концентрации ЯМ все еще возможен при определенных условиях. Условия, при которых система гамма-анализа может использоваться как «концентратомер», могут быть получены из уравнения (5-19). Используя в качестве примера гамма-излучение  $^{235}\text{U}$  с энергией 186 кэВ, для образца, толщина которого позволяет считать его «бесконечно» толстым, мы имеем [30]:

$$CR = \frac{I \Gamma \varepsilon A F}{\mu_u} \quad (5-19)$$

при

$$F = \left( 1 + \frac{\mu_m \rho_m}{\mu_u \rho_u} \right)^{-1}, \quad (5-20)$$

где

CR – скорость счета для гамма-излучения с энергией 186 кэВ, имп/с;

$I$  – известное обогащение по  $^{235}\text{U}$ ;

$\Gamma$  – удельный выход гамма-излучения с энергией 186 кэВ, квант/с·г  $^{235}\text{U}$ ;

$\varepsilon$  – эффективность регистрации гамма-излучения с энергией 186 кэВ;

$A$  – эффективная площадь просматриваемого образца, см<sup>2</sup>;

$\mu_u, \mu_m$  – массовые коэффициенты поглощения гамма-излучения с энергией 186 кэВ для U и матрицы, соответственно, см<sup>2</sup>/г;

$\rho_u, \rho_m$  – плотность U и матрицы в растворе, соответственно, г/см<sup>3</sup>.

Чтобы принцип концентратомера был применим, необходимо, чтобы

$$\frac{\mu_m \rho_m}{\mu_u \rho_u} \geq 10, \quad (5-21)$$

тогда уравнение (5-19) упрощается до

$$CR \cong \frac{I \Gamma \varepsilon A \rho_u}{\mu_m \rho_m} \quad (5-22)$$

$$\cong \frac{I K \rho_u}{\rho_m},$$

где  $K$  является константой. Относительная концентрация в растворе  $\rho_u/\rho_m$  пропорциональна скорости счета для линии 186 кэВ, при этом погрешность составляет меньше 10 %. Если  $Z_m \leq 30$ , так что  $\mu_m/\mu_u \approx 0,1$ , то уравнение (5-21) справедливо при  $\rho_m/\rho_u \geq 100$ . Средняя длина свободного пробега гамма-квантов с энергией 186 кэВ в материале с низким  $Z$  может быть достаточно большой, приблизительно 7 см в воде, так что количество материала, необходимого для того, чтобы образец сделать «бесконечно» толстым, может оказаться большим. Образец, толщина которого больше 4,61 средней длины свободного пробега, может считаться «бесконечно» толстым с погрешностью меньше 1 %.

Для толстых образцов могут использоваться другие применения уравнения (5-19), наиболее важным из которых является случай, когда  $\mu_m \rho_m / \mu_u \rho_u \leq 0,1$ . Это применение активно используется для измерений обогащения и обсуждается в разделе 5.3.1.1.

#### *Области применения*

Концентратомер может использоваться для любого материала, содержащего равномерно распределенный ЯМ, когда уравнение (5-21) можно считать справедливым для рассматриваемого гамма-излучения. Примерами потенциальных типов материалов, которые могут быть проанализированы с использованием данной методики, являются большие объемы загрязненного материала матрицы или разбавленных растворов. Были проведены измерения отложений загрязненных колец Рашига в технологических резервуарах. Данная методика может использоваться с любым гамма-излучением, но, как правило, используется только гамма-излучение  $^{235}\text{U}$  с энергией 186 кэВ.

#### *Характеристики погрешности*

Данные о характеристиках погрешности данной методики отсутствуют.

#### *Оборудование*

Для концентратомера необходим коллимированный детектор [NaI или Ge(Li)], источник питания, предусилитель, усилитель и блоки регистрации. Если не существует никаких интерферирующих гамма-излучений, то будет достаточно детектора NaI. Многоканальный анализатор или небольшая компьютерная система сбора данных упрощает суммирование импульсов в пике и вычитание фона. Цена аппаратуры для системы (с NaI) без многоканального анализатора составит при-

близительно 5 000 долларов. Дополнительные средства могут понадобиться на проектирование системы, испытания и градуировку.

#### *Основные источники погрешности*

Основные источники погрешности обусловлены требованием бесконечно толстого образца, а также удовлетворения требований уравнения (5-21). Поскольку данная методика не охватывает весь объем, концентрация ЯМ в объеме должна быть однородной. Детектор гамма-излучения должен быть коллимирован для просмотра только «толстых» частей образца. Если данные требования не выполнены, могут возникнуть большие погрешности.

#### *Требования по контролю качества измерений*

Требования по контролю качества измерений для системы данного типа аналогичны требованиям для других систем НРА. Должны быть приготовлены стандартные образцы с приблизительно такой же концентрацией, что и у «неизвестных» образцов, а также должен быть определен градуировочный коэффициент, соотносящий отклик детектора с концентрацией ЯМ. При проведении измерений различных контейнеров геометрия детектор/образец и толщина стенок контейнера должны быть постоянными. Также периодически необходимо проводить измерения фона и рабочих стандартных образцов.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Вычисление концентрации  $U$  производится согласно уравнению (5-22):

$$\rho_u = \frac{\rho_m CR}{I K} \quad (5-23)$$

Если используется градуировочный раствор, то уравнение (5-23) упрощается до:

$$\rho_u = K' CR, \quad (5-24)$$

где  $K'$  – градуировочный коэффициент.

#### *Обзор выбранной литературы*

Отложения урана на кольцах Рашига [31]

Анализируемые материалы представляли собой ВОУ (93 %  $^{235}\text{U}$ ) низкой концентрации (< 4 г/л), отложившийся на кольцах Рашига из растворов с низкой концентрацией в цилиндрических резервуарах из нержавеющей стали объемом 440 литров, диаметром приблизительно 30 дюймов (76 см) и высотой 36 дюймов (91 см). Резервуары содержали 250 кг (110 л) **колец Рашига**.

Для этого материала  $\mu_m \rho_m / \mu_u \rho_u \cong 46$ , поэтому требования уравнения (5-21) были удовлетворены. Средняя длина свободного пробега в этом материале составляет 7,8 см, таким образом, образец считался бесконечно толстым для измерения, проводимого вдоль радиуса резервуара. Для измерения гамма-излучения с энергией 186 кэВ использовался портативный блок детектирования на основе NaI, полученные данные были скорректированы на ослабление в стенке. Градуировка системы проводилась путем измерения скорости счета в средней плоскости одного

из резервуаров дважды, первый раз – при заполнении раствором U известной концентрации (6,4 г/л) и второй – при пустом.

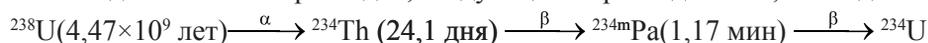
В восьми резервуарах наблюдались значительные изменения концентрации U по высоте вдоль резервуара, при этом концентрация U в верхней части резервуара была меньше, нежели в нижней. Общее количество U было оценено путем сканирования всего резервуара и интегрирования результатов измерений. Содержание U в резервуаре составило от 26 до 599 г. Для полученных результатов данные по погрешности измерений представлены не были.

### 5.2.1.8 Сопутствующая радиоактивность

#### *Описание метода*

В материалах, содержащих  $^{233}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  или Pu, изотопы других элементов часто присутствуют в фиксированном соотношении с этими делящимися изотопами. Если родственный изотоп испускает характерное гамма-излучение либо через собственный распад, либо через цепочку распадов, то это гамма-излучение может использоваться для анализа делящегося изотопа, а также для определения общего содержания ЯМ. Существуют несколько различных путей реализации такой взаимосвязи, и они объясняются в следующих абзацах и в разделе 5.2.1.10, связанном с изотопной корреляцией.

Одна из проблем анализа гамма-излучения  $^{235}\text{U}$  заключается в различном ослаблении гамма-излучения  $^{235}\text{U}$  с энергией 186 кэВ материалами матрицы. Гамма-излучение более высоких энергий ослабляется меньше, однако нет полезных линий гамма-излучения более высокой энергии, испускаемого непосредственно  $^{235}\text{U}$ . Если известно обогащение по  $^{235}\text{U}$ , то для анализа может использоваться гамма-излучение более высокой энергии, относящееся к  $^{238}\text{U}$ . В этом методе используется гамма-излучение с энергией 767 и 1001 кэВ, которое возникает, когда  $^{234\text{m}}\text{Pa}$  – дочерний продукт  $^{238}\text{U}$ , переходит путем бета-распада в  $^{234}\text{U}$ . Интенсивность этого гамма-излучения можно соотнести непосредственно с содержанием  $^{238}\text{U}$ . Последовательность распадов, следующих за распадом  $^{238}\text{U}$ , выглядит так



Количество накопленного в химически выделенном U за 24,1 дня  $^{234}\text{Th}$  определяет интенсивность гамма-излучения  $^{234\text{m}}\text{Pa}$ . Равновесие в пределах 1 % достигается через 160 дней после химического разделения Th и U. В состоянии равновесия гамма-излучение  $^{234\text{m}}\text{Pa}$  может рассматриваться как излучение, возникающее непосредственно от  $^{238}\text{U}$ . Если взят образец после химического разделения, после которого прошло меньше 160 дней, и время, прошедшее с момента разделения, известно, может быть проведена простая корректировка на распад.

Для целей анализа может использоваться гамма-излучение от изотопов, связанных с  $^{233}\text{U}$ . Изотоп  $^{232}\text{U}$  обычно обнаруживается в ничтожных количествах совместно с  $^{233}\text{U}$ . Присутствие  $^{232}\text{U}$  затрудняет пассивный анализ гамма-излучения  $^{233}\text{U}$ , поскольку гамма-излучение непосредственно от  $^{233}\text{U}$  маскируется фоном от гамма-излучения дочерних изотопов  $^{232}\text{U}$ . Однако если известно изотопное отношение  $^{232}\text{U}/^{233}\text{U}$ , при определенных условиях для проведения анализа можно использовать гамма-излучение дочерних изотопов  $^{232}\text{U}$  [32,33]. Цепочка распада  $^{232}\text{U}$  показана на рисунке 5.13. Наиболее полезное гамма-излучение в этой цепочке

возникает в результате распада  $^{208}\text{Tl}$  ( $E_\gamma = 2,6$  МэВ). Чтобы связать интенсивность гамма-излучения  $^{208}\text{Tl}$  с содержанием  $^{232}\text{U}$ , должна быть известна временная и химическая предыстория образца. Химическая предыстория необходима, так как химические разделения удаляют несколько или все дочерние продукты  $^{232}\text{U}$ , изменяя соотношение  $^{208}\text{Tl}$  и  $^{232}\text{U}$ . Значение коэффициента преобразования активности  $^{208}\text{Tl}$  в содержание  $^{232}\text{U}$  зависит от времени, истекшего с момента химического разделения. Активность  $^{208}\text{Tl}$  определяется периодом полураспада  $^{228}\text{Th}$ . Активность  $^{208}\text{Tl}$  продолжает увеличиваться относительно начального количества  $^{232}\text{U}$ , достигая равновесия в пределах 1 % только приблизительно через 14 лет.

#### *Области применения*

Данная методика может использоваться для анализа  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$  в гетерогенных отходах и при измерении отложений в технологических линиях завода. Также можно анализировать отходы, содержащие  $^{233}\text{U}$ , используя гамма-излучение дочерних продуктов  $^{232}\text{U}$ .

#### *Характеристики погрешности*

Сводка характеристик погрешности данного метода представлена в таблице 5.11.

#### *Оборудование*

Для анализа  $^{233}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$  методом сопутствующей радиоактивности могут использоваться детекторы NaI, поскольку нет необходимости в высокой разрешающей способности Ge-детектора. Гамма-излучение дочерних продуктов  $^{238}\text{U}$  с энергией 766 и 1001 кэВ и гамма-излучение  $^{208}\text{Tl}$  с энергией 2,6 МэВ выделяются в своих соответствующих спектрах. Кроме того, использование детектора NaI позволит достичь большей эффективности регистрации, так как при использовании NaI, в отличие от Ge, могут быть изготовлены детекторы больших размеров.

Система анализа состоит из экранированного свинцом и коллимированного сцинтилляционного кристалла NaI (размер зависит от применения), фотоумножителя, стабильного источника высокого напряжения, предусилителя, усилителя, двух одноканальных анализаторов, двух пересчетных устройств и таймера. Кроме того, может использоваться устройство для вращения образца. Портативный блок электроники, который содержит все необходимые устройства (за исключением предусилителя), производится серийно. Многоканальный анализатор необходим для начальной настройки аппаратуры и для стационарных систем, а также может использоваться вместо одноканальных анализаторов и пересчетных устройств. Аппаратная часть полной портативной системы (детектор плюс электроника) изготавливается серийно, ее цена составляет от 10 000 до 15 000 долларов США. Дополнительные издержки потребуются на проектирование системы, испытания и градуировку.

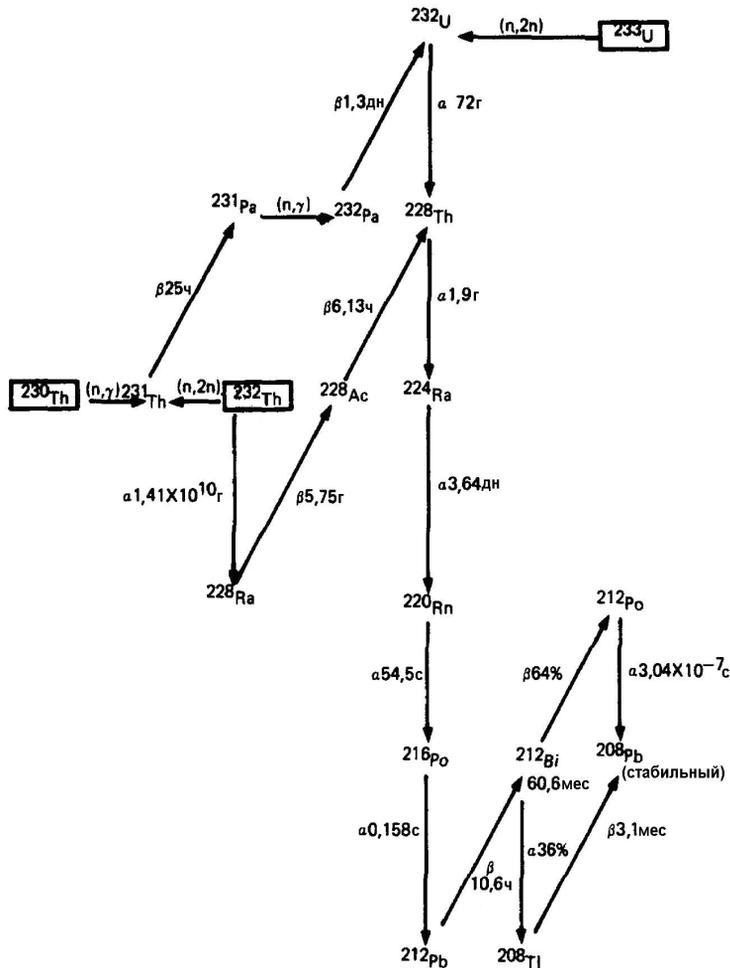


Рис. 5.13. Цепочки образования и распада  $^{232}\text{U}$  (из работы [32])

#### Основные источники погрешности

Хотя проникающие способности гамма-излучения  $^{234\text{m}}\text{Pa}$  выше, чем гамма-излучения с энергией 186 кэВ, необходимо делать поправку на ослабление в матрице, особенно для больших образцов, анализ которых производится наиболее часто. Для достижения материалом радиоактивного равновесия необходимо 160 дней, поэтому для проведения анализа без необходимости введения поправки на распад материал должен быть должным образом выдержан.

Основной источник погрешности при анализе  $^{233}\text{U}$  возникает при определении подходящего коэффициента преобразования между активностями  $^{208}\text{Tl}$  и  $^{232}\text{U}$ . Материал должен быть выдержан, по крайней мере, 16 дней после экстракции растворителем или ионного обмена, чтобы восстановилось равновесие с  $^{228}\text{Th}$  и его дочерними изотопами [33]. В результате этих химических процедур удаляются различные дочерние изотопы из цепочки распада от  $^{232}\text{U}$  до  $^{208}\text{Tl}$ , и таким образом изменяют цепочку распада на короткое время до тех пор, пока распад  $^{228}\text{Th}$  снова не станет

в ней доминирующим. Распад  $^{232}\text{Th}$  ( $t_{1/2} = 1,41 \times 10^{10}$  г) также ведет к  $^{208}\text{Tl}$  через  $^{228}\text{Th}$  и может стать причиной интерференции. Величина этой интерференции будет зависеть от содержания  $^{232}\text{U}$ , возраста образца и количества присутствующего Th.

#### *Требования по контролю качества измерений*

Для измерений отходов, содержащих  $^{235}\text{U}$ , необходимы представительные градуировочные стандартные образцы. Более точные результаты можно получить, если минимизировать неоднородности матрицы и разделить отходы с разными обогащениями. Анализируемый материал необходимо «состарить», или его возраст должен быть известен, как говорилось ранее.

Для измерений отложений (рассматриваемых также в разделе 5.4) система может быть проградуирована с использованием известных источников из U. Результаты измерения необходимо откорректировать в том случае, если  $^{234\text{m}}\text{Pa}$  не достиг равновесия с  $^{238}\text{U}$ . Необходимо провести оценку поправок на толщину стенок трубы. Также необходимо оценить самоослабление в толстых урановых отложениях, подобных тем, что расположены на нижней части трубы, если это может привести к возникновению какой-либо проблемы.

Для измерений отходов требуются представительные градуировочные стандартные образцы для анализа  $^{233}\text{U}$ , что также представляет собой дополнительную трудность в отношении анализа  $^{238}\text{U}$  по сопутствующей радиоактивности. Причиной данного осложнения является долговременный рост в активности  $^{208}\text{Tl}$ . Это осложнение можно преодолеть путем использования архивных образцов, то есть образцов, имеющих ту же самую технологическую предысторию, что и материал, анализируемый в отходах. Коэффициент преобразования активности  $^{208}\text{Tl}$  в содержание  $^{233}\text{U}$  будет идентичен, если стандартный образец совпадает с «неизвестным» образцом как по свойствам матрицы, так и по временной истории; однако для каждой исторически отличающейся партии отходов будет требоваться отдельный архивный образец.

После первичной градуировки рабочий стандартный образец с активностью и гамма-излучением, подобными неизвестным образцам, должен измеряться, по крайней мере, дважды за смену, пока система находится в использовании.

**Таблица 5.11 – Характеристики погрешности: сопутствующая радиоактивность<sup>1)</sup>**

ЯМ	Матрица и контейнер	Детекторы	Диапазон градуировки, г	Время анализа, мин	Характеристики погрешности	Ссылки
НОУ, менее 5 % $^{235}\text{U}$	Горючее вещество; деревянный ящик 3,5×4×4 фута (1×1,2×1,2 м)	NaI, 5×5 дюймов (12,7×12,7 см)	≤ 750	4	( <sup>2)</sup> )	34, 35
$^{233}\text{UO}_2$	Отходы; бочка объемом 55 галлонов (208 л)	2 NaI, 3×3 дюйма (7,6×7,6 см)	от 1 до 12, 5	10	( <sup>3)</sup> )	36

1) Все данные взяты из обзора литературы.

2) «Предел погрешности» = 43 %.

3) От 6 % до 7 % (при доверительной вероятности 95 %).

*Требования по анализу результатов измерений*

В предположении точечной градуировки, используя активность дочерних изотопов  $^{238}\text{U}$ , можно определить содержание  $^{235}\text{U}$  с помощью следующего уравнения:

$$M_{235} = M_{238} \left( \frac{EN}{100 - EN} \right) = CR K CF \left( \frac{EN}{100 - EN} \right), \quad (5-25)$$

где  $M_{235}$  – количество  $^{235}\text{U}$ , г;

$M_{238}$  – количество  $^{238}\text{U}$ , г;

$EN$  – известное обогащение (массовая доля  $^{235}\text{U}$ );

$CR$  – чистая скорость счета гамма-квантов с энергией 767 и/или 1001 кэВ для образца;

$K$  – градуировочный коэффициент, определенный опытным путем, для гамма-излучения с энергией 767 и/или 1001 кэВ, г  $^{238}\text{U}/(\text{имп/с})$ ;

$CF$  – коэффициент поправки на ослабление в образце, оцененный исходя из состава и массы образца, либо из отдельного измерения коэффициента пропускания.

Подробности и анализ погрешности (только для анализа отходов) этого вычисления представлены в работе [34].

Содержание  $^{233}\text{U}$  в образце определяется с использованием сопутствующей радиоактивности дочерних изотопов  $^{232}\text{U}$  в предположении точечной градуировки с помощью уравнения

$$M_{233} = CR K CF, \quad (5-26)$$

где  $M_{233}$  – количество  $^{233}\text{U}$ , г;

$CR$  – чистая скорость счета от дочерних изотопов  $^{232}\text{U}$  для образца;

$K$  – градуировочный коэффициент для архивного стандартного образца, в котором скорость счета определяется дочерним изотопом  $^{232}\text{U}$  (а именно,  $^{208}\text{Tl}$ ), г  $^{233}\text{U}/(\text{имп/с})$ ;

$CF$  – коэффициент поправки на ослабление в образце, оцененный исходя из состава и массы образца, либо из отдельного измерения коэффициента пропускания.

Для вышеупомянутых измерений градуировочный источник и анализируемые образцы должны измеряться в аналогичной, если не в абсолютно одинаковой, геометрии. Дополнительные подробности и анализ погрешностей для расчета количества  $^{233}\text{U}$  в отходах представлены в работе [36].

*Обзор выбранной литературы*

Стандартные образцы горючих/негорючих отходов [34,35]

Анализировался уран (от 0,22 до 3,3 масс. %  $^{235}\text{U}$ ), распределенный в горючих и негорючих отходах в деревянных ящиках размером 107×122×122 см; суммарный вес контейнеров достигал 2350 кг.

Для проведения измерений использовалась система анализа, состоящая из детектора NaI диаметром 5 дюймов (12,7 см) и толщиной 5 дюймов (12,7 см) со

свинцовым экраном и коллиматором толщиной 2 дюйма (5 см). Подобная система (получившая прозвище «слон-пушка») показана на рисунке 5.14. Градуировочные стандартные образцы были изготовлены путем заполнения пяти банок известным количеством порошка  $UO_2$  (150 г U с обогащением 3,02 % на каждую банку) в бумажной матрице. Банки были размещены в различных местах в ящике с отходами, и был определен средний отклик. Коэффициент поправки на ослабление, основанный на массе брутто контейнера с отходами, был рассчитан и сравнивался с коэффициентом ослабления, измеренным с помощью источника  $^{137}Cs$ . Результаты хорошо согласовывались. Для анализа образцов каждый из ящичков измерялся дважды, в течение 2 мин по одному разу с каждой из противоположных сторон, а результаты были усреднены. Среднее обогащение по установке было рассчитано на основе известных обогащений урана, перерабатываемого на установке, таким образом, анализируемое значение  $^{238}U$  можно было связать с граммами  $^{235}U$ .

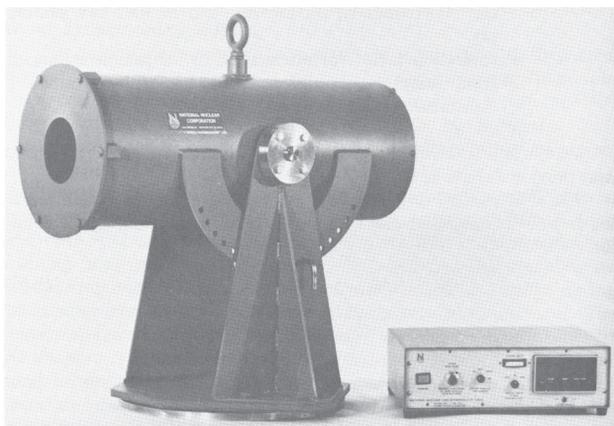


Рис. 5.14. «Слон-пушка» – детектор NaI и портативный блок электроники (фотография любезно предоставлена Национальной ядерной корпорацией)

Суммарные относительные погрешности анализа ящика с отходами, рассчитанные из анализа «предельной погрешности», составили 16 % для  $^{238}U$  и 43 % для  $^{235}U$ . Система способна обнаружить 30 г  $^{238}U$  на уровне моря при измерении в течение 5 мин. На больших высотах чувствительность может быть меньше из-за увеличенного фона космических излучений. Система находится в повседневном использовании для учетных измерений на установках по изготовлению топлива НОУ больше 5 лет.

Стандартные образцы отходов урана [36]

Проводился анализ  $^{233}U$  в виде  $UO_2$  с примесью менее 10 частей на миллион  $^{232}U$  в отходах и в пяти бочках объемом 55 галлонов (208 л) с измеренными количествами  $^{233}U$  в диапазоне от 17 до 32 г.

При помощи двух детекторов NaI диаметром 3 дюйма (7,6 см) и толщиной 3 дюйма (7,6 см) просматривались верхняя и нижняя половины вращающейся бочки. Проводилось интегрирование энергетической области гамма-спектра от 1,4 до 2,8 МэВ, включающей пики гамма-излучения  $^{208}Tl$  (полной энергии, еди-

ничной и двойной утечки). Содержание  $^{233}\text{U}$  оценивалось путем сравнения с архивным стандартным образцом. Для введения поправок на ослабление в матрице были также проведены измерения коэффициента пропускания.

Анализ пяти бочек показал значения, которые с доверительной вероятностью 95 % находились в пределах от 6 % до 7 %. Эти значения включают неопределенности, связанные с местоположением ЯМ в контейнере, статистикой счета и массой стандартных и анализируемых образцов.

### 5.2.1.9 Пассивный анализ рентгеновского излучения

#### *Описание метода*

Поскольку при альфа-распаде Pu до U уран испускает рентгеновское излучение, это излучение при определенных условиях может использоваться для анализа Pu. Эти условия заключаются в том, что материал матрицы имеет  $Z \leq 8$  и низкую плотность  $\leq 0,2 \text{ г/см}^3$ , и что Pu однородно рассеян в виде небольших частиц по всей матрице. Первые два условия позволяют рентгеновскому излучению проходить сквозь материал матрицы без сильного ослабления. Последнее условие ограничивает эффект самоослабления в ЯМ. Используется рентгеновское излучение только L-серии (с энергией от 13 до 30 кэВ), так как оно, по крайней мере, в 500 раз интенсивнее рентгеновского излучения K-серии. Удельные выходы рентгеновского излучения L-серий изотопов Pu и  $^{241}\text{Am}$  следующие [37]:

$^{238}\text{Pu}$	$7,4 \times 10^{10}$ квант/(с·г)
$^{239}\text{Pu}$	$9,7 \times 10^7$ квант/(с·г)
$^{240}\text{Pu}$	$8,8 \times 10^8$ квант/(с·г)
$^{242}\text{Pu}$	$1,4 \times 10^7$ квант/(с·г)
$^{241}\text{Am}$	$4,6 \times 10^{10}$ квант/(с·г)

Методика анализа рентгеновского излучения используется для небольших количеств ЯМ (в отходах), поскольку удельный выход рентгеновского излучения изотопов Pu в сотни и тысячи раз выше, нежели удельный выход любого из основных гамма-излучений. Там, где присутствуют большие количества ЯМ, для анализа может использоваться гамма-излучение более высоких энергий, менее подверженное ослаблению в образце.

#### *Области применения*

Основное применение данной методики – это анализ загрязненных трансурановых отходов с низкой плотностью и низким  $Z$ , с активностью 10 нКи/г (или меньше).

В основном методика используется при обращении с отходами. Она используется для принятия решения, можно ли выводимый из процесса материал отнести к категории низкорadioактивных отходов. Пороговый уровень удельной активности в 10 нКи/г соответствует 560 мкг  $^{239}\text{Pu}$  (6 %  $^{240}\text{Pu}$ ) в 4 кг отходов. Значение результата анализа также может использоваться для целей учета; однако, измеренное количество материала будет незначительным по сравнению с производитель-

ностью установки или инвентарными количествами, с которым обычно можно столкнуться на производственных установках.

Данная методика не используется для анализа  $^{235}\text{U}$ , так как удельный выход рентгеновского излучения  $L$ -серии, образующегося в результате распада  $^{235}\text{U}$ , меньше удельного выхода гамма-излучения с энергией 186 кэВ. Кроме того, анализ этого гамма-излучения менее чувствителен к влиянию матрицы, нежели анализ рентгеновского излучения  $L$ -серии с более низкой энергией, и таким образом оно более подходит для анализа.

#### *Характеристики погрешности*

Краткая сводка характеристик погрешности данного метода представлена в таблице 5.12.

**Таблица 5.12 – Характеристики погрешности: пассивный анализ рентгеновского излучения<sup>1)</sup>**

Тип образца, масса	Изотопный состав	Содержание ЯМ, нКи/г	Размер образца, л	Время измерения, с	Характеристики погрешности <sup>2)</sup> Случайная погрешность, %
Pu в горючих отходах:					
7,0 кг	94 % $^{239}\text{Pu}$ , 6 % $^{240}\text{Pu}$	3,9	60	200	10
5,6 кг	94 % $^{239}\text{Pu}$ , 6 % $^{240}\text{Pu}$	14		500	11

1) Все данные взяты из [37]; мультиэнергетическая система гамма-анализа (MEGAS).

2) Суммарная погрешность  $\leq 50\%$ .

#### *Оборудование*

Так как требуется обнаружить небольшое количество Pu, необходим детектор большой площади. Для анализа рентгеновского излучения использовались сцинтилляторы NaI диаметром 12,7 см и толщиной всего 0,16 см с тонкими (0,25 мм) окошками из Ве. **Использование тонких кристаллов NaI увеличивает чувствительность детектора**, поскольку толщина этих детекторов достаточна, чтобы полностью поглотить низкоэнергетическое рентгеновское излучение  $L$ -серии, и при этом вероятность взаимодействия, а, следовательно, и возникновения комптоновского фона от гамма-излучения продуктов деления и ЯМ с более высокой энергией минимальна. Наличие пиков, принадлежащих продуктам деления, в области рентгеновского излучения  $L$ -серии обуславливает необходимость использования для анализа Pu и Am германиевых детекторов с высоким энергетическим разрешением.

Необходимое оборудование включает экранированный и коллимированный детектор NaI, фотоумножитель, источник питания, предусилитель, усилитель и несколько одноканальных или один многоканальный анализатор, или небольшой компьютер. При анализе ящиков желателен осуществлять вращение и поступательное перемещение с целью уменьшения влияния геометрии измерений.

Стоимость аппаратного обеспечения системы с простым многоканальным анализатором и без сканирования ящиков составит около 20 000 долларов США. Добавление сканирования ящиков, автоматического взвешивания и компьютерного управления увеличит стоимость до 40 000-70 000 долларов США. Дополнительные затраты потребуются на проведение испытаний и градуировки.

#### *Основные источники погрешности*

Главным источником погрешности может являться самоослабление в ЯМ рентгеновского излучения  $L$ -серии с энергией 17 кэВ. Вычисления показывают, что самоослабление этих рентгеновских квантов может уменьшать интенсивность излучения сферы из Pu диаметром всего 20 мм на 50 % [38]. Данный эффект, также как ослабление в матрице, можно компенсировать градуировкой с представительными стандартными образцами, однако избыточное самоослабление будет все еще проявляться при наличии кусков ЯМ. Другим источником погрешности является изменение в отклике вследствие локализации ЯМ по краям ящика.

Основное мешающее влияние оказывает вклад рентгеновского излучения от распада  $^{241}\text{Am}$  в пик рентгеновского излучения  $L$ -серии. Можно ввести поправку, учитывающую это влияние, на основе измеренной интенсивности гамма-излучения  $^{241}\text{Am}$  с энергией 60 кэВ. Рентгеновское излучение продуктов деления  $^{95}\text{Zr}$  и  $^{106}\text{Rh}$  будет также интерферировать с рентгеновским излучением  $L$ -серии. Для определения присутствия продуктов деления может использоваться область энергий выше 500 кэВ. Если присутствуют продукты деления, то либо анализ может быть прекращен по причине интерференции в рентгеновской области, либо может быть сделана поправка на интерференцию. Однажды [37] интерференция уменьшила чувствительность анализа примерно в 10 раз.

#### *Требования по контролю качества измерений*

Основным требованием к контролю качества измерений является наличие представительных градуировочных и рабочих стандартных образцов (например, источник  $^{239}\text{Pu}$  массой 0,7 мг). Кроме того, необходим стандартный образец  $^{241}\text{Am}$  для определения поправки на вклад рентгеновского излучения  $L$ -серии  $^{241}\text{Am}$  в пик рентгеновского излучения Pu. Градуировочные стандартные образцы должны иметь такую же матрицу и размер частиц ЯМ, что и анализируемый образец. Система должна проверяться на дрейф характеристик и изменения в фоне, по крайней мере, один раз в день. Для определения абсолютных количеств Pu должен применяться градуировочный график с использованием известного изотопного состава Pu.

Перед анализом должна проводиться сортировка отходов, для гарантии того, что измеряются только вещества малой плотности, такие как бумага. Осколки стекла и металлические частицы должны быть удалены до проведения анализа.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Количество Pu в образце рассчитывается с использованием следующего уравнения для определения  $N$  – чистого числа импульсов в пике рентгеновского излучения плутония  $L$ -серии:

$$N = C_X - C_{60}F \quad (5-27)$$

где  $C_X$  – чистое количество импульсов в пике рентгеновского излучения  $L$ -серии, имп/с;

$C_{60}$  – чистое количество импульсов в пике гамма-излучения  $^{241}\text{Am}$  с энергией 60 кэВ, имп/с;

$F$  – отношение (рентгеновское излучение  $^{241}\text{Am}$ ) / (гамма-излучение  $^{241}\text{Am}$  с энергией 60 кэВ), измеренное для стандартного образца  $^{241}\text{Am}$ .

Как только  $N$  определено, количество Pu определяется по градуировочному графику. При обращении с отходами количество ЯМ обычно выражают в нанююри на грамм образца, путем пересчета количества граммов плутония в нанююри (используя известный изотопный состав Pu) и деления на общую массу образца.

### Обзор выбранной литературы

Плутоний в отходах низкой плотности [37, 39]

Анализировался материал, состоящий из Pu (94 %  $^{239}\text{Pu}$ , 6 %  $^{240}\text{Pu}$ ) в картонных коробках объемом 60 л, содержащих отходы низкой плотности (такие как бумага и пластмасса) с измеренным содержанием Pu в диапазоне от 0,04 до 400 мг.

Для проведения анализа материала использовались две различные системы. В первой системе (блинообразный счетчик, рисунок 5.15) использовался кристалл NaI(Tl) диаметром 12,7 см и толщиной 0,16 см с окном из Be толщиной 0,025 см. Конструкция этого детектора представляет собой полевой прибор для регистрации низкоэнергетического излучения FIDLER (Field Instrument for Detection of Low-Energy Radiation) [40]. Детектор помещался на расстоянии около 10 см от образцов диаметром до 46 см и высотой до 20 см. Электронная аппаратура, используемая с этим детектором, включала усилитель, два одноканальных анализатора (установленные на области 17 и 60 кэВ), два пересчетных устройства и таймер.

Во второй системе (рисунок 5.16) использовался экранированный сцинтиллятор NaI диаметром 12,7 см, толщиной 5,0 см с окном из Be толщиной 0,025 см. Эта система представляла собой мультэнергетическую систему гамма-анализа MEGAS (Multienergy Gamma Assay System), в которой для определения Pu используется анализ рентгеновского излучения, и которая также может измерять содержание плутония по гамма-излучению более высокой энергии. В процессе анализа используется вращение и перемещение образца. MEGAS – это система на базе компьютера, использующая сцинтилляционный детектор для исследования нескольких областей рентгеновского и гамма-спектра для анализа Pu, Am, U, а также анализа присутствия продуктов деления. Анализ U проводится по гамма-излучению  $^{235}\text{U}$  с энергией 186 кэВ. Другое окно устанавливается для измерения гамма-излучения продукта деления  $^{137}\text{Cs}$ . Содержание  $^{241}\text{Am}$  определяется по гамма-излучению с энергией 60 кэВ. Для образцов, содержащих Pu с активностью больше 35 нКи/г, для анализа Pu используется гамма-излучение с энергией в области 400 кэВ. Для образцов с активностью ниже 35 нКи/г для анализа, после поправки на вклад от  $^{241}\text{Am}$ , используется рентгеновское излучение распада Pu  $L$ -серии.

Система MEGAS применялась для анализа картонных коробок с отходами. Содержимое коробок было удалено, отсортировано, а затем снова упаковано в 10 – 20 отдельных пакетов для анализа с использованием блинообразного счетчика.

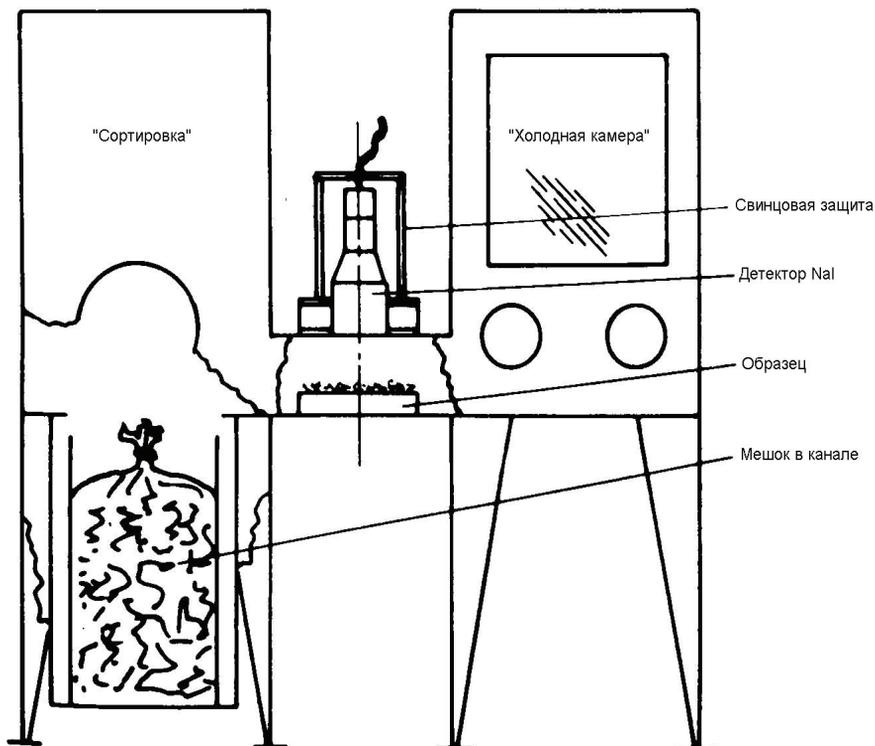


Рис. 5.15. Схема линии сортировки отходов с блинообразным счетчиком (рисунок любезно предоставлен Лос-Аламосской национальной лабораторией)

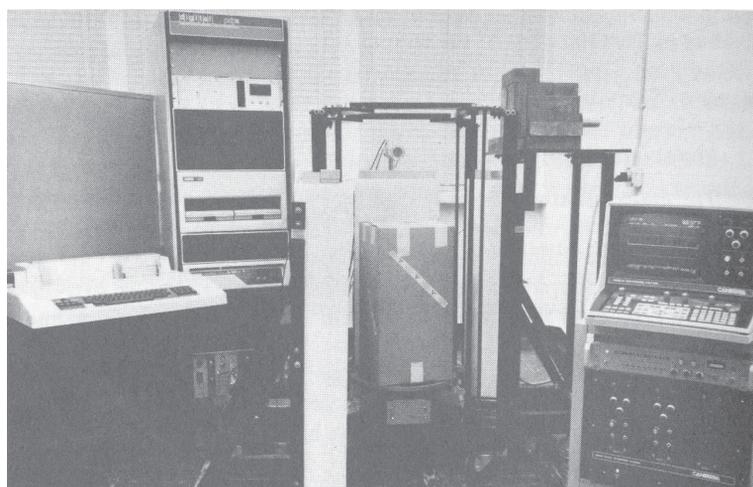


Рис. 5.16. Компоненты мультиэнергетической системы гамма-анализа (MEGAS). Детектор экранирован свинцовыми блоками (размещенными справа вверху). (Фотография любезно предоставлена Лос-Аламосской национальной лабораторией)

Образцы, содержащие Pu в количестве от 0,2 до 1 мг, были измерены как с помощью блинообразного счетчика (время измерения одного пакета – 10 с), так и с помощью системы MEGAS (время измерения одной коробки – 500 с). Эти результаты согласовывались друг с другом в пределах заявленных погрешностей. Так, например, для одной коробки, анализ которой был произведен с использованием системы MEGAS и блинообразного счетчика, были получены активности  $3,0 \pm 1,5$  и  $6,3 \pm 3,2$  нКи/г, соответственно. Погрешность измерения как с использованием блинообразного счетчика, так и системы MEGAS составила 50 % по причине изменений пространственной локализации ЯМ. Для многократных измерений стандартного образца предприятия с активностью 4 нКи/г, проведенных за несколько недель, результат, полученный системой MEGAS, составил 3,9 нКи/г с погрешностью 10 %. Точность результата, полученного при помощи блинообразного счетчика, оказалась выше (СКП меньше 10 %).

Главное для данных приборов – это их уровни чувствительности, так как эти приборы используются для принятия решения о том, может ли данный материал быть отобран для последующего захоронения. При использовании рентгеновского излучения L-серии система MEGAS имеет предел обнаружения Pu (6 %  $^{240}\text{Pu}$ ) для 4000 г отходов в бумажных коробках вместимостью 60 л в диапазоне от 0,13 до 0,04 нКи/г для времени измерения 100 и 1000 с, соответственно. Эти пределы эквивалентны 7,0 и 2,2 мкг Pu на коробку. Предел обнаружения Pu в 390 г отходов в пластиковом пакете для блинообразного счетчика составил 1,1 нКи/г или 6 мкг при времени измерения 10 с. Предел обнаружения определяется здесь как количество материала, которое дало бы отклик, в три раза превышающий стандартное отклонение фона.

Система MEGAS, как правило, используется для измерения загрязненных отходов. Пропускная способность системы в месяц составляет 155 коробок объемом 60 л с отходами, содержащими в общей массе приблизительно 770 кг. Время измерения (200 с) было таким, что пропускная способность могла быть увеличена в 10 раз. Модификации и усовершенствования системы MEGAS находятся на стадии разработки и описаны в [39].

### 5.2.1.10 Измерение изотопных корреляций

#### *Описание метода*

Изотопная корреляция – это соотношение, выраженное либо алгебраически, либо графически, между измеренными количествами определенных продуктов деления или изотопов тяжелых элементов, присутствующих в облученном ядерном топливе, и некоторыми другими величинами или интересующими параметрами, такими как общее содержание Pu, отношение Pu/U, выгорание или время охлаждения топлива. Используя корреляцию, можно обеспечить независимую проверку прямого измерения этих величин. В данном случае полезны методики неразрушающего анализа, поскольку их можно использовать для измерения коррелированных изотопа(ов) и интересующих величин с минимальным обращением с высокоактивными топливными материалами или вообще без него. Это значительно проще, нежели использование химических методик. Эта область сейчас активно развивается, особенно в Европе. В этом разделе будет рассмотрено использование

пассивного неразрушающего анализа гамма-излучения для измерений изотопной корреляции.

Были установлены корреляции с индикаторами для изотопов тяжелых элементов (таких как  $^{235}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{242}\text{Cm}$ ), изотопов стабильных продуктов деления и изотопов радиоактивных продуктов деления. Пассивный анализ гамма-излучения может применяться только к последней категории – продуктам деления. Влияние гамма-излучения продуктов деления делает прямой анализ гамма-излучения тяжелых изотопов невозможным. В таблице 5.13 представлен список некоторых изотопов, которые могут использоваться в качестве индикаторов отношения Pu/U или выгорания.

Прежде всего, для установления корреляции, как индикатор (например, отношение  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ ), так и интересующая величина (например, отношение Pu/U) должны быть определены независимо друг от друга. Интересующая величина может быть определена либо расчетным путем, либо аналитическими методами, используемыми на реальных топливных элементах. Реакторные расчеты могут также показать, какие величины могли бы быть наиболее полезными индикаторами. Было исследовано большое количество индикаторов, как функции типа реактора и предыстории производства энергии. Примером изотопной корреляции является уравнение:

$$y = a + bx, \quad (5-28)$$

где  $y$  – расчетное отношение масс Pu/U;

$x$  – отношение масс  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ ;

$a$ ,  $b$  – коэффициенты, определенные предварительно путем аппроксимации методом наименьших квадратов [42].

Корреляции, установленные через аналитические и гамма-спектрометрические методы, применяются только к определенному типу реактора и конкретному типу топлива. Основные усилия в изучении изотопных корреляций концентрируются на создании баз данных для различных типов реакторов, которые включают в себя информацию об изотопном содержании U, Pu и продуктов деления, истории облучения и начальном обогащении U. Эти данные анализируются с целью установления корреляции.

Степень необходимой специфичности можно проследить по таблице 5.14, в которой перечислены характеристики индикатора  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  для различных типов реакторов. Также в качестве индикаторов могут использоваться абсолютные активности определенных продуктов деления.

По разработке методов НРА и использованию аналитических методов для изотопных корреляций доступен большой объем информации. Были изданы сводные отчеты с обширными библиографиями [41–44].

Таблица 5.13 – Радиоактивные продукты деления, используемые для контроля выгорания [41]

Изотоп	Период полураспада	Выход при делении тепловыми нейтронами, %		Основные гамма-линии	
		<sup>235</sup> U	<sup>239</sup> Pu	Энергия, кэВ	Ветвление, %
<sup>95</sup> Zr	65,5 дней	6,50	5,01	724,18	44,4
				756,72	54,6
<sup>106</sup> Ru- <sup>106</sup> Rh	369 дней	0,39	4,48	511,85	20,6
				621,87	9,8
				1050,39	1,5
				1128,07	0,4
<sup>134</sup> Cs	2,06 года	6,75 <sup>1)</sup>	7,42 <sup>1)</sup>	569,35	15,4
				604,73	97,6
				795,84	85,4
				801,94	8,7
				1365,0	3,3
<sup>137</sup> Cs	30,12 года	6,36	6,65	661,64	85,0
<sup>144</sup> Ce- <sup>144</sup> Pr	284,4 дней	5,39	3,80	696,49	1,51
				1489,1	0,29
				2185,7	0,74
<sup>154</sup> Eu	8,6 года	0,164 <sup>2)</sup>	0,285 <sup>2)</sup>	591,78	4,9
				723,31	19,7
				873,25	11,7
				996,37	10,1
				1274,50	34,7

1) Выход <sup>133</sup>Cs.2) Выход <sup>153</sup>Eu.

### Области применения

Метод изотопных корреляций с использованием пассивного анализа гамма-излучения наиболее успешно применяется к отработавшему топливу реакторов типа PWR. Для топлива реакторов BWR простых корреляций установлено не было. В тех случаях, когда корреляция была установлена, оценка отношения Pu/U, полученного с использованием коррелированных изотопов, может использоваться для проверки измерений содержания Pu в облученном топливе химическими методами, которые проводятся на перерабатывающем заводе. Подобным образом может быть проведена оценка остаточного содержания <sup>235</sup>U в облученном топливе путем измерения изотопов, коррелированных с выгоранием.

Таблица 5.14 – Стандартные погрешности значения выгорания или отношения Pu/U из неразрушающего измерения отношения активностей  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  [41]

Тип реактора, топливный цикл	Корреляция между $^{134}\text{Cs}$ и $^{137}\text{Cs}$	Диапазон выгорания, МВт · сутки /т U	Конфигурация источника	Стандартная погрешность <sup>1)</sup> , %
«Sena» (реактор типа PWR), 1-й цикл	$^{137}\text{Cs}$	от 12 600 до 13 150	Стержень	3
«Sena» (реактор типа PWR), 2-й цикл	$^{137}\text{Cs}$	от 18 600 до 20 300	Стержень	13 <sup>2)</sup>
«Sena» (реактор типа PWR), 1-й цикл	Выгорание	от 12 600 до 13 150	Центр сборки	3,7
«Trino» (реактор типа PWR), 2-й цикл	Выгорание	от 18 500 до 22 500	Сборка <sup>3)</sup>	1,1
	Pu/U			1,2
«Trino» (реактор типа PWR), 3-й цикл	Pu/U	от 19 700 до 28 700	Сборка <sup>3)</sup>	2,1
«Dodewaard» (реактор типа BWR)	Выгорание	от 6000 до 17 000	Стержень	8,5
«JDPR-I» (реактор типа BWR)	Выгорание	от 1900 до 7000	Стержень	( <sup>4)</sup> )
«Garigliano» (реактор типа BWR)	Pu/U	от 7000 до 18 500	Сборка <sup>3)</sup>	( <sup>5)</sup> )
«Bohunice» (реактор типа CANDU)	Выгорание	от 1800 до 8000	Пучок стержней	от 5 до 7,6
«NPD» (реактор типа CANDU) PRTR <sup>6)</sup>	Выгорание	от 6000 до 10 150	Центр пучка стержней	от 1 до 7,3
	Выгорание	от 9 000 до 14 000	Стержень	2,0
	Pu/U			1,3

1) Стандартная погрешность рассчитывается, когда это возможно, путем подгонки данных к уравнению линейной регрессии  $Y = a + bx$ . Стандартная погрешность по регрессии рассчитывается следующим образом

$$\sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - Y_i)^2 / (n - 2)}$$

где  $y$  – экспериментальные значения,  $Y$  – величины, прогнозируемые из линии регрессии и  $n$  – количество наблюдений.

2) Систематическая погрешность. Эта погрешность приписывается отсутствию поправки на предысторию мощности.

3) Сборки анализировались на 8-9 уровнях и четырех углах, и отношения активностей  $^{134}\text{Cs}$  и  $^{137}\text{Cs}$  были суммированы.

4) Верхний и нижний сегменты отличаются на 20%.

5) Корреляция отсутствует; если проводится поправка на предысторию мощности, стандартная погрешность составляет 3,9 %.

6) Реактор для исследований рецикла плутония с топливом из оксида урана природного обогащения.

### *Характеристики погрешности*

Сводка характеристик погрешности представлена в таблице 5.15.

### *Оборудование*

Для пассивных измерений изотопной корреляции с использованием гамма-излучения необходимы детектор, предусилитель, усилитель, многоканальный анализатор или небольшой компьютер и источники питания. В большинстве случаев для разрешения интересующего гамма-излучения необходим германиевый детектор; однако, для измерений хорошо выделенного гамма-излучения  $^{144}\text{Pr}$  (2186 кэВ) от выщелоченной «шелухи» использовались детекторы NaI. Для снижения интерференции от других близлежащих топливных сборок или растворов ЯМ может понадобиться экранирование гамма-излучения. Для пассивных измерений пучков топливных стержней под водой детектор необходимо поместить в водонепроницаемый и экранированный контейнер, размещаемый около пучка. В качестве альтернативы, для снижения ослабления гамма-излучения в водяной защите может использоваться заполненный воздухом коллиматор, расположенный между топливным элементом и детектором. Экранирование или использование небольшого отверстия (например, трубы диаметром 5 см и длиной от 6 до 9 м) требуется для снижения интенсивности гамма-излучения в детекторе. При его проектировании необходимо предусмотреть возможность проведения измерений через отверстие, высверливаемое в стенке бассейна охлаждения.

Стоимость аппаратуры для системы гамма-анализа может составить от 20 000 до 30 000 долларов США или более, в зависимости от сложности необходимой системы сбора и анализа данных. Дополнительные издержки могут потребоваться на проектирование, испытания и градуировку системы. Система контроля выщелоченной «шелухи», использующая детектор NaI, оценивается в 100 000 долларов США.

### *Основные источники погрешности*

Одним из существенных источников неопределенности в методике изотопной корреляции является определение самой изотопной корреляции. Используемая корреляция должна быть применимой к конкретному интересующему типу реактора. Индикатор корреляции может зависеть от типа реактора, истории облучения, включая уровни мощности реактора, использование и положения регулирующих стержней во время эксплуатации, а также времени охлаждения. Для топливных сборок выгорание может варьироваться вплоть до 40 % в зависимости от вертикальной и радиальной позиции. Данные факторы, наряду с экспериментальной неопределенностью аналитических измерений, приводят к неопределенности в уравнении корреляции.

Особенно важна предыстория мощности сборок при сравнении данных от  $^{134}\text{Cs}$ , полученных из различных циклов загрузки. Форма коэффициентов корреляции будет изменяться по причине различных скоростей образования  $^{134}\text{Cs}$  и его последующего распада. Чтобы приспособиться к данному эффекту, необходимо знать предысторию мощности реактора. Более долгоживущий  $^{154}\text{Eu}$  менее чувствителен к предыстории мощности, и отношение  $^{154}\text{Eu}/^{137}\text{Cs}$  более предпочтительно в качестве индикатора.

Однако поскольку выход деления небольшой, перед тем, как измерить пик гамма-излучения  $^{154}\text{Eu}$ , необходимо дать топливу остыть довольно длительное время [43].

Ослабление гамма-излучения пучком ТВС требует тщательной корректировки ослабления и аккуратного позиционирования коллиматора детектора. Если индикатор основывается на отношении двух изотопов, могут появиться различные радиальные скорости миграции вследствие различных способов образования изотопов, что может привести к различным ослаблениям [43].

**Таблица 5.15 – Характеристики погрешности методик пассивного гамма-спектрометрического анализа отработавшего топлива на выгорание (ВОУ) или отношение Pu/U<sup>1)</sup>**

Корреляция	Материал	Воспроизводимость отношения гамма-линий (СКП), %	Погрешность градуировки корреляции (СКП), %	Ссылка
$^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ Pu/U	Растворенное топливо	0,5	1,2	45, 46
	Сборки реактора PWR	от 0,5 до 0,8	1,3; 2	
	Выгорание Сборки реактора MTR	–	8 <sup>3)</sup>	44
$^{154}\text{Eu}/^{137}\text{Cs}$ Pu/U	Растворенное топливо	1	2	45, 46
	Сборки реактора PWR	5,2; 6,8	5,6; 8,7	
$^{144}\text{Pu}$ U	Выщелоченная «шелуха»	( <sup>4)</sup> )		47, 48

1) Все данные взяты из обзора литературы.

2) Расчетное отношение.

3) Доверительная вероятность 95 %.

4) Чувствительность равна 1 г U на метрическую тонну «шелухи».

#### *Требования по контролю качества измерений*

Измерения с помощью химических методов, используемые для установления кривой корреляции, должны быть точными и прослеживаемыми; любая систематическая погрешность в химическом анализе даст вклад в систематическую погрешность оценки НРА. Для внесения поправок на распад должны быть известны предыстория мощности и время охлаждения облученного топлива. Форма градуировочного графика определяется по изотопной корреляции и не обязательно линейна.

Если требуется значение абсолютной активности индикатора, должна быть известна эффективность детектора для конкретной энергии гамма-излучения. Эффективность детектора зависит от геометрии измерения, определяемой коллиматором, и собственной эффективности детектора. Градуировочные источники, используемые для определения этой эффективности, должны измеряться в той же геометрии, в которой проводится анализ, и эта геометрия должна поддерживаться в последующем. Для анализа облученного топлива необходимы поправки на мертвое время с использованием импульсных генераторов, поскольку скорость счета, как правило, высока. Для измерения отношений (например,  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ ) абсолютная градуировка не требуется.

Для топливных сборок в бассейне выдержки измерения фона могут быть проведены в то время, как одна из топливныхборок перемещается в положение для проведения измерений. При невозможности передвинуть сборки требуются направленные коллиматоры.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Пример соотношения изотопной корреляции был приведен в уравнении (5-28). Отношение масс  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  определяется по площадям пиков, принадлежащих  $^{134}\text{Cs}$  и  $^{137}\text{Cs}$ . Как для измерений отношений, так и для абсолютных измерений усредненные количества импульсов должны быть скорректированы с учетом различий в эффективности детекторов, зависящего от энергии ослабления в образце и фона. Данные могут накапливаться с использованием многоканального анализатора или небольшого компьютера. Как только площади пиков определены, понадобятся лишь простые вычисления, но компьютер полезен для статистического анализа результатов измерений и подгонки кривой.

Затем общее содержание Pu в измеренном материале может быть определено, используя отношение Pu/U, вычисленное из изотопной корреляции (ИК), с помощью формулы

$$Pu = (Pu/U)_{ИК} \cdot U' \quad (5-29)$$

где  $U'$  – исходное содержание урана за вычетом выгорания.

Начальная загрузка U хорошо известна (систематическая погрешность = 0,05 %) из данных изготовителя топлива, а количество  $^{235}\text{U}$ , которое было израсходовано (выгорело), может быть рассчитано с погрешностью  $\pm 5\%$ . Так как для промышленных энергетических реакторов это количество составляет от 2 % до 5 % от общего количества U, то общее количество остающегося U (начальное количество U минус выгоревшее) может быть рассчитано достаточно точно [49]. Стандартная погрешность расчетного отношения  $(Pu/U)_{ИК}$  может быть оценена путем измерения отклонений от линии регрессии. Значения некоторых из этих стандартных погрешностей внесены в таблицу 5.14.

#### *Обзор выбранной литературы*

##### **Выгорание топливных элементов реактора MTR [50]**

Был проведен анализ 10 топливных элементов реактора типа MTR размером  $108 \times 7,6 \times 7,6$  см, содержащих 18 изогнутых пластин толщиной 1,53 мм. Каждая пластина содержит топливный сплав U-Al толщиной 0,51 мм, расположенный между двумя листами Al толщиной 0,51 мм. Сплав смеси на 93 % состоит из Al и на 7 % из высокообогащенного урана (93 %  $^{235}\text{U}$ ). Каждый топливный элемент находился примерно 3 года в активной зоне реактора «Омега Вест» (Omega West Reactor), который работал на максимальной мощности 8 МВт по одной смене в день, 5 дней в неделю. Время выдержки составляло от 341 до 1445 дней.

Использовались экранированный свинцом Ge(Li)-детектор и счетная электроника, включающая многоканальный анализатор. Для измерения выгорания детектор просматривал топливный элемент по всей длине через заполненный воздухом алюминиевый коллиматор. Экспериментальная установка показана на рисунке 5.17. Как это показано на рисунке, для измерений профиля использовался колли-

матор. Отношение  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  было измерено с использованием линий  $^{134}\text{Cs}$  и  $^{137}\text{Cs}$  с энергиями 605 и 662 кэВ, соответственно. Время измерения составило 15 мин, а фон измерялся в то время, когда топливные элементы перемещались из хранилища в бассейн. Каждый топливный элемент был измерен один раз. Для измерений отношения не требовались градуировочные стандартные образцы, а при измерении профиля были получены только относительные данные. Эти данные не были скорректированы на дифференциальное ослабление в топливе.

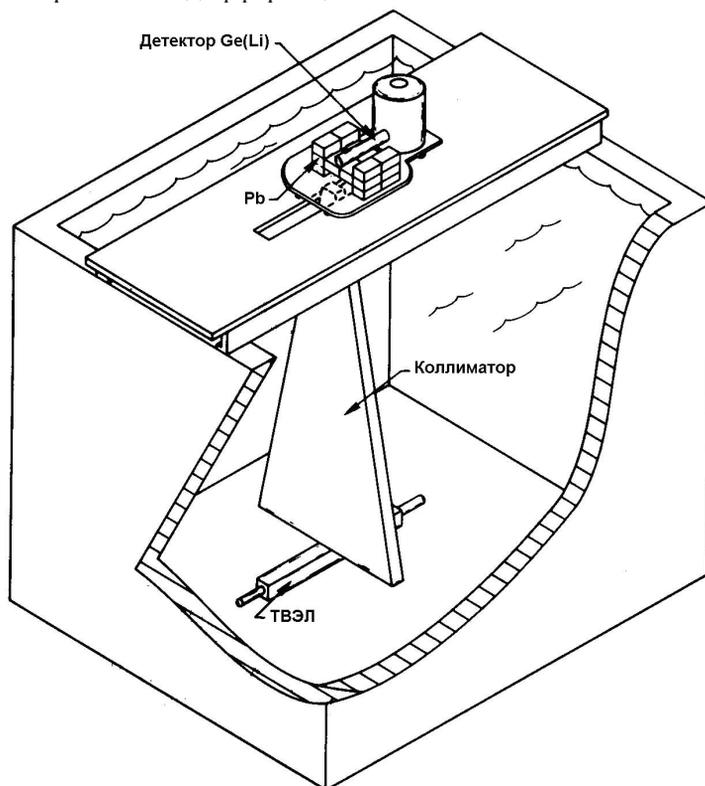


Рис. 5.17. Установка для измерений изотопной корреляции  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ . Коллиматор вращался на  $90^\circ$  в процессе измерений выгорания, чтобы рассмотреть весь топливный элемент

Измеренные отношения сравнивались с заявленными значениями выгорания, и в результате аппроксимации данных методом наименьших квадратов было получено следующее уравнение:

$$y = 19,5 + 46,6x \quad (5-30)$$

где  $y$  – выгорание, а  $x$  – отношение  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ . При  $x = 1$ ,  $y = 66 \pm 5$  г (доверительная вероятность 95 %).

Уран в выщелоченной «шелухе» [47, 48]

Анализируемый материал представлял собой уран в выщелоченной «шелухе» от облученных топливных элементов. «Шелуха» размещалась в корзинах диаметром 91 см и высотой 213 см. В корзину можно поместить «шелуху» от 1 метрической тонны топлива.

Монитор выщелоченной «шелухи» для перерабатывающей установки был предназначен для анализа количества урана, остающегося нерастворенным в выщелоченной «шелухе» топливных элементов. Определение количества U основывается на измерении интенсивности гамма-излучения  $^{144}\text{Pr}$  с энергиями 1489 и 2186 кэВ. Празеодим-144 – дочерний продукт распада  $^{144}\text{Ce}$ , а  $^{144}\text{Ce}$  является продуктом деления урана. В основу данной методики положено основное допущение, что  $^{144}\text{Ce}$  и U возникают вместе в фиксированной пропорции. Градуировка системы проводится с помощью разрушающего анализа партии выщелоченной «шелухи».

Монитор выщелоченной «шелухи» состоит из сцинтиллятора NaI диаметром 5 дюймов (12,7 см) и толщиной 5 дюймов (12,7 см), соответствующей электроники, включая быструю/медленную систему подавления фона, свинцового фильтра и свинцового коллиматора. Большой сцинтиллятор необходим для эффективной регистрации гамма-излучения от  $^{144}\text{Pr}$ . Быстрая/медленная система уменьшает влияние другого гамма-излучения, особенно излучения  $^{60}\text{Co}$ . Свинцовый фильтр снижает фон низкоэнергетического гамма-излучения, а коллиматор позволяет детектору просматривать только корзину с выщелоченной «шелухой».

Оцененный порог обнаружения монитора выщелоченной «шелухи» составляет 1 г U на 1 метрическую тонну «шелухи» в присутствии  $^{60}\text{Co}$  с активностью 30 Ки.

Облученное реакторное топливо [45,46]

Анализируемый материал представлял собой облученные топливные сборки реакторов PWR и BWR с выгоранием 28 700 МВт·сутки/т U и начальным обогащением по  $^{235}\text{U}$  большим или равным 4,0 %.

Были проведены исследования корреляций отношений  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  и  $^{154}\text{Eu}/^{137}\text{Cs}$ , определенных методом гамма-спектрометрии, с отношениями Pu/U, определенными методами изотопного разбавления или компьютерными расчетами. Для проведения измерений сегментов по всей длине сборок в бассейне выдержки или растворов из аппаратов-растворителей топлива использовался Ge(Li)-детектор. Площади пиков  $^{137}\text{Cs}$  (662 кэВ),  $^{134}\text{Cs}$  (796 и 802 кэВ) и  $^{154}\text{Eu}$  (1275 кэВ) были определены из многоканальных спектров с временами измерения от 40 до 100 мин. Измерения топливных сборок и растворов проводились в течение 4 лет, и была определена согласованность определенных корреляций и отношений гамма-излучения.

Воспроизводимость отношения  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  колебалась от 0,5 % до 0,8 % (СКП) для измерений гамма-излучения растворов аппаратов-растворителей и облученных топливных сборок реакторов PWR («Trino») и BWR («Garigliano»). Для топлива реактора BWR корреляция ( $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ )/(Pu/U) изменялась на 30 %. Для топлива реактора PWR это отношение было практически постоянным с СКП 1,2 %, 1,3 % и 2,0 %. Широкий диапазон значений для реактора BWR был приписан значительно изменяющейся предыстории мощности сборок BWR. Введение поправки на этот фактор делает коэффициент корреляции более постоянным ( $\sigma = 3,9$  %). Также были проведены измерения отношения  $^{154}\text{Eu}/^{137}\text{Cs}$  для топлива реактора PWR с воспроизводимостью 1,0 %, 5,2 % и 6,8 % и среднеквадратическими погрешностями ( $^{154}\text{Eu}/^{137}\text{Cs}$ )/(Pu/U) 2,0 %, 5,6 % и 8,7 %.

Более низкие значения из всех тройных значений, указанных выше, были получены при измерении растворов с измеренными отношениями Pu/U; отношения Pu/U для других растворов были рассчитаны с помощью компьютерных программ.

Было отмечено, что более длинный период полураспада  $^{154}\text{Eu}$  (8,5 лет) в отличие от  $^{134}\text{Cs}$  (2,06 года) делает отношение  $^{154}\text{Eu}/^{137}\text{Cs}$  наилучшей корреляцией для использования в целях учета и контроля ЯМ, поскольку это отношение является менее чувствительным к предыстории мощности реактора.

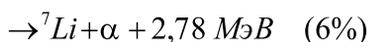
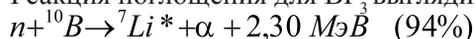
## 5.2.2 Пассивные нейтронные методы

Методики пассивного нейтронного анализа менее чувствительны к ослаблению в материалах матрицы с высокими  $Z$ , чем методы, использующие гамма-излучение. Это имеет большое значение для крупных анализируемых учетных единиц, в которых самоослабление гамма-излучения может быть значительным. Пассивные нейтронные методы (разделы 5.2.2.2 и 5.2.2.3) в основном используются для анализа Pu, так как интенсивность испускания нейтронов спонтанного деления Pu и реакции  $(\alpha, n)$  достаточно высоки для практических измерений. Выход нейтронов реакций  $(\alpha, n)$  изменяется вместе с составом матрицы и степенью смешивания Pu с матрицей. Поэтому были разработаны методики совпадений (описанные в разделе 5.2.2.3), которые менее подвержены эффектам матрицы.

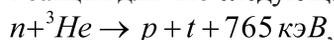
### 5.2.2.1 Детекторы и аппаратура для регистрации медленных нейтронов

Для регистрации отдельных нейтронов и нейтронов при медленном совпадении используются газовые пропорциональные счетчики. Эти детекторы представляют собой наполненные газом цилиндрические металлические трубки, в центре которых проходит проволочный анод, при этом между стенкой трубки и анодом прикладывается разность потенциалов. Газ, заполняющий трубки, содержит  $^{10}\text{B}$  или  $^3\text{He}$ , которые имеют большое сечение реакций образования заряженных частиц для низкоэнергетических нейтронов. Ионы, образованные при прохождении заряженной частицы или гамма-кванта, собираются. Если напряжение достаточно высокое, ионы от первичного события ионизации получают достаточно энергии для последующей ионизации газа счетчика, приводя к умножению собранного заряда. На протяжении довольно широкого диапазона напряжения, называемого пропорциональной областью счетчика, количество собранного заряда пропорционально начальному количеству заряда. Детекторы окружены замедляющим материалом, обычно полиэтиленом, чтобы замедлить нейтроны до тепловых энергий, при которых  $^{10}\text{B}$  и  $^3\text{He}$  имеют сечения поглощения нейтронов, равные 3840 и 5400 барн, соответственно. Время жизни тепловых нейтронов в таком замедлителе может составлять от 20 до 150 мкс, точное время зависит от конструкции конкретной системы. Следовательно, время разрешения счетчиков совпадений (корреляций) должно быть такого же порядка. Это «медленная» регистрация совпадений в сравнении с «быстрой» ( $\approx 10$  нс), возможной с пластмассовыми сцинтилляторами (см. раздел 5.2.3).

Реакция поглощения для  $\text{BF}_3$  выглядит следующим образом:



Реакция для  $^3\text{He}$  следующая:



где  $t$  – ядро трития. Энергии, высвобождаемые в результате этих реакций, полностью преобразуются в движение заряженных продуктов реакции. Данные детекторы имеют низкие эффективности для регистрации гамма-излучения, но при регистрации заряженных частиц, возникающих в реакциях поглощения, их эффективность составляет почти 100 %.

Для счетчика с  $\text{BF}_3$  разрешение (отношение ширины пика на половине его высоты к значению, соответствующему положению его максимума) пика полной энергии заряженной частицы может колебаться от 5 % до 40 %, в зависимости от конструкции счетчика. Разрешение детектора с  $^3\text{He}$  составляет от 4 % до 10 %. Типичное напряжение питания детектора составляет от 1200 до 1800 В для детектора с  $\text{BF}_3$  и от 2000 до 3300 В для детектора с  $^3\text{He}$ , в зависимости от давления газа. Для более высокого давления необходимо более высокое напряжение.

Счетчик с  $\text{BF}_3$  может быть заполнен газом до давления 0,10 МПа (1 атм), при котором газ становится настолько плотным, что некоторые из первичных ионов и электронов рекомбинируют (воссоединяются) в газе прежде, чем они достигнут электрода. Счетчики, использующие в качестве газа  $^3\text{He}$ , могут работать с давлением до 0,40 МПа (4 атм), прежде чем газ станет настолько поглощающим, что тепловые нейтроны не будут проходить детектор полностью. Для регистрации быстрых нейтронов необходимо более высокое давление. В пропорциональные счетчики с газом  $^3\text{He}$  может добавляться примесь Ar для увеличения гасящей способности детектора. Без добавленной примеси, протоны и ядра трития из реакции  $n + ^3\text{He}$  могут пройти через объем счетчика без полной потери своей энергии. Кроме того, для стабилизации работы счетчика, а также для увеличения скорости дрейфа электронов может использоваться газ типа  $\text{CO}_2$ . Покрытие катода активированным древесным углем может поглощать электроотрицательные газы, образованные при взаимодействии гамма-квантов, и увеличить срок службы счетчика в поле гамма-излучения [51].

Счетчики с  $^3\text{He}$  дороже, чем счетчики с  $\text{BF}_3$ , но в тоже время более эффективны, так как имеют большее сечение. В настоящее время необходимость соблюдения инструкций по перевозкам опасных веществ обуславливает повышенную стоимость перевозки  $\text{BF}_3$ . Диаметр детектора любого типа колеблется от 1,2 до 5 см, а длина варьируется от приблизительно 25 до 75 см.

Обычной ситуацией является случай, когда при использовании многодетекторных сборок несколько детекторов могут подсоединяться к общему источнику напряжения и предусилителю. Выходной сигнал предусилителя далее усиливается, а затем анализируется одноканальным анализатором, настроенным на пик заряженной частицы. Батарея детекторов может работать с системой анализа совпадений, или выход одноканального анализатора, к которому подсоединена батарея, может контролироваться дополнительной электроникой на коррелированные во времени импульсы. Отключение питания не ведет к повреждению счетчиков.

#### 5.2.2.2 Анализ полного потока нейтронов

##### *Описание метода*

Существуют два источника образования нейтронов, испускаемых образцами, содержащими ЯМ: спонтанное деление и реакции  $(\alpha, n)$  на элементах с низким

атомным номером  $Z$  (прежде всего  $O$  и  $F$ , но также  $B$ ,  $Be$ ,  $Li$ ,  $Na$ ,  $Mg$ ,  $Al$ ,  $Si$ ,  $Cl$  и  $C$ ). Оба источника могут производить дополнительные нейтроны, вызывая деление в самом ядерном материале (размножение). При анализе чистых металлов присутствуют нейтроны только спонтанного деления (и размножения). Если ЯМ представлен в виде оксида или фторида, или находится в смеси с другими материалами матрицы с низким атомным номером  $Z$ , то образование нейтронов осуществляется как за счет спонтанного деления, так и за счет  $(\alpha, n)$ -реакции (и размножения).

Для анализа количества присутствующего ЯМ может использоваться измерение полной интенсивности нейтронов образца при условии, что градуировка нейтронного детектора произведена при помощи стандартных образцов, имеющих те же химический состав, изотопный состав и материал матрицы, что и анализируемые учетные единицы. Содержание ЯМ в стандартном образце должно охватывать ожидаемый диапазон содержаний ЯМ в неизвестном образце для того, чтобы при наличии размножения, последнее автоматически учитывалось при градуировке. При отсутствии таких стандартных образцов должна быть определена разница между имеющимися стандартными образцами и анализируемыми учетными единицами, и поправка на эту разницу должна быть внесена в результаты анализа. Поскольку поправки могут быть неопределенными, часто используются методы совпадений (см. разделы 5.2.2.3 и 5.2.3). Основная неопределенность обуславливается зависимостью реакции  $(\alpha, n)$  от материала матрицы, однако методы совпадений менее чувствительны к вкладу реакции  $(\alpha, n)$ .

На рисунке 5.18 представлен выход нейтронов спонтанного деления для металлического урана и плутония с различным изотопным составом. Изучение этого рисунка показывает, почему в обычной практике этот метод не используется для анализа чистого урана: при любом обогащении выход нейтронов довольно мал. Для плутония с низким выгоранием преобладает выход нейтронов от  $^{240}\text{Pu}$ , однако для материала с высоким выгоранием (38 000 – 40 000 МВт-сутки/т  $U$ ) его относительный вклад уменьшается на 50%. Выход нейтронов значительно растет по мере увеличения в плутонии в процессе выгорания массовой доли  $^{238}\text{Pu}$  и  $^{242}\text{Pu}$ .

Поскольку плутоний и уран часто встречаются в виде оксидов или фторидов, или в виде смесей с кислородосодержащими материалами, то имеет место вклад от реакций  $(\alpha, n)$  и он существенен. В случае природного и низкообогащенного урана выход нейтронов для  $UO_2$  преимущественно обеспечивается спонтанным делением  $^{238}\text{U}$  (см. рисунок 5.18). Для высокообогащенного урана основным источником нейтронов в  $UO_2$  являются реакции  $(\alpha, n)$ , при этом самый большой вклад вносит  $^{234}\text{U}$ . Для  $UF_6$  при любом обогащении интенсивность реакции  $(\alpha, n)$  выше интенсивности спонтанного деления. Интенсивность испускания нейтронов от  $UF_6$  обусловлена главным образом испусканием нейтронов  $(\alpha, n)$ -реакции от  $^{234}\text{U}$ .

Относительные количества  $^{232}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  и  $^{236}\text{U}$ , присутствующих в переработанном (регенерированном) уране, зависят от истории выгорания и типа реактора, и будут приводить к изменению интенсивностей испускания нейтронов, которые будут отличаться от интенсивностей, приведенных на рисунке 5.18.

Отношения суммарных интенсивностей испускания нейтронов для Pu, PuO<sub>2</sub> и PuF<sub>4</sub> такие же, что и для аналогичных соединений урана (фторид > оксид > металл). На рисунке 5.18 показаны полные интенсивности испускания нейтронов Pu, PuO<sub>2</sub> и PuF<sub>4</sub> для различных составов плутония при увеличении выгорания (уменьшении относительного содержания <sup>239</sup>Pu). Выход нейтронов реакции (α,n) от PuO<sub>2</sub> сравним для соединений плутония с вкладом спонтанного деления, а для PuF<sub>4</sub> вклад нейтронов (α,n)-реакции является преобладающим. PuF<sub>4</sub> может присутствовать в PuO<sub>2</sub> в качестве технологической примеси на уровне от 100 до 1000 частей на миллион, что приводит к повышению интенсивности испускания нейтронов от 0,5 % до 5 %. Увеличение содержания <sup>241</sup>Am в результате бета-распада <sup>241</sup>Pu (t<sub>1/2</sub> = 14,4 года) также будет приводить к увеличению интенсивности испускания нейтронов. Если первоначальное содержание <sup>241</sup>Pu составляет 0,38 массовых процентов, то содержание <sup>241</sup>Am будет увеличиваться примерно на 14 частей на миллион в месяц. Чем «старее» PuO<sub>2</sub> или больше содержание <sup>241</sup>Pu, тем, соответственно, больше будет вклад <sup>241</sup>Am. В образцах смешанного оксидного топлива (Pu,U) интенсивность испускания нейтронов плутонием будет выше интенсивности испускания нейтронов ураном.

В тех случаях, когда полный счет нейтронов используется непосредственно для анализа ЯМ, использовались пропорциональные счетчики на основе BF<sub>3</sub> и <sup>3</sup>He, помещенные в замедляющий материал. Также скорость полного счета нейтронов измерялась активными и пассивными системами регистрации совпадений для определения поправок к скорости счета совпадений (см. разделы 5.2.2.3 и 5.2.3). Примером применения методов полного счета нейтронов, изложенных в данном разделе, является анализ отложений (описанный в разделе 5.4.2).

#### *Области применения*

Пассивный счет одиночных (без совпадений) нейтронов в беспримесных материалах, содержащих ЯМ, используется для контроля технологических процессов и подтверждения результатов более точных измерений. Проверка содержания металлического плутония может осуществляться при помощи измерения нейтронов спонтанного деления. Этот метод также используется для проверки обогащения урана в UF<sub>6</sub> в транспортных контейнерах. Более подробная информация об использовании этого метода для измерения обогащения содержится в разделе 5.3.2.

Было проведено изучение этого метода применительно к анализу содержания плутония в отходах и скрапе, находящихся в бочках емкостью 55 галлонов (208 л) и больших ящиках. Однако вследствие чувствительности этого метода к изменениям матрицы, приводящим к изменению вклада реакции (α,n), более предпочтительными для анализа являются пассивные и активные методы регистрации нейтронных совпадений. Счетчики нейтронов используются в качестве мониторов наличия плутония в отходах с целью определения, присутствуют ли в них значительные количества плутония, и не требуются ли дополнительные процедуры переработки.

Другой возможной областью применения этого метода является измерение отложений плутония в технологическом оборудовании (см. раздел 5.4.2).

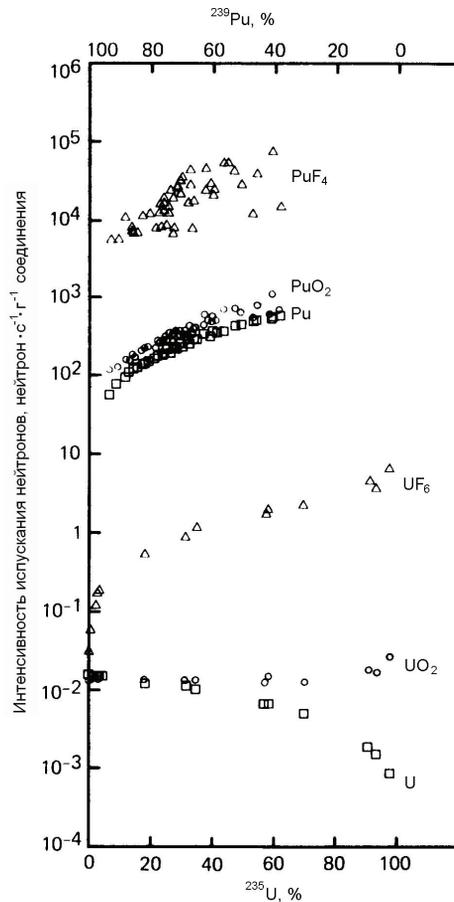


Рис. 5.18. Расчетные интенсивности испускания нейтронов для металлов, оксидов и фторидов урана и плутония. В данные не включен вклад от накопления  $Am$  (ожидается, что накопление в течение 1 года увеличит интенсивность от  $PuF_4$  на 10 %). Использовался  $Pu$  с изотопными составами, характерными для различных реакторов [52, 53]. Использованные при расчетах интенсивности испускания нейтронов были получены из работ [33, 54 и 55], а также из данных, предоставленных Дж. Колдуэллом из Лос-Аламосской национальной лаборатории

#### Характеристики погрешности

Сводка характеристик погрешности данного метода представлена в таблице 5.16.

#### Оборудование

Для полного счета нейтронов может использоваться несколько типов детекторных систем на основе пропорциональных счетчиков, помещенных в замедляющий материал. Один из типов детекторных систем, нейтронный колодезный счетчик совпадений, рассматривается в разделе 5.2.2.3. Направленный нейтронный зонд SNAP (Shielded Neutron Assay Probe) и «плоские» детекторы будут рассмотрены в настоящем разделе, здесь же будет рассмотрено использование «тоннельного» детектора.

Таблица 5.16 – Характеристики погрешности: анализ полного погока нейтронов<sup>1)</sup>

Тип образца	Изотопный состав	Содержание ЯМ	Контейнер	Характеристики погрешности (СКП), %		Замечания	Ссылки
				Случайная погрешность	Систематическая погрешность		
Блочки металлического плутония	от 4,8 % до 18,1 % <sup>240</sup> Pu	от 1,4 до 2,2 кг	Металлическая банка с внутренним мешком	2	– относительно паспортных значений	Детектор SNAP, поправка на размножение	56
Отходы, загрязненные плутонием	– 94 % <sup>239</sup> Pu, 6 % <sup>240</sup> Pu	от 1,5 до 2 кг	Металлическая банка с внутренним мешком	–	– от -10 до -20	Детектор SNAP, поправка на размножение	57
Отходы, загрязненные плутонием	94 % <sup>239</sup> Pu, 6 % <sup>240</sup> Pu	–	Деревянный ящик емкостью 8100 л	–	Предел обнаружения = 0,7 г при времени измерения 6 ч	Тоннельный детектор	58
Отходы МОКС-топлива	91 % <sup>239</sup> Pu, 8 % <sup>240</sup> Pu	от 0,3 до 200 г	Стальная бочка емкостью 55 галлонов (208 л)	–	Точность <sup>2)</sup> = ±25 % (2σ) для диапазона от 1 до 200 г плутония	Плоский детектор	59
	от 80 % до 90 % <sup>239</sup> Pu; Pu/(Pu+U) = от 3 % до 22 %	–	Стальная бочка емкостью 55 галлонов (208 л)	–	Геометрические изменения в положении ЯМ могли бы привести к погрешности 37 %	–	60

1) Все данные взяты из обзора литературы.

2) См. раздел 2.1.4.4.

Наиболее широко используется детектор SNAP [61, 62] (рисунок 5.19). Детектор состоит из двух пропорциональных счетчиков на основе  $^3\text{He}$  диаметром 2,5 см и длиной от 14 до 20 см (активная область), находящихся во внутреннем полиэтиленовом цилиндре диаметром 12,7 см. Этот цилиндр обернут кадмиевым листом толщиной 0,8 мм, который служит поглотителем тепловых нейтронов. Второй внешний защитный цилиндр из полиэтилена диаметром около 23 см используется для создания направленной чувствительности детектора. С «передней стороны» внешней полиэтиленовой защиты удаляется сектор в  $120^\circ$  правильного кругового цилиндра, в результате чего достигается отношение чувствительности вперед:назад (коэффициент направленности), равное 4:1 для нейтронов с энергией 650 кэВ и 2,25:1 – для нейтронов  $^{252}\text{Cf}$ . Направленная чувствительность содействует уменьшению фона от других источников, которые могут присутствовать в области анализа. Детектор SNAP-II весит около 11 кг. Для обработки и отображения сигналов детектор с преусилителем могут подсоединяться к портативному блоку электроники. Блок электроники включает источник питания высокого напряжения, усилитель, два одноканальных анализатора, два пересчетных устройства, таймер и цифровой дисплей для отображения показаний пересчетных устройств. Детектор и электроника для такой системы изготавливаются серийно и стоят около 6000 долларов США.

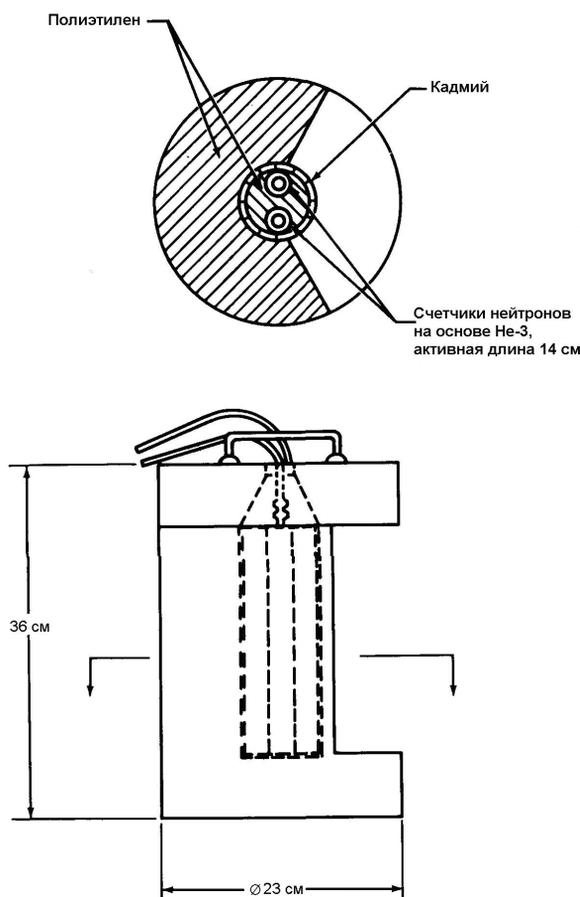


Рис. 5.19. Сборочный чертеж портативного детектора SNAP [62]

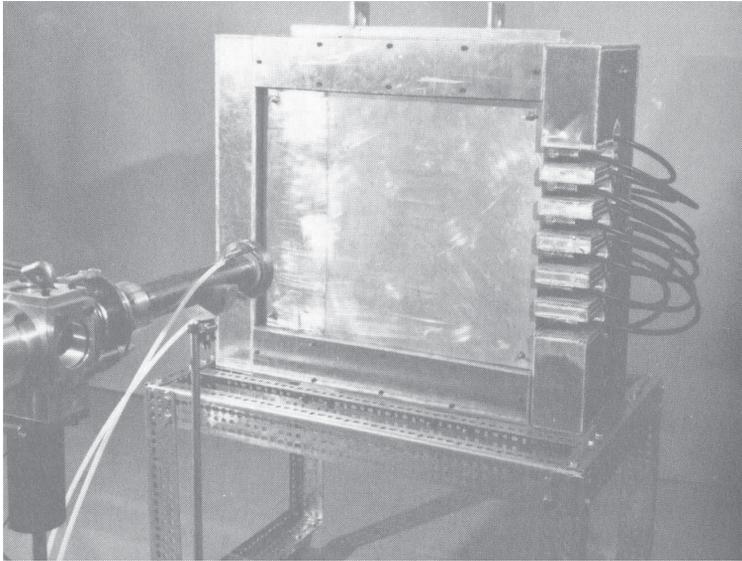


Рис. 5.20. Плоский детектор (фотография любезно предоставлена Лос-Аламосской национальной лабораторией).

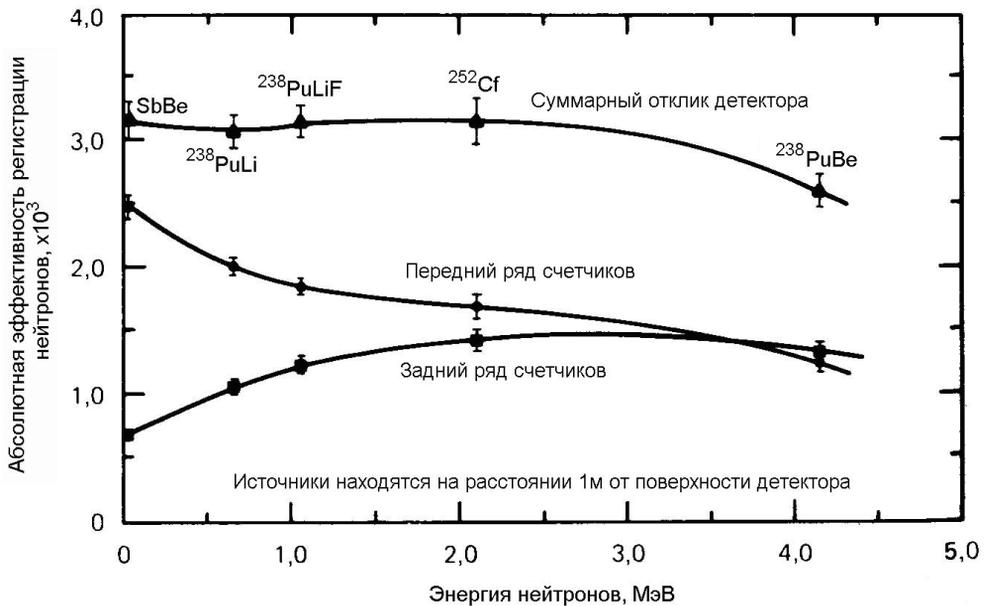


Рис. 5.21. Эффективность регистрации нейтронов для детектора, показанного на рисунке 5.20

Плоский детектор [63-64], показанный на рисунке 5.20, состоит из одного или двух рядов пропорциональных счетчиков на основе  $\text{BF}_3$  или  $^3\text{He}$ , помещенных в полиэтиленовый замедлитель плоской формы. Суммарная эффективность детектора при использовании счетчиков на основе  $^3\text{He}$  достаточно независима от энергии (как это видно на рисунке 5.21). Данная система предполагает наличие

источника питания высокого напряжения, предусилителя, усилителя, одноканального анализатора и таймера счетчика.

#### *Основные источники погрешности*

Когда предполагается, что анализируемые образцы представляют собой металлический плутоний, присутствие какого-либо материала матрицы с низким атомным номером  $Z$ , способного генерировать нейтроны в реакции  $(\alpha, n)$ , приведет к ошибочно завышенному результату анализа. Тот же эффект может вызвать размножение нейтронов в ЯМ, если речь идет о количествах плутония, исчисляемых килограммами. Если требуется введение поправки на саморазмножение, то необходимо знать форму и изотопный состав анализируемого образца. Отношение общего количества испущенных нейтронов к нейтронам спонтанного деления может достигать 1,8 для плутониевой сферы диаметром 6 см, содержащей 10 %  $^{240}\text{Pu}$  [55]. Для того же материала в форме правильного кругового цилиндра высотой 1,78 см и диаметром 8,9 см коэффициент размножения составляет 1,47.

В тех случаях, когда известно, что присутствует вклад нейтронов реакции  $(\alpha, n)$ , источником погрешности могут быть неоднородный состав матрицы и изменчивость изотопного состава. Поскольку выход нейтронов зависит от реакции  $(\alpha, n)$  в определенных материалах с низким атомным номером  $Z$ , смешивание материала матрицы и ЯМ должно быть равномерно по всему объему (в стандартных образцах тоже). Размножение, вызванное нейтронами реакции  $(\alpha, n)$ , может также иметь место в образцах с высоким содержанием ЯМ.

#### *Требования по контролю качества измерений*

Для анализа чистого металлического плутония должен использоваться набор градуировочных стандартных образцов, массы которых охватывают диапазон масс анализируемых образцов. Стандартные образцы должны иметь ту же форму и состав, что и анализируемые образцы, поскольку большое значение могут иметь эффекты размножения. Для измерения эффективности детектора вместо стандартных образцов материала могут использоваться нейтронные источники, изготовленные самим предприятием, а для соотнесения измеренной скорости счета с массой плутония могут производиться расчеты, учитывающие размножение.

Для анализа в присутствии вклада от реакции  $(\alpha, n)$  градуировочные стандартные образцы должны точно соответствовать изотопному составу и составу материала матрицы анализируемого образца. Для отходов это не всегда возможно, и возникает значительная неопределенность, однако анализ полного потока нейтронов может оказаться единственным доступным методом.

Проверка измерительных приборов должна проводиться не реже одного раза в день с использованием образцового источника. Измерение фона должно проводиться ежечасно, если прибор используется в зоне, где фон может меняться вследствие перемещения источника. Для анализа небольших учетных единиц (менее 100 г ЯМ) градуировочный график для ЯМ (масса как функция скорости счета, имп/с) должен быть линейным, а его подгонка может осуществляться линейной регрессией. Для более крупных образцов график не будет линейным, и для его получения могут потребоваться более сложные процедуры.

*Требования по анализу результатов измерений*

При проведении анализа, построение градуировочного графика для которого осуществлялось с использованием представительных стандартных образцов, масса ЯМ анализируемой учетной единицы может быть установлена посредством соотнесения измеренной скорости счета (количество нейтронов в секунду) с массой ЯМ с использованием градуировочного графика. Для небольших количеств ЯМ, для которых предполагается линейный отклик на массу, уравнение, устанавливающее соотношение между массой и скоростью счета ( $CR$ ), в предположении нулевого значения отсекаемого на координатной оси отрезка, имеет вид

$$M = K(CR)(CF) \quad (5-31)$$

где  $M$  – масса ЯМ,  $K$  – градуировочный коэффициент (граммы ЯМ/количество нейтронов в секунду) и  $CF$  – поправочный коэффициент на какую-либо разницу между образцами и градуировочными источниками. Когда это возможно, для определения  $CF$  следует проводить химический анализ некоторых из образцов.

*Обзор выбранной литературы*

Две первые области применения, рассматриваемые в этом разделе, связаны с анализом полного потока нейтронов от металлического плутония в отсутствие вклада нейтронов реакции ( $\alpha, n$ ). В остальных областях применения такой вклад присутствует.

Блочка металлического плутония [56]

В целях проверки результатов инвентаризации был проведен анализ группы из 248 блочков металлического плутония известной формы массой от 1,45 до 2,20 кг каждый с содержанием  $^{240}\text{Pu}$  от 4,6 % до 18,1 %. Был также проведен анализ еще одной группы из 25 блочков массой 2,1 кг каждый с содержанием  $^{240}\text{Pu}$  от 4,8 % до 11,9 %. Блочка находились в пластиковых мешках внутри металлических банок.

Использовался детектор SNAP и устройство для вращения образца. Расчеты методом Монте-Карло позволили определить поправки на размножение как функцию высоты и диаметра блочка для образцов цилиндрической формы. На основе расчетов были получены эмпирические выражения. Масса плутония, как показано ниже, рассчитывалась на основании известных эффективности детектора и изотопного состава. Эффективность детектора определялась при помощи источников нейтронного излучения  $^{238}\text{Pu-Li}$ ,  $^{238}\text{Pu-LiF}$  и  $^{252}\text{Cf}$ . В результате измерений было получено чистое число импульсов в секунду, которое можно соотнести с массой ( $M$ ) плутония посредством эмпирически определенного уравнения

$$M = \frac{\Gamma}{2(1 - \beta I)} \left[ \sqrt{1 + \frac{4R(1 - \beta I)}{\varepsilon t y I'}} - 1 \right] \quad (5-32)$$

где  $\Gamma = 417,8(d - 1,333)^2 + 1757$ ;

$d$  – диаметр блочка, дюйм;

$$\beta = \frac{619,5(d - 2,673)^2 + 1801}{\Gamma}$$

$$I = I_0 + I_2;$$

$I_0$  – относительное содержание изотопа  $^{240}\text{Pu}$ ;  
 $I_2$  – относительное содержание изотопа  $^{242}\text{Pu}$ ;  
 $R$  – полное число импульсов с поправкой на фон;  
 $\varepsilon$  – эффективность детектора;  
 $t$  – время измерения, с;  
 $y$  – выход нейтронов спонтанного деления от  $^{240}\text{Pu}$ ;  
 $I' = I_0 + 1,71 I_2$ .

Для времени измерения 30 с в присутствии значительного нейтронного фона (3 мР/ч) была достигнута погрешность 2 %. Было отмечено смещение в 3 % относительно паспортных значений, указанных на ярлыках.

Блочка металлического плутония [57]

Проверочные измерения проводились на 48 блочках металлического плутония весом от 1,5 до 2,0 кг каждый с известными изотопными отношениями. Каждый из них был упакован в герметичную металлическую банку. Геометрические формы изначально известны не были. Блочка принадлежали к двум разным партиям.

Использовались детектор SNAP-II и устройство для вращения образца. Градуировка системы осуществлялась при помощи одного из блочков, принятого за стандартный образец. В течение 30 с каждый блочок вращался и измерялся с использованием детектора, расположенного в 50 см от блочка.

Для одной партии из 25 блочков было обнаружено смещение – 20 % относительно значений, указанных на ярлыках. Для другой партии было обнаружено смещение – 10 %. Это смещение было приписано градуировочному блочку, геометрия которого (сферическая) существенно отличалась от геометрии других блочков, которые, как было установлено позже, имели форму лепешки. Для блочка сферической формы размножение было выше.

Плутониевые отходы [58]

Анализировался материал, представляющий собой градуировочные плутониевые стандартные образцы (94 %  $^{239}\text{Pu}$ , 6 %  $^{240}\text{Pu}$ ), помещенные в деревянные ящики размером 1,3×1,3×2,1 м. Система предназначена для анализа загрязненных плутонием горючих веществ, загрязненных станков, перчаточных боксов и других материалов весом от 400 до 2000 кг в деревянной таре.

Для анализа очень крупных единиц оборудования (например, перчаточных боксов), которые направлялись на захоронение в качестве отходов, был разработан «тоннельный» детектор (рисунок 5.22). На стенках, краях, нижней и верхней поверхности полиэтиленовой камеры, способной вместить ящики размером 1,5×1,8×3,0 м, были установлены десять детекторов диаметром 30,5 см на базе сцинтилляторов ZnS, активированных литием. Крупные единицы оборудования загружались в измерительную камеру и подвергались анализу на содержание плутония путем регистрации сцинтилляций, вызванных взаимодействием нейтронов с литием. Дополнительный детектор с защитой со стороны внутреннего объема камеры использовался для контроля фона. Сигналы от 10 сцинтилляторов (каждый просматривался фотоумножителем диаметром 12,7 см) объединялись для измерений в три группы. При перемещении четырех плутониевых образцов массой

25 г в различные положения в камере графически отображался отклик детектора как функция положения.

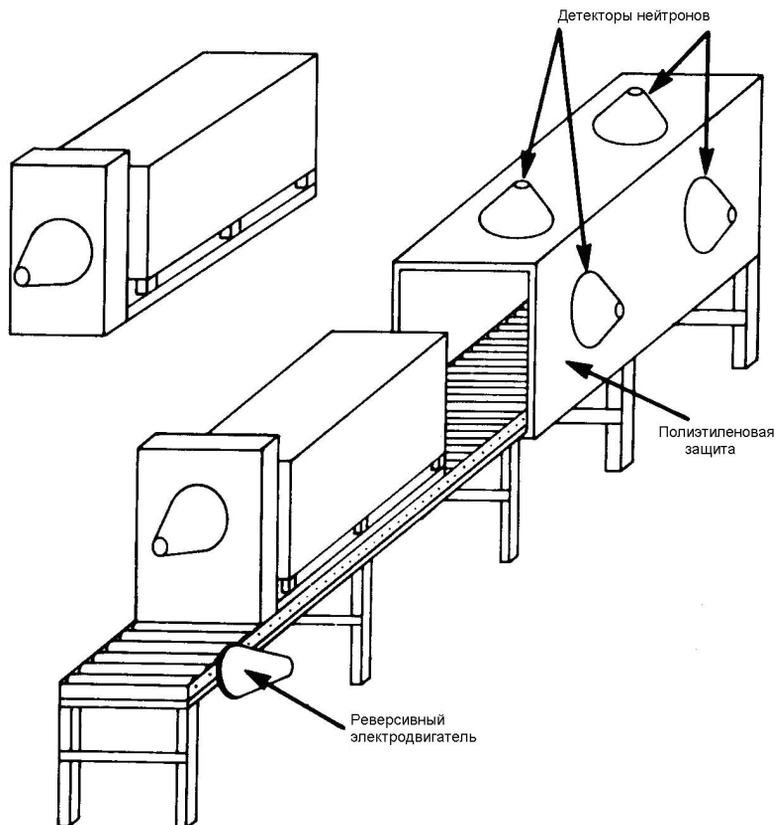


Рис. 5.22. «Тоннельный» детектор (рисунок любезно предоставлен компанией «Роквелл Интернешенел», завод «Рокки Флэтс»)

Система могла обнаруживать 4 г плутония, сконцентрированного в центре камеры при времени измерения 6 ч. Для плутония, однородно распределенного по объему, система могла обнаружить 0,7 г с доверительной вероятностью 95 % за время измерения 6 ч или 10 г – за время измерения 20 мин.

#### Отходы МОКС-топлива [59]

Анализируемый материал представлял собой смешанное оксидное топливо в бочках, используемых для хранения отходов. Изотопный состав плутония был следующим: 90,97 %  $^{239}\text{Pu}$ , 8,16 %  $^{240}\text{Pu}$  с отношением  $\text{Pu}/(\text{PuO}_2 + \text{UO}_2)$ , равным 0,24. Масса плутония, приходящаяся на контейнер, варьировалась от 0,3 до приблизительно 200 г.

Плоский счетчик использовался с одним набором, состоящим из пяти детекторов на основе  $\text{VF}_3$ , смонтированных поверх идентичного набора детекторов. Они вставлялись в парафин и использовались для анализа бочек емкостью 55 галлонов (208 л), которые вращались. Каждый набор детекторов имел свои собственные

источник питания, предусилитель, усилитель, одноканальный анализатор и пересчетное устройство. Регистрировалась сумма импульсов пересчетных устройств, пропорциональная количеству имеющегося плутония. Градуировочный стандартный образец, представляющий собой 13 г  $\text{PuO}_2$  известного изотопного состава в контейнере объемом 5 л с «типичным» органическим материалом матрицы (сахаром), помещался в пустую бочку емкостью 55 галлонов (208 л). Было использовано градуировочное уравнение вида (5-31).

Оценка погрешности анализа твердых отходов (на уровне  $2\sigma$ ) составила 25 % для диапазона содержаний плутония от 1 до 200 г.

Стандартные образцы отходов МОКС-топлива [60]

Были проанализированы стандартные образцы отходов МОКС-топлива, находящиеся в бочках емкостью 55 галлонов (208 л). Стандартные образцы в запаянных пластиковых пакетах были помещены вместе с обрезками ткани в металлические банки объемом 4 л. Затем банки поместили в три вертикальных цилиндра внутри бочки емкостью 55 галлонов (208 л), по четыре банки в цилиндр, а вокруг цилиндров были расположены обрезки ткани. После этого загрузку цилиндра ядерным материалом можно без труда изменить, заменяя металлические банки банками, содержащими различные количества МОКС-материалов. Стандартные образцы отходов (25 банок) были загружены МОКС-материалом, содержащим от 0,55 до 6,2 г  $\text{Pu}$  с изотопным составом от 80 % до 90 %  $^{239}\text{Pu}$ , остальное приходилось, главным образом, на  $^{240}\text{Pu}$ . Использовались отношения  $\text{Pu}/(\text{Pu}+\text{U})$ , равные 21,6 %, 3,9 % и 2,9 %.

Применялся плоский детектор, состоящий из двух рядов детекторов на основе  $^3\text{He}$ , размещенных в полиэтилене. Система имела 13 детекторов и ее эффективность составляла от 10 % до 15 %. Детекторы диаметром 2,5 см и длиной 51 см были заполнены  $^3\text{He}$  под давлением 0,5 МПа (6 атм). Анализируемая бочка помещалась вблизи детектора, но не вращалась. При неравномерных загрузках  $\text{Pu}$  геометрические изменения могут привести к погрешности в 37 %.

### 5.2.2.3 Метод медленных совпадений тепловых нейтронов

*Описание метода*

Медленная система совпадений тепловых нейтронов используется для неразрушающего анализа плутонийсодержащих материалов с помощью измерения скорости счета совпадений термализованных нейтронов деления  $\text{Pu}$ . Требование совпадений освобождает анализ от вклада нейтронов реакций  $(\alpha, n)$  на элементах с низким атомным номером  $Z$  в матрице. Нейтроны, испускаемые в результате реакции  $(\alpha, n)$ , появляются случайным образом, и случайные совпадения этих нейтронов создают фон для скорости счета совпадений нейтронов деления. При небольших массах  $\text{Pu}$  (менее, чем 200 г) скорость счета совпадений пропорциональна количеству имеющегося  $\text{Pu}$ . При больших массах требуется либо несколько градуировочных стандартных образцов, либо другие средства для определения поправок на размножение нейтронов. Например, Н. Барон в своей статье [66] предоставляет данные о поправке на размножение для счетчика совпадений с двойным кольцом.

Система нейтронных совпадений является «медленной», поскольку интервал регистрации совпадений (так называемые «ворота совпадений») составляет десятки микросекунд, а не наносекунд, как в случае «быстрых» систем совпадений. Медленные системы работают с высокоэнергетическими нейтронами спонтанного деления, замедленными до тепловых энергий, при которых регистрация нейтронов может быть выполнена с высокой эффективностью. Нейтроны, испускаемые при спонтанном делении ЯМ, выходят из образца и замедляются до тепловой энергии в замедляющем материале детектора. Поле тепловых нейтронов в детекторе спадает со скоростью, зависящей от утечки и поглощения. Среднее время жизни нейтрона в детекторе (время затухания) является характеристикой конкретной детекторной системы и колеблется в пределах от приблизительно 50 до 200 мкс. Для регистрации тепловых нейтронов используются нейтронные детекторы – пропорциональные счетчики, наполненные  $\text{BF}_3$  или  $^3\text{He}$ , размещенные в замедляющей среде.

Методы совпадений, используемые этими детекторными системами, основаны на том факте, что действительные (истинные) совпадения нейтронов происходят в течение времени затухания тепловых нейтронов, следующего за актом деления, а случайные совпадения возникают непрерывно с равномерной частотой. После регистрации нейтрона система подсчитывает число последующих нейтронов  $F_i$  в течение заданного времени  $W$ , обычно это время затухания. Затем система после каждого зарегистрированного нейтрона ожидает, чтобы прошли несколько времен затухания, и подсчитывает число нейтронов  $B_i$  в интервале шириной  $W$ .  $F_i$  и  $B_i$  накапливаются в пересчетных устройствах за время измерения с результатами  $F$  и  $B$ , соответственно. «Чистое» число импульсов совпадений,  $N$ , можно записать следующим образом:

$$N = F - B. \quad (5-33)$$

При заданном времени измерения  $N$  пропорционально количеству присутствующего спонтанно делящегося материала. Этот метод называется методом ворот совпадений. С помощью градуировки по известным стандартным образцам можно определить количество ЯМ. Этот метод совпадений можно также назвать методом корреляций, поскольку измеряется временная корреляция между нейтронами. Этот факт можно подчеркнуть тем, что в качестве детектора для данного метода можно использовать один пропорциональный счетчик с замедлителем.

Имеется несколько вариантов метода ворот совпадений. Общее число нейтронов, подсчитанных за секунду,  $G$ , можно использовать для введения в скорость совпадений поправки на случайные совпадения, в предположении, что фон будет постоянным. В этом случае вместо сложения количества нейтронов, зарегистрированных в воротах «шириной»  $W$ , следующих за каждым зарегистрированным нейтроном, скорость счета ворот  $N'$  представляет собой количество действительных плюс случайных совпадений за единицу времени. Скорость счета случайных совпадений, которые могли бы появиться, если бы не было коррелированных нейтронов, можно рассчитать из  $G$ , используя статистические методы. Результат вычитания этой случайной скорости счета из  $N'$  получается следующим:

$$N = N' - \frac{G^2 W e^{-GW}}{2} \cong N' - \frac{G^2 W}{2}, \quad (5-34)$$

где  $N$  примерно пропорциональна количеству делимого материала. При скоростях счета, для которых  $GW > 0,1$ , эта рассчитанная поправка на случайные совпадения не является точной.

Второй метод установления интенсивности делений предполагает использование сдвигового регистра в качестве полупроводниковой линии задержки с целью определения для каждого нейтрона числа нейтронов, которые предшествовали этому нейтрону в предыдущем временном интервале шириной  $W$ ; это число представляет собой число действительных плюс случайных совпадений  $F_i$ . Такая же корреляция устанавливается и с теми нейтронами, которые появились во временном интервале  $W$ , возникшем в предшествующие 1000 мкс или около этого; это число представляет собой число случайных совпадений  $B_i$ . Различие между методом сдвигового регистра и методом ворот совпадений состоит в том, что метод ворот совпадений неприменим в тех случаях, когда имеется большая вероятность перекрытия ворот, в то время как метод сдвигового регистра может согласовать перекрывающиеся интервалы корреляции. Этот метод сдвигового регистра может работать с очень высокими скоростями счета, вплоть до 100 000 импульсов в секунду. Использование этой методики рассматривает Цукер [68]. Электронные методы определения чистой скорости счета совпадений анализируют Энслин, Эванс, Менлав и Свенсен [68].

Все эти системы используются для анализа  $Pu$ , а результаты анализа обычно приводятся в единицах массы «эффективного»  $^{240}Pu$ . Уравнение (5-35) [69] дает выражение для эффективной массы:

$$^{240}M_{eff} = ^{240}M \left[ 1 + 2,82 \frac{^{238}M}{^{240}M} + 2 \times 10^{-5} \frac{^{239}M}{^{240}M} + 2,4 \times 10^{-5} \frac{^{241}M}{^{240}M} + 1,91 \frac{^{242}M}{^{240}M} \right], \quad (5-35)$$

где  $^iM$  – масса  $i$ -го изотопа, а числовые коэффициенты представляют собой отношения числа нейтронов спонтанного деления, испускаемых в секунду на грамм данного изотопа, к числу нейтронов спонтанного деления, испускаемых в секунду на грамм изотопа  $^{240}Pu$ . Значения для  $^{238}Pu$  и  $^{242}Pu$  были откорректированы с целью соответствия предварительным значениям, рекомендованным МАГАТЭ для спонтанного деления [70]. Это определение эффективной массы  $^{240}Pu$  не учитывает различные средние значения множественности ( $\bar{\nu}$ ) нейтронов, испускаемых при спонтанном делении различными изотопами. Значения  $\bar{\nu}$  для  $^{242}Pu$  и  $^{240}Pu$  ( $2,14 \pm 0,009$  и  $2,151 \pm 0,006$ , соответственно) неразличимы; и этот эффект незаметен, если содержание  $^{238}Pu$  ( $\bar{\nu} = 2,21 \pm 0,07$ ) не больше, чем 3 % от содержания  $^{240}Pu$ .

#### Области применения

Используя данный метод, можно провести анализ плутония или МОКС-топлива, содержащегося в топливных пластинах, топливных стержнях, порошке, таблетках, скрапе и отходах. Можно измерить образцы, содержащие от 5 до 200 г эффективного  $^{240}Pu$  (от 5 до 2000 г  $Pu$  с 10 %  $^{240}Pu$ ). Медленные системы регистрации совпадений предназначались для измерения объектов разного размера – от

небольших топливных стержней до бочек вместимостью 55 галлонов (208 л). Для размещения такого диапазона контейнеров разного размера имеются детекторные системы нескольких размеров. Один тип счетчика совпадений, пассивный нейтронный счетчик совпадений для больших количеств HLNCC (**High-Level Neutron Coincidence Counter**), **регулируется для размещения контейнеров с диаметром больше 18 см**, и с его помощью можно проанализировать образцы, содержащие несколько килограммов Pu. **Килограммовые количества низкообогащенного урана (НОУ) можно измерить с помощью нейтронов спонтанного деления  $^{238}\text{U}$ .**

#### *Характеристики погрешности*

Характеристики погрешности данного метода приведены в таблице 5.17.

#### *Оборудование*

Медленные системы регистрации совпадений изготавливались с двумя типами расположения детекторов – с одним кольцом или с двойным кольцом, в зависимости от расположения пропорциональных счетчиков. Счетчики с одним кольцом могут быть транспортабельными, как, например, HLNCC, или стационарными, как, например, бóльший по размеру, эффективный колодезный счетчик нейтронных совпадений NWCC (**Neutron Well Coincidence Counter**) [69, 76]. **Пример счетчика NWCC показан на рисунке 5.23; счетчик HLNCC показан на рисунке 5.24.** Счетчик с двойным кольцом имеет два кольца счетчиков, которые можно использовать как два отдельных блока детектирования или их можно использовать вместе [66]. Нейтронный поток, достигающий каждого из двух блоков детектирования, замедляется по разному, что можно использовать для введения поправок на замедление и размножение в анализируемой учетной единице.

В случае NWCC с одним кольцом пропорциональные счетчики обычно подключаются параллельно к высоковольтному источнику питания и к предусилителю. Выходной сигнал предусилителя усиливается и направляется к блоку регистрации совпадений. Для уменьшения наложения импульсов, вызванного высокими скоростями счета, 18 пропорциональных счетчиков HLNCC делятся на шесть групп по три в каждой, и каждая группа подключается к своим собственным предусилителю, усилителю и дискриминатору. Затем выходные сигналы усилителя суммируются и поступают в блок регистрации единичных совпадений, работающий по принципу сдвигового регистра. Счетчики с двойным кольцом имеют отдельную электронику для каждого кольца детекторов.

Характерное время затухания всех этих детекторных систем можно сократить путем помещения в замедлитель кадмия, поглощающего нейтроны, который также уменьшает эффективность регистрации. В одном случае время затухания изменялось с 84 до 42 мкс при частичном покрытии детекторов и до 4 мкс при полном покрытии, в то время как эффективность уменьшалась с 18,5 % до 8,2 % и примерно до 0,8 %, соответственно [69]. **Сокращение времени затухания позволяет измерять учетные единицы с бóльшей эффективной массой  $^{240}\text{Pu}$ .** Двухдиапазонный счетчик (см. рисунок 5.25) позволяет вставлять в замедлитель кадмиевые экраны, что расширяет диапазон масс Pu, **которые могут измеряться.** Другой метод уменьшения чувствительности с целью измерения бóльших масс заключается в отключении части пропорциональных счетчиков.

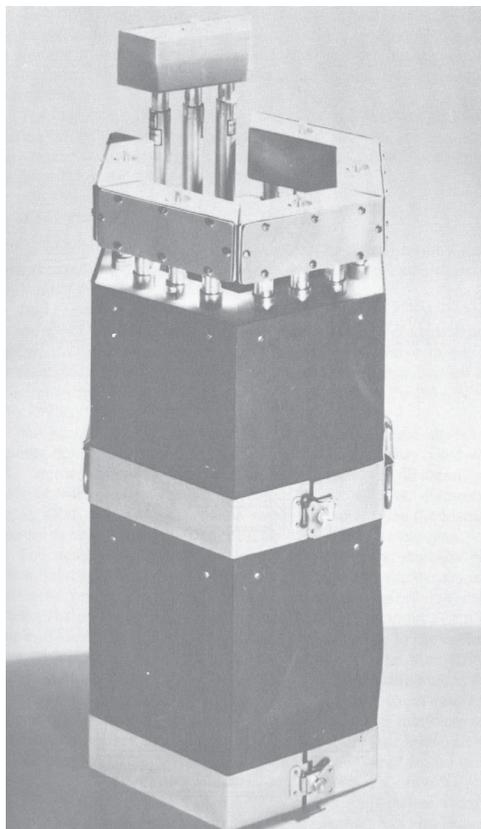
Таблица 5.17 – Характеристики погрешности: методики регистрации медленных совпадений тепловых нейтронов

Тип образца	Изотопный состав	Содержание ЯМ	Контейнер	Объем	Время измерения	Случайная погрешность	Систематическая погрешность	Источник <sup>1)</sup>	Ссылка
Отходы PuO <sub>2</sub>	94 % <sup>239</sup> Pu, 6 % <sup>240</sup> Pu	–	Стальная бочка	55 галлонов (208 л)	–	«Фон ≤ 10 мг <sup>240</sup> Pu»	–	Л	71, 72
Топливные стержни МОКС, 13 % и 26 % Pu	87 % <sup>239</sup> Pu, 11,5 % <sup>240</sup> Pu	11,8 или 23,4 г	Топливный стержень	0,95×15,2 см	60 мин	1,4	–	Л	73
PuO <sub>2</sub>	11,9 % <sup>240</sup> Pu	900 г	Металлическая банка	–	100 с	4,5	–	Л	74
Pu в остатках	от 11 % до 12 % <sup>240</sup> Pu	от 8 до 10 г	Металлическая банка	–	–	9	–	Л	74
PuO <sub>2</sub>	8 % <sup>240</sup> Pu	от 30 до 150 г	Металлическая банка	1 кварта (0,95 л)	500 с	4,4 при 96 г	3,0 при 111 г	П	
PuO <sub>2</sub> в спрессованных отходах	8 % <sup>240</sup> Pu	от 0 до 40 г	Пластиковый мешок	29 л	500 с	7,6 при 12 г	5,6 при 28 г	П	
PuO <sub>2</sub> в пластмассовых отходах	8 % <sup>240</sup> Pu	от 0 до 20 г	Картонная коробка	2 л	10 мин	11 при 2 г	13 при 2,6 г	П	
Остатки урана	≤ 5 % <sup>235</sup> U	от 0,16 до 31 кг	Металлическая банка	7,6 л	от 200 до 1000 с	≈5 при ≈11 кг	–	Л	75
						≈10 – 15 при ≈1 кг	–	Л	75

1) Л – обзор литературы; П – обзор производственных установок.



*Рис. 5.23. Колодезный счетчик нейтронных совпадений NWCC (фотография любезно предоставлена Национальной ядерной корпорацией)*



*Рис. 5.24. Пассивный нейтронный счетчик совпадений для больших количеств HLNCC (фотография любезно предоставлена корпорацией «АйЭрТи»)*

Кадмий можно также использовать для облицовки колодца изнутри и снаружи. Внутренняя облицовка снижает размножение, поскольку тепловые нейтроны из замедлителя не могут вернуться и вызвать дальнейшие деления в образце. Внешняя облицовка снижает фон помещения, поглощая внешний поток тепловых нейтронов.

Стоимость системы NWCC колеблется от 40 000 до 80 000 долларов США в зависимости от размера счетчика. В эту стоимость включены стоимость газоразрядных детекторов и электроники. Для некоторых расчетов ряд систем используют дополнительно небольшой программируемый калькулятор.

#### *Основные источники погрешности*

Как и в других методах неразрушающего анализа, систематические погрешности могут появляться в том случае, если характеристики материала стандартных образцов, используемых для градуировки, значительно отличаются от характеристик измеряемых образцов.

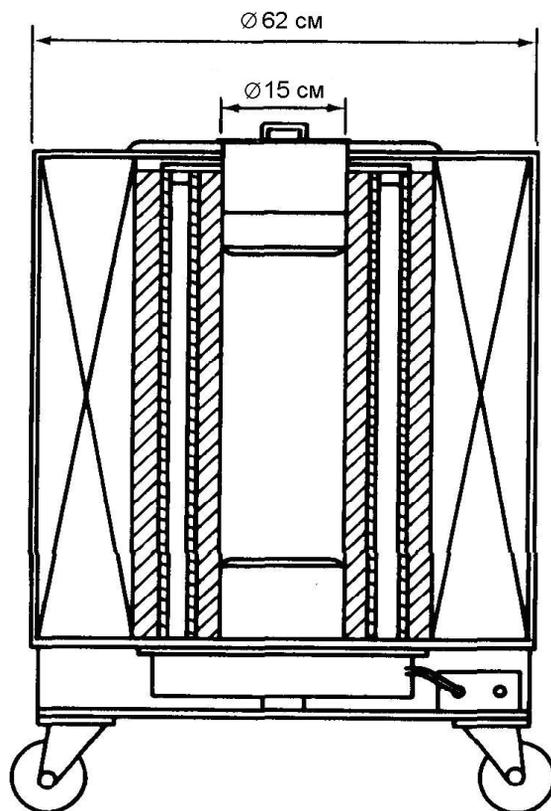


Рис. 5.25. Двухдиапазонный счетчик нейтронных совпадений для анализа образцов плутония в диапазоне масс от 1 до 2000 г (из работы [77])

Поскольку главным источником совпадений являются нейтроны, возникающие в результате спонтанного деления изотопа  $^{240}\text{Pu}$ , отклонения в его относительном содержании от значений характеристик «физических» стандартных образцов приводят к появлению в результатах анализа практически пропорциональной погрешности. Например, для плутония низкого выгорания (93,6 %  $^{239}\text{Pu}$ ; 5,9 %  $^{240}\text{Pu}$ ) изменение содержания изотопа  $^{240}\text{Pu}$  на 10 % приведет к изменению эффективной массы  $^{240}\text{Pu}$  на 10 %.

Изменения местонахождения  $\text{Pu}$  в образце могут вызывать отклонения в отклике прибора. Для колодезного счетчика с измерительной полостью диаметром 8 дюймов (20 см) при перемещении нейтронного источника  $^{252}\text{Cf}$  на 3,5 дюйма (9 см) в радиальном направлении или на 4–5 дюймов (10–12,7 см) вверх по направлению от дна контейнера наблюдался систематический сдвиг в 10 % [69]. Такие изменения в чувствительности могут стать причиной того, что отклик прибора будет в значительной степени зависеть от высоты заполнения контейнера.

Коэффициент размножения нейтронов образца зависит от количества делящегося  $\text{Pu}$ , геометрической конфигурации  $\text{Pu}$ , количества имеющегося замедлителя и от конкретной конфигурации детекторной системы. Коэффициент размножения увеличивается с ростом количества  $\text{Pu}$  в образце. Об этом явлении свидетельствует положительная кривизна градуировочного графика (число импульсов совпадений как функция массы). Геометрическая конфигурация  $\text{Pu}$  в образце также может влиять на коэффициент размножения. Например, было измерено увеличение скорости счета совпадений для HLNCC на 25 % для пар топливных пластин плутониевого реактора нулевой мощности ZPPR, когда их сдвинули друг с другом при начальном расстоянии между ними 12 см [76]. Замедление нейтронов водородосодержащим материалом матрицы также может увеличить интенсивность вынужденного деления. При добавлении полиэтиленовой крошки к различным матрицам, содержащим песок, золу и  $\text{MgO}$ , на 1–6 % увеличилось число совпадений от источника  $^{252}\text{Cf}$ . Нейтроны, образовавшиеся в матрице в результате реакции  $(\alpha, n)$ , также могут вызывать деления, увеличивая скорость счета нейтронных совпадений. Если образец не окружен защитой из  $\text{Cd}$ , замедленные тепловые нейтроны могут стать причиной увеличенного размножения из-за того, что нейтроны будут рассеиваться обратно в образец и вызывать больше делений. В дальнейшем будут обсуждаться методы расчета поправок на замедление и размножение.

Наличие материалов матрицы с высокими сечениями реакций с нейтронами также может привести к избыточному самопоглощению нейтронного потока и смещению результата.

#### *Требования по контролю качества измерений*

Для градуировки данных систем не использовались «физические» стандартные образцы, соответствующие первичным эталонным ЯМ, так как чувствительность анализа к составу матрицы требует, чтобы стандартные образцы предприятия по своему изотопному составу и составу матрицы были, по возможности, близки к измеряемым образцам, а соответствующих эталонных материалов, как правило, нет. Стандартные образцы следует измерять, по крайней мере, раз в неделю, а для ежедневного контроля следует использовать источник  $^{252}\text{Cf}$ .

Для адекватного описания градуировочного графика требуется несколько стандартных образцов (по крайней мере, четыре). Если измеряемые и стандартные образцы имеют одинаковый изотопный состав, то в этом случае можно сделать градуировку в единицах общей массы Pu. В общем случае, градуировочный график не будет линейным, особенно, если имеют место размножение и самопоглощение. Если стандартные образцы не находятся в точном соответствии с измеряемыми образцами, то тогда необходимо определить влияние этих различий. Это можно осуществить посредством вычислений, или может потребоваться разрушающий анализ типичного образца. При наличии счетчика с двойным кольцом поправка может быть определена посредством анализа различий между скоростями счета внутреннего и внешнего колец.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Анализ результатов измерений зависит от типа электронной схемы, используемой для определения «чистой» скорости счета нейтронных совпадений  $N$ . На примере уравнений (5-33) и (5-34) были проиллюстрированы два подхода. Данные системы имеют погрешность мертвого времени в течение периода, когда в усилителе формируется импульс. Введение поправки на мертвое время является сложным.

Для других систем, чтобы соотнести «чистое» количество импульсов с массой  $^{240}\text{Pu}$  необходима дополнительная информация для конкретного типа образца. Для HLNCC откорректированная скорость счета совпадений  $N_{\text{corr}}$  для металлического Pu и порошка  $\text{PuO}_2$  представлена следующим выражением [76]:

$$N_{\text{corr}} = \frac{N\rho}{N\rho_m}, \quad (5-36)$$

где  $\rho$  – отношение «чистого» количества импульсов к полному количеству импульсов ( $N/G$ ) для небольшого неразмножающего образца,  $\rho_m$  – отношение  $N/G$  для небольшого размножающего образца, и  $M$  – коэффициент поправки на размножение, который является функцией средней множественности нейтронов, отношения числа нейтронов, испускаемых в реакции ( $\alpha, n$ ), к числу нейтронов спонтанного деления и размножения.

Величина поправки на размножение может быть значимой. В одном случае, когда имелся ряд образцов  $\text{PuO}_2$ , величина поправки на размножение монотонно возрастала с возрастанием массы образца  $\text{PuO}_2$ , увеличившись в 1,8 раза для массы  $\text{PuO}_2$  500 г. С поправкой кривая отклика (относительное число совпадений, приходящихся на грамм эффективного  $^{240}\text{Pu}$ , как функция массы  $\text{PuO}_2$ ) является пологой в пределах  $\pm 3\%$  для диапазона от 20 до 500 г  $\text{PuO}_2$  [76].

Для счетчика с двойным кольцом эффективная масса  $^{240}\text{Pu}$  ( $^{240}M$ ) представляется следующим уравнением:

$$^{240}M = \left[ \frac{N_I + N_O + 2\sqrt{N_I N_O}}{(G_O / G_I)^{3,295} (N_I / N_O)^{2,255} (31,45)} \right]^{1/1,065} \quad (5-37)$$

где  $I$  и  $O$  – обозначения внутреннего и внешнего колец, а  $G$  и  $N$  – полное и «чистое» количество импульсов. Это эмпирическое уравнение сохраняется для порошка  $\text{PuO}_2$ , смешанного с  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и замедляющим (водородосодержащим) материалом [66].

Для схемы одноразового срабатывания Шером [69] предложены несколько формул для поправки на мертвое время усилителя, замедление и геометрические эффекты. Когда система работает в режиме «живого» времени (в тех случаях, когда время подсчитывается, только когда ворота совпадений закрыты), откорректированный полный счет  $G_{corr}$  выражается следующим уравнением:

$$G_{corr} = \frac{G_0 t_c / t_\ell}{1 - DG_0 / t_\ell}, \quad (5-38)$$

где  $G_0$  – измеренный общий счет,  $t_\ell$  – «живое» время,  $t_c$  – время такта и  $D$  – мертвое время усилителя. Откорректированное значение чистого счета совпадений  $N_{corr}$  выражается следующим уравнением:

$$N_{corr} = \frac{N_0}{(1 - DG_0 / t_\ell)^3}, \quad (5-39)$$

где  $N_0$  – значение наблюдаемого количества импульсов совпадений для «живого» времени  $t_\ell$ . Можно показать, что отношение  $G_{corr}^2 / N_{corr}$  является нечувствительным к замедлению и геометрическим эффектам и пропорционально интенсивности делений. Таким образом, эта величина может также использоваться для анализов с помощью градуировки со стандартными образцами, имеющими тот же самый относительный вклад нейтронов реакции ( $\alpha, n$ ), что и образец, но не обязательно имеющими такую же геометрию или состав замедлителя. При проведении одного из экспериментов, когда к образцу было добавлено почти 6 кг поливинилхлорида (ПВХ),  $G_{corr}^2 / N_{corr}$  было «нечувствительным» ( $\pm 3\%$ ) к количеству добавленного ПВХ, в то время как  $N_{corr}$  изменился на 15 % с изменением количества ПВХ [67].

#### Обзор выбранной литературы

Скрап и отходы плутония [71 и 72]

Был проведен анализ скрапа и отходов плутония (94%  $^{239}\text{Pu}$ , 6%  $^{240}\text{Pu}$ ), содержащихся в 55-галлонных (208 л) бочках и меньших по размеру контейнерах.

Использовался большой, с эффективностью 15 % (для полного счета нейтронов) NWCC, состоящий из 78 пропорциональных счетчиков с наполнением  $\text{VF}_3$  диаметром 5,0 см, которые были вставлены в полиэтиленовые пластины. NWCC был помещен в водяную защиту толщиной 60 см. Все счетчики были соединены параллельно с предусилителем и усилителем. Была использована схема совпадений со сдвиговым регистром, а время счета, приходящееся на образец, составляло 180 с. Для градуировки использовались стандартные образцы предприятия.

Полная скорость счета и скорость счета совпадений составили 15,2 и 0,6 имп/с на грамм плутония (5,8 %  $^{240}\text{Pu}$ ), соответственно. Соответствующие скорости счета фона составляли 3,9 и 0,16 имп/с, соответственно, на уровне моря и приблизительно в 4 – 6 раз больше на высоте 2,2 км из-за влияния космического излучения. Фон совпадений на уровне моря меньше или равен 10 мг  $^{240}\text{Pu}$ . Пространственный отклик от точки к точке варьируется в пределах  $\pm 10\%$  от усредненного по объему отклика. Добавленный в качестве материала матрицы полиэтилен, имеющий плотность 0,2 г/см<sup>3</sup>, понизил усредненный по объему отклик на 42 % и стал причиной больших отклонений в отклике (вплоть до  $\pm 30\%$ ).

## Топливные стержни МОКС [73]

Был проведен анализ топливных стержней реактора нулевой мощности ZPR, которые были загружены таблетками МОКС-топлива. Было два типа загрузки: тип F –  $(U_{0,85}, Pu_{0,15})O_2$  и тип G –  $(U_{0,70}, Pu_{0,30})O_2$ . Изотопный состав плутония был следующим:  $^{238}Pu$  (0,05 %),  $^{239}Pu$  (86,55 %),  $^{240}Pu$  (11,5 %),  $^{241}Pu$  (1,70 %) и  $^{242}Pu$  (0,2 %). Диаметр стержней составлял 0,95 см, а длина – 15,2 см, и в них содержалось 11,8 и 23,4 г Pu для типов F и G, соответственно.

Конфигурация, используемая для данного счетчика NWCC, представляла собой шесть пропорциональных счетчиков с наполнением  $BF_3$ , которые окружены полиэтиленом с небольшим колодцем для топливного стержня. Для каждого типа загрузки измерялись несколько стержней, которые затем подвергались разрушающему анализу с целью определения градуировочного соотношения скорости счета с массой плутония. В общей сложности были проанализированы 237 стержней, каждый из которых измерялся в течение 60 минут. Стержни были выбраны произвольным образом из общего количества, равного 19 065.

Поскольку изотопный состав 237 стержней был известен, результаты анализов можно было сравнить с известным содержанием плутония в 120 стержнях, которые были подвергнуты химическому анализу. Коэффициент вариации для одного неразрушающего измерения стержня равнялся 1,4 %. Среднее содержание плутония в стержнях типа F составляло  $13,35 \pm 0,06$  и  $13,19 \pm 0,02$  массовых процентов Pu при измерении с помощью NWCC и методом химического анализа, соответственно, а среднее содержание плутония в стержнях типа G составляло  $26,26 \pm 0,07$  и  $26,48 \pm 0,04$  массовых процентов Pu. Эти средние значения указывают на то, что NWCC имел смещение + 1,2 % для стержней типа F и – 0,8 % для стержней типа G.

Измерение порошка и скрапа  $PuO_2$  в технологической линии [74]

Анализировался плутоний (11 – 12 %  $^{240}Pu$ ) в технологических остатках (9 г Pu на банку) и порошок  $PuO_2$  (1 кг  $PuO_2$  на банку).

Детекторная система включала в себя кольцо из 15 пропорциональных счетчиков с  $^3He$ , окруженных полиэтиленовым замедлителем с колодцем диаметром 16 см, и была установлена в технологической линии. Банки, расположенные в перчаточном боксе, помещались в счетчик. Внешняя кадмиевая облицовка и дополнительный полиэтилен использовались для защиты NWCC от внешнего фона, в то время как внутренняя кадмиевая облицовка использовалась для уменьшения вынужденного деления. Этот детектор был предназначен для высокочувствительных (десятые доли грамма) измерений скрапа. Банки, содержащие 1 кг  $PuO_2$ , измерялись с использованием только пяти пропорциональных счетчиков.

Проводилось сравнение общего содержания Pu, полученного методом НРА, с результатами химического анализа. Общая масса 10 анализируемых учетных единиц массой 9 г каждая по результатам химического анализа составила 87,29 г Pu, а при использовании метода NWCC – 86,86 г Pu. Разброс значений НРА вокруг аналитических значений показывает среднюю квадратическую погрешность, равную 9 % без заметного смещения. Каждая из девяти банок, содержащая приблизительно 900 г, измерялась в течение 100 с, при этом неопределенность статистики

счета для каждого измерения составляла 4,5 %. Относительная средняя квадратическая погрешность, полученная по девяти учетным единицам, составила 4,6 %; что указывает на то, что статистика счета являлась главным источником случайной погрешности. Средняя масса Pu составила  $888 \pm 40$  г по сравнению с аналитическим значением, равным 874 г.

Остатки урана [75]

Были измерены остатки НОУ ( $\leq 5\%$   $^{235}\text{U}$ ) в банках диаметром 16 см и высотой 47 см. Масса содержимого банок изменялась в пределах от 0,16 до 31 кг урана.

«Тяжелые» банки (обычный вес  $\cong 11$  кг) помещались в счетчик совпадений тепловых нейтронов и измерялись в течение 200 с; легкие банки (обычный вес  $\cong 1$  кг) измерялись в течение 1000 с. Счетчик содержал восемнадцать детекторов на основе  $^3\text{He}$  со схемой совпадений с переменными воротами. Результаты сравнивались с заявленными значениями.

Были измерены семьдесят две банки, показавшие общее содержание  $^{238}\text{U}$ , равное 508 кг, по сравнению с заявленным значением, равным 490 кг; разница составила 3,5 %. Для тяжелых банок наблюдалась случайная погрешность  $\approx 5\%$  (СКП), а для легких банок СКП варьировались в пределах от 10 % до 15 %.

#### *Обзор производственных установок*

Колодезные счетчики нейтронных совпадений (изготовленные Национальной ядерной корпорацией) использовались для измерения содержания плутония в порошке МОКС-топлива, присутствующем в скрапе и отходах, с использованием спонтанного деления четных изотопов Pu. Массовая доля  $^{240}\text{Pu}$  составляла 8 %. Были использованы две отдельные системы, одна – для измерения упаковок размером до  $2 \times 2 \times 1$  фут ( $61 \times 61 \times 30$  см) и вторая – для измерения меньших по размеру контейнеров. В таблице 5.18 приводятся характеристики погрешности этих систем (случайные погрешности). В последнем столбце указано количество 2<sup>x</sup>-месячных периодов, в течение которых собирались данные. Случайные погрешности рассчитывались на основе параллельных измерений технологических материалов, обычно 15 параллельных измерений за 2<sup>x</sup>-месячный период.

Систематические погрешности для этих материалов приведены в таблице 5.19 для одного и того же времени измерения. Приведенные систематические погрешности рассчитаны на основе многократных измерений градуировочных стандартных образцов, которые были проведены за период от 6 до 8 месяцев. Используемый градуировочный график представлен в виде  $y = bx$ , где  $y$  – отклик прибора, а  $x$  – известное содержание Pu. Отклик прибора представляет собой скорректированное «чистое» количество импульсов (CN), вычисленное по формуле  $\text{CN} = R - G^2 T_1 / T$ , где  $R$  – число зарегистрированных импульсов истинных и случайных совпадений,  $G$  – полное число импульсов,  $T_1$  – 64 мкс (ширина ворот) и  $T$  – время измерения.

Для построения градуировочного графика использовалось от четырех до шести стандартных образцов. Стандартные образцы порошка МОКС состоят из порошка, который анализировался химическими методами; стандартные образцы загрязненной пластмассы и компактных отходов создавались посредством диспергирования МОКС по представительной матрице. Загрузки ЯМ охватывали значе-

ния, наблюдаемые в неизвестных образцах. Для каждого анализа измерялся один стандартный образец. Колодезные счетчики использовались в течение 4 лет.

**Таблица 5.18 – Плутонийсодержащий скрап, случайная погрешность**

Материал	Содержание Pu, г	Время измерения, с	Оценка массы, г Pu	Количество 2-месячных периодов сбора данных	Случайная погрешность (СКП), %
МОКС, порошок в банке емкостью 1 кварта (0,95 л)	от 30 до 150	500	96,2	5	4,4
МОКС в отходах, упакованных в пластиковые мешки, помещенные в картонные контейнеры с внешним диаметром 4 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> дюйма (12 см) и высотой 8 дюймов (20 см)	от 0 до 20	600	1,9	5	10,9
МОКС в спрессованных горючих отходах, масса от 40 до 50 фунтов (от 18 до 22 кг), упакованных в бумажные пакеты размером 10×10×18 дюймов (25×25×46 см), помещенные в пластиковый мешок; измеренных большим колодезным счетчиком.	от 0 до 40	500	12,5	4	7,6

**Таблица 5.19 – Плутонийсодержащий скрап, систематическая погрешность**

Материал	Оценка массы, г Pu	Количество 2-месячных периодов сбора данных	Систематическая погрешность (СКП), %
МОКС, порошок	111	3	3,0
МОКС, отходы, в пластиковых мешках	2,6	3	12,6
МОКС, спрессованные отходы	28,5	4	5,6

### 5.2.3 Методы быстрых совпадений: анализ совпадений быстрых нейтронов и гамма-квантов

Были разработаны активные системы с использованием методик быстрых совпадений (см. главу 6), которые также можно использовать для пассивного анализа Pu. В данном разделе обсуждаются эти системы, используемые в пассивном режиме.

#### *Описание метода*

Неразрушающий анализ спонтанно делящихся ЯМ можно выполнить посредством регистрации быстрых совпадений нейтронов и/или гамма-квантов. Когда происходит деление ядра, одновременно испускаются приблизительно два-три нейтрона и пять-семь гамма-квантов. Излучение, испускаемое образцом, регистрируется одним или несколькими большими органическими сцинтилляторами, чувствительными как к нейтронам, так и к гамма-квантам. Свет в пластмассовых

сцинтилляторах генерируется быстрыми нейтронами, главным образом, в результате упругих столкновений с ядрами водорода, а гамма-квантами, главным образом, в результате взаимодействия с атомными электронами. Для преобразования света в электрический сигнал сцинтилляторы соединяются в пары с фотоэлектронными умножителями (ФЭУ).

Если делящийся материал просматривают два детектора, можно проверить, достигли ли нейтроны и гамма-кванты детекторов одновременно. В общепринятой конфигурации электроники сигнал с детектора поступает на одноканальный анализатор, где амплитуда сигнала должна находиться между нижним и верхним уровнями дискриминатора. Нижний уровень используется для подавления небольших импульсов, возникающих от фона и шумов, а верхний уровень используется для подавления высокоэнергетического фона. Если сигнал попадает в пределы окна дискриминации, то дискриминатор генерирует выходной импульс постоянной амплитуды и ширины  $\tau$ .

Совпадающими считаются импульсы от двух дискриминаторов, которые перекрываются во времени; такая схема совпадений имеет разрешающее время  $2\tau$ . При обычном использовании систем совпадений несовпадающих импульсов намного больше. Если  $C_1$  и  $C_2$  выражают полные скорости счета импульсов для детекторов 1 и 2, то скорость счета случайных совпадений выражается как  $2C_1C_2\tau$ . Для уменьшения скорости счета случайных совпадений разрешающее время должно быть как можно более коротким. Для органических сцинтилляторов, используемых для регистрации гамма-квантов и нейтронов, разрешающее время может быть «быстрым» (от 5 до 100 нс), в зависимости от применения.

Обычно для анализа с использованием двух или более детекторов применяется метод двойных или тройных совпадений. Требование четырехкратного совпадения представляется возможным, но результирующая скорость счета мала и для статистики счета 1 % необходимо продолжительное время регистрации. Использование системы множественных совпадений значительно снижает влияние фона, возникающего от других типов радиоактивного распада и реакций ( $\alpha, n$ ) на материале матрицы.

Для целей быстрого анализа совпадений было разработано несколько систем измерений, которые различаются применением нейтрон-нейтронных, нейтрон-гамма или гамма-гамма совпадений. Если с помощью поглотителей какая-либо из этих систем становится менее чувствительной к нейтронам низкой энергии или гамма-квантам низкой энергии (или к тем и другим), то тогда она будет менее чувствительной и к неопределенностям, возникающим из-за эффектов ослабления в матрице; однако, скорости счета будут ниже.

#### *Области применения*

Эта методика может использоваться для анализа плутония, содержащего от 0,05 до 50 г  $^{240}\text{Pu}$  в разнообразных формах, включая оксид, МОКС-топливо, скрап и отходы. Еще одним возможным применением является анализ на  $^{238}\text{Pu}$ . Для большинства практических измерений интенсивности спонтанного деления  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  и нечетных изотопов Pu слишком низкие.

Размеры имеющихся приборов позволяют проводить измерения банок диаметром до 30 см и высотой до 130 см. Некоторые модели предназначены для 55-галлонных (208 л) бочек с отходами.

### *Характеристики погрешности*

Характеристики погрешности приведены в таблице 5.20.

### *Оборудование*

Несколько быстрых пластмассовых сцинтилляторов образуют колодец, в который помещается образец (см. рисунок 5.26, на котором показан эскиз счетчика нейтронов «Рэндом драйвер» – типичной быстрой системы совпадений). Для каждого сцинтиллятора необходимы фотоэлектронный умножитель, источник питания и предусилитель. Кроме того, требуются быстродействующая электроника совпадений и пересчетные устройства. Для градуировочных и аналитических вычислений к большинству систем был подсоединен программируемый калькулятор. Образец можно вращать и перемещать.

Для множественных совпадений используется требование быстрых совпадений в пределах от 50 до 100 нс; можно использовать двойные, тройные, четырехкратные или совпадения с большей кратностью, а также – однократные, в зависимости от применения. При более высоких множественностях скорости счета уменьшаются; как правило, используются двойные и тройные совпадения. При тройных совпадениях скорость счета ниже, чем у системы двойных совпадений, но она менее чувствительна к фону. Отношения множественностей могут быть использованы для поправки на ослабление.

Измерение образцов различных размеров можно осуществлять либо за счет использования детекторной системы соответствующего размера, посредством перемещения детекторов для настройки на большие или меньшие диаметры, либо за счет перемещения образца. Система анализа с изотопным источником ISAS (Isotopic Source Assay System), показанная на рисунке 5.27, регулируемый измеритель делений с изотопным источником ISAF (Isotopic Source Adjustable Fissiometer System) и «Рэндом драйвер» являются серийно изготавливаемыми системами, которые могут использоваться для этих измерений. Стоимость системы такого типа колеблется от 100 000 до 140 000 долларов США. Использование этих приборов в активном режиме обсуждается в главе 6.

### *Основные источники погрешности*

Эффекты матрицы, самопоглощение и размножение – все это может стать причиной погрешностей в аналитических определениях. Все эти эффекты могут привести к большим систематическим погрешностям в тех случаях, когда градуировочные стандартные образцы отличаются от измеряемых образцов по своему составу и материалу матрицы.

Материал водородосодержащей матрицы может стать причиной некорректного анализа из-за замедления нейтронов спонтанного деления до энергии ниже порогов детектора. Нейтронно-поглощающий или нейтронно-замедляющий материал может также изменить величину размножения нейтронов. Материал матрицы с высоким атомным номером  $Z$  или большое количество ЯМ могут уменьшить интенсивность гамма-квантов спонтанного деления за счет ослабления.

Таблица 5.20 – Характеристики погрешности: анализ быстрых совпадений нейтронов и гамма-квантов<sup>1)</sup>

Тип образца	Содержание ЯМ	Контейнер	Время измерения, мин	Характеристики погрешности (СКП), %		Ссылка
				Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
Металлические пластины, толщина 0,025 см, 93,4% <sup>239</sup> Pu, 6% <sup>240</sup> Pu	от 0,5 до 5,0 г <sup>240</sup> Pu	–	–	–	Система ISAF	78
PuO <sub>2</sub>	от 0,1 до 0,3 г <sup>240</sup> Pu	металлическая банка емкостью 0,5 л	10	Порог обнаружения системы = 10 мг <sup>240</sup> Pu	«Рэндом драйвер», разработанный для небольших образцов	79
Pu в горючем скрапе	от 0 до 60 г Pu	металлическая бочка вместимостью 208 л	5	16 (для 0,16 г <sup>240</sup> Pu)	Детектор множественности делений	80

1) Все данные взяты из обзора литературы.

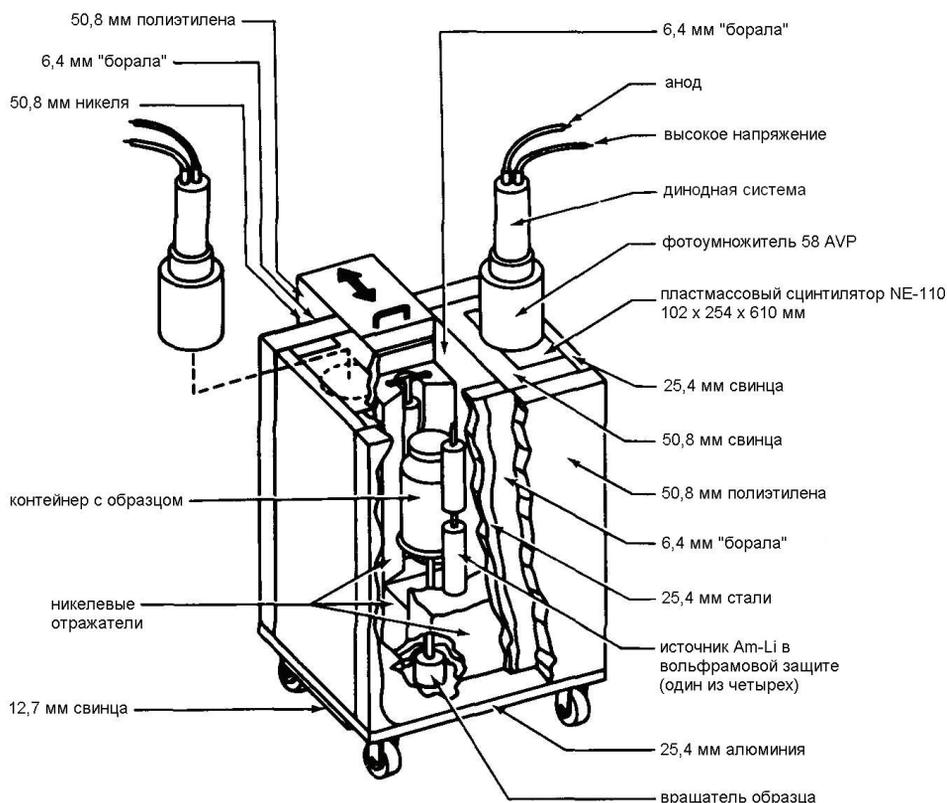
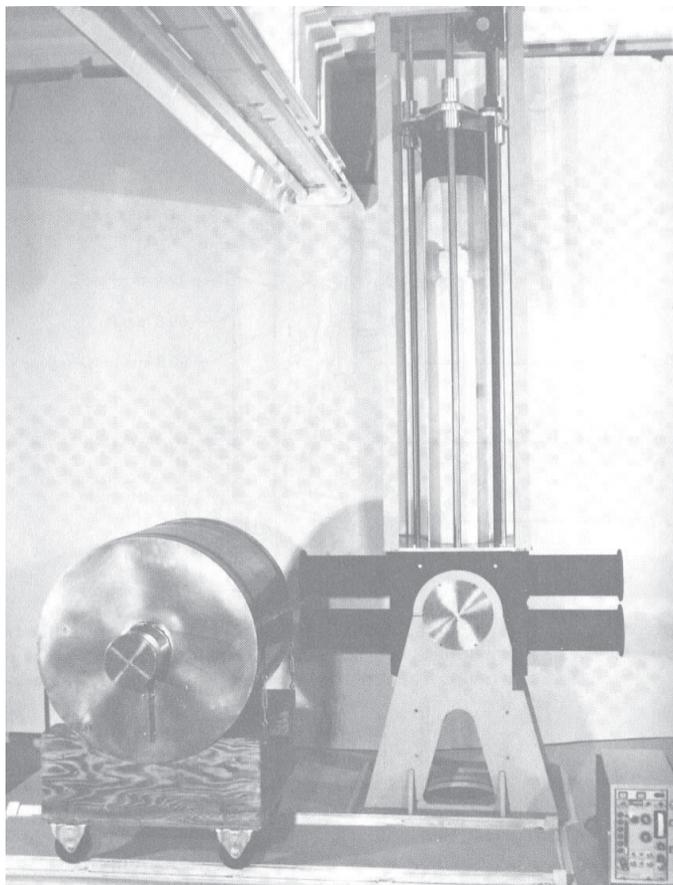


Рис. 5.26. Вид счетчика «Рэндом драйвер» Модель-III в разрезе. На рисунке не показаны два пропорциональных  $^3\text{He}$ -счетчика, размещенных по диагонали в углах измерительной полости. Для пассивного анализа источники  $\text{Am-Li}$  не используются [81]

Эффект размножения относительно больше для образцов с большим содержанием делимого материала и может привести к некорректно высоким результатам анализа. Также на примесях легких элементов (Li, Be, B, C, O, F, Na, Mg, Cl) могут происходить реакции ( $\alpha, n$ ), генерируя случайные совпадения и вынужденное нейтронное деление. В последнем случае коррелированные нейтроны и гамма-кванты, которых нельзя отличить от таких же нейтронов и гамма-квантов, получающихся в результате событий спонтанного деления, приведут к завышенному результату анализа.

Световой выход сцинтиллятора относительно нечувствителен к температуре. Световой выход от наиболее часто используемого сцинтиллятора NE102 (изготовитель: «Ньюклар Энтерпрайзис») не зависит от температуры в диапазоне от  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  до  $+20\text{ }^\circ\text{C}$  и уменьшается на 5%, когда температура увеличивается до  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Однако проблему может представлять дрейф, вызванный температурной чувствительностью ФЭУ, кроме случаев, когда система используется в помещении с контролируемой температурой.



*Рис. 5.27. Система анализа с изотопным источником ISAS. Цилиндрический контейнер с левой стороны предназначен для хранения нейтронного источника  $^{252}\text{Cf}$  при работе системы в активном режиме. В состав системы входят четыре больших пластмассовых сцинтиллятора, а также устройства вращения и перемещения образца. В держателе образца видна 10-литровая бутылка. (Фотография любезно предоставлена корпорацией «АйЭрТи»)*

#### *Требования по контролю качества измерений*

Для достижения наиболее точных результатов измерений необходимо контролировать изменения в матрице анализируемых учетных единиц, особенно замедлитель и материалы с высоким  $Z$ , а также материалы с высокими сечениями поглощения нейтронов (поглотители нейтронов). Из-за широкого разнообразия обычно измеряемых составов и чувствительности этого метода анализа к составу, контролепригодные «физические» стандартные образцы обычно не доступны. Для каждого из типов материалов, для которых известно, что изменение типа материала значительно влияет на результаты анализа, потребуются отдельные стандартные образцы, охватывающие диапазон анализируемых масс ЯМ.

Во всех этих системах используются ФЭУ, а нормировочный стандартный образец должен использоваться, по крайней мере, ежедневно для поправки на дрейф

ФЭУ во времени. В качестве нормировочного источника может быть использован источник  $^{252}\text{Cf}$  массой 50 нг. Контроль температуры помещения, где находится прибор, уменьшит дрейф.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Для градуировки системы требуется измерение ряда стандартных образцов, которые охватывают представляющий интерес диапазон масс ЯМ. Если отклик линейный и проходит через начало координат при вычерчивании отклика в виде функции массы ЯМ, то уравнение градуировки выражается следующим образом:

$$M = CRK, \quad (5-40)$$

где  $M$  – масса  $\text{Pu}$  в граммах;  $CR$  – число импульсов в секунду для образца; и  $K$  – средний коэффициент наклона графика для градуировочных источников, г/(имп/с).

В тех случаях, когда отклик нелинейный, требуется подгонка соответствующего функционального выражения к результатам измерений методом наименьших квадратов. Количество  $^{240}\text{Pu}$  (и, следовательно,  $\text{Pu}$ ) определяется с использованием полученного градуировочного графика. Для «Рэндом драйвера» используется уравнение, связывающее массу  $M$  со скоростью счета  $CR$ , которое имеет следующий вид:

$$CR = \frac{aM}{1 + bM}, \quad (5-41)$$

где  $a$  и  $b$  – коэффициенты, определенные при аппроксимации графика методом наименьших квадратов [1, 81].

#### *Обзор выбранной литературы*

##### Металлические пластины [78]

Анализируемый материал представлял собой металлические пластины толщиной 0,025 см, содержащие приблизительно 5 г  $^{240}\text{Pu}$ . Изотопный состав был следующим: 93,4 %  $^{239}\text{Pu}$  и 6,0 %  $^{240}\text{Pu}$ . При применении регулируемого измерителя делений с изотопным источником ISAF, работа с которым проводилась в помещении с кондиционированным воздухом, использовались тройные совпадения. Отклик был линейный в диапазоне от 0,5 до 5 г  $^{240}\text{Pu}$ .

##### Порошок $\text{PuO}_2$ [79]

Анализируемым материалом был порошок  $\text{PuO}_2$ . Использовались тройные совпадения от состоящей из четырех детекторов регистрирующей системы «Рэндом драйвер», предназначенной для измерения образцов небольшого размера. Для эффективной массы  $^{240}\text{Pu}$  в диапазоне от 0,1 до 0,3 г отклик был линейным. При 10-минутном измерении чувствительность системы составила 10 мг  $^{240}\text{Pu}$ .

##### Горючие отходы [80]

Анализируемым материалом являлся  $^{240}\text{Pu}$  в 55-галлонной (208 л) бочке, заполненной бумагой и тканью.

Система имеет десять жидких сцинтилляторов диаметром 5 дюймов (12,7 см) и толщиной 60 дюймов (152,4 см), которые расположены полукругом, чтобы разместить 55-галлонную бочку. В качестве диагностического индикатора для

$^{239}\text{Pu}$  использовался детектор NaI. Использовалось устройство для вращения бочки. Система обеспечивала регистрацию совпадений от 2 из 10 до 10 из 10 импульсов.

При требовании совпадений 3 из 10 импульсов были измерены два стандартных образца топливных таблеток с результатами  $0,05 \pm 0,01$  г ( $1\sigma$ ) и  $0,41 \pm 0,01$  г ( $1\sigma$ )  $^{240}\text{Pu}$  при измерениях продолжительностью 2000 с. Приведенные неопределенности обусловлены только статистикой счета. При 5-минутном измерении могло быть измерено 0,16 г  $^{240}\text{Pu}$  с погрешностью 16 % ( $1\sigma$ ). В диапазоне от 0,01 до 60 г  $^{240}\text{Pu}$  отклик определялся как линейный.

#### 5.2.4 Регистрация альфа-излучения: измерения альфа-излучения в технологической линии

Альфа-излучение используется при определении содержания как плутония, так и урана, а также относительных содержаний изотопов. Короткий пробег альфа-излучения (приблизительно десятки микрометров) обуславливает необходимость химической обработки материала образца с целью получения тонкого образца, пригодного для регистрации альфа-частиц. Если известна удельная активность (например, распад/с-г ЯМ), то в этом случае скорость счета альфа-частиц можно использовать для измерения содержания ЯМ. Определение относительного содержания изотопов по амплитуде импульсов с использованием альфа-спектрометрии рассматривается в разделе 4.8.2.

Несмотря на то, что наиболее частое использование регистрации альфа-излучения в целях анализа включает в себя измерение в хорошо контролируемых условиях, возможен контроль концентрации Pu в жестких внешних условиях технологической линии на заводе по переработке топлива, и это применение обсуждается в данном разделе. Измерение концентрации ЯМ, включающее химические методы, рассматривается в разделе 4.9.6.

##### *Описание метода*

Измерение суммарного количества испускаемых тонким образцом ЯМ альфа-частиц в единицу времени можно использовать для определения количества присутствующего ЯМ. Это измерение может быть использовано для контроля количества раствора Pu, протекающего мимо детектора. Раствор может содержать продукты деления, создающие высокий фон бета- и гамма-излучения. Эти растворы представляют собой часть материала в технологических линиях на заводе по переработке топлива. Могут использоваться тонкие детекторы – либо стеклянные сцинтилляторы, активированные церием, либо кремниевые поверхностно-барьерные детекторы. Стеклянные сцинтилляторы могут находиться в непосредственном контакте с растворами, содержащими Pu, тогда как для изоляции кремниевых детекторов от технологического раствора необходим тонкий барьер. Необходима дискриминация бета- и гамма-излучения, которое может быть более интенсивным, чем альфа-излучение. Бета-частицы, имеющие более длинный пробег, проходят через тонкий детектор и оставляют в нем небольшую часть энергии, тем самым генерируя импульсы, амплитуда которых намного меньше амплитуды импульсов от альфа-частиц. Для измерения интенсивности альфа-излучения нижний

уровень дискриминатора устанавливается выше амплитуд импульсов, вызванных бета-частицами. Несмотря на то, что стеклянные сцинтилляторы имеют худшее разрешение, чем полупроводниковые детекторы, они гораздо менее чувствительны к радиационному, химическому и механическому повреждению.

#### *Области применения*

Стеклянные сцинтилляторы применялись для контроля потока отходов в процессе извлечения плутония из облученного урана (ПУРЭКС-процесса) на заводе по переработке топлива, которые имеют концентрации Pu от  $10^{-4}$  до 5 г/л.

#### *Характеристики погрешности*

Характеристики погрешности метода приведены в таблице 5.21.

**Таблица 5.21 – Характеристики погрешности: измерения альфа-излучения в технологической линии<sup>1)</sup>**

Тип образца	Диапазон концентраций, г/л Pu	Контейнер	Характеристики погрешности (СКП), %		Замечания	Ссылка
			Случайная погрешность	Систематическая погрешность		
Растворы нитрата Pu	от $10^{-4}$ до 1	Проточная камера из нержавеющей стали и стекла	–	–	Отклик линейен концентрации	82
Растворы нитрата Pu	от $10^{-4}$ до 3	Проточная камера из нержавеющей стали и стекла	–	5	Нечувствительность к активности продуктов деления	83

1) Все данные взяты из обзора литературы.

#### *Оборудование*

Стеклянный сцинтилляционный детектор, активированный церием, подсоединяется к проточной камере, которая направляет жидкость вдоль передней поверхности сцинтиллятора. Проточная камера находится в экранированной ячейке и соединяется с технологической линией при помощи линии пробоотбора. Толщина слоя растворов, которые подаются на детектор, варьируется от 0,1 до 0,5 мм в зависимости от оцененной активности анализируемого потока. Для системы необходимы фотоумножитель, предусилитель, стабильный источник высокого напряжения, усилитель, одноканальный анализатор и счетчик-интенсиметр. Предусилители и последующая электроника могут быть размещены в более доступной области без ухудшения рабочих характеристик. Используя дополнительную электронику, можно управлять сигнализацией технологической системы, реагирующей на скорость счета выше или ниже заданных уровней. Многоканальный анализатор упрощает настройку и градуировку детектора. Вся система, включая электронику, стоит 22 000 долларов США.

Для системы с кремниевым детектором может потребоваться проточная камера с защитным барьером для детектора. Необходимая электроника аналогична той, что требуется для системы со стеклянным сцинтиллятором, за исключением того, что ФЭУ не требуется.

#### *Основные источники погрешности*

Уровни дискриминатора устанавливаются так, чтобы отсеять сигналы от бета- и гамма-излучения; тем не менее, увеличенная скорость счета при высокой бета-активности может давать вклад в скорость счета, если уровни дискриминатора будут установлены достаточно низко. Увеличение чувствительности имело место при более высоких концентрациях Pu ( $\approx 3$  г/л) и, возможно, является результатом наложения импульсов при наблюдаемых высоких скоростях счета (40 000 имп/с). Плутоний может также осаждаться на детекторе или защитном барьере, вызывая появление фона, зависящего от времени, что потребует значительной поправки на фон при низких концентрациях Pu. **Неравномерность плотности протекающей жидкости и присутствие других альфа-излучателей также могут привести к появлению погрешностей.** Поскольку встроенный в линию монитор не делает различий между альфа-частицами, исходящими от разных изотопов, изменения в изотопном составе могут привести к систематическим погрешностям в градуировке. Различные выгорания будут приводить к широким изменениям в удельной активности [83].

#### *Требования по контролю качества измерений*

Уровень дискриминации устанавливается при помощи источника бета-частиц, например,  $^{90}\text{Sr}$  и источника альфа-частиц  $^{241}\text{Am}$ . Уровень дискриминации устанавливается выше основной части энергетического спектра бета-излучения на уровне от 20 % до 30 % от амплитуды альфа-пика. При наибольших концентрациях Pu (3 г/л) могут возникнуть сдвиги коэффициента усиления ФЭУ вплоть до 10 % [83] и это необходимо проверять во время первичных градуировок.

Система градуируется при помощи растворов, содержащих известные концентрации Pu, протекающих через измерительную камеру. Концентрации должны охватывать диапазон концентраций образца. Зависимость скорости счета от концентрации, которая является линейной в широком диапазоне концентрации Pu, можно определить методом наименьших квадратов.

Проверку стабильности системы следует проводить регулярно при помощи образцового источника, как и измерение фона для проверки на осаждение Pu.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Соотношение измеренного количества импульсов от образца в секунду с концентрацией Pu выражается при помощи градуировочного графика (в предположении, что между раствором образца и градуировочным раствором различий не имеется). Для градуировки и измерения образцов должен использоваться один и тот же уровень дискриминации. Для описания градуировочного графика при наивысших концентрациях могут потребоваться нелинейные или кусочно-линейные зависимости.

*Обзор выбранной литературы*

Растворы нитрата плутония [82]

Были проанализированы растворы нитрата плутония, которые содержали от  $10^{-4}$  до 1 г/л Pu. Концентрации измерялись в целях контроля процесса при помощи встроенных в линию детекторов.

Для обеспечения циркуляции раствора Pu с изменяющейся концентрацией мимо стеклянного сцинтиллятора толщиной 0,25 мм, активированного церием, использовался лабораторный испытательный контур. Толщина образца составляла 3,2 мм. При концентрации  $10^{-4}$  г/л Pu скорость счета составила 100 имп/мин, а при концентрации 1,0 г/л –  $8,3 \times 10^5$  имп/мин. Камера источника была изготовлена из полированной нержавеющей стали, допускающей дезактивацию. Используемый уровень дискриминации составлял 20 % амплитуды импульса от альфа-излучения.

Испытания, проводимые с радиевым D-E-F источником бета-излучения и источником  $^{137}\text{Cs}$ , показали, что эти источники не влияют на отклик. Отклик на концентрацию Pu оказался линейным во всем диапазоне концентрации. В последствии характеристики погрешности этой установки на линии пробоотбора завода по переработке топлива были удовлетворительными.

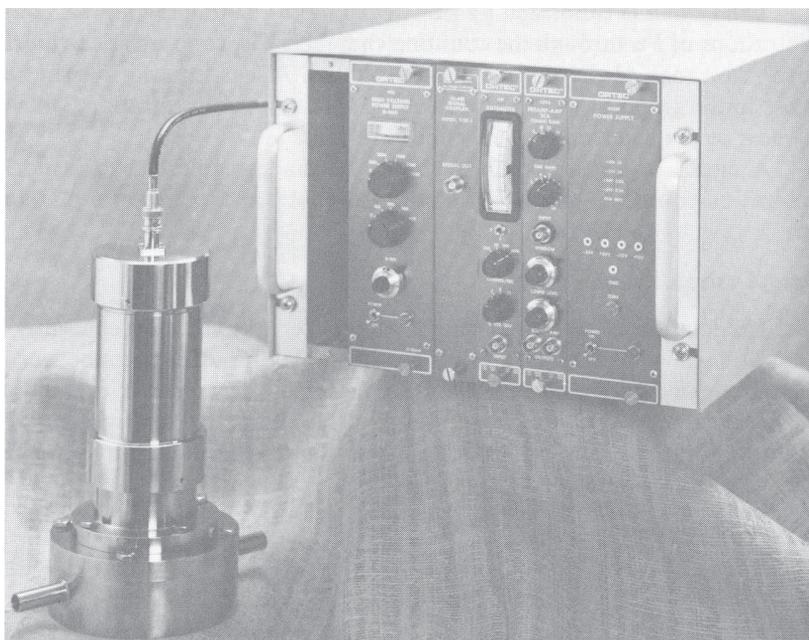


Рис. 5.28. Монитор альфа-излучения в технологической линии. (Фотография любезно предоставлена корпорацией «АйЭрТи»)

Растворы нитрата плутония [83]

Были проанализированы кислые растворы, содержащие от  $10^{-4}$  до 3 г/л Pu, с добавлением изменяющихся количеств  $^{90}\text{Sr}$ . Система со стеклянным сцинтил-

лятором, активированным церием (монитор альфа-излучения), использовалась в лабораторном испытательном контуре с циркулирующими по нему кислыми растворами, которые содержали растворы Pu с концентрациями от  $10^{-4}$  до 3 г/л. Рисунок 5.28 – это фотоснимок монитора альфа-излучения в технологической линии. Для создания макета технологического потока, который содержит Pu легководного реактора (LWR) с низким выгоранием, использовался поток толщиной 0,28 мм. Дискриминация импульсов бета-частиц была проверена посредством добавления  $^{90}\text{Sc}$  к растворам при концентрации от  $10^3$  до  $10^8$  (распадов/мин)/мл.

При установке уровня дискриминации на 30 % амплитуды пика полного поглощения альфа-излучения и для растворов с концентрациями 0,01, 0,06 и 1,4 г/л Pu скорость счета альфа-частиц не зависела от уровня бета-активности  $^{90}\text{Sr}$  в диапазоне от  $10^3$  до  $10^8$  (распадов/мин)/мл. Для 10 стандартных образцов с концентрацией Pu в диапазоне от  $10^{-4}$  до 2 г/л чувствительность к альфа-излучению составила  $52,0 \pm 2,6$  (имп/с)/(мкКи/мл). Погрешность рассчитывалась на основе средних значений 500 спектров, измеренных в течение 10 с, автоматически набранных для каждой концентрации.

## 5.2.5 Калориметрический анализ

### Описание метода

Радиометрический калориметр – это устройство, предназначенное для измерения теплоты, выделяющейся при распаде радиоактивных материалов. Теплоту генерирует радиоактивный распад как U, так и Pu, но для перерабатываемых в настоящее время в больших количествах ЯМ только Pu, вследствие своего более короткого периода полураспада и, следовательно, более высокой удельной активности, генерирует достаточное количество тепла для того, чтобы его можно было точно измерить. Большая часть энергии распада плутония высвобождается в виде альфа- или бета-частиц и преобразуется в теплоту при поглощении в материале. Небольшая часть энергии распада уносится от калориметра нейтронами и гамма-квантами, но эта энергия меньше, чем 0,01 % всей энергии. Таким образом, калориметрический анализ Pu состоит из измерения калориметром теплоты, высвобожденной вследствие радиоактивного распада Pu, и определения соответствующего аналитического коэффициента для преобразования результата калориметрического измерения в массу Pu.

Аналитическим коэффициентом для калориметрии является эффективная удельная мощность  $P_{eff}$  выраженная в ваттах на грамм Pu.  $P_{eff}$  – это функция удельной мощности  $P_i$  и относительных количеств  $R_i$  каждого из изотопов Pu и  $^{241}\text{Am}$ :

$$P_{eff} = \sum_i R_i P_i \quad (5-42)$$

Рекомендуемые методы градуировки калориметров, а также определения  $P_{eff}$  подробно изложены в стандарте Национального института стандартизации США ANSI N15.22-1975 [84], где представлены два метода определения эффективной удельной мощности. Первый метод, известный как эмпирический, включает в себя микрокалориметрическое измерение и химический анализ небольшой аликвоты материала.  $P_{eff}$  определяется как

$$P_{eff} = \frac{W}{Pu}, \quad (5-43)$$

где  $W$  – измеренная тепловая мощность аликвоты, Вт;

$Pu$  – общее содержание  $Pu$  в аликвоте, г.

В тех случаях, когда концентрация  $Pu$  слишком низка для точного химического анализа, или когда требуется полностью неразрушающий анализ, для определения  $P_{eff}$  можно использовать расчетный метод. В этом случае относительные содержания всех изотопов  $Pu$  и  $^{241}Am$  определяются независимо, а  $P_{eff}$  вычисляется из уравнения (5-42). Рекомендуемые значения для  $P_i$  представлены в ANSI N15.22.

Для наиболее точного определения  $P_{eff}$  расчетным методом можно использовать масс-спектрометрию, альфа-спектрометрию и/или гамма-спектрометрию высокого разрешения для жидкостей с тем, чтобы определить изотопный состав. Также для неразрушающего определения  $P_{eff}$  можно использовать гамма-спектрометрию высокого разрешения для твердых веществ.

Калориметрический анализ имеет некоторые особые преимущества перед химическим анализом и другими методами неразрушающего анализа: (1) коэффициент преобразования остается неизменным (с поправкой на ядерный распад) по мере сохранения в неизменном состоянии изотопного состава; таким образом, один и тот же коэффициент можно применить ко всем плутонийсодержащим материалам из конкретной партии  $PuO_2$ , включая  $PuO_2$ , смешанные оксиды и скрап; (2) измеряемый атрибут (теплота) непосредственно связан с содержанием  $Pu$ ; (3) измерение мощности не зависит от матрицы, поскольку не подвержено переменному самоослаблению гамма-излучения и нейтронного излучения в матрице образца; (4) калориметрия является высокоточным и прецизионным методом; и (5) калориметрический анализ является прослеживаемым в соответствии с требованиями национальной системы измерений.

Некоторые существенные ограничения метода измерений заключаются в том, что калориметр не может отличить теплоту, выделяемую при радиоактивном распаде, от теплоты, выделяемой другими источниками, как, например, при химических реакциях; и в тех случаях, когда используется химически неоднородный материал, требуются точные измерения изотопного состава.

#### *Области применения*

Калориметрия применялась для разнообразных твердых веществ, содержащих  $Pu$ , включая металлы, сплавы, оксиды, фториды, смешанные оксиды  $U-Pu$ , а также отходы и скрап (например, зола, зольные остатки, неспеченный кек, тигли и графитовые зачистки). Ввиду своей нечувствительности к эффектам матрицы, калориметрический анализ технологических материалов часто используется для получения градуировочных данных для других методов НРА [85].

Были изготовлены установки, способные измерять контейнеры диаметром от 1 до 30,5 см (емкостью от 16 мл до 30 л) и топливные стержни длиной до 3 м. Верхний предел количества  $Pu$ , который можно измерить калориметром, определяется только соображениями ядерной безопасности. У приборов, используемых

в производственных условиях, пределы чувствительности простираются от 0,01 до 0,2 г Pu/л, в зависимости от  $P_{eff}$  плутония и чувствительности прибора.

#### *Характеристики погрешности*

Точность и надежность калориметрического анализа зависят, главным образом, от количества присутствующего Pu и от методов, используемых для определения  $P_{eff}$ .

Для материалов с высокими концентрациями Pu (например, металлы, оксиды и сплавы) случайные и систематические погрешности сопоставимы с погрешностями методик химического анализа [86]. Причиной этого является то, что при более высоких концентрациях Pu (> 100 г Pu/л) **достижимы измерения мощности со случайными и систематическими погрешностями, равными 0,1 %, или менее. Кроме того, если материалы имеют высокую концентрацию,  $P_{eff}$  можно определить эмпирическим методом, включающим прямое сравнение с химическим анализом.**

В тех случаях, когда для определения  $P_{eff}$  используется расчетный метод, систематические погрешности, составляющие от 0,1 % до 0,2 %, **появляются из-за неопределенностей в удельных мощностях, рекомендованных в ANSI N15.22.** Они измеряются повторно с целью снижения таких неопределенностей до уровня менее 0,1 %. **Измерения такого рода будут включены в следующую редакцию ANSI N15.22.**

При наиболее точных измерениях изотопного состава случайные погрешности расчетных методов приближаются к погрешностям эмпирического метода. Например, при использовании гамма-спектрометрии растворов высокого разрешения были получены случайные погрешности от 0,1 % до 0,6 % ( $2\sigma$ ) для очень разных изотопных составов. Аналогично, в тех случаях, когда высокоточная масс-спектрометрия объединена с альфа-спектрометрией  $^{238}\text{Pu}$ , были достигнуты случайные погрешности в диапазоне от 0,1 % до 0,5 %. **В том случае, когда масс-спектрометрия применяется также для анализа  $^{238}\text{Pu}$ , случайные погрешности составляют от 0,2 % до 1,2 %. В общем случае точность анализа  $^{238}\text{Pu}$  часто является определяющим фактором для величины случайной погрешности, поскольку удельная мощность  $^{238}\text{Pu}$  почти в 300 раз выше мощности  $^{239}\text{Pu}$ .** При применении гамма-спектрометрии твердых веществ погрешность анализа Pu составляет от 0,5 % до 1,5 %.

Время, затрачиваемое на анализ, зависит от калориметра, размера образца и метода, применяемого для определения  $P_{eff}$ . Для небольших образцов (например, в ампулах объемом 10 мл) **время измерения калориметра варьируется от 15 мин до 1 ч.** Для технологических образцов (например, в жестяных банках диаметром 11 см) **время измерения калориметра варьируется от 4 до 16 ч.** Более короткое время анализа достигается при использовании прогнозирования равновесия и/или методов сервоуправления для ускорения измерения. Время выполнения определения  $P_{eff}$  зависит от используемого метода: эмпирический метод или расчетный метод. Время измерения для гамма-спектрометрического измерения варьируется от 15 мин до 16 ч для растворов и от 4 до 16 ч для твердых веществ.

Вследствие природы данного метода сводные таблицы с характеристиками погрешности (таблицы 5.22 и 5.23) разделены на две части: характеристики погрешности измерений теплоты и характеристики погрешности измерений эффективной удельной мощности. Суммарную неопределенность в граммах Pu можно оценить, объединив дисперсии погрешностей для двух компонентов анализа согласно уравнениям (5-48) и (5-49). Некоторые результаты приведены в таблице 5.24.

### Оборудование

#### Измерение мощности

Несмотря на то, что было разработано множество конструкций калориметров, самые удачные подпадают под общепринятую категорию калориметров теплового потока. Калориметр теплового потока состоит из камеры для образца, которая термически изолирована температурным градиентом от окружающей среды с постоянной температурой (рисунок 5.29).

Когда образец Pu помещается в камеру для образца, температура повышается или падает до тех пор, пока теплота, теряемая через температурный градиент, не сравняется с теплотой, выделяемой образцом:

$$W_S = \frac{T_S}{R_{th}}, \quad (5-44)$$

где  $W_S$  – тепловая мощность образца, Вт;

$T_S$  – повышение температуры, которое вызвано образцом, °C;

$R_{th}$  – тепловое сопротивление калориметра, °C/Вт.

Таким образом, повышение температуры в калориметре пропорционально мощности образца, и  $R_{th}$  – коэффициент пропорциональности:

$$T_S = R_{th}W_S \quad (5-45)$$

Градуировка выполняется посредством использования электрической тепловой энергии или тепловой энергии стандартных образцов, изготовленных на основе  $^{238}\text{PuO}_2$ :

$$R_{th} = \frac{T_{std}}{W_{std}}, \quad (5-46)$$

где  $W_{std}$  – тепловая мощность стандартного образца, Вт;

$T_{std}$  – повышение температуры, которое вызвано стандартным образцом, °C.

Для считывания различных электрических сигналов обычно требуются потенциометр или цифровой вольтметр, которые обладают способностью разрешения сигналов на уровне микровольт.

Таблица 5.22 – Характеристики погрешности: измерения теплоты

Материал	Контейнер (диаметр × длина), см	Количество, г Pu	$P_{эф}$ , мВт/г Pu	Время анализа, ч	Характеристики погрешности (СКП), %		Источник <sup>1)</sup> Ссылка
					Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
PuO <sub>2</sub>	жестяная банка типа 404, диаметр 10,8 см	600	2,4	8	0,10	0,09	C
					0,03	0,03	Л
				8	0,04	0,04	
					0,17	0,13	
	жестяная банка типа 404	1000	5,1	от 3 до 8	0,03	–	Л
					0,03	–	
PuO <sub>2</sub>	жестяная банка типа 404	от 200 до 2200	от 2,4 до 10	8	0,02	–	Л
					0,02	–	
Pu в полистирольных блоках	жестяная банка типа 404	от 40 до 200	2,4	8	0,04	0,03	П
					0,08	0,03	П
Pu металл,	жестяная банка типа 404	2200	2,4	24	0,2	–	
					–	–	
PuO <sub>2</sub>	банка объемом 1 галлон (3,8 л)	от 50 до 500	2,4	12	0,25	0,05	П
					0,5	0,08	
твердый скрап	12×25	от 10 до 200	2,4	8	0,75	0,25	
					0,27	от 0,1 до 0,5	П
PuO <sub>2</sub> , Pu металл, МОКС	2,8×7,6	от 40 до 200	2,4	8	0,08 до 0,6	0,09	
					0,2	0,2	П
	1,5×5,0	от 6 до 60	2,4	2,5	0,3	0,1	
					0,3	0,1	П
PuO <sub>2</sub> , Pu металл, МОКС	2,0×6,0	от 4 до 20	2,4	1	0,05	0,04	П
					0,25	0,10	П
	топливный стержень, размер 1×90	от 50 до 200	3,0	0,5	0,2	–	Л
					–	–	
<sup>238</sup> PuO <sub>2</sub>	16,5×30,5	от 100 до 200	450	1,5	0,10	0,04	П
					0,14	0,05	П

1) Л – обзор литературы, П – обзор производственных установок, С – обзор программ межлабораторных сличений.

Таблица 5.23 – Характеристики погрешности: измерения эффективной удельной мощности

Материал	Метод	Изотопный состав, % <sup>239</sup> Pu	Время анализа, ч	Характеристики погрешности (СКП), %		Источ-ник <sup>1)</sup>	Ссылка
				Случайная погрешность	Систематическая погрешность, %		
PuO <sub>2</sub> и Pu металлы	Эмпирический: 100 г Pu/л	от 70 до 94	–	от 0,04 до 0,09	0,06	Л/С	86
		Все	–	Диапазон: от 0,04 до 0,55 Среднее значение: 0,33	Диапазон: от 0,1 до 0,4 Среднее значение: 0,11	Л/С	86
	Расчетный: масс-спектрометрия	94 (NBS-948)	–	Диапазон: 0,15-0,55 Среднее значение: 0,33	Межлабораторное смещение: от 0,1 до 1,1 Среднее значение: 0,5	Л/С	86, 89
		84 (NBS-946)	–	Диапазон: от 0,13 до 0,60 Среднее значение: 0,35	Межлабораторное смещение: от 0,3 до 2,0 Среднее значение: 0,6	Л/С	86, 89
		80 (UK-131)	–	Диапазон: от 0,15 до 0,42 Среднее значение: 0,24	Межлабораторное смещение: от 0,2 до 1,0 Среднее значение: 0,6	Л/С	86, 90
		86	–	от 0,14 до 0,36	0,07	Л	( <sup>2)</sup> )
		76	–	от 0,10 до 0,12	от 0,06 до 0,11	Л	( <sup>2)</sup> )
		70	–	от 0,13 до 0,20	от 0,06 до 0,08	Л	( <sup>2)</sup> )
	Масс-спектрометрия (альфа-спектрометрия <sup>238</sup> Pu)	94	–	0,09	<0,2	Л	86, 90
		86	–	от 0,06 до 0,29	от 0,06 до 0,09	Л	86, 90
		76	–	от 0,05 до 0,34	от 0,06 до 0,10	Л	( <sup>2)</sup> )
		70	–	от 0,08 до 1,1	от 0,06 до 0,30	Л	( <sup>2)</sup> )
	Гамма-спектрометрия растворов (плюс изотопная корреляция для <sup>242</sup> Pu [96])	94	–	0,1	–	Л	86, 91
		90	–	0,2	–	Л	86, 91
		86	16	0,08	0,06	Л	86, 91
		76	22	0,20	0,08	Л	( <sup>2)</sup> )
		70	20	0,08	0,06	Л	( <sup>2)</sup> )
		76	–	0,17	–	Л	92
		70	–	0,32	–	Л	92
		от 72 до 98	2,8	1,2	0,4	Л	86
Низкая плотность (зола)	Гамма-спектрометрия твердых веществ (плюс изотопная корреляция для <sup>242</sup> Pu [96])	от 72 до 98	5,5	1,2	0,4	Л	86
		98	2,8	3,6	1,1	П	
Низкая плотность		от 91 до 93	2,8	0,85	0,10	П	

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 5.23 – Характеристики погрешности: измерения эффективной удельной мощности (окончание)

Материал	Метод	Изотопный состав, % <sup>239</sup> Pu	Время анализа, ч	Характеристики погрешности (СКП), %		Источ-ник <sup>1)</sup>
				Случайная погрешность	Систематическая погрешность, %	
Высокая плотность	Низкая плотность	от 86 до 91	5,5	0,91	0,24	П
		от 80 до 86	2,8	1,6	0,50	П
		от 70 до 76	2,8	1,3	0,33	П
Низкая плотность (1 % Am)	Низкая плотность (1 % Am)	85	2,8	1,3	0,20	П
		86	2,8	0,83	0,14	П
Оксиды, металлы, сульфаты	С двумя детекторами	от 71 до 93	13,3	1,0	–	Л
		93	от 2 до 10	от 0,1 до 0,2	–	Л
Топливо высокопоточ-ной испы-тательной установки на быстрых нейтронах	Среднее значение потока	–	–	2,35	–	Л
		–	–	0,65	–	Л

- 1) Л – обзор литературы, П – обзор производственных установок, С – обзор программ межлабораторных сличений
- 2) D. R. Rogers, W. W. Rodenburg, R. J. Seiller and R. L. Goss «Experimental Evaluation of Calibration Alternatives for Calorimetric Assay of Reactor-Grade PuO<sub>2</sub>» («Экспериментальная оценка альтернативных методов градуировки калориметрического анализа реакторного PuO<sub>2</sub>», Отчет MRC-Mound, в процессе подготовки).

Таблица 5.24 – Характеристики погрешности: калориметрический анализ

Материал	Определение $R_{eff}$	Характеристики погрешности (СКП), %		Источник <sup>1)</sup>
		Случайная погрешность	Систематическая погрешность	
Оксиды, МОКС и металл в жестяной банке типа 404, от 200 до 2200 г Рu	Химический анализ	от 0,05 до 0,59	от 0,07 до 0,42	Л
		Среднее значение: 0,17	Среднее значение: 0,22	
	Масс-спектрометрия	от 0,13 до 0,63	от 0,07 до 2,0	П/С
		Среднее значение: 0,3	Среднее значение: 0,5 (межлабораторное смещение)	
Масс-спектрометрия и альфа-спектрометрия	от 0,06 до 1,1	от 0,07 до 0,33	Л	
	Среднее значение: 0,4	Среднее значение: 0,15		
Гамма-спектрометрия растворов и изотопная корреляция	от 0,09 до 0,36	0,08	Л	
	от 0,1 до 1,5	от 0,1 до 0,5		
Скрап Рu в контейнерах объемом 1 галлон (3,8 л): от 50 до 500 г Рu от 20 до 1200 г Рu	Масс-спектрометрия	от 0,28 до 1,0	0,1 до 0,65	Л/П
		от 0,25 до 1,3	0,08 до 0,39	
	Гамма-спектрометрия твердых веществ и изотопная корреляция	от 0,09 до 0,36	0,08	Л
		от 0,9 до 3,6	0,10 до 1,1	

1) Л – обзор литературы, П – обзор производственных установок, С – обзор программ межлабораторных сравнений.

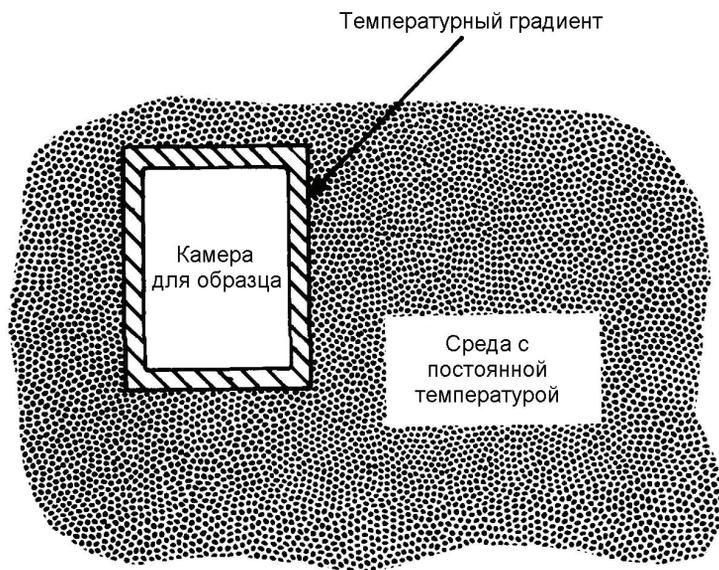


Рис. 5.29. Схема калориметра теплового потока

Приближение к равновесию является функцией нескольких экспонент с различными временными константами, связанными с удельной теплотой и теплопроводностями таких элементов, как источник, контейнер, камера калориметра и носители температурных градиентов. Производится периодический замер перепада температур, или он отслеживается на регистрирующем устройстве до тех пор, пока колебания температуры не снизятся до такой степени, что будут удовлетворять требуемой точности.

Поскольку в функции калориметрии входит, по существу, измерение температуры, она часто бывает чувствительной к колебаниям температуры помещения. Поэтому с целью обеспечения стабильной исходной температуры для калориметра используется металлический блок с регулируемой температурой, несколько концентрических зон регулирования температуры с возрастающей точностью, или водяная баня, регулируемая с точностью до  $\pm 0,001^\circ\text{C}$ .

С целью увеличения отношения сигнал-шум и повышения стабильности прибора также часто используется установка-«близнец», термически и физически идентичная установке для образца.

Такие приборы нелегко производить серийно, но они изготавливались некоторыми лабораториями Министерства энергетики США, и для них имеются готовые чертежи. Ожидаемая стоимость каждого такого прибора колеблется в пределах от 25 000 до 80 000 долларов США, в зависимости от размера образца, точности измерений, времени, затрачиваемого на анализ, и степени необходимой автоматизации.

#### Определение эффективной удельной мощности

Для эмпирического метода требуются микрокалориметр и возможность проведения анализа Pu. Были разработаны несколько микрокалориметров с погрешностью  $\pm 0,10\%$  на уровне 10 мВт (анализ плутония рассматривается в разделе 4.9).

Для расчетного метода требуется возможность определения относительного изотопного содержания  $^{241}\text{Am}$  и  $\text{Pu}$ .

#### *Основные источники погрешности*

Самое важное ограничение этого метода заключается в том, что калориметр не может отличить теплоту, выделенную в результате радиоактивного распада, от теплоты, выделенной другими источниками, такими, как химические реакции.

Как правило, помехи от химических реакций минимизируются за счет использования герметизированных контейнеров и ограничения применимости метода только для сухих твердых веществ. Калориметрию нельзя рекомендовать для растворов, содержащих  $\text{Pu}$ , до тех пор, пока не появятся дополнительные данные о кинетике и термодинамике конкретных систем. Помехи от химических реакций или от других тепловыделяющих изотопов можно обнаружить посредством: (1) наблюдения за временной зависимостью калориметрического измерения с целью обнаружения химических реакций, (2) гамма-спектрометрии с целью обнаружения загрязнения продуктами деления, (3) сравнения результатов анализа  $\text{Pu}$  с результатами анализа по независимой методике и (4) информации, получаемой при контроле технологического процесса.

#### *Требования по контролю качества измерений*

##### *Доступные стандартные образцы*

Для градуировки калориметра имеются два типа стандартных образцов, прослеживаемых в соответствии с требованиями Национального бюро стандартов (НБС). Может быть использован либо электронагревательный прибор, либо стандартные образцы теплоты, содержащие аттестованные количества  $^{238}\text{Pu}$ . В общем случае предпочтение отдается стандартным образцам, поскольку они обеспечивают градуировку всей системы. Были изготовлены стандартные образцы теплоты с диапазоном мощности от 2 мВт до 40 Вт.

Для градуировки кулонометров, масс-спектрометров и другого оборудования имеются стандартные образцы изотопного состава и содержания  $\text{Pu}$ , которые аттестованы НБС. (Для получения более подробной информации о конкретных приборах см. соответствующие разделы данного справочника).

##### *Градуировка/сертификация/поверка*

Поддерживать адекватное обеспечение единства измерений при измерении мощности относительно легко. Стандартные образцы теплоты на основе  $^{238}\text{Pu}$  измеряются сначала для установления первичной градуировки, а после этого периодически измеряются для обеспечения уверенности в том, что первичная градуировка по-прежнему действительна. Частота измерений стандартных образцов может варьироваться от ежедневных измерений до ежемесячных. Более редкие измерения обычно связаны с измерениями скрапа, для которых нестабильность калориметра является незначительной по сравнению с изменчивостью определения  $P_{\text{eff}}$ . Типовой план метрологического обеспечения единства измерений вместе с численными примерами можно найти в работе [95]. Следует также использовать программы обеспечения единства измерений для различных составляющих определения  $P_{\text{eff}}$ .

*Требования по анализу результатов измерений*

Требования к данным

Для калориметрического анализа **Pu** необходима следующая информация:

$W_S$  – мощность образца, Вт;

$R_i$  – отношения массы  $^{241}\text{Am}$  к массе всех изотопов **Pu**, г/г **Pu**;

$T_1$  – дата проведения калориметрического измерения;

$T_2$  – дата проведения измерений изотопного состава **Pu**;

$T_3$  – дата проведения измерений  $^{241}\text{Am}$ .

В том случае, если применяется эмпирический метод, требуется следующая дополнительная информация:

$Pu$  – содержание **Pu** в аналитической аликвоте;

$W_A$  – мощность аналитической аликвоты, Вт.

## Расчет

Принимая во внимание данные, перечисленные в предыдущем параграфе, каждое из изотопных отношений сначала приводится к дате калориметрического измерения. Затем отношения нормируются таким образом, чтобы сумма массовых долей **Pu** **равнялась 1**, а  $P_{eff}$  рассчитывается по уравнению (5-42). Количество **Pu** ( $G_{Pu}$ ) определяется делением мощности образца  $W_S$  на  $P_{eff}$  (определенную расчетным или эмпирическим методом):

$$G_{Pu} = \frac{W_S}{P_{eff}}. \quad (5-47)$$

Неопределенность анализа оценивается из неопределенности отдельных компонент. Например, в тех случаях, когда используется эмпирический метод,

$$S^2(G_{Pu}) = S^2(W_S) + S^2(W_A) + S^2(Pu), \quad (5-48)$$

где  $S^2$  – относительная дисперсия погрешности указанной в скобках переменной.

В том случае, если используется расчетный метод, оценка погрешности включает в себя неопределенности в измерении мощности, измерениях изотопного состава и удельных мощностях различных изотопов  $P_i$ :

$$S^2(G_{Pu}) = S^2(W_S) + \sum_i \left[ \frac{R_i P_i}{P_{eff}} \right]^2 [(S^2(R_i) + S^2(P_i))]. \quad (5-49)$$

Для получения подробной информации о расчетах и оценках погрешностей см. работы [84, 95].

*Обзор выбранной литературы*

Плутонийсодержащие сырьевые топливные материалы [86]

Были проанализированы материалы с высокой концентрацией **Pu**, такие как  $\text{PuO}_2$ , металлический **Pu** и МОКС-топливо. В новом исследовании, завершеном в 1977 г., оценивалась надежность калориметрического анализа для использования в измерениях отправителя/получателя. Оценки приведены в таблице 5.25.

Металл и оксид плутония [90, 97]

Анализировались  $\text{PuO}_2$  и металлический  $\text{Pu}$  четырех разных изотопных составов с содержанием  $^{239}\text{Pu}$  от 70 % до 93 %.

Были проведены масс-спектрометрический анализ и альфа-спектрометрический анализ  $^{238}\text{Pu}$ . Кроме того, в целях сравнения, при помощи эмпирического метода была определена  $P_{\text{eff}}$ . Как и ожидалось, измерение  $^{238}\text{Pu}$  оказалось самым большим источником погрешности вследствие его высокой удельной мощности (см. таблицу 5.26).

**Таблица 5.25 – Характеристики погрешности: надежность калориметрического анализа при измерениях плутония отправителем/получателем**

Вариант	Метод	Случайная погрешность (СКП, $2\sigma$ ), %		Систематическая погрешность (СКП, $2\sigma$ ), %	
		Диапазон	Среднее значение	Диапазон	Среднее значение
1	Только калориметрия (обмен ваттами)	от 0,03 до 0,37	0,17	от 0,023 до 0,14	0,07
2	Калориметрия плюс $P_{\text{eff}}$ (эмпирический метод)	от 0,07 до 1,1	0,33	от 0,10 до 0,40	0,22
3	Калориметрия плюс $P_{\text{eff}}$ (расчетный метод) с применением альфа- или масс-спектрометрии, или обоих методов	от 0,15 до 1,1	0,62	от 0,11 до 0,61	0,31
4	Калориметрия плюс $P_{\text{eff}}$ (расчетный метод) с применением гамма-спектрометрии жидкостей	от 0,12 до 1,1	0,43	от 0,11 до 0,58	0,27
5	Калориметрия плюс $P_{\text{eff}}$ (расчетный метод) с применением гамма-спектрометрии твердых веществ	от 0,25 до 3,0	1,5	от 0,13 до 1,0	0,52

Плутонийсодержащие твердые вещества [97]

Проводились измерения твердых плутонийсодержащих веществ в балк-форме, которые содержали более 400 г  $\text{Pu}$ . Измерения выполнялись с помощью транспортабельного калориметра, предназначенного для инспекторов Министерства энергетики, а также с помощью гамма-спектрометрической системы высокого разрешения. Чтобы калориметрические измерения и измерения гамма-излучения можно было проводить одновременно, калориметр был сконструирован таким образом, чтобы содержать минимальное количество материала, которое могло бы ослабить гамма-излучение. Для образцов, содержащих более 400 г  $\text{Pu}$ , погрешность калориметра составила 0,3 %. При объединении с измерениями гамма-излучения точность определения  $\text{Pu}$  составила 1,0 % при проведении измерений, продолжавшихся всю ночь, и 1,2 % при проведении измерений, продолжавшихся 4 ч.

**Таблица 5.26 – Определение эффективной удельной мощности  $P_{eff}$  с использованием альфа-спектрометрии, масс-спектрометрии или обоих методов**

Лаборатория	$^{239}\text{Pu}$ , %	Случайная погрешность (СКП), %	Систематическая погрешность (СКП), %	Смещение от эмпирического метода
Альфа-спектрометрия $^{238}\text{Pu}$ и масс-спектрометрия				
1	94	0,07	0,06	0,17
1	93	0,10	0,06	0,25
1	86	0,06	0,06	0,11
1	73	0,05	0,06	0,21
1	70	0,08	0,06	0,07
2	86	0,29	0,09	0,17
2	73	0,34	0,10	0,63
2	70	1,15	0,30	1,90
Только масс-спектрометрия				
1	86	0,14	0,07	0,07
1	73	0,12	0,06	0,02
1	70	0,20	0,08	0,62
2	86	0,72	0,07	-0,31
2	73	0,20	0,12	0,12
2	70	0,26	0,06	0,10

Образцы металлического плутония для межлабораторного сличения [86 и 89]

Были проанализированы образцы изотопного состава плутония, предназначенные для межлабораторного сличения.  $P_{eff}$  была рассчитана по данным об изотопном составе, полученным при проведении масс-спектрометрии и/или альфа-спектрометрии. Измерения проводились в рамках программы межлабораторного сличения металлических образцов. Каждая лаборатория представила отчеты по результатам анализа изотопного состава трех образцов: двух стандартных образцов НБС (NBS-946 и NBS-948) и образца UK-131. Были использованы результаты за 1976 г.

Для трех изотопных составов средние значения случайных погрешностей составили от 0,2 % до 0,4 % (см. таблицу 5.27). Средние значения систематических погрешностей, основанные на межлабораторном смещении, составляли от 0,5 % до 0,76 %.

**Таблица 5.27 – Характеристики погрешности:  $P_{eff}$  вычисленная по результатам межлабораторного сличения металлических образцов<sup>1)</sup>**

Образец	Содержание $^{239}\text{Pu}$ , %	Случайная погрешность, %			Межлабораторное смещение, %			Количество лабораторий
		Мини-мальная	Макси-мальная	Средняя	Мини-мальное	Макси-мальное	Среднее	
UK-131	80	0,15	0,45	0,22	0,14	0,98	0,5	5
NBS-946	84	0,14	0,60	0,36	0,35	2,0	0,76	5
NBS-948	93	0,15	0,53	0,34	0,05	1,1	0,58	4

1) Программа Министерства энергетики (МЭ) по сличению результатов измерения Pu на различных установках подрядчиков МЭ.

Образцы PuO<sub>2</sub> [89]

Анализировались образцы PuO<sub>2</sub> с низким выгоранием, которые находились в банках типа 404 (диаметром 10,8 см). Четыре образца, по 600 г каждый (1,4 Вт), были распределены по четырем различным объектам Министерства энергетики. Каждый объект выполнял калориметрические измерения, а три из них выполняли разрушающие измерения изотопного состава (масс-спектрометрия и альфа-спектрометрия).

Среднеквадратические погрешности измерений мощности для четырех лабораторий составили: 0,08 %, 0,14 %, 0,02 % и 0,03 %. Величины смещения от среднего значения результатов сличения при измерении мощности составили: + 0,04 %, + 0,02 %, + 0,01 % и – 0,07 %. Смещения от межлабораторного среднего значения при измерении  $P_{eff}$  составили – 0,10 %.

## Растворимые плутонийсодержащие материалы [86, 92, 97]

Был проведен анализ плутонийсодержащих материалов, которые необходимо полностью растворять. Гамма-спектрометрия жидких образцов обеспечивает простой, но эффективный, метод определения  $P_{eff}$ . Ганнинк из Ливерморской национальной лаборатории им. Лоуренса (ЛЛНЛ) оценил случайные погрешности в диапазоне от 0,2 % до 0,4 % для соединений Pu, содержащих от 40 % до 93 % <sup>239</sup>Pu. Основываясь на измерениях, выполненных в ЛЛНЛ, Ядерными службами залива Эллайд и на заводе «Саванна Ривер», эти оценки подвергли проверке для изотопных составов, содержащих от 70 % до 94 % <sup>239</sup>Pu (см. таблицу 5.28). Поскольку <sup>242</sup>Pu не имеет полезного, характеризующего его гамма-излучения, его нельзя измерить, используя данный метод. Его следует оценивать либо по средним значениям, определенным с помощью масс-спектрометрии, либо используя методы изотопной корреляции [96].

**Таблица 5.28 – Характеристики погрешности определения  $P_{eff}$ : гамма-спектрометрия жидкостей**

Содержание <sup>239</sup> Pu, %	Относительная суммарная погрешность, %	Ссылка
93	0,10	88
90	0,23	88
87	0,07	87
78	0,18	
74	0,14	87
70	0,31	

## Различные плутонийсодержащие материалы [86]

Были проанализированы оксид, зола, полистироловые кубы и разнообразный скрап. Содержание <sup>240</sup>Pu составляло от 2 % до 4 %.

Эффективная удельная мощность  $P_{eff}$  определялась с помощью изотопных гамма-спектрометрических измерений твердых веществ. Для материалов с высокой плотностью, таких, например, как металлы, время измерения составляло 20 000 секунд при скорости счета 2000 имп/с. Время измерения материалов с низкой плотностью, таких, например, как зола, составляло 10 000 секунд при скорости счета 3 000 имп/с.

Погрешность, определенная на основе повторных измерений, лежала в диапазоне от 0,5 % до 1,0 % (СКП), а погрешность измерений мощности составила 0,05 % (СКП). Результат измерения смещен на 3,3 % ниже при низком выгорании Pu и на 4,8% выше при самых высоких значениях выгорания. В результате анализа линейной регрессии смещения получается линия с нулевым смещением при 91 %  $^{239}\text{Pu}$  и коэффициентом наклона, равным  $-0,237\% / \% ^{239}\text{Pu}$ . Систематическая погрешность, как результат неопределенности этой линии, составляет 0,4 % при 91 %  $^{239}\text{Pu}$ .

#### Плутоний-238 [86]

Был проведен анализ отправляемых партий  $^{238}\text{PuO}_2$  с содержанием 170 г на контейнер, измеренных в двух лабораториях. В обеих лабораториях применялись одинаковые калориметры по типу водяной бани. Каждый контейнер выделял приблизительно 100 Вт мощности. Эффективная удельная мощность рассчитывалась на основе масс-спектрометрических измерений.

Среднее межлабораторное смещение составило 0,03 % за 2<sup>х</sup>-годовой период. Прецизионность приборов в двух лабораториях составила 0,1 % и 0,3 % (СКП).  $P_{\text{eff}}$  рассчитывалась в единицах Вт/г  $^{238}\text{Pu}$ , поскольку  $^{238}\text{Pu}$  представляет собой учитываемый материал. В связи с тем, что 99,9 % теплоты выделяет  $^{238}\text{Pu}$ , неопределенность в  $P_{\text{eff}}$  была незначительной ( $< 0,02\%$ ).

### 5.3 Определение изотопного состава урана и плутония

Определение изотопного состава ЯМ для учетных целей обычно выполняется масс-спектрометрическим методом. Применение данного метода обеспечивает наиболее точные результаты, но требует дорогостоящего оборудования и относительно продолжительного времени для получения окончательных результатов анализа. Методы пассивного неразрушающего анализа можно использовать для подтверждающих измерений изотопного состава всего инвентарного количества материала в тех случаях, когда представительный пробоотбор и масс-спектрометрический анализ могут быть слишком дорогими и продолжительными. Используемые методы пассивного НРА включают в себя гамма-спектрометрию низкого (NaI) и высокого (Ge) разрешения, а также нейтронные измерения.

При определенных условиях измеренную интенсивность гамма-линии от одного изотопа можно использовать для определения относительного содержания этого изотопа. Это применение обсуждается в подразделе 5.3.1.1. Измерение интенсивности гамма-излучения от известных масс чистых растворов U и Pu для анализа изотопного состава обсуждается в разделе 5.3.1.3. Большинство изотопов U и Pu, или продуктов их радиоактивного распада испускают такое гамма-излучение, что измеренные отношения интенсивностей различных линий гамма-излучения могут дать информацию об относительном содержании изотопов. Методы отношений интенсивностей линий гамма-излучения для определения относительного содержания изотопов рассматриваются в разделе 5.3.1.2. Пассивные нейтронные измерения обогащения рассматриваются в разделе 5.3.2.

Регистрация альфа-частиц тонких, специально подготовленных образцов используется для определения  $^{238}\text{Pu}$  в качестве дополнения к методу масс-спектрометрии. Это применение описано в главе 4, раздел 4.8.2.

### 5.3.1 Гамма-спектрометрия

Для определения изотопного состава ЯМ используются три пассивные гамма-спектрометрические методики: измеритель обогащения, отношения интенсивностей гамма-линий и прямые измерения. Если говорить о практическом использовании, то измеритель обогащения использовался, главным образом, для подтверждения обогащения U; метод отношений интенсивностей гамма-линий использовался, в основном, для определения изотопного состава Pu, а прямое измерение конкретных гамма-квантов использовалось для определения изотопного состава Pu и U в растворах.

#### 5.3.1.1 Измеритель обогащения

##### Описание метода

Гамма-излучение, которое испускается конкретным изотопом ЯМ в образце, и которое по мере выхода из образца ослабляется, главным образом, в самом ЯМ (самоослабление), можно использовать для определения количества присутствующего изотопа. В том случае, если толщина образца больше, по крайней мере, нескольких средних длин свободного пробега для характеризующего ЯМ гамма-излучения, то применяется принцип «измерителя обогащения», и интенсивность гамма-излучения прямо пропорциональна относительному количеству присутствующего изотопа. Для U можно определить обогащение по  $^{235}\text{U}$ , а для Pu – массовые доли нескольких изотопов. Для гамма-излучения с энергией 186 кэВ, испускаемого  $^{235}\text{U}$ , средняя длина свободного пробега в уране меньше, чем 0,4 мм, поэтому «толстый» образец на самом деле может быть довольно тонким физически. Августсон и Рейли [3], Бишоп, Куртц и Вайцорек [60], Кулл и Джинэйвен [98] подробно изложили теорию принципа измерителя обогащения; поэтому в данном справочнике будет дано только его краткое описание.

В том случае, если коллимированный детектор просматривает образец U+матрица, скорость счета ( $CR$ ) детектора задается [3] следующим уравнением:

$$CR = I \Gamma \varepsilon A \rho_U \int_0^{\infty} \exp[-(\mu_U \rho_U + \mu_m \rho_m)x] dx, \quad (5-50)$$

где  $I$  – изотопное обогащение;

$\Gamma$  – удельный выход гамма-излучения ЯМ, квант/(с·г  $^{235}\text{U}$ );

$\varepsilon$  – суммарная эффективность регистрации с учетом поглощения в контейнере;

$A$  – просматриваемая площадь образца, см<sup>2</sup>;

$\rho$  – плотность, г/см<sup>3</sup> (нижние индексы  $U$  и  $m$  обозначают уран и матрицу);

$\mu$  – массовый коэффициент ослабления, см<sup>2</sup>/г;

$x$  – расстояние (в пределах образца) до переднего края образца, см.

После интегрирования можно получить следующее выражение:

$$CR = \frac{K I}{1 + \mu_m \rho_m / \mu_U \rho_U}, \quad (5-51)$$

где  $K = \Gamma \varepsilon A / \mu_U$  является константой. Если  $\mu_m \rho_m / \mu_U \rho_U \leq 0,1$ , то знаменатель в уравнении (5-51) равен приблизительно 1, и скорость счета пропорциональна обогащению с погрешность 10 % или меньше. При анализе обогащения по  $^{235}\text{U}$  в материале матрицы с низким атомным номером  $Z$  ( $Z_m \leq 30$ ) с использованием гамма-излучения с энергией 186 кэВ  $\mu_m / \mu_U \approx 0,1$  и  $\mu_m \rho_m / \mu_U \rho_U \leq 0,1$ , если  $\rho_m / \rho_U \leq 1$ . Если градуировка выполняется с помощью стандартных образцов, имеющих такой же химический состав, что и анализируемая учетная единица, но с другим обогащением, знаменателем можно пренебречь.

Для урана в форме, отвечающей требованию измерителя обогащения, после градуировки с помощью стандартных образцов с известным обогащением измерение гамма-излучения с энергией 186 кэВ от  $^{235}\text{U}$  позволяет определить обогащение образца. Для этого измерения может быть использован детектор NaI. Изотопные отношения плутония можно определить, измеряя при помощи германиевых детекторов гамма-излучение, присущее разным изотопам. Можно измерить вклады от  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  и  $^{241}\text{Pu}$ , но  $^{242}\text{Pu}$  не испускает полезного гамма-излучения.

Массовую долю плутония  $\rho_{Pu} / (\rho_{Pu} + \rho_U)$  для МОКС-топлива можно определить с помощью измерения гамма-излучения методом измерителя обогащения. Измеренная скорость счета,  $CR$ , связана с массовой долей,  $E$ , следующим выражением:

$$CR = K F I E, \quad (5-52)$$

где  $K = \Gamma \varepsilon A / \mu_{Pu}$  – градуировочный коэффициент;

$$F \cong \left[ 1 - \frac{\rho_U (\mu_{Pu} - \mu_U)}{(\rho_U + \rho_{Pu}) \mu_{Pu}} + \frac{32}{239} \frac{\mu_O}{\mu_{Pu}} \right]^{-1}.$$

Обычно  $F \approx 1,0$  и является постоянным при изменении  $E$  в ограниченном диапазоне  $E$ ;  $\mu_O$  – массовый коэффициент поглощения кислорода. Если массовая доля  $E$  плутония известна, то изотопное обогащение  $I$  можно определить с помощью уравнения (5-52) [99, 100].

### Области применения

Данный метод нашел свое основное применение в исследованиях большого количества баллонов с  $\text{UF}_6$  и контейнеров с порошком низкообогащенного  $\text{UO}_2$ . Измерения используются для проверки паспортных значений, приведенных на «ярлыках». Применение этого метода ограничено толстыми однородными образцами, такими как металл, оксид, таблетки и  $\text{UF}_6$ . Измерения можно выполнять при всех уровнях обогащения.

### Характеристики погрешности

Характеристики погрешности метода приведены в таблице 5.29.

### Оборудование

Измерения обогащения можно выполнять с помощью детекторов NaI для урана и Ge-детекторов для плутония и смешанных оксидов. Системам с NaI требуются детектор, фотоумножитель, предусилитель, усилитель, стабильный источник питания и два одноканальных анализатора. Системы на основе Ge(Li)-детектора включают в себя детектор, предусилитель, усилитель, стабильный источник пита-

ния, АЦП и многоканальный анализатор или небольшой компьютер. На рисунке 5.30 показана портативная серийная система с NaI. Электронный модуль называется стабилизированным аналитическим измерителем SAM (Stabilized Assay Meter). Небольшой источник  $^{241}\text{Am}$  прикрепляется к кристаллу NaI, и для стабилизации прибора используются импульсы постоянной амплитуды от альфа-распада  $^{241}\text{Am}$ . Стоимость системы составляет приблизительно 3300 долларов США. Несмотря на то, что для измерений U германиевая система не нужна, ее использование упрощает вычитание фона. Стоимость германиевых систем составляет 15 000 – 25 000 долларов США, в зависимости от сложности системы. Системы, основанные на детекторах из особо чистого германия, могут быть портативными, но для охлаждения такого детектора на месте его использования должен быть в наличии жидкий азот. Для измерения толщины стенок баллона с  $\text{UF}_6$  требуется ультразвуковой толщиномер.

#### *Источники погрешности*

В этом подразделе обобщена подробная информация о причинах возникновения погрешностей при измерениях методом измерителя обогащения, представленная Бишопом, Куртцом, Вайцорекком [60] и Джинэйвенном [98]. Чтобы метод был применимым, материал должен быть «толстым»; то есть его толщина должна составлять несколько длин свободного пробега для характеризующего ЯМ гамма-излучения. Материал должен быть однородным, поскольку в данном методе обычно анализируется тонкий слой на поверхности. В том случае, если стандартные образцы отличаются по своему химическому составу от анализируемых учетных единиц, должна поддерживаться относительная плотность  $\rho_m \mu_m / \rho_s \mu_s < 0,1$ , где  $s$  означает ЯМ. В последнем случае погрешность анализа составит 10 % или меньше.

Детектор гамма-излучения должен быть коллимирован для того, чтобы он мог просматривать только анализируемый материал, и этот материал не должен иметь пустот в просматриваемой области. Просматриваемый материал должен быть материалом, в достаточной степени представительным для основной массы материала. В оксидах из печи для сжигания отходов была замечена стратификация, ведущая к переменному обогащению.

Таблица 5.29 – Характеристики погрешности: измерение обогащения<sup>1)</sup>

Тип образца	Изотопный состав	Контейнер	Объем контейнера, л	Характеристики погрешности (СКП), %		Примечания	Ссылка
				Случайная погрешность «НРА – пасп.»	Среднее значение «НРА – пасп.» «пасп.»		
UF <sub>6</sub> (твердое вещество)	от 1,3 % до 3,1 % <sup>235</sup> U	Баллоны типа 30А и 30В	763	–	0,3	Требуется измерение толщины	101
UF <sub>6</sub> (твердое вещество)	от 3,1 % до 97,7 % <sup>235</sup> U	Баллоны типа 5А	8	–	3,2; 3,4	Требуется измерение толщины	101, 102
UO <sub>2</sub> , порошок	от 0,2 % до 4,4 % <sup>235</sup> U	Ведро	18,9	< 0,6	–		103
U, металл	93 % <sup>235</sup> U	–	–	–	1,9		102
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , зола печи для сжигания отходов ( <sup>235</sup> U (80 % U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ))	от 1 % до 20 % <sup>235</sup> U	Банка	8	≤ 1	–	Определение стратификации обогащения. Детектор Ge (Li)	104
UO <sub>2</sub> , PuO <sub>2</sub> , МОКС; таблетки (от 1,6 % до 9 % Pu)	–	–	–	от 0,3 до 0,4	–	Характеристики погрешности для оценки массовой доли Pu (на основе 3 образцов)	99
UO <sub>2</sub> , PuO <sub>2</sub> , МОКС; порошок (от 2 % до 17 % Pu)	от 70 % до 87 % <sup>239</sup> Pu	Бутыль в запечатанной банке	от 0,5 до 1,0	<sup>238</sup> Pu, 1,6 <sup>239</sup> Pu, 0,3 <sup>240</sup> Pu, 4,3 <sup>241</sup> Pu, 0,3	–		100

1) Все данные взяты из обзора литературы.

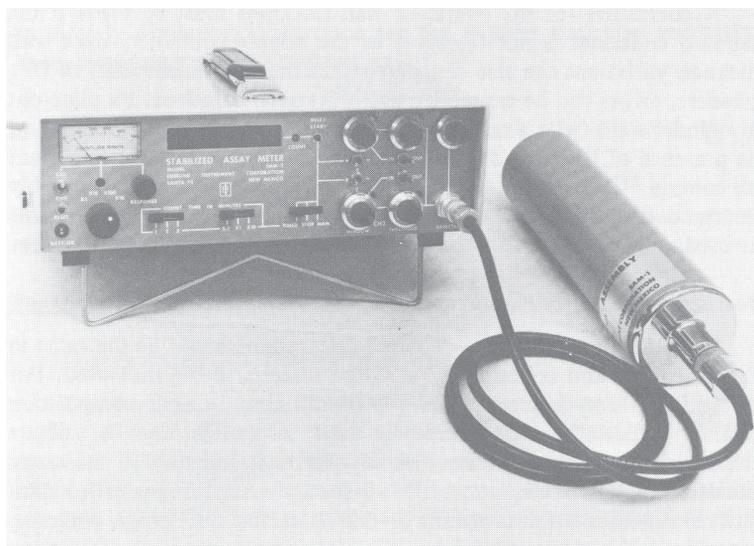


Рис. 5.30. Детектор NaI, фотоумножитель и модуль SAM-II. (Фотография любезно предоставлена корпорацией «Эберлайн Инструмент»)

Поправка на толщину стенок контейнера должна осуществляться в том случае, если контейнер стандартного образца – не такой же, как контейнер для анализируемого образца, поскольку разная толщина стенок также может быть причиной погрешностей. При анализе обогащения  $UF_6$  в баллонах погрешности могут быть вызваны разной толщиной стенок, осаждением протоактиния на стенках баллона (что приводит к изменению фона гамма-излучения) и наличием «остатков». Уран, только что выделенный из установки по переработке топлива, может содержать  $^{237}U$  (период полураспада 6,75 дней), имеющий гамма-излучение с энергией 208 кэВ, которое при использовании детекторов NaI может перекрываться с гамма-излучением с энергией 185,72 кэВ, испускаемым  $^{235}U$ .

#### *Требования по контролю качества измерений*

Стандартные образцы обогащения для градуировки должны быть той же химической формы и находиться в том же типе контейнера, что и измеряемый материал. Для градуировки следует использовать три, или более, стандартных образца различных изотопных составов, охватывающих ожидаемое значение. Для того чтобы установить зависимость скорости счета и обогащения, необходимо выполнять аппроксимацию линейной зависимостью с использованием метода взвешенных наименьших квадратов. Для определения изотопного состава стандартных образцов предприятия обычно применяется масс-спектрометрия с использованием сертифицированных стандартных материалов.

Для измерения  $^{235}U$  при помощи систем на основе NaI с двумя одноканальными анализаторами одно окно устанавливается в область пика, соответствующего энергии 185,72 кэВ от  $^{235}U$ , а другое – справа от нее, для того чтобы можно было измерить фон. Стандартные и измеряемые образцы должны быть одинакового возраста, поскольку фон зависит от гамма-излучений с энергией 767 кэВ и 1001 кэВ,

которые испускает  $^{234m}\text{Pa}$ . Во время химической обработки  $^{234}\text{Th}$  и  $^{234m}\text{Pa}$  удаляются, так что фон свежего образца будет меньше фона более старого образца  $^{234}\text{Th}$ . Это более важно для двухканальной системы, чем для многоканальных систем, где спектр наблюдается для каждого измерения. Системы должны проверяться каждую смену с образцами ЯМ в качестве стандартных образцов. Более подробную информацию о возможных погрешностях можно найти в работе [105].

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Как и при других методах анализа гамма-излучения, основная часть анализа данных состоит из определения «чистой» скорости счета импульсов в анализируемом пике. Обычным способом анализа является стандартная методика вычитания фона, оцененного из плоского участка спектров. При наличии системы, использующей два ОКА, такой, например, как SAM-II, **обогащение**  $I$  можно определить по следующему уравнению:

$$I = aC_1 - bC_2. \quad (5-53)$$

где  $a$  и  $b$  являются константами, определенными при градуировке с двумя стандартными образцами, отличающимися по обогащению, а  $C_1$  (пик) и  $C_2$  (фон) – это общее количество импульсов в двух ОКА. Для системы SAM-II **полученные** градуировочные коэффициенты могут быть введены в прибор, и значения обогащения будут отображаться непосредственно на шкале. Формула для относительной статистической неопределенности в  $I$  (на основе статистики счета) приведена ниже [98]:

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\sqrt{a^2 C_1 + b^2 C_2}}{aC_1 - bC_2} \quad (5-54)$$

Для того чтобы оценить систематическую погрешность данного метода, следует определить неопределенность градуировочного графика [106].

#### *Обзор выбранной литературы*

Порошок низкообогащенного  $\text{UO}_2$  [103]

Было определено относительное содержание изотопа  $^{235}\text{U}$  в порошке низкообогащенного  $\text{UO}_2$  (от 0,2 % до 4,4 %  $^{235}\text{U}$ ) в контейнерах объемом 5 галлонов (19 л). Детектор NaI толщиной 0,5 дюйма (1,3 см) и диаметром 2 дюйма (5,1 см) использовался с двухканальной системой, которая отображала полученное с использованием уравнения (5-53) обогащение на передней панели измерителя. Коллимированный детектор просматривал дно контейнеров. Два контейнера с ураном с обогащением 0,71 % и 2,38 % использовались в качестве стандартных образцов для измерений других 17 контейнеров.

Результаты для 14 контейнеров находились в пределах погрешности заявленных обогащений от 1 % до 3 % ( $2\sigma$ ). Статистическая погрешность результатов измерений обогащения была меньше 1,2 % ( $2\sigma$ ).

Низкообогащенный  $\text{UF}_6$  [101]

Был проведен анализ  $\text{UF}_6$  в 107 баллонах (тип 30А и 30В) **вместимостью 2,5 тонны** с обогащением в диапазоне от 1,3 % до 3,1 %. Использовалось портативное

устройство компании «Эберлайн Инструмент» SAM-II с детектором NaI (диаметр 5 см, толщина 1,3 см). Две 10-сантиметровые банки с порошком  $U_3O_8$  с обогащением 0,71 % и 10 % использовались в качестве стандартных образцов для предварительной градуировки системы перед измерениями в производственных условиях. Градуировка проверялась по дополнительным стандартным образцам  $U_3O_8$ . Проверка выявила (относительную) погрешность  $\pm 3$  %. С целью моделирования стенок баллона использовались железные пластины толщиной 1 см. Толщина стенок измерялась ультразвуковым толщиномером с погрешностью до  $\pm 0,05$  мм.

Затем предварительно градуированная система использовалась для измерения баллонов. Перед использованием детектора удалялась краска на измеряемом участке стенок баллона. На измерение одного баллона отводилось 5 мин, а за час можно было измерить шесть баллонов.

Статистические неопределенности при измерении стандартных образцов  $U_3O_8$  через пластину толщиной 1 см в течение 5 мин находились в пределах от 4 % для урана с обогащением 0,71 % по  $^{235}U$  до 0,5 % для урана с обогащением 10,0 % по  $^{235}U$ . Первоначальные результаты измерений баллонов с  $UF_6$  в производственных условиях показали смещение + 3 % относительно значений масс-спектрометрического определения. В последующих измерениях градуировочный коэффициент был откорректирован с учетом этого смещения. Измеренные обогащения 89 из 107 баллонов соответствовали заявленным («паспортным») значениям в пределах 16 %. В пределах этого диапазона стандартное отклонение  $[(I_{HPA} - I_{пасп.})/I_{пасп.}] \times 100$  составило 5,3 % при среднем значении соотношения, равном 0,3 %.

Наиболее вероятная причина больших различий, наблюдаемых для остальных баллонов, заключалась в наличии отложений  $^{234}Th$  из предшествующих заполнений  $UF_6$ , которые приводят к значительным изменениям в фоновом излучении, испускаемом  $^{234m}Pa$  – дочерним продуктом  $^{238}U$ .

#### Обогащенный $UF_6$ [101, 102]

Анализируемым материалом был  $UF_6$  с обогащением в диапазоне от 3,1 % до 97,7 % в стальных и медно-никелиевых (из монеля) 8-литровых баллонах типа 5A диаметром 5 дюймов (12,7 см); были измерены 24 баллона.

Данная процедура была идентична процедуре предыдущего применения, за исключением того, что время измерения одного баллона составляло 1 мин, а в качестве стандартного образца использовался баллон из монеля, содержащий  $U$ , обогащенный до 58,3 % по  $^{235}U$ . За 1 ч можно было измерить двадцать баллонов.

Благодаря более тонкой (0,6 см) стенке баллона и более высокой интенсивности гамма-излучения с энергией 186 кэВ относительно фона были получены более точные результаты по сравнению с анализом баллонов типа 30. Для всех баллонов стандартное отклонение измеренных обогащений от паспортных значений  $[(I_{HPA} - I_{пасп.})/I_{пасп.}] \times 100$  составило 3,2 %, уменьшаясь до 2,1 % для 19 баллонов из стали и монеля с обогащением больше 7 %. Среднее значение НРА отличалось от паспортного значения на +0,9 %.

Сообщалось об аналогичном результате, 3,4 % ( $1\sigma$ ), для 50 баллонов с  $UF_6$  с обогащением > 20% по  $^{235}U$ . Среднее значение НРА отличалось от паспортного значения на -0,8 %. Эти более поздние измерения были проведены с целью проверки инвентарных количеств урана на установке.

Зола из печи для сжигания отходов [104]

Анализируемый материал представлял собой золу печи для сжигания отходов, 80 % U по весу, в банках высотой 38,8 см и диаметром 15,9 см. Для 16 измеренных банок указанное на ярлыке обогащение варьировалось в диапазоне от 1,2 % до 4,8 %.

Банки были расположены над детектором Ge(Li) на расстоянии 31 см для того, чтобы детектор мог просматривать полностью верхнюю часть или дно банки. Для градуировки системы в качестве стандартных образцов были использованы две 10-сантиметровые банки порошка  $U_3O_8$  с обогащением 0,75 % и 10,06%. Была сделана поправка на различную площадь банок стандартных образцов и банок анализируемых образцов.

При времени измерения 5 мин погрешность составляла 1 % или менее. Большие отличия от указанных на ярлыках паспортных значений наблюдались для обогащений, измеренных в верхней части и на дне банок с остатками. Измерения нескольких банок показали обогащение от 16 % до 18 % на дне и от 2,6 % до 2,8 % – в верхней части. Из одной банки были взяты образцы из верхней и нижней частей, и результаты масс-спектрометрических анализов согласовывались с измерениями методом измерителя обогащений.

Таблетки МОКС-топлива [99]

Были измерены четыре топливных таблетки регенерированного Pu с массовой долей Pu/(Pu+U) от 0,0163 до 0,0916. Для 50-минутных измерений гамма-излучения с энергией 208 кэВ, испускаемого  $^{237}U$  – дочерним продуктом  $^{241}Pu$ , использовалась система с Ge(Li)-детектором. Одна таблетка использовалась в качестве стандартного образца. Отношение  $^{241}Pu$  к общему Pu было известно для всех таблеток.

Отличие измеренной массовой доли Pu/(Pu+U) от заявленной находилось в диапазоне от -0,4 % до -0,7 % (в среднем -0,6%). Погрешность каждого определения составляла от 0,3 % до 0,4 %.

Порошок МОКС-топлива [100]

Анализируемым материалом были смешанные оксидные порошки природного U и Pu. Смеси готовились путем гравиметрического смешивания отдельных партий порошков  $UO_2$  и  $PuO_2$  или посредством использования соосаждения смешанных оксидов с целью получения различных массовых долей Pu в диапазоне от 2,0 % до 17,2 %. Использовался Pu с различными изотопными составами с массовой долей  $^{239}Pu$  в диапазоне от 70,91 % до 87,12 %. Материал содержался в полиэтиленовых бутылках объемом 0,5 л или 1,0 л, помещенных в металлическую банку. Суммарная масса образца составляла 2 кг.

Коллимированный Ge(Li)-детектор использовался с системой на основе многоканального анализатора. Разрешение детектора объемом 70 см<sup>3</sup> и эффективностью 13 % составляло 1,5 кэВ (ширина пика на половине его высоты) для энергии 1,0 МэВ и 770 эВ для энергии 122 кэВ. Образцы анализировались внутри защищенной полости и при этом вращались и перемещались по вертикали.

С целью проверки принципа измерителя обогащения, для семи разных смесей (U,Pu)O<sub>2</sub> была измерена «чистая» скорость счета импульсов в пиках гамма-излуче-

ния  $^{241}\text{Pu}$  с энергией 148,6 кэВ и  $^{239}\text{Pu}$  с энергией 413,69 кэВ и представлена графически в виде функции произведения относительного содержания изотопа и массовой доли Pu. Данные описывались прямой линией с нулевым пересечением.

Для образца МОКС-топлива с массовой долей Pu, равной 12 %, можно было определить относительное содержание изотопов Pu, как показано в таблице 5.30.

**Таблица 5.30 – Относительные содержания изотопов в образце МОКС-топлива с массовой долей Pu, равной 12 %**

Изотоп	Относительное содержание, %	Энергия гамма-квантов, кэВ	Погрешность (1σ), %
$^{238}\text{Pu}$	0,44	152,7	1,0
$^{239}\text{Pu}$	70,41	413,7	0,3
$^{240}\text{Pu}$	21,54	642,6	4,3
$^{241}\text{Pu}$	5,20	148,6	0,3

Металлический уран [105]

Для проверки обогащения металлического урана (93 %  $^{235}\text{U}$ ) использовался кристалл NaI анализатора SAM-II (диаметр 5 см и толщина 1,3 см). Все анализируемые учетные единицы сравнивались с одной учетной единицей, выбранной в качестве стандартного образца. Для 29 учетных единиц отношение [(НРА – пасп.)/пасп.]×100% изменялось на 1,89 % (1σ) со средним значением 0,66 %. Эти измерения выполнялись для проверки инвентарных количеств урана на установке.

### 5.3.1.2 Отношения интенсивностей гамма-линий

*Описание метода*

При использовании метода отношений интенсивностей линий гамма-излучения учитывается тот факт, что большинство изотопов в ЯМ испускают гамма-излучение с интенсивностью, которую можно измерить. Для определения изотопных отношений можно использовать отношения площадей пиков гамма-излучения в многоканальных спектрах, полученных с помощью Ge-детектора. Если измеряются те отношения, которые включают все присутствующие изотопы, то суммарный изотопный состав материала можно определить неразрушающим методом. Например, предположим, что измеряется учетная единица, содержащая два изотопа с измеренными интенсивностями гамма-линий  $I_1$  и  $I_2$ , которые испускаются изотопами 1 и 2. Тогда

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \cdot \frac{(t_{1/2})_2}{(t_{1/2})_1} \cdot \frac{Br_1}{Br_2} \cdot \frac{N_1}{N_2}, \quad (5-55)$$

где  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  – эффективности для гамма-линий изотопов 1 и 2 (включая эффективность детектора и геометрическую эффективность с учетом эффекта поглощения);

$(t_{1/2})_1, (t_{1/2})_2$  – периоды полураспада изотопов 1 и 2;

$Br_1, Br_2$  – коэффициенты ветвления (относительные выходы) гамма-линий изотопов 1 и 2;

$N_1, N_2$  – число атомов изотопов 1 и 2.

Коэффициенты ветвления и периоды полураспада являются известными константами, поэтому уравнение (5-55) сводится к следующему виду:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \cdot \frac{N_1}{N_2} \cdot K, \quad (5-56)$$

$$\text{где } K = \frac{(t_{1/2})_2}{(t_{1/2})_1} \cdot \frac{Br_1}{Br_2}.$$

Относительная эффективность  $\varepsilon_1/\varepsilon_2$  является единственным параметром, который нужен для преобразования измеренного отношения интенсивностей гамма-линий в изотопное отношение. Если присутствуют только два изотопа, 1 и 2, то тогда атомарное содержание изотопа 1 имеет следующее выражение:

$$\frac{N_1}{N_1 + N_2} = \frac{1}{1 + (\varepsilon_1 I_2 / \varepsilon_2 I_1) K} \quad (5-57)$$

и аналогично для изотопа 2.

Если энергии линий гамма-излучения в достаточной степени близки, то  $\varepsilon_1/\varepsilon_2$  будет равно 1,0, но обычно энергии находятся на достаточно большом расстоянии друг от друга, поэтому это отношение необходимо определять. Это осуществляется путем измерения для каждой учетной единицы интенсивностей различных гамма-квантов, испускаемых одним изотопом. Деление площади каждого пика на коэффициент ветвления определяет относительную эффективность при различных энергиях. Эти данные аппроксимируются плавной кривой, и вычисляется отношение  $\varepsilon_1/\varepsilon_2$ . В более широком диапазоне относительные эффективности можно определить, сопоставляя кривые относительной эффективности, которые относятся к различным изотопам, при заданной энергии. На рисунке 5.31 изображена кривая относительной эффективности, определенная по гамма-излучению, испускаемому  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$  и  $^{241}\text{Am}$ .

Метод отношений интенсивностей гамма-линий предполагает, что изотопный состав материала однороден по всему контейнеру и не зависит от химической неоднородности. Данный метод можно использовать для определения изотопного состава, не прибегая к стандартным образцам для градуировки. Кривая относительной эффективности самого образца обеспечивает достаточно информации при наличии гамма-излучения, интенсивность которого можно измерить. Дополнительную информацию об ограничениях метода отношений интенсивностей гамма-линий можно получить из работы Паркера и Рейли [107]. Методы отношений интенсивностей гамма-линий, которые были применены для **Pu** и **U**, описаны в следующих параграфах.

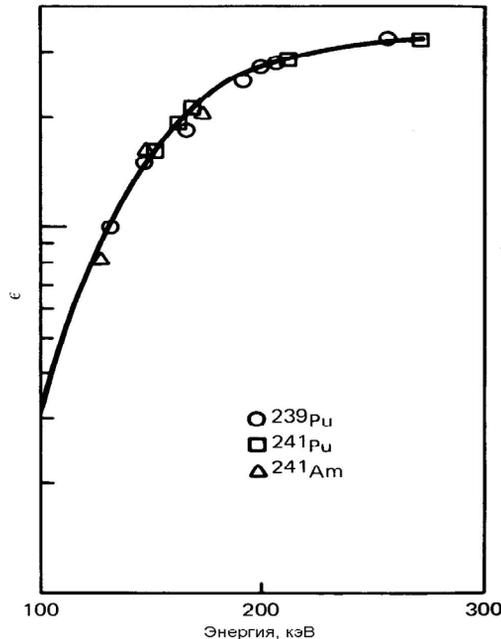


Рис. 5.31. Кривая относительной эффективности, полученная при измерении образца МОКС-топлива массой 910 г с помощью небольшого Ge-детектора с собственной проводимостью. Кривая является типичной для областей низких энергий при использовании детектора данного типа [93]

#### Плутоний

Изотопный состав образца Pu определяется посредством измерения изотопных отношений, включающих  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  и  $^{241}\text{Pu}$  в предположении следующего соотношения:

$$R_{238} + R_{239} + R_{240} + R_{241} + R_{242} = 1, \quad (5-58)$$

где  $R_i$  – массовая (или относительная) доля каждого изотопа.

Метод ограничен в том смысле, что  $^{242}\text{Pu}$  не испускает полезного гамма-излучения. Таким образом, результирующие относительные содержания изотопов, определяемые по гамма-излучению, будут смещены, поскольку количество  $^{242}\text{Pu}$  не может быть оценено. Однако для Pu с низким выгоранием доля  $^{242}\text{Pu}$  является небольшой. Корреляции между относительными содержаниями  $^{242}\text{Pu}$  и  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{241}\text{Pu}$  могут быть использованы в качестве прогнозирующих параметров содержания  $^{242}\text{Pu}$  при  $R_{242} \leq 5\%$ . В этом случае погрешность в оценке относительного содержания  $^{242}\text{Pu}$  будет иметь относительно малое влияние на определение относительных содержаний других изотопов [96, 107, 108].

Изотопная информация, предоставляемая методом отношений интенсивностей гамма-линий, позволяет определить содержание Pu в контейнерах совместно с калориметрическими измерениями, если известно количество всех изотопов, генерирующих тепло. Таким образом, содержание  $^{241}\text{Am}$  относительно Pu также должно быть известно, и измерение изотопного отношения  $^{241}\text{Am}/\text{Pu}$  в этом случае будет необходимым.

Сложность спектров гамма-излучения образцов **Pu** позволяет использовать для анализа изотопных отношений состава несколько возможных пар гамма-линий. Типичный спектр гамма-излучения **Pu** показан на рисунке 5.32. Ряд особенностей спектров гамма-излучения **Pu** позволяет выделить три энергетические области:  $> 125$  кэВ, от  $94$  до  $104$  кэВ и  $< 60$  кэВ. Отношения интенсивностей гамма-линий, измеренные германиевыми детекторами в области энергий, превышающих  $125$  кэВ, регулярно использовались для анализа изотопных отношений. Некоторые из пиков **Pu** в этой области хорошо выделяются, и требуется только суммирование импульсов в хорошо изолированном пике с последующим вычитанием гладкого фона. Для других пиков необходимо вычитание вкладов от других изотопов, которые испускают гамма-излучение почти с такой же энергией и не разрешаются даже при использовании германиевых детекторов самого высокого разрешения. В таблице 5.31 перечислены те линии гамма-излучения, которые использовались для определения изотопных отношений **Pu** в данной области. Линии гамма-излучения, перечисленные в указанной таблице, либо используются непосредственно при определении отношений, либо представляют собой интерферирующее гамма-излучение, вклад которого в область пика должен вычитаться, либо используются для определения относительной эффективности ( $^{239}\text{Pu}$  и  $^{241}\text{Pu}$ ) в области  $129 - 414$  кэВ. Более расширенный набор линий гамма-излучения **Pu** и **Am**, которые могут быть использованы для определения изотопных отношений, можно найти в работе Ганнинка, Эванса и Приндла [110]. Для каждой из групп линий гамма-излучения с энергией  $125$ ,  $160$ ,  $208$ ,  $332$  и  $335$  кэВ есть несколько неразрешаемых гамма-линий, дающих вклад в площадь пика. Тем не менее, можно определить долю вклада, относящегося к конкретному изотопу. Конкретные пары гамма-линий, которые использовались для анализа изотопных отношений, перечислены в таблице 5.32. К ограничениям измерений в этой области относится длительное время измерения (часы), необходимое для получения данных по достаточному числу отношений интенсивностей гамма-линий.

Другая область спектра гамма-излучения, которая может быть использована для определения изотопных отношений **Pu**, находится в диапазоне от  $94$  до  $104$  кэВ. В таблице 5.33 приведена интенсивность и энергия гамма-излучения в этой области, а также в области более низкой энергии. Как видно из рисунка 5.33, спектр гамма-излучения в этой области очень сложный, со вкладами от излучений  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  и рентгеновского излучения. Метод обработки спектров в этой области был разработан Ганнинком [115]. Вместо площадей одиночных пиков определяются отношения аппроксимированных спектров отклика от каждого изотопа. Эта методика применялась при измерении **Pu** с низким выгоранием в твердых материалах и растворах. Использование конкретных пиков гамма-излучения в этой области с целью определения отношений рассматривается Драгневым и Дамаяновым [112]. Стимул для измерения отношений в этой сложной области возникает в связи с тем фактом, что интенсивность ветвления для всех изотопов, представляющих интерес, выше интенсивности самых интенсивных гамма-линий в области  $> 125$  кэВ. В случае  $^{238}\text{Pu}$  и  $^{240}\text{Pu}$  интенсивность выше в 8 и 17 раз, соответственно. Таким образом, для получения достаточных статистических данных можно использовать более короткое время измерения.

Оценка содержания Pu в растворах при использовании данной области представлена в разделе 5.3.1.3.

В таблице 5.33 перечислены также энергия и интенсивность ветвления гамма-излучения с энергией меньше 60 кэВ. Интенсивность гамма-излучения  $^{241}\text{Am}$  определяет, можно ли использовать эти пики, соответствующие самым интенсивным ветвям гамма-излучения  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{240}\text{Pu}$ . Используя эти гамма-линии и гамма-излучение с более высокой энергией можно определить изотопные отношения недавно прошедшего обработку Pu. Однако высокий фон, возникающий в результате нарастания интенсивности гамма-линии  $^{241}\text{Am}$  с энергий 59,5 кэВ, в конечном счете, исключает использование пиков с энергией меньше 60 кэВ.

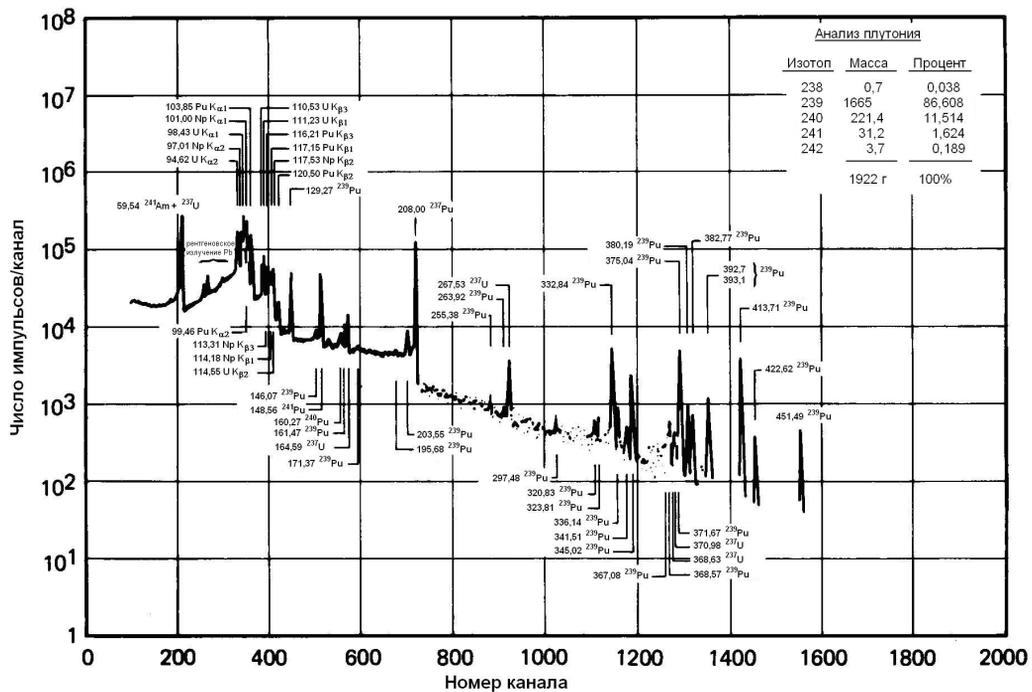


Рис. 5.32. Спектр гамма-излучения нитрата плутония, полученный с помощью Ge(Li)-детектора (из работы Кляйна [109])

**Таблица 5.31 – Гамма-линии плутония и америция для анализа изотопных отношений и определения относительной эффективности<sup>1)</sup> ( $E_{\gamma} \geq 125$  кэВ)**

Изотопы	Энергия, кэВ	Коэффициент ветвления гамма-излучения $B_{\gamma}$ , $\times 10^{-8}$ квант/распад	Погрешность $B_{\gamma}$ , %
<sup>238</sup> Pu	152,68	956	0,5
<sup>239</sup> Pu	124,51	61,3	3
	125,21	71,1	2
	129,29	6262	0,2
	144,21	283	0,6
	160,19	6,20	20
	161,45	120	0,4
	171,34	110,5	0,8
	179,19	65,8	1
	189,32	83,0	2
	195,66	106,4	0,5
	203,54	560	0,2
	255,38	80,5	2
	297,49	50,2	2
	332,84	506,0	0,2
	336,11	113,4	0,3
	345,01	559,2	0,2
	375,04	1570	0,1
	413,71	1489	0,1
	645,97	14,89	0,4
658,93	9,69	0,7	
<sup>240</sup> Pu	160,28	402	0,7
	642,48	12,45	1
<sup>241</sup> Pu	148,57	187	0,3
	159,96	6,74	–
	164,58	45,3	0,6 <sup>2)</sup>
	208,00	533	0,5 <sup>2)</sup>
	267,50	18,2	0,6 <sup>2)</sup>
	332,35	29,8	0,6 <sup>2)</sup>
<sup>241</sup> Am	335,40	2,39	1,1 <sup>2)</sup>
	125,29	4080	0,5
	164,58	66,7	3
	208,00	791	0,5
	332,35	149,0	0,3
	335,40	496,0	0,3
	662,42	364	0,3
721,99	196	0,4	

1) Значения взяты из работы Ганнинка, Эванса и Приндла [110].

2) От <sup>237</sup>U в радиоактивном равновесии с <sup>241</sup>Pu. Для того чтобы достигнуть равновесия в пределах 5 %, после выделения Pu потребовался приблизительно 1 месяц.

Таблица 5.32 – Некоторые пары гамма-линий Pu и Am, которые используются для определения изотопных отношений

Изотоп	Изотопное отношение	Энергия гамма-линий, кэВ	Комментарии	Ссылка
<sup>238</sup> Pu	<sup>238</sup> Pu/ <sup>241</sup> Pu	152,7/148,6	Требуется более длительное время измерения для энергии 152,7 кэВ при очень низких выгораниях	107, 111, 112, 113
	<sup>238</sup> Pu/ <sup>239</sup> Pu	152,7/144,2		
<sup>240</sup> Pu	<sup>240</sup> Pu/ <sup>241</sup> Pu ( <sup>237</sup> U)	160,3/164,6	Линия от <sup>241</sup> Pu с энергией 160 кэВ маскирует <sup>240</sup> Pu при высоких выгораниях	93, 107, 111, 112
	<sup>240</sup> Pu/ <sup>239</sup> Pu	642,5/646,0	Иногда используется вместо отношения 160/164 при наличии детектора большего размера	
<sup>241</sup> Pu	<sup>241</sup> Pu/ <sup>239</sup> Pu	148,6/144,2	Линию 144,2 кэВ трудно измерить для реакторного Pu	113
	<sup>241</sup> Pu/ <sup>239</sup> Pu	148,6/129,3	Для линии 148,6 кэВ равновесия с <sup>237</sup> U не требуется	107
<sup>241</sup> Am	<sup>241</sup> Pu ( <sup>237</sup> U)/ <sup>239</sup> Pu	208,0/203,5	Для линии 208 кэВ требуется равновесие с <sup>237</sup> U	107, 113
	<sup>241</sup> Pu ( <sup>237</sup> U)/ <sup>239</sup> Pu	332,4/345,0	Для линии 332 кэВ требуется равновесие с <sup>237</sup> U	
	<sup>241</sup> Am/ <sup>239</sup> Pu	125,2/129,3	Неудовлетворительные результаты при низких концентрациях Am	107
	<sup>241</sup> Am/ <sup>239</sup> Pu	335,4/345,0		111
	<sup>241</sup> Am/ <sup>239</sup> Pu	662,4/659,0		113
	<sup>241</sup> Am/ <sup>239</sup> Pu	662,4/646,0	Подходит для низких концентраций Am при наличии детектора большего размера	111

Таблица 5.33 – Хорошо выделяющиеся линии гамма-излучения низкой энергии, испускаемого изотопами Pu и <sup>241</sup>Am, и соответствующие выходы (квант/распад)<sup>1)</sup>

Энергия	Изотопы					
	<sup>238</sup> Pu	<sup>239</sup> Pu	<sup>240</sup> Pu	<sup>241</sup> Pu	<sup>237</sup> U 2)	<sup>241</sup> Am
43,477	3,92×10 <sup>-4</sup>	–	–	–	–	–
45,232	–	–	4,53×10 <sup>-4</sup>	–	–	–
51,629	–	2,70×10 <sup>-4</sup>	–	–	–	–
59,536	–	–	–	–	–	0,359
94,660	1,05×10 <sup>-6</sup>	4,22×10 <sup>-5</sup>	6,36×10 <sup>-7</sup>	3,03×10 <sup>-6</sup>	–	–
96,150	–	2,23×10 <sup>-7</sup>	–	–	–	–
97,071	–	–	–	–	3,89×10 <sup>-6</sup>	1,18×10 <sup>-5</sup>
98,441	1,69×10 <sup>-6</sup>	6,76×10 <sup>-5</sup>	1,02×10 <sup>-6</sup>	4,85×10 <sup>-6</sup>	–	–
98,780	–	1,22×10 <sup>-5</sup>	–	–	–	–
98,951	–	–	–	–	–	2,03×10 <sup>-4</sup>
99,530	K <sub>α2</sub> -рентгеновское излучение Pu при вынужденной флюоресценции					
99,864	7,24×10 <sup>-5</sup>	–	–	–	–	–
101,066	–	–	–	–	6,20×10 <sup>-6</sup>	1,90×10 <sup>-5</sup>
102,966	–	–	–	–	–	1,95×10 <sup>-4</sup>
103,020	–	2,17×10 <sup>-6</sup>	–	–	–	–
103,680	–	–	–	1,01×10 <sup>-6</sup>	–	–

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Энергия	Изотопы					
	$^{238}\text{Pu}$	$^{239}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}$	$^{237}\text{U}^{2)}$	$^{241}\text{Am}$
103,748	$K_{\alpha 1}$ -рентгеновское излучение Pu при вынужденной флюоресценции					
104,244	–	–	$6,98 \times 10^{-5}$	–	–	–
129,294	–	$6,26 \times 10^{-5}$	–	–	–	–
148,567	–	–	–	$1,87 \times 10^{-6}$	–	–
152,680	$9,56 \times 10^{-6}$	–	–	–	–	–
208,000	–	–	–	–	$7,91 \times 10^{-6}$	–

- 1) Из работы Ганнинка и Эванса [28].
- 2) Интенсивности ветвления, показанные для  $^{237}\text{U}$ , включают в себя вероятность  $\alpha$ -ветвления  $^{241}\text{Pu}$ . Поэтому эти значения представляют собой вероятность излучения кванта на распад  $^{241}\text{Pu}$  в предположении установившегося равновесия альфа-ветви.

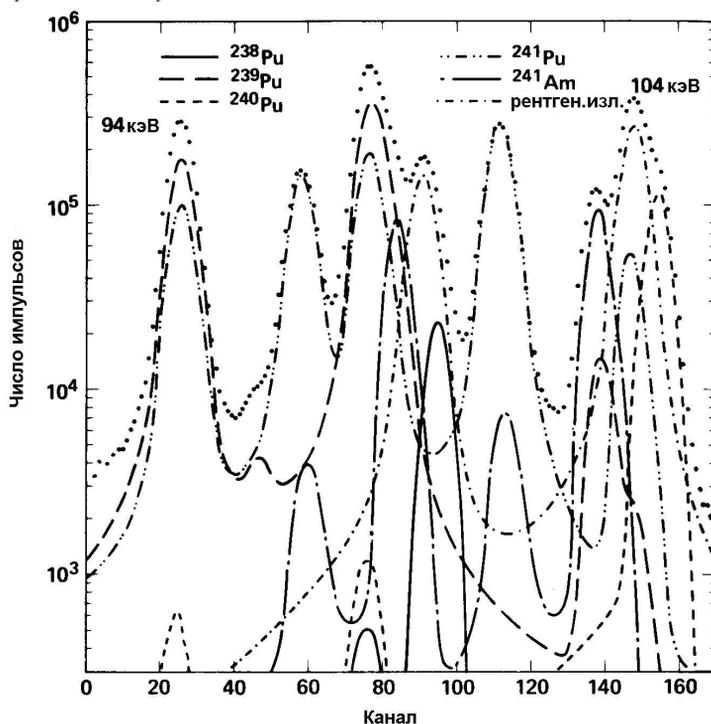


Рис. 5.33. Мультиплет пиков гамма-излучения с энергиями от 94 до 104 кэВ от образцов оксидов оружейного плутония низкого выгорания. Это очень сложная область, состоящая из 14 рентгеновских и гамма-линий, которые необходимо интерпретировать для изотопного анализа выдержанных образцов Pu. Для растворов вклад рентгеновского излучения плутония от вызванной альфа-частицами флюоресценции будет существенно меньше, чем показано на рисунке. Реальные данные представлены пунктирной линией. (Из работы Ганнинка и Эванса [28])

### Уран

Методика отношений интенсивностей гамма-линий была применена для измерения изотопных отношений  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Часть отношения, относящаяся к  $^{238}\text{U}$ , определяется гамма-излучением, испускаемым дочерними продуктами  $^{234}\text{Th}$  или  $^{234m}\text{Pa}$ . Если дочерние продукты находятся в радиоактивном равновесии с мате-

ринским изотопом  $^{238}\text{U}$ , то тогда излучение этих дочерних продуктов может использоваться для определения содержания  $^{238}\text{U}$ . Для достижения радиоактивного равновесия дочерних продуктов  $^{238}\text{U}$  в пределах 1 % требуется приблизительно 160 дней. В таблице 5.34 представлены некоторые линии гамма-излучения, испускаемого  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{234\text{m}}\text{Pa}$  и  $^{235}\text{U}$ , которые могут быть использованы для данного определения. Как видно из этой таблицы, пиков гамма-излучения  $^{235}\text{U}$ , которые находятся рядом с пиками гамма-излучения  $^{234\text{m}}\text{Pa}$  и  $^{234}\text{Th}$ , не наблюдается. Тем не менее, Хэрри, Элдик и Браак [116] смогли использовать большую часть перечисленных гамма-линий  $^{235}\text{U}$  для оценки обогащения  $^{235}\text{U}$ .

Измеренные интенсивности гамма-излучения и данные таблицы 5.34 используются для определения кривой общей эффективности для гамма-излучения  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$  с помощью метода наименьших квадратов. Как часть процедуры подгонки, для плавного согласования кривой для  $^{235}\text{U}$  с кривой для  $^{238}\text{U}$  используется мультипликативная константа  $k$ . Тогда обогащение  $I$  урана представляется следующим уравнением:

$$I = \left[ 1 + k \frac{t_{1/2}(238)}{t_{1/2}(235)} \right]^{-1}. \quad (5-59)$$

Таблица 5.34 – Значения относительного выхода гамма-квантов  $^{235}\text{U}$ ,  $^{234\text{m}}\text{Pa}$  и  $^{234}\text{Th}$ <sup>1)</sup>

Изотоп	Энергия, кэВ	Коэффициент ветвления Br, квант/распад (погрешность Br, %) <sup>2)</sup>
$^{235}\text{U}$	143,78	0,1067 (0,4)
	163,36	0,0506 (0,5)
	185,72	0,576 (0,4)
	194,94	0,00624 (1,0)
	202,13	0,0103 (2,1)
	205,31	0,0494 (0,5)
$^{234\text{m}}\text{Pa}$	258,30	0,000770 (0,8)
	742,30	0,000870 (2,0)
	766,50	0,00343 (1,2)
	1001,40	0,00889 (0,7)
	1738,5	0,000242 (3,0)
	1831,9	0,000179 (4,8)
$^{234}\text{Th}$	63,33	0,0425 (4,9)
	92,367 <sup>3)</sup>	–
	92,792 <sup>3)</sup>	–

1) Данные взяты из работы [116].

2) Погрешность представляет собой относительную среднюю квадратическую погрешность, %.

3) Драгнев и Дамайянов [112].

Близлежащая группа излучений, пригодных для использования при измерении отношения  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ , была идентифицирована Драгневым и Дамаяновым [112]. Интенсивность рентгеновского излучения  $K_{\alpha_1}$ -линии Th с энергией 93,35 кэВ используется для определения содержания  $^{235}\text{U}$ , а сумма интенсивностей гамма-излучения  $^{234}\text{Th}$  с энергией 92,367 и 92,792 кэВ – для определения  $^{238}\text{U}$ . Для измерения этих пиков от градуировочных стандартных образцов используется германиевый детектор, затем вычисляется отношение  $93,35/(92,367 + 92,792)$  и строится градуировочный график, пригодный для анализа неизвестных образцов.

#### *Области применения*

Основным применением метода отношений интенсивностей гамма-линий является измерение относительных содержаний изотопов Pu и U, а также содержания Pu в герметизированных контейнерах.

#### *Плутоний*

Метод отношений интенсивностей гамма-линий можно использовать для любого типа материала, содержащего Pu, который является изотопно-однородным и имеет достаточную интенсивность гамма-излучения. Обычно измеряется изотопный состав растворов нитратов, оксидов и различных форм гетерогенного скрапа с содержанием Pu от менее 0,1 г до нескольких килограммов. Содержание Pu в твердых образцах можно определить при помощи метода отношений интенсивностей гамма-линий, объединенного с калориметрией. Содержание Pu для широкого разнообразия категорий скрапа и сырьевых материалов обычно проверяется с использованием методик отношений интенсивностей гамма-линий и калориметрии.

#### *Уран*

Было исследовано использование метода отношений интенсивностей гамма-линий для измерения обогащения изотопом  $^{235}\text{U}$  материалов, содержащих уран. Были измерены такие материалы, как, например, таблетки, порошок, скрап и растворы. Наилучшие результаты были получены при обогащениях менее 8 %. Из-за низкой удельной активности  $^{238}\text{U}$  для того, чтобы определить отношение  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ , требуются большие количества U, чем для определения Pu.

#### *Характеристики погрешности*

Сводка характеристик погрешности приведена в таблице 5.35.

#### *Оборудование*

При использовании данного метода для анализа Pu очень важно разрешение детектора, поскольку необходимо разрешать множество гамма-линий, которые отдалены друг от друга всего на несколько кэВ. Обычно для измерения выбирается только один детектор, в зависимости от того, какая область спектра рассматривается, однако выполнялись одновременные измерения образца двумя детекторами разных размеров [93]. Германиевые детекторы высокого разрешения также необходимы для изотопного анализа U. Изготовители постоянно улучшают разрешение и увеличивают размер своих германиевых детекторов. Требования по

разрешению, которые приводятся в данном разделе, могут быть удовлетворены изготавливаемыми в настоящее время серийно детекторами.

Электроника, необходимая для данного метода, состоит из стабильного источника высокого напряжения, предусилителя, усилителя, режектора наложенных импульсов, аналого-цифрового преобразователя и многоканального анализатора (4096 каналов). Для аппроксимации и анализа пиков, которые нецелесообразно выполнять вручную, можно использовать небольшой компьютер. В тех случаях, когда аппроксимация пиков не используется (для области более высоких энергий), достаточно многоканального анализатора. Возможность выводить считываемые данные из многоканального анализатора на бумагу, магнитную ленту или диск позволяет передавать данные в компьютер для анализа.

Детекторы из особо чистого германия объемом  $1 \text{ см}^3$ , которые подходят для этих измерений, стоят от 7 000 до 10 000 долларов США. Более крупные детекторы стоят от 10 000 до 15 000 долларов. Полная система, включая небольшой компьютер, будет стоить приблизительно 50 000 долларов.

Механическое устройство систем очень простое. Образец помещается рядом с детектором и измеряется. Для снижения фона помещения детектор должен быть экранирован свинцом. Для уменьшения гамма-излучения более низкой энергии свинцовый фильтр (1-3 мм) можно поместить между детектором и образцом в том случае, если анализируется область энергии выше 300 кэВ. Если анализируется область энергий от 100 до 200 кэВ, то тогда для уменьшения интенсивности гамма-излучения более низкой энергии, особенно гамма-излучения с энергией 59,5 кэВ, испускаемого  $^{241}\text{Am}$ , можно использовать кадмий толщиной 0,5 – 1,0 мм. Если при анализе используется часть спектра гамма-излучения с энергией ниже 100 кэВ, то тогда предпочтение отдается пластмассовым контейнерам, поскольку металлические контейнеры могут сильно ослабить это гамма-излучение. Влияние стенки контейнера и поглотителей является частью функции относительной эффективности для каждого типа контейнера.

#### *Основные источники погрешности*

Как для  $P_c$ , так и для  $U$  важно получение достаточной статистики счета с целью достижения достаточной точности в оценках отношений интенсивностей гамма-линий. Максимальная скорость счета должна поддерживаться ниже определенного уровня, обычно нескольких тысяч импульсов в секунду, или, в противном случае, разрешение германиевых детекторов ухудшится. В настоящем разделе приведено описание других возможных источников погрешности и мешающих факторов для каждого элемента.

Таблица 5.35 – Характеристики погрешности: отношения интенсивностей гамма-линий<sup>1)</sup>

Тип образца	Изотопный состав, %	Используемые области энергии гамма-излучения, кэВ	Время измерения	Характеристики погрешности (СКП), %		Примечание	Ссылка
				Случайная погрешность	Систематическая погрешность		
Плутоний:							
Порошок PuO <sub>2</sub>	0,01 <sup>238</sup> Pu	комплекс от 94 до 104 кэВ	4 мин	<sup>238</sup> Pu: 5,1	–		117
	93,7 <sup>239</sup> Pu			<sup>239</sup> Pu: 0,17	–		
	5,8 <sup>240</sup> Pu			<sup>240</sup> Pu: 2,3	–		
	0,44 <sup>241</sup> Pu			<sup>241</sup> Pu: 1,2	–		
	0,1 <sup>241</sup> Am			<sup>241</sup> Am: 2,5	–		
				<sup>238</sup> Pu: 0,7	–		
Pu, стандартные образцы и другие	Изотопный состав аналогичен вышеприведенному	комплекс от 94 до 104 кэВ	600 мин	<sup>239</sup> Pu: 0,013	–		117
				<sup>240</sup> Pu: 0,2	–		
				<sup>241</sup> Pu: 0,1	–		
				<sup>241</sup> Am: 0,4	–		
				<sup>238</sup> Pu: –	2,5 <sup>2)</sup>		
				<sup>239</sup> Pu: –	0,03		
Pu, стандартные образцы и другие	Изотопный состав аналогичен вышеприведенному	9 отношений в области энергии от 125 до 662 кэВ	50 000 с	<sup>238</sup> Pu/ <sup>241</sup> Pu: от 1,6 до 7,6	2,4	Двухдетекторная система	93
				<sup>240</sup> Pu/ <sup>239</sup> Pu: от 2,1 до 3,7	2,0		
				<sup>241</sup> Pu/ <sup>239</sup> Pu: от 1,2 до 2,7	1,3		
				<sup>241</sup> Am/ <sup>239</sup> Pu: от 1,3 до 2,0	1,2		
				<sup>239</sup> Pu, от 70 до 94 %	–		
				<sup>239</sup> Pu/ <sup>241</sup> Pu: от 1,3 до 1,6	–		
Pu, смешанные оксиды, стержни, таблетки, стандартные образцы	332/336/345	1000 с				Большой Ge(Li) (16 %)	111

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 5.35 – Характеристики погрешности: отношения интенсивностей гамма-линий<sup>1)</sup> (окончание)

Тип образца	Изотопный состав, %	Используемые области энергии гамма-излучения, кэВ	Время измерения	Характеристики погрешности (СКП), %		Примечание	Ссылка
				Случайная погрешность	Систематическая погрешность		
PuO <sub>2</sub> , порошок, 12 кг		332/336/345	1000 с	<sup>239</sup> Pu/ <sup>241</sup> Pu: 3,7 <sup>241</sup> Am/ <sup>239</sup> Pu: 9,0	–	Небольшой ОЧГ, испытания в производственных условиях	111
		148/153, 160/164, 332/336/345	360 мин	<sup>238</sup> Pu/ <sup>241</sup> Pu: 3,6 <sup>239</sup> Pu/ <sup>241</sup> Pu: 1,1 <sup>240</sup> Pu/ <sup>241</sup> Pu: 3,9 <sup>241</sup> Am/ <sup>239</sup> Pu: 2,4	–	Небольшой ОЧГ, испытания в производственных условиях	111
Уран:							
Оксидный порошок, таблетки, скрап, от 307 до 2263 г U	<sup>235</sup> U: от 0,2 до 20 %	<sup>235</sup> U, <sup>234m</sup> Pa Гамма-линии в области энергии от 143 до 1832 кэВ	–	<sup>235</sup> U/U: –	6 <sup>2)</sup>		116
Таблетки UO <sub>2</sub> , алюминиевая оболочка	<sup>235</sup> U: от 0,4 до 3,9 %		–	<sup>235</sup> U/U: –	7 <sup>2)</sup>		116
Порошок, таблетки	<sup>235</sup> U: от 1,8 до 4,0 %	Область от 92,4 до 93,4 кэВ	–	<sup>235</sup> U/U: –	< 1		112

1) Все данные взяты из обзора литературы.

2) Перечисленные погрешности представляют собой стандартное отклонение между результатами метода отношений интенсивностей и масс-спектрометрии.

### Плутоний

Для некоторых смесей изотопов Pu трудно получить точную оценку содержания изотопа из-за относительно слабой интенсивности его гамма-излучения. В области энергий от 94 до 104 кэВ интенсивность гамма-излучения  $^{239}\text{Pu}$  для плутония низкого выгорания достаточно высока относительно соседних пиков, чтобы получить хорошие результаты за короткое время измерения. Однако для реакторного материала с более сильным выгоранием относительная интенсивность излучения  $^{239}\text{Pu}$  уменьшилась настолько, что необходимо использовать другие области энергий [117]. И наоборот, содержание  $^{238}\text{Pu}$  в материале с низким выгоранием настолько низкое, что для получения достаточной статистики требуется длительное время измерения (часы), а в материале с более высоким выгоранием повышенное содержание  $^{238}\text{Pu}$  позволит использовать более короткое время измерения.

При перекрывающихся пиках, когда интересуется только один компонент, любое относительное увеличение вклада от других изотопов Pu приводит к потере точности. Например, пик с энергией 160 кэВ обусловлен гамма-излучением, испускаемым  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  и  $^{241}\text{Pu}$ . С ростом выгорания вклад от  $^{241}\text{Pu}$  растет быстрее, чем вклад от  $^{240}\text{Pu}$ , и результирующая погрешность, возникающая в результате вычитания этого большого вклада, приводит к большой погрешности определения относительного содержания  $^{240}\text{Pu}$  [112].

Спектральные пики, используемые для определения  $^{241}\text{Pu}$ , на самом деле, в некоторых случаях обусловлены излучением его дочернего продукта  $^{237}\text{U}$  ( $t_{1/2} = 6,75$  дней). До достижения равновесия в пределах 5 % требуется приблизительно 29 дней. Можно сделать поправку, если известно время, прошедшее с момента разделения Pu и U.

Активность  $^{241}\text{Am}$  влияет на все измерения гамма-излучения и выражается в подавлении излучения низкой энергии (< 60 кэВ), увеличивая скорость счёта до такой степени, что для регистрации гамма-излучения с большей энергией (> 60 кэВ) требуется больше времени, и усложняя спектральный анализ гамма-излучения более высокой энергии вследствие большего количества гамма-квантов Am более высокой энергии и суммарных пиков. Интенсивность внешнего излучения с энергией 60 кэВ может быть уменьшена с помощью соответствующего поглотителя. Плутоний, извлеченный из облученных топливных элементов, может содержать 10 мкКи продуктов деления на грамм Pu. При такой концентрации гамма-излучение, испускаемое продуктами деления  $^{95}\text{Zr}$ – $^{95}\text{Nb}$ , будет маскировать пики с энергией 600 кэВ и уменьшать отношение сигнал-фон для гамма-излучения более низкой энергии.

### Уран

Поскольку доля  $^{238}\text{U}$  в измеренном отношении  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  получается в результате измерений излучения дочернего продукта  $^{234m}\text{Pa}$ , дочерний продукт должен находиться в радиоактивном равновесии с  $^{238}\text{U}$ , или должно быть известно время с момента последнего разделения U, разрушающего цепочку распадов. Для образца с неизвестной историей это время можно определить измерениями, выполненными, по крайней мере, с интервалом 13 дней [118]. Для образцов МОКС-топлива отношение  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  нельзя определить, поскольку в спектре преобладает гамма-излучение Pu.

*Требования по контролю качества измерений*

В оптимальных условиях данная методика является «самоградуирующейся», поскольку гамма-излучение каждого образца может использоваться для построения градуировочного графика для этого образца. Форма градуировочного графика уже рассматривалась в данном разделе. Для проверки метода могут быть использованы стандартные образцы (NBS 946, NBS 947 и NBS 948). Это может быть сделано при первичной проверке работы системы, но необходимости в регулярной проверке нет. Вместо стандартных образцов могут использоваться хорошо охарактеризованные образцы (изотопный состав которых определен масс-спектрометрическим и альфа-спектрометрическим методами). Измеренные относительные содержания изотопов этих материалов должны соответствовать заявленным значениям.

*Требования по анализу результатов измерений*

Основную часть анализа данных в методе отношений интенсивностей гамма-линий составляет определение площадей пиков, полученных с помощью Гедетектора. Степень усложнения, необходимая для этого этапа анализа данных, зависит от сложности спектров, используемых для определения изотопных отношений, а также требуемой точности. Для всех представляющих интерес изотопов Pu и Am имеются наборы отношений интенсивностей гамма-линий, для которых требуется только суммирование по площадям пиков и определение простой фоновой поправки [112]. Если рассматривается только одна четко разделенная пара пиков, то тогда хватило бы программируемого калькулятора, но для большого количества повторных измерений или для анализа перекрывающихся гамма-линий и максимальной надежности необходим многоканальный анализатор, имеющий интерфейс с миникомпьютером, который обладает памятью большой емкости.

В более сложных случаях перекрывающихся гамма-линий требуется разделение спектра на вклады от каждого изотопа. Это можно выполнить посредством разложения спектра на группы перекрывающихся гауссовских пиков с различными энергиями и площадями. Наивысший уровень сложности приходится на области энергии 94 – 104 кэВ и 630 – 670 кэВ, где мультиплеты, состоящие из 14 пиков, появляются в обеих областях. С целью получения относительных изотопных вкладов сложный спектр, показанный на рисунке 5.33, был разложен путем аппроксимации по известным спектральным группам Pu и  $^{241}\text{Am}$ , а не отдельным пикам.

Как только кривая относительной эффективности построена путем подбора соответствующей эмпирической функции методом наименьших квадратов к относительным интенсивностям гамма-линий, а площади пиков рассматриваемых изотопов вычислены, изотопные отношения или массовые доли можно рассчитать при помощи уравнения (5-55).

Программы анализа данных, специально разработанные в американских национальных лабораториях и на предприятиях для анализа изотопов Pu, дадут точные и надежные результаты. Одна такая программа (GRPNL2) выполняется на 16-разрядном миникомпьютере с объемом памяти 32 Кб (PDP 11/34) и рассчитывает изотопный состав неизвестного образца приблизительно за 12 минут.

## Обзор выбранной литературы

Порошок PuO<sub>2</sub> [117]

Был измерен изотопный состав порошка PuO<sub>2</sub> в партиях от 1 до 2 кг, содержащих 94 % <sup>239</sup>Pu и от 0,01 % до 0,2 % <sup>241</sup>Am. С помощью германиевого детектора объемом 1 см<sup>3</sup> была измерена область энергий от 94 до 104 кэВ, которая была проанализирована для всех изотопов Pu и <sup>241</sup>Am с использованием метода отношений интенсивностей. Краткая сводка характеристик погрешности представлена в таблице 5.36.

Таблица 5.36 – Характеристики погрешности: система анализа гамма-излучения

Изотоп	Относительное содержание, %	Погрешность для разных времен измерения (СКП), %			Масс-спектрометрия – метод отношений интенсивностей (СКП), %
		4 мин	120 мин	600 мин	
<sup>238</sup> Pu	0,01	5,1	2,0	0,7	2,5
<sup>239</sup> Pu	93,7	0,17	0,03	0,013	0,03
<sup>240</sup> Pu	5,8	2,3	0,5	0,2	0,62
<sup>241</sup> Pu	0,44	1,2	0,2	0,1	1,3
<sup>241</sup> Am	0,1	2,5	0,4	0,4	4,0

## Различные плутонийсодержащие материалы [93]

Были проанализированы разнообразные стандартные и технологические образцы, содержащие Pu в количестве от десятков до сотен граммов. Образцы измерялись одновременно двумя детекторами: одним небольшим (1 см<sup>3</sup>) германиевым детектором с внутренней проводимостью в энергетической области 120 – 300 кэВ и Ge(Li)-детектором с эффективностью 14 % в энергетической области 300 – 700 кэВ. Скорость счета была ограничена значением менее 10 000 имп/с. Данные анализировались на PDP 11/34 с помощью программы GRPNL2.

Результаты, представленные в таблице 5.37, исследовались в широком диапазоне содержаний и изотопных составов Pu. Был сделан вывод о том, что <sup>238</sup>Pu, <sup>239</sup>Pu и <sup>241</sup>Pu можно было определить с наибольшей точностью в области энергии < 300 кэВ, а <sup>240</sup>Pu и <sup>241</sup>Am лучше всего можно было определить в области энергии 640 кэВ.

Порошок PuO<sub>2</sub> [111]

Был проведен анализ десяти банок с PuO<sub>2</sub>, каждая из которых содержала от 1 до 2 кг PuO<sub>2</sub>. Была использована портативная система, состоящая из германиевого детектора объемом 1 см<sup>3</sup> и системы сбора данных на базе микропроцессора (1) при 1000-секундной продолжительности счета для проверки отношений <sup>239</sup>Pu/<sup>241</sup>Pu и <sup>241</sup>Am/<sup>239</sup>Pu с использованием комплекса 332 – 345 кэВ и (2) при 6-часовой продолжительности счета для проверки четырех изотопных отношений для одной банки. Эти измерения выполнялись для подтверждения результатов физической инвентаризации в рамках обеспечения гарантий по нераспространению на заводе по изготовлению МОКС-топлива.

Таблица 5.37 – Характеристики погрешности двухдетекторной системы анализа гамма-излучения

Отношение	Гамма-линии	Диапазон погрешности (СКП), %		Систематическая погрешность (СКП), %	Смещение гамма-спектр. – хим.анализ хим.анализ
		2000 с	50 000 с		
$\frac{^{238}\text{Pu}}{^{241}\text{Pu}}$	$\frac{153}{148}$	1,5-2,3	0,5-7,1	2,4	$-0,025 \pm 0,002$ <sup>1)</sup>
		Среднее значение: 7,6	Среднее значение: 1,6		
$\frac{^{240}\text{Pu}}{^{241}\text{Pu}(^{237}\text{U})}$	$\frac{160}{164}$	1,8-10,7	1,3-3,0	–	$-0,029 \pm 0,005$
		Среднее значение: 4,9	Среднее значение: 2,1		
$\frac{^{240}\text{Pu}}{^{239}\text{Pu}}$	$\frac{642}{646}$	1,2-5,7	1,4-3,2	2,0	$+0,018 \pm 0,005$
		Среднее значение: 3,7	Среднее значение: 2,1		
$\frac{^{241}\text{Pu}(^{237}\text{U})}{^{239}\text{Pu}}$	$\frac{208}{203}$	1,1-4,1	0,7-2,1	1,3	$-0,009 \pm 0,002$
		Среднее значение: 2,7	Среднее значение: 1,2		
$\frac{^{241}\text{Pu}}{^{239}\text{Pu}}$	$\frac{148}{144}$	3,6-6,4	1,0-3,8	–	$-0,002 \pm 0,004$
		Среднее значение: 4,8	Среднее значение: 2,3		
$\frac{^{241}\text{Am}}{^{239}\text{Pu}}$	$\frac{662}{646}$	0,6-3,2	1,0-2,0	1,2	$-0,001 \pm 0,003$
		Среднее значение: 2,0	Среднее значение: 1,3		

1) Стандартная погрешность среднего значения.

Для отношения  $^{239}\text{Pu}/^{241}\text{Pu}$  среднее значение погрешности составило 3,7 %; заявленные значения согласовывались для всех банок в пределах статистики счета  $2\sigma$ . Для отношения  $^{241}\text{Am}/^{239}\text{Pu}$  наблюдалась средняя погрешность, равная 9,0 %. В дополнение к комплексу 332 – 345 кэВ, используемому для  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$  и  $^{241}\text{Am}$ , были измерены отношения  $^{238}\text{Pu}/^{241}\text{Pu}$  (153/148) и  $^{240}\text{Pu}/^{241}\text{Pu}$  (160/164) с результатами для одной банки, приведенными в таблице 5.38.

Таблица 5.38 – Характеристики погрешности портативной системы анализа гамма-излучения

Отношение	Погрешность (СКП), %	гамма-спектрометрия – заявленное значение	заявленное значение
$\frac{^{238}\text{Pu}}{^{241}\text{Pu}}$	3,6	$-3,7 \pm 3,4$ ( $1\sigma$ ) <sup>1)</sup>	
$\frac{^{240}\text{Pu}}{^{241}\text{Pu}}$	3,9	$+0,5 \pm 4,0$	
$\frac{^{239}\text{Pu}}{^{241}\text{Pu}}$	1,1	$-2,2 \pm 1,1$	
$\frac{^{241}\text{Am}}{^{239}\text{Pu}}$	2,4	$+13,0 \pm 2,7$	

1) Приведенная здесь погрешность относится только к измерениям гамма-излучения.

Различные плутонийсодержащие материалы [112]

Был проведен анализ стандартных образцов плутония, таблеток МОКС и стержней. Девять образцов измерялись с помощью Ge(Li)-детектора с эффективностью 16 % в течение 1000 с. Для определения отношения  $^{239}\text{Pu}/^{241}\text{Pu}$  был использован комплекс 332 – 345 кэВ. Для восьми из девяти измеренных образцов погрешность составила от 1,3 % до 1,6 %. Заявленное изотопное отношение также согласовывалось в доверительных пределах  $2\sigma$ , определяемых статистикой счета для восьми из девяти образцов.

Различные урансодержащие материалы [116]

Были измерены таблетки  $\text{UO}_2$  с оболочкой из алюминия с девятью различными обогащениями по  $^{235}\text{U}$  в диапазоне от 0,4 % до 3,9 % и порошок  $\text{U}_3\text{O}_8$ , таблетки, диуранат аммония и скрап в полиэтиленовых бутылках емкостью 1 л с обогащениями от 0,2 % до 20 %. Масса образцов составляла от 300 до 2200 г.

Интенсивность гамма-излучения дочерних продуктов  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$  в области энергий от 63 до 1832 кэВ измерялась с помощью Ge(Li)-детектора. Обогащение определялось методом отношений интенсивностей гамма-линий с использованием уравнения (5-59).

Результаты измерений обогащений таблеток соответствовали заявленным значениям в пределах 7 %. Дальнейшее увеличение точности в два раза можно было получить с помощью кривой эффективности, которая вычислялась по нескольким образцам. Измеренные и заявленные значения образцов согласовывались друг с другом в пределах 6 % ( $1\sigma$ ).

Различные урансодержащие материалы [112]

Был проведен анализ образцов урансодержащих порошка и таблеток с семью разными обогащениями в диапазоне от 1,8 % до 3,96 %  $^{235}\text{U}$ . Для определения обогащения методом отношений интенсивностей гамма-линий использовался один мультиплет гамма-излучения, состоящий из двух линий гамма-излучения, испускаемого  $^{234}\text{Th}$  (92,367 и 92,792 кэВ) и  $K_{\alpha 1}$ -линия рентгеновского излучения Th с энергией 93,35 кэВ, испускаемого, главным образом, при распаде  $^{235}\text{U}$ . Спектр был проанализирован с помощью программы, пригодной для использования с программируемым калькулятором. Отношения интенсивностей были измерены для каждого обогащения, и часть данных была использована для построения градуировочного графика.

Обогащения, определяемые с помощью как линейной, так и параболической аппроксимации результатов измерений, согласовывались в пределах 1 % со значениями, полученными для всех образцов масс-спектрометрическим методом.

### 5.3.1.3 Прямые измерения

#### *Описание метода*

Для определения относительного содержания изотопов прямым измерением гамма-излучения используется измеренная площадь пика гамма-излучения. Площадь преобразуется в граммы конкретного изотопа с помощью градуировочных коэффициентов или графиков – по одному для каждого определяемого изотопа. На основании результатов определения изотопного состава образца и полного

элементного состава определяется массовая доля изотопа. Элементный состав определяется из масс чистых соединений отдельными химическими определениями или суммированием результатов анализа гамма-излучения всех изотопов. Измеряемые образцы обычно представляют собой небольшие (десятки миллилитров) аликвоты водных растворов, измеряемые в воспроизводимых конфигурациях «образец-детектор». Эти измерения могут быть выполнены с германиевыми детекторами или детекторами NaI и могут обеспечить быструю, точную оценку относительного содержания изотопа. Детектор NaI можно применять для оценки относительного содержания  $^{235}\text{U}$ , используя линию 185,7 кэВ, а германиевый детектор, как правило, требуется в тех случаях, когда должны определяться относительные содержания  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  и  $^{241}\text{Pu}$ .

#### *Области применения*

Посредством этого метода можно измерять любой тип гомогенного образца, если его элементный состав известен или может быть измерен отдельно. Данный метод применялся для определения обогащения по  $^{235}\text{U}$  растворенных образцов, содержащих U, и массовых долей различных изотопов Pu в растворах на установке по переработке топлива.

#### *Характеристики погрешности*

Сводка характеристик погрешности представлена в таблице 5.39.

#### *Оборудование*

Прибор, который требуется для определения изотопного состава методом прямого измерения, аналогичен приборам, необходимым для других пассивных гамма-методов. Однако может потребоваться подготовка образца, которая заключается в химическом превращении материала в такую форму, которая легко растворяется, с целью подготовки образца, пригодного для измерений. После растворения концентрации ЯМ корректируются таким образом, чтобы они попали в диапазон градуировки. Небольшие образцы обычно помещаются около или внутри (для колодезного счетчика) детектора в воспроизводимой геометрии измерения. Это требование может быть удовлетворено за счет использования держателя образца, который устанавливается в стандартной конфигурации.

Как и с другими гамма-спектрометрическими системами, сложность измеряемых спектров и количество извлекаемой из них информации диктуют выбор измерительных приборов/детекторов. Варианты могут быть разными: от систем с NaI (одноканальный анализатор), используемых для измерения  $^{235}\text{U}$  (185,7 кэВ), до германиевых (многоканальный анализатор или компьютер) систем, используемых для анализа Pu. По оценке, полностью компьютеризированная германиевая система с периферийным оборудованием стоит 50 000 долларов США.

#### *Основные источники погрешности*

Меры предосторожности, предпринимаемые при измерениях изотопного состава небольших образцов, аналогичны мерам, используемым в других гамма-спектрометрических системах. Однако определенные аспекты требуют повышенного внимания.

Таблица 5.39 – Характеристики погрешности: прямое измерение относительных содержаний изотопов<sup>1)</sup>

Тип образца	Измерительная система (измеряемые гамма-линии)	Концентрация образца, г/л	Контейнер (емкость)	Полное время измерения	Характеристики погрешности (СКП), %	
					Случайная погрешность	Систематическая погрешность
Уран, низкообогащенный (< 5 % <sup>235</sup> U): оксид U скрап U	NaI, колодец (185,7 кэВ)	80 от 25 до 100	Бюретка (10 мл) Бюретка (10 мл)	6 000 с 500 с	от 0,3 до 0,6 <sup>2)</sup> 4,2 <sup>2)</sup>	от 0,08 до 0,16 1,1
Плутоний, раствор переработки: 0,01% <sup>238</sup> Pu, 93% <sup>239</sup> Pu, 6% <sup>240</sup> Pu, 0,6% <sup>241</sup> Pu	ОЧГ (1 см <sup>3</sup> ), миникомпьютер (от 43 до 200 кэВ)	от 2 до 3	Ампула (10 мл)	15 мин	<sup>238</sup> Pu: 5 <sup>239</sup> Pu: 0,05 <sup>240</sup> Pu : 0,5 <sup>241</sup> Pu: 2	( <sup>3)</sup> )

1) Все данные взяты из обзора производственных установок.

2) Воспроизводимость.

3) Введена поправка на <sup>242</sup>Pu.

Особое внимание следует уделить тому, чтобы сохранять объем аликвоты, видимый детектором, постоянным. Конфигурация детектор/образец должна поддерживаться воспроизводимой настолько, насколько это возможно, поскольку небольшие изменения в позиционировании образца при измерениях в «ближней» геометрии могут вызвать большие изменения в результатах измерений. Правильно подготовленные небольшие образцы аликвот обладают тем преимуществом, что они гомогенны, и поэтому проблем неоднородности матрицы не существует, но необходимо предпринять определенные меры предосторожности, чтобы изменения толщины стенки контейнера не приводили к изменению поглощения гамма-излучения. Наличие какой-либо примеси с высоким массовым коэффициентом поглощения, не учтенной градуировочными стандартными образцами, приведет к ошибочно низкому значению анализа. Градуировочные стандартные образцы должны быть подготовлены таким образом, чтобы охватывать или соответствовать поглощающим свойствам технологических материалов. Был замечен дрейф эффективности германиевого детектора (изменение на 1 % за несколько дней) [28, 115]. В случае необходимости, с целью проверки и корректировки этого эффекта следует выполнить отдельные измерения стандартных образцов.

#### *Требования по контролю качества измерений*

Требования по контролю качества измерений аналогичны требованиям, предъявляемым к другим системам анализа гамма-излучения. Более подробную информацию можно найти в разделах 5.2.1.2 и 5.3.1.1.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Требования к аппаратным и программным средствам обработки данных изменяются в зависимости от сложности спектров и количества выполняемых измерений. Для определения относительного содержания изотопа  $^{235}\text{U}$  можно обойтись карманным калькулятором. Но если повседневные измерения проводятся на большом количестве образцов U, то можно применить компьютеризированный анализ данных с использованием микрокомпьютера. Для полного измерения относительного содержания изотопов Pu необходимы миникомпьютер и усложненные программы. Более подробную информацию по данному вопросу можно найти в тех частях разделов 5.2.1.1 и 5.3.1.2, которые посвящены анализу результатов измерений.

#### *Обзор производственных установок*

Относительные содержания изотопов в образцах низкообогащенного урана и растворов Pu с использованием метода прямого измерения гамма-излучения измеряются на нескольких предприятиях. В нижеследующих параграфах представлены результаты измерений на одной установке по изготовлению топлива и на одном заводе по переработке топлива.

#### *Уран*

На установке по изготовлению топлива регулярно измерялись обогащения по  $^{235}\text{U}$  разнообразных типов низкообогащенных образцов. Типы образцов классифицируются на беспримесные материалы и материалы с примесями. Процедура подготовки образцов у этих двух категорий разная. Беспримесные материалы, такие, например, как оксидные порошки и таблетки, окисляются до  $\text{U}_3\text{O}_8$  при  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , и взвешенные количества этих материалов растворяются до concentra-

ции, соответствующей концентрации градуировочных стандартных образцов (80 г/л). Материалы с примесями (например, скрап) растворяются и фильтруются, а их концентрация грубо подбирается в пределах градуировочного диапазона (от 25 до 100 г/л). Затем концентрация U определяется химическим методом. Аликвоты (10 мл) образцов помещаются в соответствующие полипропиленовые бюретки и измеряются в течение 500 с в детекторах NaI с колодцем.

Для этих учетных измерений используются два одноканальных анализатора (ОКА) совместно с системой детекторов NaI; один устанавливается на измерение гамма-излучения  $^{235}\text{U}$  с энергией 186 кэВ, а другой – на измерение гамма-излучения с энергией 767 и 1001 кэВ от дочернего изотопа  $^{238}\text{U}$ . Поправка на фон для  $^{235}\text{U}$  вводится с использованием измеренных интенсивностей гамма-линий более высокой энергии. Несколько образцов беспримесных материалов, используемых в производстве, служат стандартными образцами и измеряются в течение двенадцати 500-секундных интервалов; стандартный образец, представляющий категории материалов с примесями, измеряется один раз. Сведения о воспроизводимости результатов измерений растворов стандартных образцов с различными обогащениями, измеренными за 3 месяца, представлены в таблице 5.40. Каждое значение, здесь представленное, основано, как минимум, на 25 измерениях.

Для оценки систематической погрешности измерений использовались измерения стандартных образцов (неопределенности характеристик стандартных образцов предполагались незначительными). В третьем столбце таблицы 5.40 приведены систематические погрешности, которые могли быть получены в результате 16 повторных измерений. Ввод образца в некоторые из колодезных детекторов осуществляется с помощью аппаратуры автоматической загрузки. Полная продолжительность цикла анализа каждого типа образца, который измеряется по 12 раз, составляет приблизительно 3 часа.

**Таблица 5.40 – Характеристики погрешности системы анализа обогащения**

Эталонный материал	Воспроизводимость (СКП), % ( $\Delta T = 3$ месяца)	Систематическая погрешность (СКП), %	Время измерения, с
1 % $^{235}\text{U}$	0,47	0,12	12 × 500
2 % $^{235}\text{U}$	0,33	0,08	12 × 500
2 % $^{235}\text{U}$	0,62	0,16	12 × 500
3 % $^{235}\text{U}$	0,31	0,08	12 × 500
3 % $^{235}\text{U}$ (скрап)	4,24	1,1	1 × 500

### Плутоний

Массовые доли изотопов  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  и  $^{241}\text{Pu}$  в недавно переработанном облученном топливе определяются измерением пиков гамма-излучения в области энергий от 43 до 200 кэВ при помощи ОЧГ-детектора объемом 1 см<sup>3</sup> и сопутствующей электроники, имеющей интерфейс с миникомпьютером. Аликвота раствора образца, содержащего от 20 до 30 мг Pu, объемом 10 мл в пластмассовой ампуле и внешнем контейнере помещается на верхнюю часть детектора и измеряется

в течение 15 мин. Образцовый источник  $^{239}\text{Pu}$ , выделенного с помощью электромагнитного сепаратора, измеряется до и после серии определений образца.

На основе 4-летних измерений наблюдались следующие характеристики погрешности:

Изотоп	Погрешность ( $2\sigma$ ), %
$^{238}\text{Pu}$ (0,01 %)	10
$^{239}\text{Pu}$ (93 %)	0,1
$^{240}\text{Pu}$ (6,0 %)	1,0
$^{241}\text{Pu}$ (0,6 %)	4

Точность измерений была выше, чем точность либо этого метода, либо масс-спектрометрии. Аппаратные и программные средства для данной системы описаны в работе [115].

#### Обзор программ межлабораторных сличений

На рисунках 5.34 и 5.35 приведены гистограммы сравнения показателей случайной погрешности метода гамма-спектрометрического измерения обогащения и масс-спектрометрических методов определения  $^{235}\text{U}$ , полученных по программе межлабораторных сличений образцов диоксида урана или нитрата уранила в области обеспечения гарантий (программа SALE) [119].

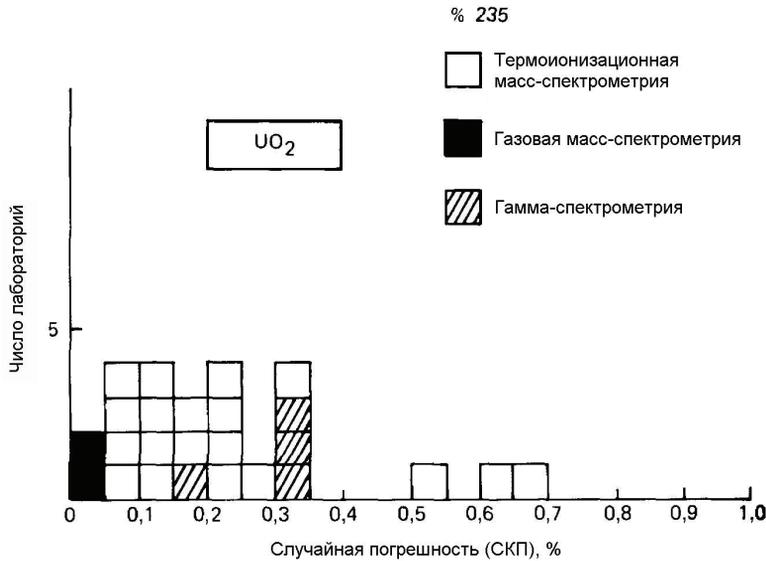


Рис. 5.34. Случайная погрешность масс-спектрометрического и гамма-спектрометрического методов для порошка низкообогащенного  $\text{UO}_2$  (из данных программы межлабораторных сличений в области обеспечения гарантий (программа SALE) [119])

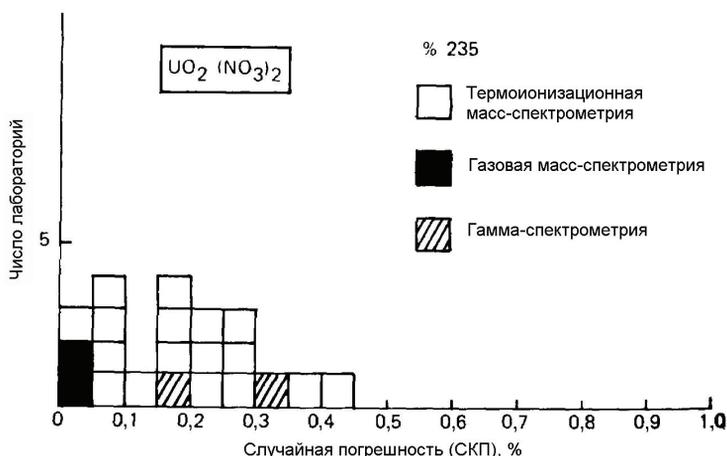


Рис. 5.35. Случайная погрешность масс-спектрометрического и гамма-спектрометрического методов для нитрата уранила (из данных программы межлабораторных сличений в области обеспечения гарантий (программа SALE) [119])

### 5.3.2 Пассивные нейтронные измерения обогащения

#### Описание метода

Обогащение урана можно измерить с использованием пассивных нейтронных методов. Обогащение  $UF_6$  измеряется подсчетом нейтронов от реакций  $(\alpha, n)$ , вызванных альфа-распадом U. Поскольку массовая доля  $^{234}U$  растет вместе с увеличением обогащения по  $^{235}U$ , вклад нейтронов  $(\alpha, n)$ -реакций от  $^{234}U$  увеличивается, и скорость счета нейтронов можно использовать для определения относительного содержания  $^{234}U$ . Для низкообогащенного урана (массовый процент  $< 5\%$ ) отношение  $^{234}U/^{235}U$  относительно постоянно. Если можно оценить количество  $^{234}U$  в известном количестве  $UF_6$ , то постоянство отношения  $^{234}U/^{235}U$  можно использовать для получения оценки обогащения по  $^{235}U$ . Если обогащение по  $^{235}U$  выше 5 %, то отношение  $^{234}U/^{235}U$  варьируется слишком широко, чтобы можно было считать отношение постоянным для неизвестного образца.

#### Области применения

Пассивная регистрация нейтронов регулярно используется инспекторами для проверки обогащения низкообогащенного  $UF_6$  в баллонах емкостью 2,5 т, а также используется для оперативного технологического контроля обогащения по  $^{235}U$  низкообогащенного  $UF_6$  на газодиффузионной установке по обогащению.

#### Характеристики погрешности

Характеристики погрешности приведены в таблице 5.41.

#### Оборудование

Для определения обогащения при измерениях в производственных условиях использовалась система портативных детекторов. Портативные детекторы SNAP-II (наполненные  $^3He$  счетчики с направленным замедлителем) регулярно используются для измерения баллонов, содержащих  $UF_6$ . Эти модули находятся в контакте со стенкой баллона с целью минимизировать относительный

вклад фоновых нейтронов от других баллонов, обычно присутствующих при выполнении данного измерения. При измерении баллона типа 30, содержащего 5000 фунтов (2,3 т)  $UF_6$ , наблюдались «чистые контактные» скорости счета около 5000 имп/мин. Стоимость детектора SNAP-II составляет около 6000 долларов США. Более подробную информацию о детекторе SNAP-II можно найти в разделе 5.2.2.1.

Для измерений обогащения  $UF_6$  по  $^{235}U$  в линии на газодиффузионной установке использовались пассивные счетчики нейтронов. С помощью сборки  $^3He$ -счетчиков с замедлителем определяется скорость счета нейтронов и преобразуется в обогащение для потока  $UF_6$ , поступающего в заполняемый баллон. Схематически такой модуль показан на рисунке 5.36. Система, аналогичная показанной, стоит 35 000 долларов.

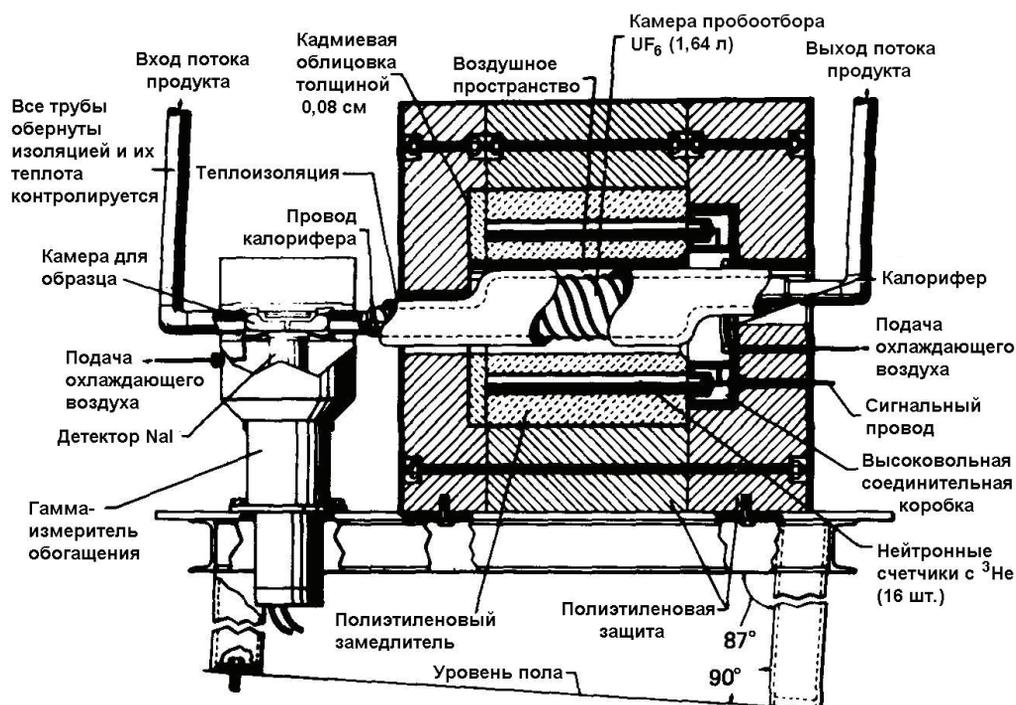


Рис. 5.36. Сборка нейтронного счетчика и гамма-измерителя обогащения для анализа  $UF_6$  (фотография любезно предоставлена Лос-Аламосской национальной лабораторией)

#### Основные источники погрешности

Систематические смещения отношения  $^{234}U/^{235}U$  для конкретного обогащения по  $^{235}U$  могут появиться в результате изменений в условиях работы каскадов. Поскольку измерение основано на нейтронах, испускаемых  $^{234}U$ , это изменение будет приводить к систематической погрешности в результатах измерения обогащения по  $^{235}U$ , если не делать частые повторные градуировки с использованием масс-спектрометрии. В течение одного месяца наблюдалось смещение отношения  $^{234}U/^{235}U$  в диапазоне 7 %.

Большие изменения в количестве  $UF_6$  в баллонах приводят к изменениям в ослаблении вылетающих нейтронов. Расчеты методом Монте-Карло показали резкое уменьшение доли нейтронов, выходящих из баллона, с 0,91 до 0,82 по мере увеличения массы наполнения  $UF_6$  с 2000 (907 кг) до 5000 фунтов (2,3 т) для обогащения по  $^{235}U$ , равного 2,5 % [120].

#### Требования по контролю качества измерений

При использовании портативного оборудования НРА должны учитываться изменения в условиях окружающей среды, работы приборов и фона. В ходе измерения объектов с неизвестным обогащением или содержанием ЯМ должны выполняться повторные измерения на эталонном источнике. По крайней мере, по одному измерению должно проводиться до и после осуществления серии анализов. При измерении баллонов с  $UF_6$  повторные измерения должны проводиться на одном баллоне, выбранном в качестве стандартного образца. Нейтронные измерения обогащения обычно проводятся в присутствии нейтронного фона от других источников  $UF_6$ . В том случае, если встречаются или ожидаются существенные изменения в уровнях фона, необходимо частое измерение фона.

**Таблица 5.41 – Характеристики погрешности: пассивные нейтронные измерения обогащения<sup>1)</sup>**

Тип образца	Изотопный состав	Размер образца, л	Контейнер	Стандартные образцы	Характеристики погрешности (СКП), %		Примечания	Ссылки
					Случайная погрешность	$\frac{(HRA - пасн)}{пасн} \times 100$		
$UF_6$ в больших баллонах	от 1,3 % до 4,0 % $^{235}U$	736	Газовый баллон	Два баллона в качестве стандартных образцов	1,5	5,6; 6,5	Детектор SNAP	102, 120, 121
$UF_6$ в трубопроводе	от 2 % до 3 % $^{235}U$	1,6	Стальной трубопровод	Материал, проанализированный масс-спектрометрией	–	1,3	Технологический контроль	121-124

1) Все данные взяты из обзора литературы.

#### Требования по анализу результатов измерений

Наблюдаемую скорость счета нейтронов, приходящуюся на единицу массы  $UF_6$ , можно записать как

$$S = a + b' I_{234} \quad (5-60)$$

а если отношение  $^{234}U/^{235}U$  является постоянным, то

$$S = a + b I_{235} \quad (5-61)$$

где  $a$ ,  $b'$  и  $b$  являются градуировочными коэффициентами, а  $I_{234}$  и  $I_{235}$  – обогащениями.

При измерении баллонов с  $UF_6$  коэффициенты  $a$  и  $b$  можно определить путем измерения выбранных баллонов и использования их заявленных масс и обогащений  $UF_6$  в качестве градуировочных значений. Аналогично, системы измерения на линии основаны на значениях масс-спектрометрических измерений. Преобразование измеренных скоростей счета нейтронов в обогащение можно выполнить ручным способом или вывести непосредственно с помощью электроники системы.

## Обзор выбранной литературы

UF<sub>6</sub>, НОУ [102, 120, 121]

Был проведен анализ НОУ (от 1,3 % до 4,0 % <sup>235</sup>U) в форме UF<sub>6</sub> в 110 баллонах типа 30 вместимостью 2,5 т. Использовались детектор SNAP-II и стабилизированный электронный модуль SAM-I. Детектор был размещен таким образом, что находился в контакте с баллоном, и измерения проводились с обеих сторон баллона, по 2 мин на каждую сторону. Для обогащения имелись паспортные значения, указанные на ярлыке, а 13 баллонов двух разных обогащений использовались в качестве стандартных образцов для определения градуировочных коэффициентов (*a* и *b*). Скорость счета *S* на фунт UF<sub>6</sub> была связана с обогащением по <sup>235</sup>U следующим уравнением:

$$I_{235} = \frac{S - a}{b}, \quad (5-62)$$

где *a* = 0,0686 имп/(мин·фунт UF<sub>6</sub>) и *b* = 0,324 имп/(мин·фунт UF<sub>6</sub>·% <sup>235</sup>U). Относительное среднее квадратическое отклонение измеренного обогащения по <sup>235</sup>U по сравнению с паспортными значениями  $[(I_{\text{измер}} - I_{\text{пасп}})/I_{\text{пасп}}] \times 100$  составило 6,5 % для всей группы баллонов. Погрешность измерения составляла 1,5 %. Баллоны были в двух группах, представляющих UF<sub>6</sub> от двух разных установок по обогащению. Градуировочные коэффициенты определялись с использованием баллонов с одной установки. Когда при помощи этих коэффициентов оценивалось обогащение баллонов второй установки, отмечалось смещение между результатами для каждой группы, равное 2,4 %, которое было приписано возможному различию в отношениях обогащения <sup>234</sup>U/<sup>235</sup>U между двумя установками. Об аналогичном отличии в  $[(I_{\text{измер}} - I_{\text{пасп}})/I_{\text{пасп}}] \times 100$ , равном 5,6 %, было сообщено для измерений низкообогащенного UF<sub>6</sub> с помощью SNAP-II в других сериях измерений, проведенных в производственных условиях.

UF<sub>6</sub> в технологической линии [121-124]

Анализируемым материалом был UF<sub>6</sub> в пробоотборной камере трубопровода, ведущего к заборной станции. Обогащение по <sup>235</sup>U составляло от 2 % до 3,5 %.

Регистрировались нейтроны, испускаемые UF<sub>6</sub>, протекающим через пробоотборную камеру (объем = 1,6 л), соединенную с линией забора продуктов, ведущей с каскада газодиффузионного завода. Камера была окружена 16 пропорциональными счетчиками на основе <sup>3</sup>He в полиэтиленовом замедлителе и дополнительной защитой (см. рисунок 5.36). Система была предназначена для того, чтобы остановить забор продукта UF<sub>6</sub>, если измеренное обогащение превысит предварительно заданный уровень. Обогащение по <sup>234</sup>U или <sup>235</sup>U можно было измерить за 10 мин или менее.

Измеритель обогащения с NaI (см. раздел 5.3.1.1) также использовался для независимых измерений обогащения по <sup>235</sup>U. Для сравнения и градуировки имелись масс-спектрометрические данные для <sup>234</sup>U и <sup>235</sup>U. Для связи скорости счета с относительным содержанием <sup>235</sup>U (или <sup>234</sup>U) использовалось линейное уравнение.

Результаты двенадцати определений <sup>234</sup>U, проведенных с помощью нейтронного счетчика и масс-спектрометра, согласовывались друг с другом в пределах 5 %. Отношения <sup>235</sup>U/<sup>234</sup>U, определенные с помощью нейтронного счетчика и измерителя обогащения, соответствовали значениям, определенным с помощью масс-спектрометра, в пределах 5 %. За короткие периоды времени (одна неделя или менее) среднее

квадратическое отклонение между значениями, полученными для обогащения по  $^{235}\text{U}$  с нейтронным счетчиком и масс-спектрометром, составляло примерно 1,3 %. Это расхождение согласуется со статистикой счета и изменяющимся нейтронным фоном.

## 5.4 Определение отложений

На практике понятие «отложение» означает количество материала, которое могло бы остаться, если бы технологический поток удалялся обычным способом. Например, трубопровод, как часть процесса обогащения  $\text{UF}_6$ , может содержать отложения ЯМ, которые остаются на месте даже тогда, когда технологический поток отсутствует. Аналогично, количество ЯМ в урановых таблетках, перемещающихся через печь для спекания, не может считаться «отложением», но урановая пыль в печных фильтрах – может. Измерения отложений нужны для определения количества ЯМ, остающегося в оборудовании, с тем чтобы иметь возможность определить общее инвентарное количество ЯМ на заводе. Измерения отложений также показывают, откуда требуется удалить скопления ЯМ. Конечно, желательно, чтобы количество ЯМ в отложениях было, насколько это возможно, небольшим.

Определение отложений может быть выполнено посредством нейтронных или гамма-измерений, или с помощью обоих. Как правило, методы анализа гамма-излучения применяются более часто. Они регулярно используются для определения отложений в фильтрах, трубопроводах, перчаточных боксах и других видах оборудования. В некоторых случаях, когда самопоглощение или ослабление характеризующего ЯМ гамма-излучения слишком велико, использовались пассивные нейтронные методы. Методы анализа гамма-излучения рассмотрены в разделе 5.4.1, а нейтронные методы – в разделе 5.4.2.

### 5.4.1 Анализ отложений с использованием пассивных гамма-методов

#### *Описание метода*

В принципе, измерения отложений с использованием гамма-излучения не намного отличаются от других методов анализа гамма-излучения. Коллимированный детектор помещается около объекта, и содержание ЯМ определяется с использованием присущего ему гамма-излучения. При этом объект либо анализируется за одно измерение, либо по отдельности анализируются его сегменты, а результаты складываются. Однако проблемы ослабления гамма-излучения и переменное пространственное распределение ЯМ проявляются здесь более отчетливо, чем в других методах. Для того чтобы получить точный результат, следует разобраться с возможной изменчивостью обеих этих характеристик.

Прежде чем можно будет получить результат анализа, следует тщательно исследовать влияние размеров источника, самоослабления в источнике и ослабления в оборудовании/контейнере. Ограничения на изменение геометрии образца определяются максимально возможными размерами измеряемого объекта. Величина этого эффекта может быть установлена путем измерения хорошо охарактеризованного источника в различных крайних положениях. Зависимость результатов анализа от размеров источника можно уменьшить, сдвигая детектор дальше от местоположения источника. Конечно, это также приводит к снижению скорости

счета. Ограничения анализа погрешностей для геометрических неопределенностей рассмотрены Ридом, Эндрюсом и Келлером в работе [125].

Введение поправок на самоослабление затруднено, поскольку они зависят от количества присутствующего ЯМ и от его распределения. Для тонкого слоя уранового порошка ослабление будет меньше, чем для такого же количества материала в форме куска.

Эффект ослабления контейнером можно вычислить, если известны форма и толщина материала, отделяющего детектор от источника, или определить посредством отдельного измерения пропускания.

Самые надежные результаты получаются в тех случаях, когда синтезируется стандартный образец, состоящий из идентичного фрагмента оборудования с известными количествами ЯМ, распределенными для аппроксимации фактического отложения в технологическом оборудовании. Наименее точные значения получаются в результате измерения объектов, имеющих большие размеры по сравнению с расстоянием между образцом и детектором, которые, возможно, имеют высокие коэффициенты ослабления, и о распределении ЯМ внутри которых ничего неизвестно.

Как правило, для измерений отложений используются детекторы NaI вследствие их надежности, портативности и низкой стоимости по сравнению с системами германиевых детекторов. Высокое разрешение германиевых детекторов не требуется, поскольку разрешение NaI-детекторов вполне достаточно для регистрации гамма-излучения, используемого для анализа. Для урана это – гамма-излучение с энергией 186 кэВ, испускаемое  $^{235}\text{U}$ ; для плутония можно использовать гамма-излучение  $^{239}\text{Pu}$  с энергиями от 387 до 414 кэВ.

Как и с другими системами анализа гамма-излучения, для того, чтобы выделить область, представляющую интерес, детектор коллимируется. Конструкция коллиматора особенно важна для измерений отложений, так как измерения могут выполняться в тех зонах, где возможно присутствие других источников, которые могут стать причиной появления большого фона.

Описания конструкции коллиматора, а также других процедур измерений для некоторых распространенных разновидностей оборудования, можно найти в следующих работах:

<u>Тип оборудования</u>	<u>Ссылка</u>
Трубопровод	3, 126, 127, 128
Фильтр	125, 126, 127
Перчаточный бокс	125, 128

Более подробные обсуждения измерений отложений можно найти в Руководствах 5.23 и 5.37 [129, 130] и в документах [131, 132]. Пример измерения отложений с использованием принципа «концентратомера» приведен в разделе 5.2.1.7.

#### *Области применения*

В общем случае гамма-спектрометрические измерения отложений можно проводить в трубопроводах, перчаточных боксах, фильтрах и технологическом оборудовании. Для надежных измерений ослабление потока гамма-излучения стенками оборудования не должно быть слишком сильным. Измерения отложений регулярно проводятся на установках, перерабатывающих Pu или VOY.

Таблица 5.42 – Характеристики погрешности: анализ отложений с использованием пассивного гамма-анализа (NaI)

ЯМ	Процесс	Измеряемое оборудование	Содержание ЯМ (оценка НРА), г	Характеристики погрешности	Источник <sup>1)</sup>	Ссылка
VOY, от 88 до 93 % <sup>235</sup> U	Диффузионный каскад (остановлен)	Насос и конвертеры		предел обнаружения насосы: 15 и 46 г конвертеры: 5 и 8 г	Л	121
VOY	Изготовление	Трубопровод	134	± 44 г (1σ); химия: 91 г	Л	125
	Изготовление	Трубопровод, диаметр от 10 до 30 см	1195 432 <sup>2)</sup> 457 <sup>2)</sup>	± 279 г (1σ); химия: 1159 г ± 59 г <sup>3)</sup> ; извлечено: 419 г ± 47 г <sup>3)</sup> ; извлечено: 386 г	Л Л Л	127 127 127
	Изготовление	Фильтры	519	± 126 г; извлечено: 247 г	Л	127
	Изготовление	Фильтр/трубопровод	166	± 38 г; извлечено: 106 г	Л	127
				Случайная погрешность 16 % (СКП)	П	
				Систематическая погрешность 23 % (СКП)		
Pu	Изготовление	Перчаточные боксы (3)	75 300 824	+ 14 % <sup>4)</sup> – 7 % <sup>4)</sup> + 9 % <sup>4)</sup>	П Л	128

1) Л – обзор литературы, П – обзор производственных установок.

2) Оценка удаленного материала методом НРА.

3) Включает случайную и систематическую погрешность.

4) Различие между количеством, измеренным методом НРА, и количеством, извлеченным из перчаточных боксов.

### *Характеристики погрешности*

Сводка характеристик погрешности приведена в таблице 5.42.

### *Оборудование*

При измерении отложений особое значение придается таким характеристикам оборудования, как надежность, портативность, способность обеспечивать надежные результаты в меняющихся условиях окружающей среды и выдача этих результатов за короткое время измерения. Системы на основе NaI, которые удовлетворяют этим требованиям, изготавливаются серийно (фотоснимок такой системы представлен на рисунке 5.30). Например, небольшие кристаллы NaI диаметром 5 см и толщиной 1 см пригодны для регистрации гамма-излучения с энергией 186 кэВ от  $^{235}\text{U}$ , а более толстые, толщиной 5 см – для гамма-излучения  $^{239}\text{Pu}$  с энергией 400 кэВ. Электроника детектора состоит из фотоумножителя, источника высоковольтного питания, предусилителя, усилителя, двух одноканальных анализаторов и пересчетных устройств-таймеров, размещенных в портативном модуле. Из-за меняющихся условий окружающей среды полный коэффициент усиления может смещаться. Это отклонение можно откорректировать с помощью источника стабилизации ( $^{241}\text{Am}$ ), имплантированного в кристалл. Этот источник обеспечивает в аппаратурных спектрах моноэнергетический пик, который хорошо отделяется от анализируемой спектральной области. Электроника системы может использовать этот опорный пик для стабилизации коэффициента усиления детектора.

Высокая чувствительность NaI к гамма-излучению позволяет проводить измерения за короткое время, но при этом появляется необходимость в экранировании детектора. Толщина экрана зависит от энергии и интенсивности фонового гамма-излучения. При этом толщина Pb, равная 0,35 см, достаточна для анализа  $^{235}\text{U}$  с энергией 186 кэВ, а толщина 1,5 см достаточна для анализа  $^{239}\text{Pu}$  с энергией ~400 кэВ. Эти значения толщины Pb соответствуют коэффициентам пропускания 1,3 % и ~2,4 %, соответственно. Также необходимо размещать на торце детектора экран для подавления гамма-излучения более низкой энергии, которое только увеличивает «мертвое время» системы. Для этой цели обычно используются тонкие листы из Cd. Коллиматор детектора должен быть таким, чтобы детектор видел только рассматриваемый объект. (Подробную информацию о конструкции коллиматора, используемого при измерениях трубопровода, можно найти в работе [3]).

### *Основные источники погрешности*

Основными источниками погрешности являются неопределенность в местоположении ЯМ, ослабление в оборудовании и самоослабление. При осмотре трубопровода на результаты анализа может влиять фон от близлежащих источников ЯМ, например, соседней секции трубопровода. Как уже упоминалось, для уменьшения этого мешающего влияния необходимы направленные коллиматоры и экранировка.

Дополнительной проблемой является вклад рассеянного излучения в окно одноканального амплитудного анализатора системы с NaI. Это рассеяние может

стать причиной появления слишком высокого значения результата измерения по сравнению с тем, которое можно было бы ожидать от экспоненциального ослабления, прогнозируемого из известной толщины поглотителя. Для систем с представительными градуировочными образцами этот эффект компенсируется, но для оборудования, которому требуется оценка ослабления, он может привести к смещенным результатам.

#### *Требования по контролю качества измерений*

Для градуировочных источников следует использовать хорошо охарактеризованные стандартные образцы. Самопоглощение в источнике не должно заметно отличаться от самопоглощения, ожидаемого для материала отложений. Перед осмотром отложений для каждой отдельной детали оборудования должен быть оценен или измерен градуировочный коэффициент. При анализе нескольких схожих объектов, например, линии идентичных перчаточных боксов, градуировку нужно выполнять только один раз.

Изменения в ослаблении гамма-излучения, вызванные изменениями в оборудовании, требуют повторной градуировки системы. При возможности, проверку анализа отложений можно осуществлять, сравнивая извлеченное количество, полученное после зачистки, с предсказанным количеством отложений. Для отслеживания дрейфа отклика детектора необходимо регулярно использовать контрольный источник, установленный на внутренней стороне заглушки коллиматора.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Для определения градуировочного коэффициента применяются следующие два метода:

(1) *Определение с использованием расчетных оценок среднего значения ослабления ЯМ в предположении конкретного распределения ЯМ.* Эти оценки ослабления можно получить из отдельного измерения коэффициента пропускания или путем прямого вычисления поглощения материалом оборудования известной толщины, разделяющим ЯМ и детектор. Поправку на самоослабление можно оценить, предполагая, что ЯМ имеет определенную конфигурацию, например, представляет собой тонкий слой порошка, распределенный по перчаточному боксу, или толстый слой материала на нижней части трубы. С целью определения градуировочного коэффициента оценки ослабления используются в сочетании с измеренным потоком от неэкранированного градуировочного источника. Градуировочный коэффициент  $k$  используется для связи «чистой» скорости счета  $CR$  с массой  $M$  ЯМ с помощью формулы точечной градуировки:

$$M = CRk(R_m/R_{град})^2 \quad (5-63)$$

Коэффициент  $(R_m/R_{град})^2$  используется для поправки на расстояния измерения  $R_m$ , которые отличаются от расстояния между градуировочным источником и детектором ( $R_{град}$ ).

(2) *Определение посредством измерения известных количеств материала стандартных образцов, распределенного во фрагментах оборудования, иден-*

тичных анализируемым. Этот метод аналогичен методу, применяемому при анализе гамма-излучения отходов и скрапа с компенсацией эффекта ослабления. При этой последней процедуре получают более точные результаты. Если образцовый источник небольшой по сравнению с исследуемой областью, то тогда его следует помещать в разных местах объекта, которые представляют собой ожидаемое распределение отложений; при этом должен использоваться усредненный результат.

#### *Обзор выбранной литературы*

Плутоний в перчаточных боксах [128]

Проводился анализ плутония (94 %  $^{239}\text{Pu}$ , 6 %  $^{240}\text{Pu}$ ), содержащегося в разнообразных перчаточных боксах и ящиках для хранения, размеры которых варьировались от небольших ящиков до больших (6,1×3,0×2,5 м) деревянных и стекловолоконных контейнеров. В эти ящики помещали оборудование широкого ассортимента, некоторые из них были облицованы свинцом.

Использовался толстый детектор NaI диаметром 2 дюйма (5 см) и толщиной 2 дюйма (5 см) со свинцовым коллиматором. Использовались также два одноканальных анализатора, один из которых был настроен на энергетическую область 375 – 450 кэВ, а другой – на область 500 – 575 кэВ. Измерялся отклик в угле обзора коллиматора, и детектор перемещался для просмотра перекрывающихся секций оборудования. Обычно детектор помещался на расстоянии примерно 60 см от оборудования. Для градуировки использовались плоские источники Pu в виде листов площадью 1 кв.фут (0,1 м<sup>2</sup>), изготовленных из запаянной в пластиковую пленку фильтровальной бумаги, содержащей обезвоженные растворы Pu. Фоновая скорость счета определялась либо посредством экранировки детектора свинцом, либо посредством направления детектора в сторону от загрязненного оборудования. Для стенок контейнеров оценивались поправки на ослабление, исходя из их известных составов и толщины.

Анализы проводились до и после зачистки и сравнивались с результатами химического анализа удаленного материала. Результаты гамма-спектрометрического и химического анализов согласовывались в пределах 14 % (+ 14 %, – 7 % и + 9 %) относительно количества материала, удаленного из трех разных перчаточных боксов.

Отложения урана в оборудовании диффузионной установки [121]

Был проведен анализ ВОУ (от 88 % до 93 %  $^{235}\text{U}$ ), находящегося в отключенном технологическом оборудовании газодиффузионного завода. Для регистрации гамма-излучения с энергией 186 кэВ от  $^{235}\text{U}$  использовался детектор NaI диаметром 2 дюйма (5 см) и толщиной 0,5 дюйма (1,3 см). Детектор и сопутствующая электроника размещались в переносном блоке. Окно анализатора было установлено на пик с энергией 186 кэВ, и 288 фрагментов оборудования были измерены по 12 раз. Для обеспечения анализа максимального количества секций использовались короткие периоды измерений. На измерение приблизительно 10 % секций отделения высокого обогащения трем сотрудникам, использовавшим как этот метод, так и пассивные нейтронные измерения, понадобилось около недели.

Принципиальная схема оборудования и детектора представлена на рисунке 5.37. Коллимированный детектор просматривал компрессоры и конвертеры с расстояния примерно 2 м. Для градуировки была использована тонкая металлическая фольга с 93 %  $^{235}\text{U}$  (0,695 г). Гамма-кванты с энергией 662 кэВ, которые испускались источником  $^{137}\text{Cs}$ , использовались для определения поправки на ослабление путем помещения источника внутрь демонтированных конвертеров и компрессоров. Конструкционные детали оборудования также использовались для поправок на ослабление. Расчеты по методу Монте-Карло показали, что рассеянные гамма-кванты действительно могут быть измерены в окне шириной 50 кэВ, установленном на линию с энергией 180 кэВ. Этот эффект потребовал 70 %-го уменьшения поправочного коэффициента на ослабление.

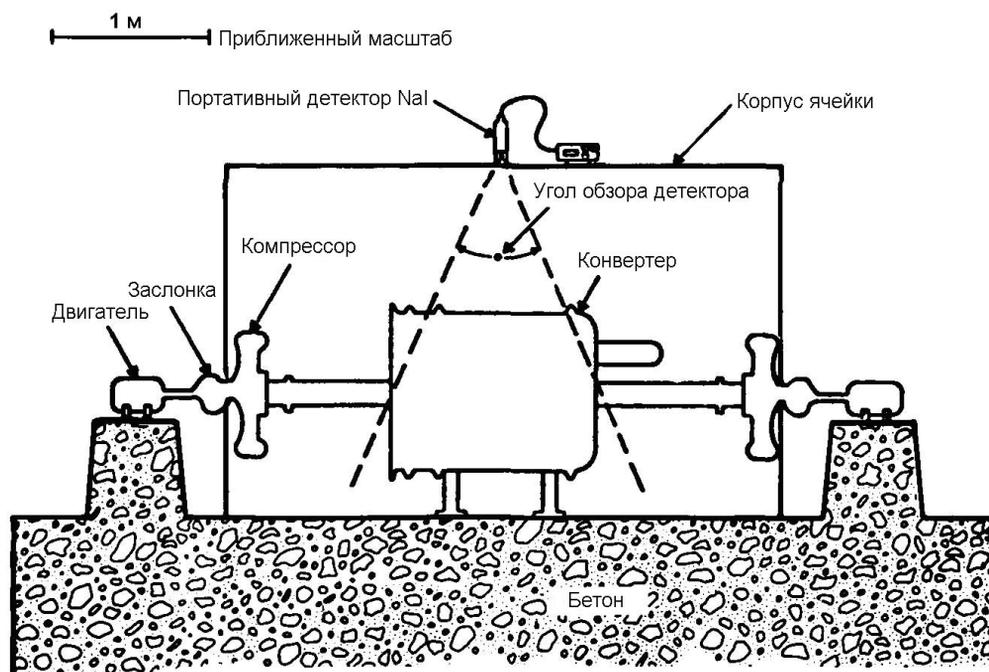


Рис. 5.37. Схематический разрез ячейки в диффузионной установке. Показано положение детектора, используемое для измерения отложений в конвертерах [121]

Оцененная погрешность полного инвентарного количества материала установки, определенного как пассивными гамма-спектрометрическими, так и пассивными нейтронными методами, составляет приблизительно  $\pm 50\%$ . Поскольку оборудование зачищено не было, не было возможности провести независимую проверку результатов пассивного анализа. Пределы обнаружения при трех стандартных отклонениях фона составляли 15 и 46 г  $^{235}\text{U}$  для насосов и 5 и 8 г  $^{235}\text{U}$  для конвертеров для двух разных участков установки; последние цифры соответствуют большим размерам оборудования. Соответствующие количества  $^{235}\text{U}$ , приходящиеся на секцию, составляли 19 и 128 г для насосов и 3,1 и 20 г для конвертеров. Общее содержание  $^{235}\text{U}$  в измеренных секциях оборудования состави-

ло 8,2 кг. Экстраполяция на все 3500 насосов и конвертеров в отделении с высоким обогащением позволила оценить количество отложений, равное 189 кг.

Уран в трубопроводе [125, 127]

Была произведена оценка ВОУ вместе с Th в трубопроводе установки по изготовлению топлива. Был использован детектор NaI диаметром 1 дюйм (2,5 см) и толщиной 0,5 дюйма (1,3 см) вместе с одноканальным анализатором. Типичный градуировочный источник  $^{235}\text{U}$  имел форму секции трубопровода длиной 90 см и диаметром от 15 до 20 см с равномерно распределенным по его поверхности  $^{235}\text{U}$  в количестве от 1 до 10 г. Результаты анализа были откорректированы на цилиндрическую геометрию и наличие Th.

Две секции трубопровода анализировались, затем удалялись и зачищались. Анализировалось содержание. Результаты пассивного анализа составили  $134 \pm 44$  и  $1195 \pm 279$  г  $^{235}\text{U}$ , а результаты анализа зачистки показали 91 и 1159 г  $^{235}\text{U}$ , соответственно. Неопределенности, приписываемые пассивному анализу, являются результатом анализа предела погрешности.

При последующем исследовании и трубопровод, и фильтры измерялись с использованием более представительных стандартных образцов и усовершенствованной аппаратуры на основе NaI. Повышенная точность была достигнута с помощью модернизированной системы для измерений трубопровода. Исследования трубопровода до и после операции зачистки показали, что было удалено  $432 \pm 59$  г ( $1\sigma$ ) по сравнению с фактически извлеченными 419 г. Для другой группы трубопроводов исследованиями было установлено, что необходимо было удалить  $457 \pm 47$  г по сравнению с извлеченными 386 г. Аналогичные измерения были проведены на корпусах фильтров, содержащих заборник, предварительный фильтр и высокоэффективные сухие воздушные фильтры HEPA. В этом последнем случае извлеченные количества составили только около 50 % от результата, определенного гамма-измерением.

#### *Обзор производственных установок*

Определения отложений ВОУ (93 %  $^{235}\text{U}$ ) в форме  $(\text{U,Th})\text{O}_2$ , остающегося в трубопроводе и корпусах фильтров, выполняются регулярно. С помощью системы с детектором NaI диаметром 2 дюйма (5 см) и толщиной 0,5 дюймов (1,3 см) с имплантированным  $^{241}\text{Am}$  (SAM-II) обследуются более 100 общих точек измерений. Стандартные образцы трубопровода, которые содержат от 5 до 21 г  $^{235}\text{U}$ , выполнены из кремнийорганического (силиконового) каучука с примесью урана, осажденного на тонкой веленовой бумаге, которая облицовывает внутреннюю полость имитаторов трубопровода длиной 1,2 м и диаметром 10, 20 и 30 см. Систематическая погрешность градуировки составляет 23 %. Случайная погрешность измерения составляет 16 %.

Таблица 5.43. – Характеристики погрешности: анализ отложений с использованием пассивных нейтронных методов<sup>1)</sup>

ЯМ	Процесс	ЯМ		Характеристики погрешности	Примечания	Ссылка
		Измеряемое оборудование	Содержание (оценка НРА)			
VOU (от 88 % до 93% <sup>235</sup> U, предполагается в форме UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> )	Диффузионный каскад (отключен)	заслонки	Среднее значение: 35 и 205 г на заслонку	Предел обнаружения 65 г на расстоянии 15 см	Измерено 222 заслонки (SNAP)	121
Pu (94 % <sup>239</sup> Pu, 6 % <sup>240</sup> Pu)	Изготовление	2 перчаточных бокса	1 кг на перчаточный бокс	-7; -16 <sup>2)</sup>	Эта часть анализа большей операции демонтажа и зачистки оборудования	128
Pu, смешанные оксиды Pu-U	Изготовление	6 помещений		1,27; 1,5 <sup>3)</sup>	Плоский детектор на основе <sup>3</sup> He, подвешенный в середине помещения	65

1) Все данные взяты из обзора литературы.

2) [(НРА – извлечено)/извлечено] × 100.

3) Соотношение отложений, определенных нейтронным и гамма-спектрометрическими методами. Погрешность каждого метода составляет около 50 %.

### 5.4.2 Анализ отложений с использованием пассивных нейтронных методов

#### *Описание метода*

Для анализа отложений могут использоваться нейтроны, возникающие при спонтанном делении ЯМ и в  $(\alpha, n)$ -реакциях на элементах с низким атомным номером  $Z$ . Основным преимуществом нейтронного анализа по сравнению с методиками гамма-анализа (раздел 5.4.1) является более высокая проникающая способность нейтронов при прохождении через большие количества металла, что часто встречается в технологическом оборудовании. Тем не менее, нейтронный анализ осложняется тем, что полная скорость испускания нейтронов зависит от изотопного и химического состава ЯМ, как было отмечено в разделах 5.2.2.2 и 5.2.2.3. Методики совпадений не подходят по причине низких скоростей счета.

В данном методе используется нейтронный детектор с некоторой направленной чувствительностью или без нее, в зависимости от потребности. Измерения отложений проводились пропорциональными счетчиками на основе  $^3\text{He}$ , размещенными в замедляющем материале. Те же самые геометрические неопределенности в местоположении ЯМ, что обсуждались в разделе 5.4.1 для гамма-измерений отложений, также проявляются и при нейтронном анализе. Более подробную информацию по определению отложений при помощи пассивных нейтронных методов можно найти в Руководящем документе 5.23 Комиссии по ядерному регулированию [129].

#### *Области применения*

Этот метод имеет несколько применений и продемонстрировал свою полезность для приблизительного анализа технологического оборудования завода и суммарного отложения в помещениях. Данный метод использовался, главным образом, для определения отложений  $\text{Pu}$ , но также он использовался и для оценки отложений  $^{235}\text{U}$  в диффузионных каскадах, посредством регистрации нейтронов реакций  $(\alpha, n)$ , протекающих в соединениях фторидов урана из-за присутствия  $^{234}\text{U}$ . Этот метод обычно применяется только в том случае, если гамма-методы применить невозможно.

#### *Характеристики погрешности*

Характеристики погрешности представлены в таблице 5.43.

#### *Оборудование*

Приборы, пригодные для этого метода регистрации общего потока нейтронов, были описаны в разделе 5.2.2.2. Для этих измерений используются пропорциональные счетчики на основе  $^3\text{He}$  с замедлителем в различных конфигурациях. Необходимо иметь стабильный источник высокого напряжения, предусилитель, усилитель, одноканальный анализатор импульсов и таймер-пересчетное устройство. Для измерений в производственных условиях имеются портативные блоки электроники. Стоимость системы нейтронного анализа, которую можно использовать для измерений отложений, составляет около 6 000 долларов США.

### *Источники погрешности*

Основными источниками погрешностей являются неопределенность в местоположении ЯМ и его изотопный и химический состав. Увеличенный поток нейтронов от реакций ( $\alpha$  n), не учтенный при градуировке, приведет к завышенной оценке отложений Pu. Могут возникнуть помехи от близлежащих нейтронных источников, которые необходимо либо оценивать с помощью вычислений, либо уменьшать их влияние за счет использования детекторов с направленной чувствительностью.

### *Требования по контролю качества измерений*

Стабильность портативного оборудования нейтронного анализа, которое используется для определения отложений, нужно регулярно проверять с помощью контрольного источника нейтронов ( $> 100$  нейтрон/с), такого, например, как закрытый источник Pu или  $^{252}\text{Cf}$ . Контрольный источник может быть установлен на внутренней части заглушки нейтронной защиты. Проверку стабильности прибора можно осуществлять, измеряя «чистую» скорость счета нейтронов от источника до и после серии измерений отложений. Эта интенсивность должна быть в пределах установленных контрольных уровней.

До проведения измерений отложений необходимо проверить зону и убедиться в отсутствии внешних нейтронных источников, не являющихся частью отложений. Любые физические изменения в анализируемом оборудовании, которые могут повлиять на интенсивность достигающих детектор нейтронов, потребуют проведения новой градуировки.

Если предполагаются последующие измерения тех же самых частей оборудования, то необходимо задокументировать физическое местоположение детектора. Изотопный и химический состав градуировочного источника должен номинально соответствовать составу анализируемого материала. Более подробную информацию о требованиях, предъявляемых к контролю качества измерений, можно найти в документе [129].

### *Требования по анализу результатов измерений*

Градуировку, связывающую наблюдаемую скорость счета с граммами ЯМ, можно выполнять двумя способами. Для установления градуировочного коэффициента можно использовать градуировочный стандартный образец (источник излучения), близко совпадающий с анализируемым материалом, либо этот коэффициент можно вычислить. Затем градуировочный коэффициент  $k$  используется для связывания «чистой» скорости счета,  $CR$ , с массой,  $M$ , ЯМ по формуле точечной градуировки:

$$M = CR \cdot k. \quad (5-64)$$

Градуировка с использованием источника является более простым из двух подходов. Самую точную оценку градуировочного коэффициента можно было бы получить, если использовать фрагмент оборудования, идентичный анализируемому. Градуировочный коэффициент можно определить, перемещая градуировочный источник в соответствующие места, в которых предполагается наличие отложений, и усредняя результаты.

В некоторых ситуациях градуировка с источником невозможна. В этом случае градуировочный коэффициент можно вычислить в явном виде при помощи известных масс, геометрий и нейтронных сечений всех материалов, которые могут влиять на отклик детектора для материала источника заданного состава. Такие вычисления требуют использования программ переноса нейтронов, выполняемых на больших компьютерах. Для оценки отклика детектора на Pu, равномерно распределенный по всему помещению, были использованы вычисления по методу Монте-Карло [65].

#### *Обзор выбранной литературы*

Отложения урана в оборудовании диффузионной установки [121]

Анализировался ВОУ (от 88 % до 93 %  $^{235}\text{U}$ ) в зачищенном технологическом оборудовании (металлические заслонки) завода по обогащению. Предполагалось, что химической формой урана является  $\text{UO}_2\text{F}_2$ . Количество  $^{235}\text{U}$  в заслонках в среднем составило 35 и 205 г на заслонку. Схема измеряемого оборудования представлена на рисунке 5.37.

Измерения выполнялись детектором нейтронов, состоящим из двух счетчиков на основе  $^3\text{He}$  диаметром 1 дюйм (2,5 см) и длиной 20 дюймов (51 см), помещенных в полиэтиленовую оболочку толщиной 1 дюйм (2,5 см) с Cd-экраном. Детектор был носимым и подсоединялся к портативному блоку электроники. Для градуировки детектора были использованы баллоны, содержащие  $\text{UF}_6$  с известными массой и изотопным составом. Во время измерений для нормировки использовался источник  $^{252}\text{Cf}$ . Измерения проводились на расстоянии 15 или 30 см от меньших и больших заслонок. Скорость образования нейтронов в реакции ( $\alpha, n$ ) рассчитывалась в предположении, что материалом является  $\text{UO}_2\text{F}_2$  с отношением  $^{235}\text{U}/^{234}\text{U}$ , равным 165. Скорость счета составила 0,25 (имп/мин)/г  $^{235}\text{U}$  на расстоянии 15 см и 0,113 (имп/мин)/г  $^{235}\text{U}$  на расстоянии 30 см. Для измерения заслонок использовалось время измерения равное 60 с, при более длительном измерении фона, проведенном после нескольких измерений заслонок.

Пределы обнаружения  $^{235}\text{U}$  на уровне трех стандартных отклонений от фона составляют 65 г на расстоянии 15 см и 235 г – на расстоянии 30 см. Из 2352 заслонок, фактически наличествующих на секциях установки, было измерено 222 заслонки. В зависимости от размера, заслонки отличались по среднему содержанию отложений. Было определено, что общее количество  $^{235}\text{U}$ , которое должно остаться в измеренных компонентах, равно 26 кг, а общее оцененное количество для всех заслонок составило 286 кг  $^{235}\text{U}$ , в предположении средних значений. Оцененная погрешность в суммарном инвентарном количестве отложений установки, которое оценивается как пассивными гамма-спектрометрическими методами, так и пассивными нейтронными методами, составляет  $\pm 50\%$ .

Плутоний в перчаточных боксах [128]

Анализировался плутоний, находящийся в многочисленных перчаточных боксах и ящиках для хранения различного размера и вида: от небольших ящиков до больших (6,1×3,0×2,5 м) деревянных и стекловолоконных контейнеров. Ящики

вмещали оборудование широкого ассортимента, и некоторые из них были облицованы свинцом.

Нейтронные измерения использовались вместо гамма-анализа (см. раздел 5.4.1) в тех случаях, когда толщина защитных материалов контейнера была слишком велика для качественного гамма-анализа, или гамма-анализ показал локализованное накопление ЯМ. Детектор SNAP-II (описанный в разделе 5.2.2.2) использовался с портативным блоком электроники. Для градуировки детектора использовался стандартный образец, аналогичный по изотопному и химическому составу и ожидаемому суммарному выходу нейтронов материалу отложений. Использовалась точечная градуировка. Расстояние между источником и детектором было одинаковым при градуировках и измерениях. Измерялся угловой отклик детектора, который использовался, чтобы определить, сколько различных положений детектора потребуется для анализа данного большого контейнера. Во время анализа детектор градуировался для каждого образца. При анализе контейнеров для хранения с двойными стенками делалась эмпирическая поправка на воздействие стенок на нейтронный поток. Время измерения составило от 2 до 5 мин на образец.

При нейтронном анализе оценки извлеченного количества Pu определялись измерением контейнера до и после зачистки. Для двух перчаточных боксов значения результатов нейтронного анализа были занижены на 16 % и 7 %. Количество измеренного и извлеченного Pu составило примерно по килограмму для каждого перчаточного бокса.

Плутоний в помещениях [65]

Был проанализирован  $\text{PuO}_2$ , рассеянный в шести лабораторных помещениях, используемых для изготовления топлива из таблеток МОКС. Требовалось выполнить оценку количества Pu, остающегося во всем помещении после зачистки. Нейтронный детектор состоял из пяти  $^3\text{He}$ -счетчиков, установленных в полиэтиленовую пластину и подвешенных над полом в центре исследуемого помещения. Для регистрации импульсов использовался портативный блок электроники. Счетчики не были экранированы Cd, чтобы детектор мог быть чувствительным к рассеянным нейтронам низкой энергии. Эффективность детектора рассчитывалась в виде функции энергии нейтронов и оказалась постоянной ( $\pm 10\%$ ) в энергетической области от 1,0 эВ до 0,5 МэВ. Часть градуировочного коэффициента, относящаяся к отклику от содержания Pu, была рассчитана с использованием программы переноса нейтронов по методу Монте-Карло, поскольку градуировка с помощью источника была невозможной.

Была также проведена «гамма-съемка» каждого из помещений, а результат по одному из помещений был использован в качестве градуировки для нейтронных измерений. Предполагалось, что материал в помещении рассеян равномерно. Ни в одном из помещений «горячих» точек обнаружено не было; т.е. ручным обследованием высокие концентрации Pu обнаружены не были.

Хорошо охарактеризован был материал только одного помещения (№1). Процессы, используемые в помещении №1, были «сухими» по сравнению с «мокрыми» процессами в остальных помещениях. Если бы удельная интенсивность нейтрон-

ного излучения первого помещения применялась к остальным помещениям, то результаты нейтронного анализа всех помещений были бы в 1,5 раза больше, чем результаты, показанные гамма-съемкой, которая тоже проводилась. Относительная разность снизилась до 1,27, когда результаты гамма- и нейтронного анализов отложений нормировались относительно друг друга посредством использования в качестве градуировки результата гамма-анализа «мокрого» помещения. Одно из возможных объяснений сниженного отношения заключалось в том, что материал «мокрого» помещения испускал больше нейтронов в секунду на грамм, чем материал «сухого» помещения. Оценка точности как гамма-, так и нейтронных методов составила 50 %.

## Литература

Открытые литературные источники по данной тематике, такие как книги, журнальные статьи и публикации профессиональных обществ доступны в публичных и технических библиотеках. Отчеты, опубликованные Комиссией по ядерному регулированию, КЯР США (U.S. Nuclear Regulatory Commission, NRC), или для КЯР, можно приобрести в рамках программ продаж КЯР/ГПБ США (NRC/GPO Sales Program, Washington DC 2055) и в Национальной службе технической информации (National Technical Information Service, Springfield, VA22161). Эти публикации также можно получить для ознакомления и копирования за определенную сумму в Библиотеке официальных документов КЯР (NRC Public Document Room, 1717 H Street, N.W., Washington, DC). Иностраные отчеты, перечисленные ниже, можно получить через выпустившие их организации. Отчеты, подготовленные национальными лабораториями, бывшей Комиссией США по атомной энергии и Министерством энергетики, а также другими правительственными организациями, можно приобрести через Национальную службу научно-технической информации (National Technical Information Service, Springfield, VA 22161). Публикации стандартов ANSI можно найти в Национальном американском институте стандартов (American National Standards Institute, 1430 Broadway, New York, NY 10018, Copyrighted).

1. “Guide to Calibrating Nondestructive Assay Systems,” ANSIN15.20-1975, American National Standards Institute.
2. G. F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1979
3. R. H. Augustson and T. D. Reilly, “Fundamentals of Passive Nondestructive Assay of Fissionable Material,” LA-5651-M, Los Alamos Scientific Laboratory, 1974.
4. W. J. Orvis and G. A. Armantrout, “Specifications for Germanium Radiation Detectors Used for Gamma-Ray Assay in Safeguards Applications,” NUREG/CR-0562, Nuclear Regulatory Commission, 1978.
5. J. F. Tinney, T. O. Hoeger, J. L. Cate, and R. D. Taylor “Drum Scanner for the Measurement of  $^{239}\text{Pu}$  Contaminated Waste,” Hazards Control Progress Report No. 35, UCRL-50007-3, pp. 1–9, Lawrence Livermore Radiation Laboratory, 1969.

6. T. D. Reilly, L. R. Cowder, and C. J. Umbarger, "In-Line and Off-Line Monitors of Uranium Concentration in Process Solutions," *Trans. Amer. Nucl. Soc.* **18**, 52 (1974).
7. N. S. Beyer, R. B. Perry, R. W. Brandenburg, and L. K. Hurst, "Controlling Large Quantities of Plutonium Fuel," *Proc. 10th Ann. Meet. INMM* (1969), pp. 143-168.
8. R. W. Brandenburg, N. S. Beyer, and R. B. Perry, "Nondestructive Assay of Plutonium Reactor Fuel by Gamma Measurements Using On-Line Computer Control," *Mater. Eval.* **28**(4), 77 (1970).
9. T. D. Reilly and J. L. Parker, "A Guide to Gamma Ray Assay for Nuclear Material Accountability," LA-5794-M, Los Alamos Scientific Laboratory, 1975.
10. J. L. Jaech, *Statistical Methods in Nuclear Material Control*. TID-26298, Atomic Energy Commission, Washington, D.C., 1973.
11. J. Cline, E. Nieschmidt, A. Connelly, and E. Murri, "A Technique for Assay of L-10 Bottles of Plutonium Nitrate," IN-1433, Idaho Nuclear Corporation, 1970.
12. E. R. Martin, D. F. Jones, and J. L. Parker, "Gamma-Ray Measurements with the Segmented Gamma Scan," LA-7059-M, Los Alamos Scientific Laboratory, 1977.
13. E. R. Martin, D. F. Jones, and L. G. Speir, "Passive Segmented Gamma Scan Operation Manual," LA-5652-M, Los Alamos Scientific Laboratory, 1974.
14. B. F. Disselhorst and J. E. Glancy, "In-Plant Evaluation of NDA of HTGR Fuel," GA-A14741, General Atomic Company, 1978.
15. T. D. Reilly and J. L. Parker, "Accuracy of Gamma-Ray Assay for Several Types of Plutonium Scrap," LA-5197-PR, pp. 12-13, Los Alamos Scientific Laboratory, 1973.
16. J. L. Parker and T. D. Reilly, "Measurement of Mixed Oxide (Pu-U) Waste," LA-5197-PR, pp. 14-15, Los Alamos Scientific Laboratory, 1973.
17. J. L. Lawless and R. N. Chanda, "A Plutonium Waste Counter," *Trans. Amer. Nucl. Soc.* **13**, 748-749 (1970).
18. J. L. Parker, "A Plutonium Solution Assay System Based on High Resolution Spectroscopy," 2d Int. Conf. Nondestruct. Eval. Nucl. Ind., American Society of Metals, February 13-15, 1978, Salt Lake City, Utah.
19. T. R. Canada, J. L. Parker, and P. A. Russo, "Computer-Based In-Plant Nondestructive Assay Instrumentation for the Measurement of Special Nuclear Materials," Amer. Nucl. Soc. Topical Conf. "Computers in Activation Analysis and Gamma-Ray Spectroscopy," April 30-May 4, 1978, Mayaguez, Puerto Rico.
20. J. L. Parker and T. D. Reilly, "Transmission Measurement Correction for Self-Attenuation in Gamma-Ray Assays of Special Nuclear Materials," *Nucl. Mater. Manage.* **5**(2), 58-67 (1976).
21. J. E. Glancy and E. C. Snooks, "In-Plant Evaluation of the NDA of HTGR Fuel," *Nucl. Mater. Manage.* **4**(3), 92-106 (1975) or GA-A13385, General Atomic Company, 1978.
22. R. E. Connally, "Uranium Analysis by Gamma Absorptiometry," *Nucleonics* **17**(12), 98-102 (1959).

23. M. W. Lerner, "Evaluation of the Methods in TID-7029 'Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle'," NBL-231, pp. 36-37, New Brunswick Laboratory, 1966.
24. R. J. Jones, *Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle*, TID-7029, pp. 134-140, Atomic Energy Commission, Washington, D.C., 1963.
25. T. Gozani, H. Weber, and Y. Segal, "A Gamma-Ray Transmission Gauge for Determination of Heavy and Light Metal Loading of Fuel Element," *Nucl. Mater. Manage.* **2**(3), 139 (1973).
26. T. R. Canada, D. G. Langner, and J. W. Tape, "Nuclear Safeguards Applications of Energy Dispersive Absorption-Edge Densitometry," in *Nuclear Safeguards Analysis – Nondestructive and Analytical Chemical Techniques*, E. A. Hakkila, Ed., American Chemical Society Symposium Series 79, Washington, D.C. (1978), p. 95-123.
27. D. G. Langner, T. R. Canada, and H. R. Baxman, "Evaluation of the CMB-8 USAS," LA-7211-PR, pp. 41-44, Los Alamos Scientific Laboratory, 1978.
28. R. Gunnink and J. E. Evans, "In-Line Measurement of Total and Isotopic Plutonium Concentrations by Gamma-Ray Spectrometry," UCRL-52220, Lawrence Livermore Laboratory, 1977.
29. T. R. Canada, J. W. Tape, and E. R. Martin, "K-Absorption Edge Techniques," LA-6675-PR, pp. 19-21, Los Alamos Scientific Laboratory, 1977.
30. J. L. Parker and T. D. Reilly, "The Enrichment Meter as a Concentration Meter," LA-5197-PR, pp. 11-12, Los Alamos Scientific Laboratory, 1973.
31. M. M. Thorpe, R. B. Walton, and L. V. East, "Assay of Uranium Solution Storage Tanks," LA-4794-MS, pp. 14-16, Los Alamos Scientific Laboratory, 1971.
32. E. D. Blakeman, E. J. Allen, and J. D. Jenkins, "An Evaluation of NDA Techniques and Instruments for Assay of Nuclear Waste at a Waste Terminal Storage Facility," ORNL-TM-6163, Oak Ridge National Laboratory, 1978.
33. J. E. Rushton, J. D. Jenkins, and S. R. McNeany, "Nondestructive Assay Techniques for Recycled  $^{233}\text{U}$  Fuel for High-Temperature Gas Cooled Reactors," *Nucl. Mater. Manage.* **4**(3), 292-319 (1973).
34. C. M. Vaughn, L. D. Anstine, J. S. Delap, and J. P. Stewart, "Development, Testing and Utilization of the 'Elephant Gun' for Measurement of Heterogeneous Radioactive Processing Residuals," *Nucl. Mater. Manage.* **2**(3), 292-319 (1973).
35. R. B. Walton, E. I. Whitted, and R. A. Forster, "Gamma-Ray Assay of Low-Enriched Uranium," *Nucl. Technol.* **24**, 81-92 (1974).
36. V. A. DeCarlo, "Design of a System for the Nondestructive Assay of  $^{233}\text{U}$  in Waste Drums," ORNL-TM-4249, Oak Ridge National Laboratory, 1973.
37. C. J. Umbarger and L. R. Cowder, "Measurement of Transuranic Solid Wastes at the 10 nCi/g Activity Level," *Nucl. Technol.* **27**, 500-512 (1975).
38. R. A. Forster and C. J. Umbarger, "Photon Self-Absorption Effects: A Potentially Large Error in Passive Gamma-Ray Assays," *Nucl. Instrum. Methods* **117**, 597-598 (1974).

39. D. A. Close, C. J. Umbarger, L. West, W. J. Smith, M. R. Cates, B. W. Noel, F. J. Honey, L. A. Franks, J. L. Pigg, and A. S. Trundle, "Transuranic Waste Assay Instrumentation: New Developments and Directions at the Los Alamos Scientific Laboratory," *Nucl. Mater. Manage.* **7**, 503-514 (1978).
40. J. F. Tinney and J. J. Koch, "An X-Ray Survey Meter for Plutonium Contamination," in *Hazards Control Progress Report 29*, UCRL-50007-67-3, pp. 6-14, Lawrence Livermore Laboratory, 1967.
41. S. T. Hsue, T. W. Crane, W. L. Talbert, Jr., and John C. Lee, "Nondestructive Assay Methods for Irradiated Nuclear Fuels," LA-6923 (ISPO-9), Los Alamos Scientific Laboratory, 1978.
42. N. Beyer, M. DeCorolis, E. Dermendjiev, A. Keddar, and D. Rundquist, "IAEA Measurements as Applied to Irradiated Fuel," in *Nuclear Safeguards Technology 1978*, Vol. I, Proc. Symp., Vienna, 2-6 October 1978, STI/PUB/497, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1979, pp. 443-457.
43. D. E. Christensen and R. A. Schneider, "Summary of Experience with Heavy-Element Isotopic Correlations," in *Safeguarding Nuclear Materials*, Vol. II, Proc. Symp., Vienna, 20-24 October 1975, STI/PUB/408, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1976, pp. 377-393.
44. W. J. Maeck, R. L. Tromp, F. A. Duce, and W. A. Emel, "Isotope Correlation Studies Relative to High Enrichment Test Reactor Fuels," Idaho Chemical Programs Report ICP-1156, Allied Chemical Corporation, 1978.
45. A. Hermann and H. C. Mehner, "Investigation Into the Possibilities of Determining the Uranium and Plutonium Content of VVER-Type Fuel for Safeguards in Connection with Isotopic Correlation Techniques," in *Nuclear Safeguards Technology 1978*, Vol. II, Proc. Symp., Vienna, 2-6 October 1978, STI/PUB/497, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1979, pp. 733-745.
46. M. Paoletti Gualandi, P. Peroni, M. Bresesti, M. Cuypers, D. D'Adamo, and L. Lezzoli, "Determination of Burnup and Plutonium Content in Irradiated Fuels by Gamma-Spectrometry Measurements of Radioactive Fission Products," in *Safeguarding Nuclear Materials*, Vol. II, Proc. Symp., Vienna, 20-24 October 1975, STI/PUB/408, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1976, pp. 613-624.
47. T. Gozani, "Leached Hull Monitor for Detection of Undissolved Irradiated Nuclear Fuel," *Nucl. Mater. Manage.* **3**(3), 203-216 (1974).
48. K. J. Hofstetter, B. C. Henderson, J. H. Gray, and G. A. Huff, "Nondestructive Assay of Leached Hulls in a Nuclear Fuel Reprocessing Plant," Proc. Amer. Nucl. Soc. Topical Meet. Anal. Methods Safeguards Accountability Special Nucl. Mater., National Bureau of Standards Special Publication 528 (1979), pp. 71-77.
49. C. L. Timmerman, "Isotopic Safeguards Techniques," in *Nuclear Safeguards Analysis - Nondestructive and Analytical Chemical Techniques*, E. A. Hakkila, Ed., American Chemical Society Symposium Series 79, Washington, D.C., 1978, pp 82-94.
50. J. R. Phillips, S. T. Hsue, C. R. Hatcher, K. Kaida, and E. G. Median, "Nondestructive Assay of Highly Enriched Spent Fuel," *Nucl. Mater. Manage.* **7**(3), 464-474 (1978).

51. A. E. Evans, H. O. Menlove, R. B. Walton, and D. B. Smith, "Radiation Damage to  $^3\text{He}$  Proportional Counter Tubes," *Nucl. Instrum. Methods* **133**, 577-8 (1976).
52. R. C. Smith, L. G. Faust, and L. W. Brachenbush, "Plutonium Fuel Technology Part II: Radiation Exposure from Plutonium in LWR Fuel Manufacture," *Nucl. Technol.* **18**, 97-108 (1973).
53. T. D. Reilly and M. L. Evans, "Measurement Reliability for Nuclear Material Assay," LA-6574, pp. 27-32, Los Alamos Scientific Laboratory, 1977.
54. T. E. Sampson, "Neutron Yields From Uranium Isotopes in Uranium Hexafluoride," *Nucl. Sci. Eng.* **54**, 470-474 (1974).
55. R. H. Augustson and T. D. Reilly, "Fundamentals of Passive Nondestructive Assay of Fissionable Material," LA-5651-M, p. 71, Los Alamos Scientific Laboratory, 1974.
56. T. L. Atwell, D. B. Smith, and A. C. Walker, "Assay of Plutonium Metal Buttons with a Portable Neutron Counter," LA-5431-PR, p. 20, Los Alamos Scientific Laboratory, 1973.
57. R. J. Marshall and R. Siebelist, "Plutonium-Button Verification Measurements," LA-6788-PR, pp. 43-45, Los Alamos Scientific Laboratory, 1977.
58. R. A. Harlan, "A Crate Counter for Normal Operating Loss," *Nucl. Mater. Manage.* **6**(3), 457-465 (1977).
59. M. S. Zucker and E. V. Weinstock, "Passive Measurements of Waste in 55-Gallon Drums and Concentrated Scrap in Two-Liter Bottles," Proc. 11th Ann. Meet. INMM (1970), pp. 281-315.
60. D. M. Bishop, E. F. Kurtz, and F. J. Wiczorek, "The Monal Field Test, An Evaluation of Nondestructive Nuclear Measurement Capability on  $(\text{Pu,U})\text{O}_2$  and  $\text{UO}_2$  Fuels," NEDE-12392, General Electric Company, April 1973.
61. H. O. Menlove, T. L. Atwell, and A. Ramalho, "Upgrading of SNAP Neutron Detector-SNAP II," LA-6316-PR, pp. 5-7, Los Alamos Scientific Laboratory, 1976.
62. R. B. Walton and T. L. Atwell, "Portable Neutron Probe, 'SNAP'," LA-5291-PR, pp. 14-15, Los Alamos Scientific Laboratory, 1973.
63. L. V. East and R. B. Walton, "Polyethylene Moderated  $^3\text{He}$  Neutron Detectors," *Nucl. Instrum. Methods* **72**, 161-166 (1969).
64. A. E. Evans, H. O. Menlove, and R. B. Walton, "Upgrading System for Delayed-Neutron Assay of Small Samples Using Subthreshold Neutron Interrogation," LA-5431-PR, pp. 1-4, Los Alamos Scientific Laboratory, 1973.
65. J. W. Tape, D. A. Close, and R. B. Walton, "Total Room Holdup of Plutonium Measured with a Large-Area Neutron Detector," *Nucl. Mater. Manage.* **5**(3), 533-39 (1976).
66. N. Baron, "A Correction for Variable Moderation and Multiplication Effects Associated with Thermal Neutron Coincidence Counting," in *Nuclear Safeguards Technology 1978*, Vol. II, Proc. Symp., Vienna, 2-6 October, 1978. STI/PUB/497, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1979, pp. 161-177.
67. M. S. Zucker, "Neutron Correlation Counting for the Nondestructive Analysis of Nuclear Materials," Amer. Nucl. Soc. Topical Meet. Anal. Methods Safeguards Accountability Meas., Williamsburg, Virginia, May 15-17, 1978.

68. N. Ensslin, M. L. Evans, H. O. Menlove, and J. E. Swansen, "Neutron Coincidence Counters for Plutonium Measurements," *Nucl. Mater. Manage.* **7**(2), 43-65 (1978).
69. R. Sher, "Operating Characteristics of Neutron Well Coincidence Counters," BNL-50332, Brookhaven National Laboratory, 1972.
70. A. Lorenz, "First Coordinated Research Meeting on the Measurement of Transactinium Isotope Nuclear Data," Vienna, 20-21 April 1978, INDC (NDS)-96/N, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1978.
71. C. J. Umbarger, R. B. Walton, J. E. Foley, and L. R. Cowder, "NDA Measurement of Low-Level U and Pu Waste," *Nucl. Mater. Manage.* **3**(3), 140-150 (1974).
72. J. E. Foley, "4 $\pi$ -Neutron Counter for 55-Gallon Barrels," LA-4605-MS, pp. 24-26, Los Alamos Scientific Laboratory, 1971.
73. N. S. Beyer, R. B. Perry, R. W. Brandenburg, and R. N. Lewis, "Four Passive Assay Techniques Applied to Mixed-Oxide Fuel," ANL-7906, Argonne National Laboratory, 1972.
74. R. H. Augustson, "DYMAC Demonstration Program: Phase I Experience," LA-7126-MS, Los Alamos Scientific Laboratory, 1971.
75. J. E. Foley, "Neutron Coincidence Assay of K-25 Residues at MONAL-NLO," LA-4605-MS, p. 34, Los Alamos Scientific Laboratory, 1971.
76. M. S. Krick, M. L. Evans, N. Ensslin, C. Hatcher, H. O. Menlove, J. L. Sapir, J. E. Swansen, M. deCarolus, and A. Ramalho, "A Portable Neutron Coincidence Counter for Assaying Large Plutonium Samples," in *Nuclear Safeguards Technology 1978*, Vol. II, Proc. Symp., Vienna, 2-6 October 1978. STI/PUB/497, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1979, pp. 51-64.
77. M. L. Evans, H. O. Menlove, and L. G. Speir, "Dual Range Thermal Neutron Coincidence Counter," LA-6788-PR, p. 9, Los Alamos Scientific Laboratory, 1977.
78. H. J. Weber and J. P. Stewart, "Calibration and Quantification of the Isotopic Source Adjustable Fissometer (ISAF) for Assay of Low Enriched Discrepant Uranium Materials," *Nucl. Mater. Manage.* **4**(3), 167-179 (1975).
79. R. N. Olsen, S. Untermyer II, H. Miller, and J. Lung, "Random Drivers for All Sizes," *Nucl. Mater. Manage.* **5**(3), 127-136 (1976).
80. H. J. Weber, "A Fission Multiplicity Detector for Plutonium Waste," *Nucl. Mater. Manage.* **3**(3), 107-117 (1974).
81. T. L. Atwell, L. V. East, and H. O. Menlove, "Automated Random Driver Mod-111 for NDA of HTGR In-Process Fuel," LA-5889-PR, pp. 3-10, Los Alamos Scientific Laboratory, 1975.
82. C. D. Huck and J. D. Lodge, "In-Line Plutonium Analysis by Use of Alpha Scintillating Glass and X-Ray Scintillation Techniques," HW-84251, Hanford Laboratories, 1964.
83. K. J. Hofstetter, G. M. Tucker, R. P. Kemmerlein, J. H. Gray, and G. A. Huff, "Application of On-Line Alpha Monitors to Process Streams in a Nuclear Fuel Reprocessing Plant," in *Nondestructive and Analytical Chemical Techniques in Nuclear Safeguards*, E. A. Hakkila, Ed., (American Chemical Society, Washington, D.C., 1978), pp. 124-143.

84. "Calibration Techniques for the Calorimetric Assay of Plutonium-Bearing Solids Applied to Nuclear Materials Control," ANSI N15.22-1975, American National Standards Institute.
85. J. F. Lemming, "Nondestructive Assay Confirmatory Assessment Experiments: Mixed Oxide," MLM-2695, NUREG/CR-0975, Mound Facility, 1980.
86. W. W. Rodenburg, "An Evaluation of the Use of Calorimetry for Shipper-Receiver Measurements of Plutonium, MLM-2518, NUREG/CR-0014, Mound Facility, 1978.
87. N. S. Beyer, R. B. Perry, and R. N. Lewis, "Advances in Fuel Rod Calorimetry with ANL FFTF Calorimeter," *Nucl. Mater. Manage.* **4**(3), 577-581 (1975).
88. D. C. Wadekamper, D. M. Bishop, and L. T. Hagie, "Joint Plant Instrumentation Program and Integrated Safeguards Experiment Final Report," GEAP 12114-8, General Electric Co., June 1972.
89. F. A. O'Hara, J. D. Nutter, W. W. Rodenburg, and M. L. Dinsmore, "Calorimetry for Safeguards Purposes," MLM-1798, Mound Laboratory, January 5, 1972.
90. "Mound Laboratory Activities for the Division of Safeguards and Security: January-June 1974," MLM-2186, Mound Laboratory, December 27, 1974.
91. A. Gibbs, "Evaluation of a Gamma/X-Ray Spectrometer System for the Nondestructive Analysis of Plutonium and Uranium", DPSU 74-11-20, Savannah River Laboratory, November 1974.
92. K. J. Hofstetter and G. A. Huff, "On-Line Measurement of Total and Isotopic Plutonium Concentrations by Gamma-Ray Spectrometry," in *Analytical Chemistry in Nuclear Fuel Reprocessing*, W. S. Lyon, Ed. (Science Press, 1978), pp. 266-274.
93. J. G. Fleissner, J. F. Lemming, and J. Y. Jarvis, "Study of a Two Detector Method for Measuring Pu Isotopics," in *Measurement Technology for Safeguards and Materials Control*, National Bureau of Standards Special Publication 582 (1980), p. 555.
94. R. Gunnink, "Status of Plutonium Isotopic Measurements by Gamma-Ray Spectrometry," UCRL-76418, University of California Radiation Laboratory, June 1975.
95. W. W. Rodenburg, "Some Examples of the Estimation of Error for Calorimetric Assay of Plutonium-Bearing Solids," MLM-2407, NUREG-0229, Mound Facility, June 1977.
96. R. Gunnink, "Use of Isotope Correlation Techniques to Determine  $^{242}\text{Pu}$  Abundance," UCRL-80496, University of California Radiation Laboratory, 1980.
97. J. F. Lemming, W. W. Rodenburg, D. A. Rakel, M. F. Duff, and J. Y. Jarvis, "Field Test of the Transportable Calorimetric Assay System," *Nucl. Mater. Manage.* **9**(11), 109-116 (1980).
98. L. A. Kull and R. O. Ginaven, "Guidelines for Gamma-Ray Spectroscopy Measurements of  $^{235}\text{U}$ ," BNL-50414, Brookhaven National Laboratory, 1974.
99. J. L. Parker and T. D. Reilly, "Plutonium Fraction Measurements in (Pu,U) $\text{O}_2$  Fuel Materials, LA-5197-PR, pp. 13-14, Los Alamos Scientific Laboratory, 1973.
100. W. D. Ruhter and D. C. Camp, "Nondestructive Assay of Mixed Uranium-Plutonium Oxides by Gamma-Ray Spectrometry," UCRL-52625, Lawrence Livermore Laboratory, 1979.

101. R. B. Walton, T. D. Reilly, J. L. Parker, J. H. Menzel, E. D. Marshall, and L. Fields, "Measurements of UF<sub>6</sub> Cylinders With Portable Instruments," *Nucl. Mater. Manage.* **2**(3), 320-357 (1973).
102. C. Ray Lux, "ORO Appraisal Strategy Involving Use of NDA Instrumentation," ORO-755, Oak Ridge Operations Office, 1977.
103. J. H. Menzel, T. D. Reilly, E. R. Martin, and R. A. Forster, "A Hybrid Assay System for Bulk Quantities of Low Enriched UO<sub>2</sub> Product/Feed," LA-5197-PR, pp. 19-23, Los Alamos Scientific Laboratory, 1972.
104. J. L. Parker, "<sup>235</sup>U Enrichment Measurements on K-25 Residues at MONAL-NLO," LA-4605-MS, pp. 36-37, Los Alamos Scientific Laboratory, 1971.
105. NRC Regulatory Guide 5.21 "Nondestructive Uranium-235 Instrumentation: Assay by Gamma Ray Spectroscopy" (1974).
106. J. L. Jaech, "Statistical Methods in Nuclear Material Control," p. 102, TID-26298 (1973).
107. J. L. Parker and T. D. Reilly, "Gamma Spectroscopic Measurement of Plutonium Isotopic Concentration in the Arbitrary Sample," LA-5675-PR, p. 13-17, Los Alamos Scientific Laboratory, 1974.
108. T. N. Dragnev, "Intrinsic Self-Calibration of Nondestructive Gamma Spectrometric Measurements: Determination of U, Pu and <sup>241</sup>Am Isotopic Ratios," *J. Radioanal. Chem.* **36**, 491-508 (1977).
109. J. E. Cline, "Gamma Rays Emitted by the Fissionable Nuclides and Associated Isotopes," IN-1448-Rev, Idaho Nuclear Corporation, 1970.
110. R. Gunnink, J. E. Evans, and A. L. Prindle, "A Reevaluation of the Gamma Ray Energies and Absolute Branching Intensities of <sup>237</sup>U, <sup>238,239,240,241</sup>Pu and <sup>241</sup>Am," UCRL-52139, Lawrence Livermore Laboratory, 1976.
111. T. D. Reilly, D. D'Adamo, I. Nessler, and M. Cuypers. "Gamma Ray Spectrometric Determination of Plutonium Isotopic Composition," in *Nuclear Safeguards Technology 1978*, Vol. I, Proc. Symp., Vienna, 2-6 October 1978, STI/PUB/497, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1979, pp. 727-737.
112. T. N. Dragnev and B. P. Damjanov, "Methods for Precise Absolute Gamma Spectrometric Measurements of Uranium and Plutonium Isotopic Ratios," in *Nuclear Safeguards Technology 1978*, Vol. I, Proc. Symp., Vienna, 2-6 October 1978, STI/PUB/497, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1979, pp. 739-753.
113. J. F. Lemming, F. X. Haas, and J. Y. Jarvis, "Gamma-Ray Isotopic Ratio Measurements for Plutonium Inventory Verification Program," MLM-2312, Mound Laboratory, 1976.
114. T. N. Dragnev and K. Scharf, "Nondestructive Gamma Spectrometry Measurements of <sup>239</sup>Pu/<sup>240</sup>Pu and Pu/<sup>240</sup>Pu Ratios," *Int. J. Appl. Radial. Isotop.* **26**, 125-129 (1975).
115. R. Gunnink, J. B. Niday, and P. D. Siemens, "A System for Plutonium Analysis by Gamma Ray Spectrometry, Part I: Techniques for Analysis of Solutions," UCRL-51577, Part 1, Lawrence Livermore Laboratory, 1974.

116. R. J. S. Harry, J. K. Aaldijk, and J. P. Braak, "Gamma-Spectrometric Determination of Isotopic Composition Without Use of Standards," in *Safeguarding Nuclear Materials*, Vol. II, Proc. Symp., Vienna, 20-24 October 1975, STI/PUB/408, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1976, pp. 235-245.
117. R. Gunnink, "Gamma Spectrometric Methods for Measuring Plutonium," Amer. Nucl. Soc. Topical Meet. Anal. Methods Safeguards Accountability Meas. Special Nucl. Mater. Williamsburg, Virginia, May 15-17, 1978.
118. T. N. Dragnev, B. P. Damjanov, and J. S. Karamanova, "Nondestructive Measurements of Uranium and Thorium Concentrations and Quantities," in *Nuclear Safeguards Technology 1978*, Vol. II, Proc. Symp., Vienna, 2-6 October 1978, STI/PUB/497, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1979, pp. 207-220.
119. "Safeguards Analytical Laboratory Evaluation (SALE), 1977 Annual Report," NBL-290, New Brunswick Laboratory, 1977.
120. R. B. Walton, T. D. Reilly, J. L. Parker, J. H. Menzel, E. D. Marshall, and L. W. Fields, "Measurements of UF<sub>6</sub> with Portable Instruments," *Nucl. Technol.* **21**, 133-148 (1974).
121. R. B. Walton, "The Feasibility of Nondestructive Assay Measurements in Uranium Enrichment Plants," LA-7212-MS, Los Alamos Scientific Laboratory, 1978.
122. J. D. Reilly, E. R. Martin, J. L. Parker, L. G. Speir, and R. B. Walton, "A Continuous In-Line Monitor for UF<sub>6</sub> Enrichment," *Nucl. Technol.* **23**, 326 (1974).
123. L. R. Steiff, F. E. Woltz, and T. D. Reilly, "On-Line Measurements of the Isotopic Composition of Uranium in UF<sub>6</sub>," *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **22**, 731-733 (1975).
124. T. D. Reilly, E. R. Martin, and J. L. Parker, "UF<sub>6</sub> Enrichment Monitor: Operating Procedures Manual," LA-5485-M, Los Alamos Scientific Laboratory, 1974.
125. W. P. Reed, J. P. Andrews, and H. C. Keller, "A Method for Surveying for <sup>235</sup>U with Limit of Error Analysis," (Gulf-GA-A-12641) also *Nucl. Mater. Manage.* **2**(3), 395-414 (1973).
126. T. D. Reilly, R. H. Augustson, J. L. Parker, R. B. Walton, T. L. Atwell, C. J. Umbarger, and C. E. Burns, "Fundamentals of Passive Nondestructive Assay of Fissionable Material: Laboratory Notebook," LA-5651-M, Supplement, Los Alamos Scientific Laboratory, 1975.
127. B. F. Disselhorst, J. E. Glancy, and D. S. Brush, "Survey Techniques for Measuring <sup>235</sup>U," GA-A14426, General Atomic Company, June 1977; also *Nucl. Mater. Manage.* **6**(3), 411-423 (1977).
128. C. H. Kindle, "In-Situ Measurement of Residual Plutonium," *Nucl. Mater. Manage.* **5**(3), 540-549 (1976).
129. NRC Regulatory Guide 5.23, "In Situ Assay of Plutonium Residual Holdup" (May 1974).
130. NRC Regulatory Guide 5.37, "In Situ Assay of Enriched Uranium Residual Holdup" (August 1974).

131. S. B. Brumbach, A. M. Finkbeiner, R. N. Lewis, and R. B. Perry, "Plutonium Calorimetry and SNM Holdup Measurements," ANL-77-8, NUREG-0182, Argonne National Laboratory, 1977.
132. S. B. Brumbach, "Experimental Program for Development and Evaluation of Nondestructive Assay Techniques for Plutonium Holdup," ANL-77-23, Argonne National Laboratory, 1977.

# Глава 6

---

## Методы активного неразрушающего анализа

---

### 6.1 Введение

Неразрушающий анализ (НРА) ядерных материалов (ЯМ) – это определение количества ЯМ в образце с применением измерения, которое не вносит в образец никаких изменений (в этой главе термин «образец» используется для обозначения любой измеряемой учетной единицы). Описанные в главе 5 методы пассивного НРА представляют такую форму анализа, при которой в качестве основы для измерений используется собственное радиоактивное излучение ЯМ. В активном НРА, описанном в настоящей главе, для облучения образца используется вспомогательный («воздействующий») источник нейтронов или гамма-квантов или оба источника с целью вызвать ядерные реакции, в основном, деление ЯМ. Количество ЯМ определяется путем измерения (обычно скорости счета) нейтронов или квантов, испускающихся в результате процесса деления, или и тех и других. Активный НРА является дополнением к пассивному НРА, а иногда для анализа образца используются оба метода.

Системы активного НРА используются для анализа ЯМ в образцах, начиная от небольших, хорошо охарактеризованных<sup>1</sup> топливных таблеток и заканчивая 55-галлонными (208-литровыми) бочками с плохо охарактеризованными отходами. Некоторые системы были разработаны для специальных применений, например, для анализа содержания  $^{235}\text{U}$  в топливных стержнях в рамках производственного цикла. Другие системы были разработаны, чтобы анализировать различные по форме и размеру образцы и различные типы ЯМ.

Химический анализ, описанный в главе 4, характеризуется высокой точностью, но при этом позволяет анализировать только часть образца или производственной партии. В случае, если образец гетерогенный, и при этом он анализируется не целиком, взятая для химического анализа аликвота не может точно представлять весь образец. А с помощью правильно разработанной системы активного НРА можно анализировать весь образец или всю производственную партию. Основное преимущество активного (как и пассивного) НРА по сравнению с химическим анализом состоит в том, что в ходе измерения образец не подвергается изменению, не образуются дополнительные отходы, и измерения можно проводить более оперативно.

---

Здесь и далее примечания редактора:

1 С хорошо известными характеристиками.

В разделах 6.1.1–6.1.4 приводится общая информация, предназначенная для неспециалистов в области активного НРА. Рассматриваются следующие темы: базовые понятия ядерной физики, градуировка и контроль измерений, источники погрешностей и оборудование, имеющее отношение к активному НРА. Читателю, заинтересованному в детальном обзоре принципов и применений активного НРА, следует обратиться к книге Т. Гозани «Активный неразрушающий анализ ядерных материалов» [1]. Другим основным источником по данному вопросу является книга Р. Шера и С. Ульгермайера II «Обнаружение делящихся материалов неразрушающими средствами» [2]. В таблице 6.1 из раздела 6.1.5 представлен предварительный обзор систем и методик, описанных в этой главе.

### 6.1.1 Основные понятия

Понятие «сечения» для данного ядерного взаимодействия (особого сочетания типа и энергии падающего излучения, изотопа мишени и реакции) является мерой вероятности возникновения взаимодействия. Единицей размерности сечения является «барн», 1 барн равен  $1 \times 10^{-24}$  см<sup>2</sup>. На рисунке 6.1 представлены сечения реакции вынужденного деления <sup>235</sup>U и <sup>239</sup>Pu под действием нейтронов по реакции (n,f) [3]. Заметьте, что на этом рисунке в диапазоне энергий от 0,01 эВ до 1 МэВ значение каждого сечения реакции охватывает приблизительно три порядка величины, имея более высокое значение при меньших энергиях. Также видно, что для разных изотопов сечения реакции различны. В энергетической области от 1 до 100 эВ сечение реакции <sup>235</sup>U(n,f) имеет много минимумов и максимумов с большими колебаниями по величине. Это так называемая «резонансная» область. Сечение реакции <sup>239</sup>Pu(n,f) тоже имеет резонансы в этой области, но для ясности рисунка эти данные не приведены.

Такие изотопы, как <sup>235</sup>U и <sup>239</sup>Pu, в которых тепловые нейтроны с легкостью инициируют реакцию (n,f), называются «делящимися» изотопами. Тепловые нейтроны – это нейтроны, находящиеся в тепловом равновесии с окружающей средой и имеющие среднюю энергию 0,025 эВ. <sup>238</sup>U, напротив, не является делящимся изотопом; его сечение реакции (n,f) с тепловыми нейтронами составляет менее одной миллионной от значения сечения <sup>235</sup>U. Однако он является так называемым «воспроизводящим» изотопом – изотопом, который может стать делящимся благодаря процессу поглощения нейтрона и последующего радиоактивного распада. В этом случае воспроизводящий изотоп <sup>238</sup>U может превратиться в делящийся изотоп <sup>239</sup>Pu. Рисунок 6.2, на котором представлены сечения реакции (n,f) для <sup>235</sup>U, <sup>238</sup>U и <sup>239</sup>Pu в области энергий в диапазоне мегаэлектронвольт, демонстрирует различия между сечениями для делящихся и воспроизводящих изотопов [3]. Также обратите внимание, что сечения двух делящихся изотопов в этой энергетической области различны, как и при более низких энергиях. При энергии ниже 1 МэВ сечение реакции <sup>238</sup>U(n,f) резко падает почти до нуля, и энергия, при которой это происходит, называется «пороговой энергией» для этой реакции. Выше пороговой энергии значение сечения реакции <sup>238</sup>U(n,f) находится в том же порядке величин, что и для <sup>235</sup>U(n, f). (Иногда для обозначения тяжелых изотопов, которые могут претерпевать ядерное деление любым способом, используется термин «делимые»).

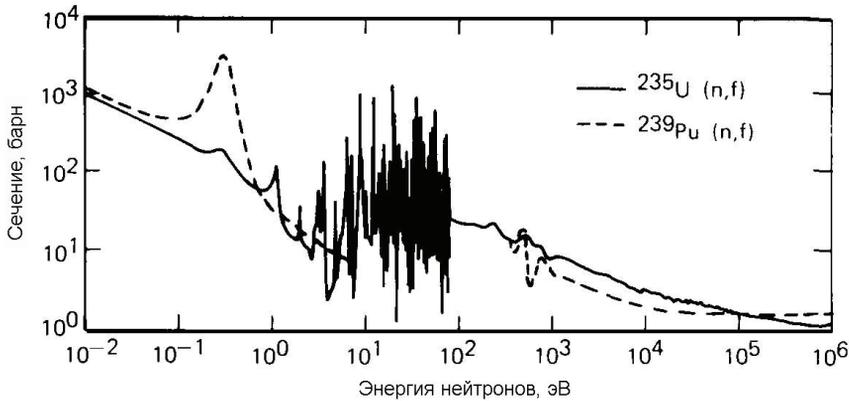


Рис. 6.1. Сечения деления для  $^{235}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$ . (Сечение деления  $^{239}\text{Pu}$  в области энергий от 6 до 500 эВ не показано)

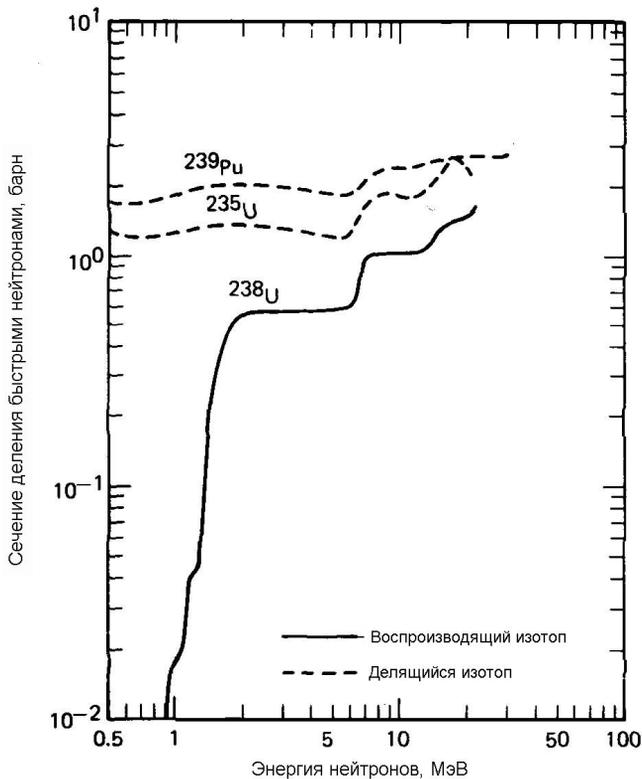


Рис. 6.2. Сечения деления для  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$ .

В результате реакции ядерного деления испускаются нейтроны как во время процесса деления, так и во время радиоактивного распада продуктов деления. Те нейтроны, которые излучаются мгновенно ( $<10^{-14}$  с после деления), называются «мгновенными» нейтронами деления. Нейтроны, излучаемые позднее по времени, называются «запаздывающими» нейтронами деления. Периоды полураспада продуктов деления, предшествующих элементам, испускающим запаздывающие

нейтроны, составляют от долей секунды до 56 с. Количество мгновенных и запаздывающих нейтронов и временная зависимость испускания каждого типа излучения зависят от конкретного изотопа и энергии облучающих нейтронов. Например, при реакции  $^{235}\text{U}(n,f)$  на тепловых нейтронах в среднем испускается 2,4 нейтрона за деление и примерно 1,6 % из них, или 0,038 нейтронов за деление, являются запаздывающими.

Нейтроны, испускаемые в процессе деления, перекрывают непрерывный диапазон энергий. Распределение энергий этих нейтронов известно как «спектр нейтронов деления». На рисунке 6.3 представлен такой спектр для изотопа  $^{235}\text{U}$  [4]. Это полный спектр нейтронов деления, но поскольку выход запаздывающих нейтронов является незначительным, в спектре доминируют мгновенные нейтроны деления. Спектры нейтронов деления для других изотопов имеют такую же форму. Средняя энергия спектра нейтронов деления для  $^{235}\text{U}$  составляет  $\approx 1,9$  МэВ, медианная энергия  $\approx 1,6$  МэВ, а наиболее вероятная энергия  $\approx 0,65$  МэВ.

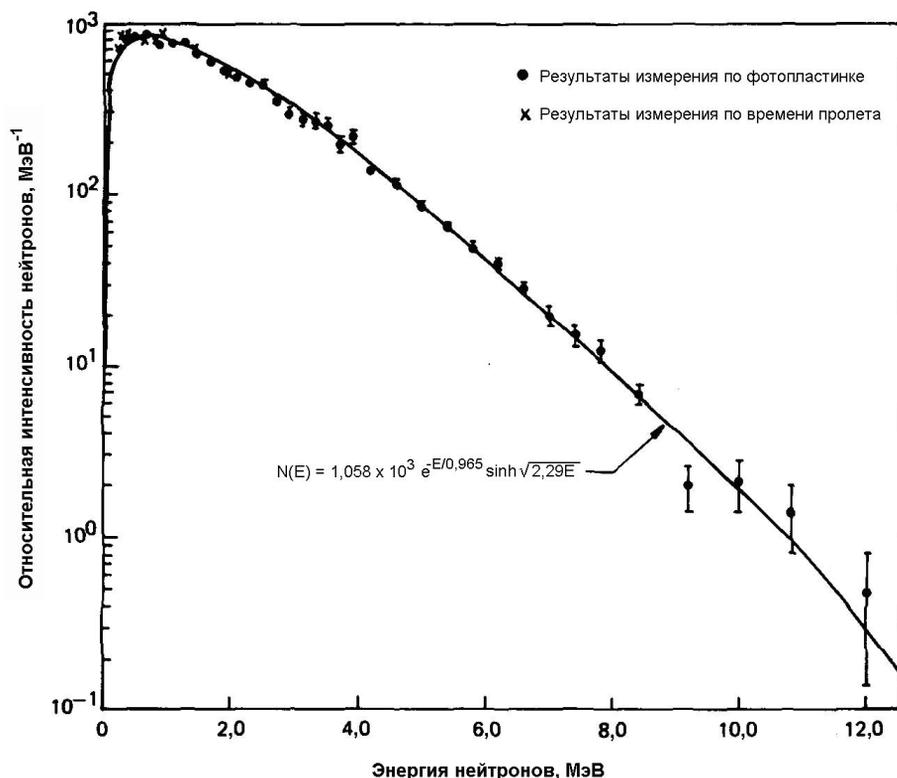


Рис. 6.3. Спектр нейтронов деления  $^{235}\text{U}$ . Представленное уравнение является одним из двух типов уравнений, используемых обычно для описания спектров нейтронов деления; второй тип уравнения представляет собой распределение Максвелла  $N(E) = a\sqrt{E} e^{-E/T}$  (где  $a$  — константа;  $E$  — кинетическая энергия;  $T$  — ядерная температура;  $N(E)$  — число нейтронов с конкретной энергией  $E$ ). Для этих данных  $T = 1,29$  МэВ

Запаздывающие нейтроны имеют менее энергетичный спектр, чем мгновенные нейтроны, со средней энергией  $\approx 0,4$  МэВ. На рисунке 6.4 показан спектр запаздывающих нейтронов для деления  $^{235}\text{U}$  тепловыми нейтронами [5]. Четкая детализация на этом рисунке обусловлена способом, которым этот спектр был получен.

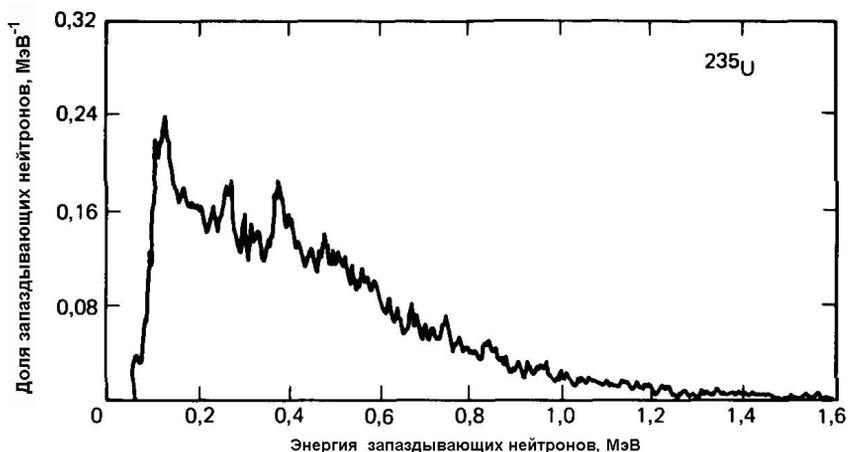


Рис. 6.4. Равновесный спектр запаздывающих нейтронов для деления  $^{235}\text{U}$  тепловыми нейтронами.

Гамма-кванты, испускаемые в процессе деления, также бывают «мгновенными» и «запаздывающими». Под запаздывающими гамма-квантами обычно понимают те кванты, которые появились спустя  $\approx 5 \times 10^{-8}$  или более секунд после деления. Во время деления  $^{235}\text{U}$  тепловыми нейтронами на один акт деления испускается около семи мгновенных и семи запаздывающих гамма-квантов в диапазоне энергий от 0,3 до 10 МэВ. Спектры энергии гамма-излучения при делении  $^{235}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$  тепловыми нейтронами, а также при спонтанном делении  $^{252}\text{Cf}$  представлены на рисунке 6.5 [6].

Излучение, испускаемое в процессе деления и преимущественно используемое для определения количества наличного ЯМ, называется «характеристическим» излучением.<sup>2</sup> В некоторых активных методиках НРА в качестве характеристического излучения используется только один вид излучения, например, мгновенные нейтроны деления или запаздывающие гамма-кванты деления, в то время как в других методиках используются два и более вида излучения.

Часто энергия нейтронов от облучающего источника или нейтронов, высвобождающихся в процессе деления, не оптимальна для инициирования необходимой реакции деления или для эффективной регистрации, соответственно. Например, для некоторых целей желательно снизить энергию облучающих нейтронов ниже порога реакции  $^{238}\text{U}(n,f)$  или замедлить характеристические нейтроны до тепловой энергии, чтобы эффективно регистрировать их с помощью пропорцио-

2 Как известно, в физике понятие «характеристического» излучения применяется к излучению, испускаемому атомом в процессе снятия возбуждения и перестройки электронной оболочки, однако в данной книге этот термин используется для обозначения излучения, испускаемого делящимся или воспроизводящим веществом в результате деления, которое является характерным для данного вещества, и по которому это вещество можно идентифицировать (т.н. «почерк» ЯМ).

нальных счетчиков с  $^{10}\text{BF}_3$  или  $^3\text{He}$ . Это снижение энергии, называемое «замедлением», происходит в результате некоторых реакций, которым подвергаются нейтроны по мере прохождения сквозь вещество. Одной из таких реакций является «упругое рассеяние». Когда нейтрон упруго рассеивается, его энергия после реакции изменяется от энергии падающего излучения  $E$  до минимального значения  $E'$ , определяемого формулой:

$$E' = E \left[ \frac{A-1}{A+1} \right]^2 \quad (6-1)$$

где  $A$  – атомная масса вещества-рассеивателя. При рассеянии на водороде  $E' = 0$ , а средняя потеря энергии нейтроном на одно упругое рассеяние составляет 50 %. По мере возрастания  $A$  средняя потеря энергии нейтроном на один акт упругого рассеяния уменьшается. Например, для свинца ( $A \approx 207$ ) она составляет всего 1 %. Лучшими замедлителями нейтронов являются материалы с низкой атомной массой. Часто в качестве замедлителей используются такие водородосодержащие материалы, как вода и полиэтилен.

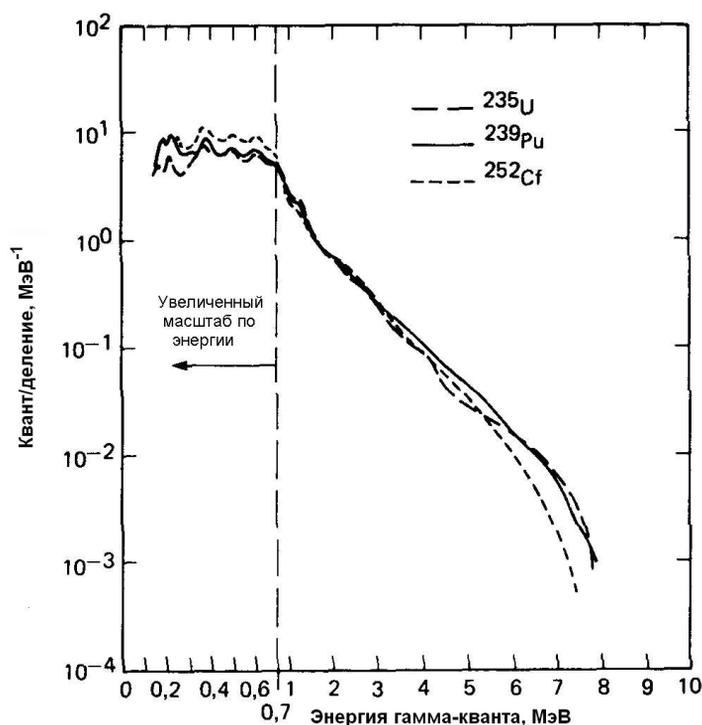


Рис. 6.5. Энергетический спектр мгновенных гамма-квантов для деления  $^{235}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$  тепловыми нейтронами и спонтанного деления  $^{252}\text{Cf}$

Другой реакцией, в результате которой нейтроны теряют энергию, является «неупругое рассеяние» – реакция, в ходе которой часть энергии падающего нейтрона преобразуется в гамма-излучение. Эта реакция является значимой для

нейтронов с энергиями в области мегаэлектронвольт, когда изотопы мишени имеют средние или высокие атомные номера. Для нейтронов с энергией порядка мегаэлектронвольт суммарная потеря энергии в результате неупругого рассеяния может быть выше, чем в результате упругого рассеяния. Другие реакции, вызываемые нейтронами, включают:  $(n,\gamma)$ , при которой нейтрон поглощается ядром;  $(n,2n)$ , когда в результате реакции происходит увеличение числа нейтронов;  $(n,\alpha)$  и  $(n,p)$ , при которых высвобождаются заряженные частицы. Реакции типа  $(n,\alpha)$  и  $(n,p)$  используются для регистрации нейтронов в нейтронных счетчиках с  $\text{BF}_3$  и  $^3\text{He}$ , соответственно.

Процесс изменения нейтронного спектра путем применения в определенном порядке различных замедляющих материалов, таких как полиэтилен, углерод, вольфрам и свинец, называется «энергетической подгонкой». Если получившийся в результате спектр имеет меньшую среднюю энергию, чем исходный, то говорят, что он «мягче», а если его средняя энергия выше исходной, то он «жестче». На рисунке 6.6 представлены четыре кривые [7], иллюстрирующие изменение в отклике запаздывающих нейтронов с изменением энергии воздействующего излучения  $E_n$ . Одна кривая представлена для незамедленных нейтронов с энергией 14 МэВ, три других – для замедленных нейтронов с начальной энергией 14 МэВ. (Отклик – это общий термин, используемый для описания сигнала на выходе измерительной системы; в большинстве активных систем НРА отклик будет представлять собой скорость счета.)

Замедление нейтронов не всегда желательно. Например, отклик системы на единицу массы ЯМ может изменяться из-за присутствия в образце замедляющих материалов, а иногда об этом неизвестно. В одной из систем [8], в которой измеряются запаздывающие нейтроны, наблюдалось однопроцентное увеличение скорости счета на каждые 10 мг водорода, добавляемого в образец. Чтобы внести поправку на содержание водорода в образце, к системе был добавлен детектор тепловых нейтронов. Присутствие водородосодержащих материалов в образцах может стать основным источником погрешности при использовании активных методов НРА.

Тот факт, что энергетические зависимости сечений реакций  $^{235}\text{U}(n,f)$  и  $^{238}\text{U}(n,f)$  столь различны, положен в основу метода «двух спектров» для одновременного определения количества обоих изотопов в образце. Производятся два измерения образца с различными спектрами облучения для каждого измерения. Это дает два уравнения с двумя неизвестными:

$$a_{15}m_5 + a_{18}m_8 = y_1 \quad (6-2)$$

$$a_{25}m_5 + a_{28}m_8 = y_2 \quad (6-3)$$

где  $a_{15}$  – отклик на единицу массы для спектра 1 для  $^{235}\text{U}$ ;

$a_{18}$  – отклик на единицу массы для спектра 1 для  $^{238}\text{U}$ ;

$a_{25}$  – отклик на единицу массы для спектра 2 для  $^{235}\text{U}$ ;

$a_{28}$  – отклик на единицу массы для спектра 2 для  $^{238}\text{U}$ ;

$m_5$  – масса  $^{235}\text{U}$ ;

$m_8$  – масса  $^{238}\text{U}$ ;

$y_1$  – суммарный отклик для спектра 1;

$y_2$  – суммарный отклик для спектра 2.

Уравнения решаются относительно  $m_5$  и  $m_8$ . Тем же способом можно анализировать и другие пары изотопов, при условии, что отклики для каждого изотопа для каждого спектра облучения отличаются в достаточной степени.

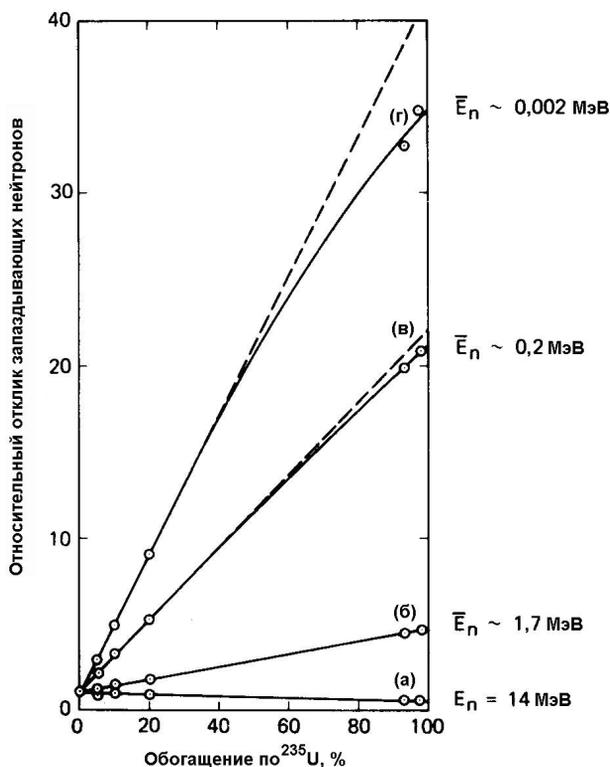


Рис. 6.6. Отклик запаздывающих нейтронов для образцов  $\text{U}_3\text{O}_8$  для различных значений обогащения по  $^{235}\text{U}$  (общая масса урана поддерживается постоянной). Кривая (а) представлена для облучения нейтронами с энергией 14 МэВ, а кривые (б), (в) и (г) — для облучения замедленными нейтронами с начальной энергией 14 МэВ с последовательно уменьшающимися средними значениями энергии. Числа с правой стороны означают средние энергии нейтронов для каждого замедлителя. (Пунктирные линии показывают, какими были бы кривые (в) и (г), если бы отклик изменялся линейно с изменением обогащения)

### 6.1.2 Градуировка и контроль качества измерений

Во всех системах активного НРА только часть излучения от облучающего источника достигает образца, и только часть излучения образца достигает системы детектирования. Поскольку в большинстве случаев невозможно рассчитать эти доли с достаточной точностью, градуировка систем активного НРА основывается на измерении стандартных образцов. Эти стандартные образцы должны быть представительными для каждого анализируемого образца. Что значит «представительный», будет зависеть от каждой конкретной системы активного НРА, конкретного анализируемого образца и необходимой точности. Обычно для каждого типа

анализируемого образца имеется стандартный образец или набор стандартных образцов. В некоторых случаях, таких как анализ топливных стержней, обычно довольно просто получить стандартные образцы, дублирующие анализируемый образец. В других случаях, таких как 200-литровые бочки с отходами, доступные стандартные образцы способны лишь приблизительно охарактеризовать образец. При анализе образцов, для которых не существует хороших стандартных образцов, могут понадобиться вспомогательные измерения. Все стандартные образцы должны быть хорошо охарактеризованы, и содержащиеся в них делимые материалы должны анализироваться лучшими из доступных средств.

Существуют различные подходы к приготовлению стандартных образцов. Один из подходов состоит в выборе одного или нескольких образцов, которые были ранее проанализированы градуируемой системой активного НРА, и их анализе с помощью независимых методов. Если в качестве независимого метода применяется химический анализ, в ходе анализа образец будет разрушен, и невозможность его дальнейшего измерения может стать недостатком. Подход, обходящий этот недостаток, заключается в дублировании наборов образцов таким образом, чтобы отклики каждого набора в системе НРА были практически одинаковыми. Тогда один из наборов можно проанализировать разрушающим методом, а второй останется в качестве стандартного образца. Существует другой подход – изготавливать стандартные образцы, которые были бы очень близки к измеряемым образцам и содержали бы известное количество ЯМ. Недостаток этого подхода заключается в том, что стандартные образцы могут быть недостаточно близки к измеряемым образцам. Преимущество этого подхода в том, что стандартные образцы можно подвергать дополнительным измерениям.

Особенно трудным является изготовление стандартных образцов для анализа скрапа и отходов. Стандартные образцы изготавливались двумя различными способами. Один из способов заключается в помещении известного количества ЯМ на фиксированные позиции в контейнере вместе с материалами матрицы. Второй способ – «раскидать» ЯМ и материалы матрицы случайным образом. Если таким случайным образом изготавливаются большие количества стандартных образцов, средний отклик для стандартных образцов должен быть близок к отклику измеряемого образца. Дополнительные сведения, посвященные изготовлению стандартных образцов для НРА, можно найти в разделе 5.2.1.2 данного справочника.

Методика, которая иногда используется с целью компенсировать нехватку подходящих стандартных образцов, называется «добавить грамм» [9]. С помощью этой методики отклик детектора на образец определяется двукратным измерением образца: первый раз он измеряется в чистом виде, второй раз – с добавлением известного количества ЯМ. Методика «добавить грамм» может использоваться только для тех образцов, в которые можно добавить дополнительное количество ЯМ таким образом, чтобы отклик на единицу массы ЯМ после добавления соответствовал отклику на единицу массы ЯМ неизмененного образца.

Градуировка должна осуществляться на стандартных образцах, содержащих количество ЯМ больше и меньше того количества, которое ожидается обнаружить в измеряемых образцах. Изотопный состав делимых материалов в стандартных образцах должен быть аналогичен составу измеряемых образцов, в противном

случае, необходимо знать эффекты влияния изменения состава. Градуировочный график вероятнее всего будет представлять собой линию или будет описываться экспоненциальным уравнением следующего вида:

$$R = a(1 - e^{-bM}), \quad (6-4)$$

где  $R$  – отклик системы, откорректированный с учетом фона,  $M$  – масса ЯМ, а  $a$  и  $b$  – константы. График этого уравнения представлен на рисунке 6.7. Этот тип уравнения характерен для случая присутствия эффекта самоослабления. Для построения градуировочного графика стандарт ANSI N15.20-75 [10] рекомендует использовать, по крайней мере, на один градуировочный стандартный образец больше, чем число констант для подгонки. Для определения значений этих констант обычно используется метод наименьших квадратов.

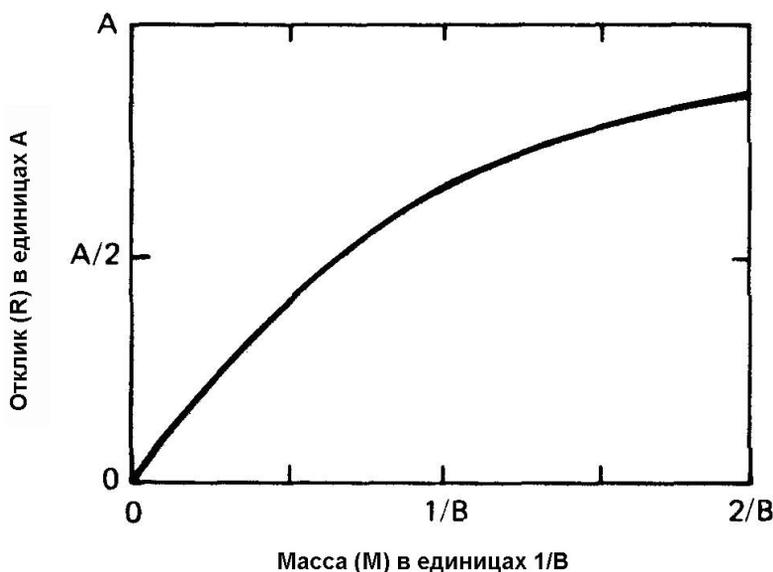


Рис. 6.7. Экспоненциальный градуировочный график  $R = a(1 - e^{-bM})$

Значительную проблему в активном НРА представляет эффект самоослабления. Одним из подходов к решению этой проблемы является использование градуировочного графика, полученного с использованием нескольких стандартных образцов, каждый из которых содержит различное количество ЯМ. Другой подход заключается в определении степени самоэкранирования с помощью измерений самого образца с использованием «метода экстраполированной аликвоты» [11]. Эта методика предусматривает подготовку однородно диспергированного образца, который можно последовательно делить и разбавлять. Скорость счета от каждой аликвоты, деленная на массу исходного образца в аликвоте, строится в виде функции массы исходного образца в аликвоте. Пересечение, экстраполированное до нулевой массы, дает скорость счета на единицу массы исходного образца, откорректированную на эффекты самоэкранирования. Однако эта методика пригодна только для тех образцов, которые можно однородно разделить на меньшие части.

Определение количества ЯМ в образце путем измерения – это лишь вопрос решения градуировочного уравнения для массы ЯМ. Менее точным способом является считывание значения непосредственно с градуировочного графика. В некоторых случаях получение ответа может потребовать решения нескольких уравнений (например, уравнений (6-2) и (6-3)). Для многих систем активного НРА все расчеты можно с легкостью произвести с помощью небольших калькуляторов. Для других подойдет программируемый калькулятор или миникомпьютер. Программируемый калькулятор или миникомпьютер будут давать преимущества для систем, имеющих высокую производительность. Если в качестве облучающего источника используется ускоритель, будет образовываться большое количество данных, поэтому рекомендуется использовать систему автоматической обработки данных.

Градуировку системы следует проверять, как минимум, до и после измерения каждой группы образцов. Сколько времени должно проходить между этими двумя проверками, и необходимы ли дополнительные проверки во время проведения измерений группы образцов, устанавливается опытным путем. Переградуировка потребуется в случае, если градуировка вызывает подозрение, или образцы изменились таким образом, что старая градуировка больше не является действительной. Точные записи градуировки необходимы, чтобы отслеживать характеристики системы НРА или набора стандартных образцов за определенный период времени.

### 6.1.3 Источники погрешностей

Источниками погрешностей для измерений с использованием активного НРА могут являться различия между измеряемым и стандартным образцом, фоновое излучение, нестабильность оборудования и статистика счета.

В системах активного НРА, как и в пассивных системах, градуировочные стандартные образцы должны быть максимально близки измеряемым образцами, чтобы отклик на единицу массы ЯМ для образца был таким же, как предполагается по градуировочному графику. В нижеприведенных параграфах описаны некоторые виды различий между измеряемыми и стандартными образцами.

*Размер, форма и местоположение контейнера с образцом, и положение ЯМ в пределах контейнера.* Отклик зависит от взаиморасположения источника облучения, ЯМ и детектора. В некоторых системах, таких как сканер топливных стержней, данный «геометрический» фактор легко проконтролировать, но в других системах, таких как те, что используются для анализа 200-литровых бочек с отходами, его проконтролировать сложно. Геометрическую погрешность можно снизить вращением образца и вертикальным сканированием.

*Материалы матрицы.* Материалы «матрицы» – неделиющейся части измеряемого или стандартного образца, будут вызывать рассеяние, замедление или ослабление воздействующего и характеристического излучения. Наиболее важными для нейтронов являются водородосодержащие материалы, потому что водород представляет собой отличный замедлитель нейтронов. Для гамма-квантов наиболее значимыми компонентами являются материалы с высоким атомным номером, такие как свинец и вольфрам.

*Количество ЯМ.* Повышение количества ЯМ может привести к самоослаблению, и отклик станет представлять собой нелинейную функцию количества ЯМ

(см. рисунок 6.7). Также результатом увеличения количества ЯМ может стать так называемое умножение (вторичное деление, вызванное излучением, испускаемым в процессе первичного деления). В этом случае отклик будет увеличенным.

*Воспроизводящие материалы.* Присутствие воспроизводящих материалов может привести к тому, что число делений не будет соответствовать количеству ЯМ. Системы проектируются таким образом, чтобы свести этот эффект к минимуму или учесть его с помощью дополнительных измерений. Как и в случае со всеми вышеупомянутыми факторами, это является неизвестным изменением в образце, которое может вызвать проблему. Например, неизвестное изменение в соотношении  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  в системе, где делятся оба изотопа, и ни один из них не определяется по отдельности, приведет к погрешности результатов анализа.

*Толщина и материал стенок контейнера.* Различия стенок контейнеров для измеряемого и стандартного образцов могут привести к различной степени рассеяния, замедления или ослабления воздействующего и/или характеристического излучения и, соответственно, к разным откликам.

Все системы активного НРА имеют фоновое значение скорости счета, которое необходимо либо вычитать, либо учитывать. Свой вклад в этот фон вносят излучение от облучающего источника, излучение от образца, например, нейтроны реакций ( $\alpha, n$ ) и спонтанного деления, и естественный фон. В некоторых системах один или два из этих источников фона могут быть незначительными по сравнению с другими.

На результаты может влиять нестабильность оборудования, но знание оборудования и достаточно частые проверки его стабильности могут свести погрешности, вызванные этим фактором, к минимуму.

Погрешности в статистике счета можно снизить лишь за счет увеличения времени измерения, использования более интенсивного воздействующего излучения или более эффективной системы детектирования. Если имеется небольшое количество ЯМ, суммарное количество накопленных импульсов также будет небольшим, и статистика счета может стать основным источником погрешности. Даже в случаях с большим числом зарегистрированных импульсов статистика счета может оказаться главным источником погрешности, если ответ зависит от разности между двумя большими, приблизительно равными числами.

Важно понимать, что имеется в виду в этой главе, когда упоминаются смещения. Смещение представляет собой разницу между двумя независимыми измерениями одной и той же величины. Чаще всего это означает сравнение результатов активного НРА и химического анализа, хотя в некоторых случаях будет иметься в виду сравнение с калориметрией. Поскольку методики активного НРА зависят от стандартных образцов, любое указание на смещение означает сравнение результата, полученного от построенного ранее градуировочного графика системы активного НРА, с результатом другого анализа, например, химического. Градуировочный график активного НРА сам по себе может быть основан на проведенном ранее химическом анализе. Любой последующий анализ может, конечно, явиться и повторной градуировкой системы активного НРА. Также в этой главе в случае невозможности указать, является ли погрешность случайной или систематической, употребляется слово точность, которое означает какую-то комбинацию этих

двух погрешностей. Для более детального ознакомления с погрешностями читатель может обратиться к главе 2 этого справочника.

### 6.1.4 Оборудование

Системы активного НРА включают в себя все или часть ниже перечисленного оборудования:

- 1) источник облучения с необходимой биологической защитой, системой коллимации и приборами контроля и управления;
- 2) замедляющая и фильтрующая сборки для подгонки спектра нейтронов;
- 3) измерительная камера (возможно, имеющая возможность вращения);
- 4) система детектирования, включающая замедлители для увеличения эффективности регистрации характеристического излучения, а также фильтры и экраны для подавления регистрации нежелательного излучения;
- 5) электронные схемы для питания детекторов, анализа энергий, обработки данных и проведения расчетов.

Источники облучения делятся на две основные группы: ускорители и изотопные источники. Ускорители положительно заряженных частиц используются в качестве источников нейтронов для вынужденного нейтронного деления. В эту группу входят как относительно недорогие приборы типа устройства Кокрофта-Уолтона, генерирующего нейтроны с энергией 14 МэВ, так и более совершенные установки типа генератора Ван-де-Граафа, которые могут производить нейтроны в нескольких энергетических диапазонах. В активном НРА в качестве источника фотонов для вынужденного фотоделения используется электронный линейный ускоритель. Линейный ускоритель также используется в качестве источника нейтронов с низкой энергией, получающихся в результате взаимодействия произведенных им фотонов с мишенью из бериллия или дейтерия, что приводит к возникновению фотонейтронов. Изотопные источники представляют собой герметичные контейнеры с радиоактивным материалом, излучающим нейтроны и гамма-кванты. Такие источники обычно малы и имеют размеры от менее сантиметра до нескольких десятков сантиметров. Обращение с изотопным источником требует минимальной подготовки, и такие источники не требуют никакого обслуживания, за исключением регулярной проверки источника на герметичность. Ускорители, с другой стороны, значительно больше по размеру, иногда занимают отдельное помещение и требуют от оператора должной подготовки. Поскольку ускорители представляют собой электрические высоковольтные машины, для их обслуживания необходим обученный персонал. Как ускорители, так и изотопные источники требуют биологической защиты и радиационного контроля для обеспечения безопасности персонала. Необходимые размеры биологической защиты будут зависеть от уровня радиации.

Другим типом источника, получившим лишь ограниченное распространение в активном НРА, является ядерный реактор. Подходящие реакторы должны либо иметь возможность загрузки образца в поле нейтронного излучения внутрь или рядом с активной зоной реактора, либо возможность вывода нейтронного пучка из реактора для проведения облучения.

Сборка для подгонки спектра обычно представляет собой композицию, состоящую из концентрических цилиндров из различных материалов, таких как свинец, вольфрам, углерод или полиэтилен, окружающих источник или мишень ускорителя. Обычно диаметр сборок подгонки составляет от 6 до 15 см. Используя различные комбинации, можно получить различные спектры с разными значениями средней энергии и утечки нейтронов. Утечка нейтронов представляет собой количество нейтронов всех энергий, покидающих сборку подгонки спектра во всех направлениях. Только часть этих нейтронов, вылетевшая в направлении образца, пригодна для облучения. Суммарная утечка обычно выражается процентным показателем от числа нейтронов источника. В одной из систем [12] с источником нейтронов с энергией 14 МэВ нейтроны, замедленные замедляющей сборкой из свинца, углерода и полиэтилена, имеют медианную энергию 470 кэВ и суммарную утечку 140 %. (Утечка составляет более 100 % вследствие вклада нейтронов реакции  $(n,2n)$  в свинце при более высоких энергиях нейтронов). Около 66 % нейтронов имеют энергию ниже порога деления  $^{238}\text{U}$ , что делает отношение сечений деления  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  равным примерно 300.

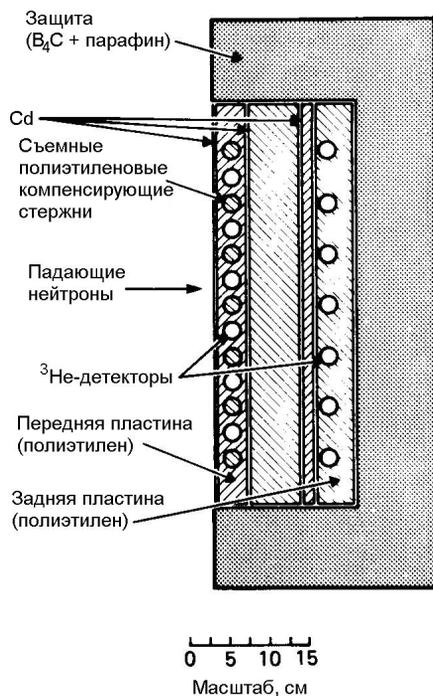


Рис. 6.8. Поперечное сечение «плоского» детектора на основе  $^3\text{He}$ . Эта конфигурация используется для получения приблизительной информации об энергетическом спектре нейтронов. В режиме работы с плоским откликом удаляются все материалы между передней и задней секциями счетчиков

В некоторых системах измерительная камера устроена так, что туда могут быть помещены образцы лишь одной или ограниченного числа формы и размера, в других системах этот диапазон довольно широк. Для наивысшей эффективности источник и детектор должны находиться как можно ближе к образцу. В некоторых

приборах с целью размещения образцов различных размеров предусмотрена возможность перемещения источника и детекторов. Образцы среднего и большого размера обычно вращают во время измерения, чтобы усреднить эффекты радиального неоднородного распределения материала. Большие контейнеры с образцами (например, 200-литровые бочки) для снижения погрешности, обусловленной геометрией измерений, часто сканируются вертикально.

Выбор детектора зависит не только от типа характеристического излучения, но и от присутствия других излучений. При необходимости регистрации нейтронов деления, если отсутствуют interfering нейтроны, а гамма-фон не превышает 10 Р/ч, наиболее целесообразно использовать такие детекторы тепловых нейтронов, как пропорциональные счетчики с наполнением  $\text{BF}_3$  или  $^3\text{He}$ . Наиболее часто применяющаяся система регистрации нейтронов, использующая счетчики с  $\text{BF}_3$  или  $^3\text{He}$ , представляет собой «плоский» детектор [13], показанный на рисунке 6.8. Конструкция этого детектора обеспечивает высокую эффективность (около 10 %) и примерно одинаковый отклик на нейтроны с различными энергиями. Для подсчета тепловых нейтронов в присутствии очень высокого фона гамма-излучения можно использовать камеры деления тепловых нейтронов с конвертирующей фольгой из  $^{235}\text{U}$ .

Если необходимо регистрировать нейтроны деления в присутствии облучающих нейтронов с меньшей энергией, можно использовать пороговый детектор. Такой детектор относительно нечувствителен к облучающим нейтронам с низкой энергией по сравнению с характеристическими нейтронами более высоких энергий. В одном из таких детекторов, пропорциональном счетчике с  $^4\text{He}$ , для регистрации нейтронов используется реакция упругого рассеяния на гелии. Такой детектор можно применять в гамма-полях не выше 100 мР/ч. Другой тип представляет собой камеру деления, в которой регистрация осуществляется по реакции  $(n, f)$  с воспроизводящим изотопом.

При использовании в быстрых системах регистрации нейтронных совпадений в качестве детекторов органических сцинтилляторов, регистрируются как нейтроны, так и гамма-кванты. В некоторых органических сцинтилляторах время жизни световых импульсов от нейтронов больше, чем от гамма-квантов. Это привело к разработке схем дискриминации по форме импульса для подсчета нейтронов в присутствии гамма-излучения низкой активности.

В случае необходимости регистрации только гамма-квантов часто используются кристаллы йодида натрия ( $\text{NaI}$ ). Однако детекторы  $\text{NaI}$  эффективны только для скоростей счета примерно до  $(2 - 3) \times 10^5$  имп/с. При более высоких скоростях счета применяется органический сцинтиллятор, или  $\text{NaI}$  используется в токовом режиме; т.е. вместо регистрации отдельных импульсов измеряется мгновенное значение тока. В токовом режиме информация об энергии (амплитуде импульса) теряется, а, следовательно, теряется и способность дискриминации на фоне низкоэнергетических гамма-квантов. Таким образом, токовый режим не может быть пригоден там, где имеется значительный фон.

Во всех случаях, когда подсчитывается число нейтронов, высокий уровень гамма-излучения можно снизить путем использования свинцовых экранов. К счастью, свинец довольно прозрачен для нейтронов.

Электронная схема измерительной системы обычно проста, а компоненты изготавливаются серийно. Типичная схема состоит из одного или нескольких детек-

торов и предусилителей, высоковольтного источника питания, усилителя, дискриминатора, пересчетного устройства и принтера. На рисунке 6.9 схематически представлена измерительная система с двумя детекторами с параллельной подачей на обычный предусилитель. Частым изменением в системе на рисунке 6.9 является замена дискриминатора, пересчетного устройства и таймера на многоканальный амплитудный анализатор импульсов. Другой вариант изменения – замена принтера на оборудование обработки данных.

Для снижения фона от нежелательных излучений некоторые системы активного НРА используют регистрацию совпадений. Базовая система регистрации совпадений представлена на рисунке 6.10. Блок совпадений передает импульс на пересчетное устройство, когда сигнал с одного из детекторов приходит в пределах заданного интервала времени после получения сигнала с другого детектора. Данная система классифицируется как «быстрая» или «медленная» в зависимости от протяженности этого временного интервала. В быстрых системах этот временной интервал может составлять, приблизительно, от 5 до 100 нс, а в медленных системах, приблизительно, от 16 до 128 мкс.

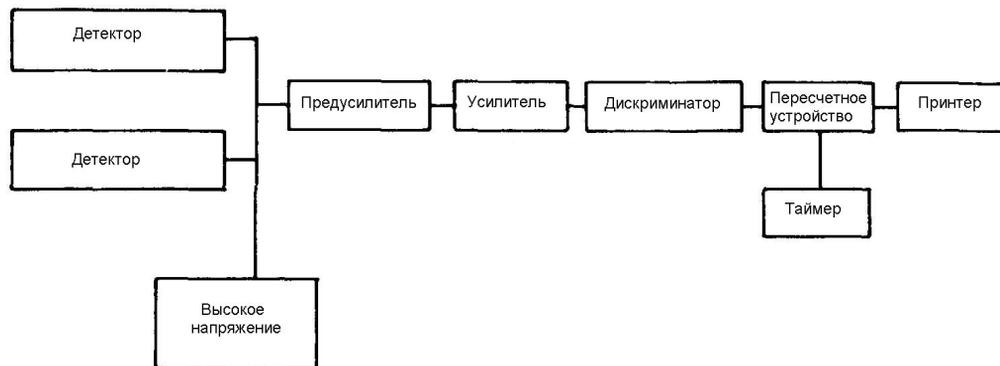


Рис. 6.9. Измерительная система с двумя детекторами, подсоединенными параллельно

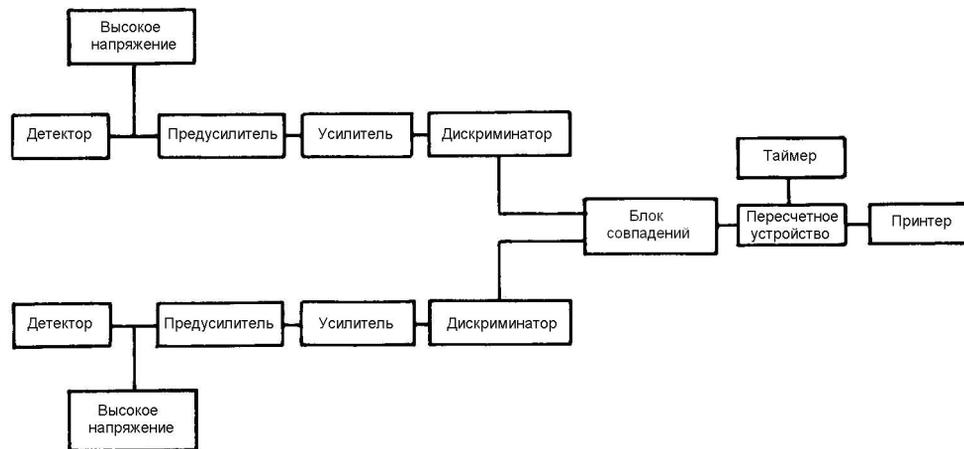


Рис. 6.10. Двухдетекторная система регистрации совпадений

Другим способом определять скорость счета совпадений для медленной системы совпадений, отличающимся от схемы, представленной на рисунке 6.10, является концепция сдвигового регистра (или коррелированного счета). Эта концепция особенно хорошо подходит для случаев с высокой скоростью счета; ее краткое описание приведено в разделе 5.2.3.3 этого справочника.

Для стабильной работы электронного оборудования в обычных лабораторных условиях не предъявляется никаких особенных требований, кроме необходимого охлаждения. Если несколько пропорциональных счетчиков соединены параллельно и подключены к общей распределительной коробке, возможно, потребуются удостовериться в том, что ток утечки от высоковольтных соединителей не превышает допустимых пределов. Если в электросети имеются электрические помехи (например, от тяжелого электрооборудования, такого как сварочный аппарат), потребуются использование радиочастотного сетевого фильтра.

### 6.1.5 Предварительный обзор главы

Методики активного НРА, описываемые в этой главе, перечислены в таблице 6.1. Когда возможно различение изотопов, в столбце с названием «Два спектра» стоит буква X. В последнем столбце приведено обозначение образцов по размеру – указателями S, M и L, и по типу – указателем F. **Указатель S обозначает маленький контейнер, такой, как пузырек или ампула объемом 15 см<sup>3</sup> (4 драхмы), M обозначает небольшой или средний контейнер объемом до 5 галлонов (19 л), а L обозначает контейнеры с объемом до 55 или 80 галлонов (208 и 303 л). Указатель типа F обозначает системы, предназначенные специально для анализа топливных стержней.** Обратите внимание: во многих разделах главы указателями размера S, M или L в таблице 6.1 обозначены системы, предназначенные для специфических задач анализа.

Методики, подходящие для одного делящегося изотопа, обычно подходят и для других. То же самое справедливо и для воспроизводящих изотопов. Там, где имеется возможность различения изотопов, обычно подразумевается различение между делящимся и воспроизводящим изотопами одного и того же элемента (например, <sup>235</sup>U и <sup>238</sup>U), но не всегда. Различение изотопов возможно, но не всегда проводится, если применяется ускоритель или изотопный источник, такой как <sup>252</sup>Cf или <sup>241</sup>Am-Be( $\alpha, n$ ). **Необходимое изменение спектра можно произвести с помощью подгонки или, в случаях с некоторыми ускорителями, с помощью правильного выбора нейтрон-производящей мишени, рабочего напряжения или и того, и другого.**

При определении количества ЯМ активным НРА большинство методик зависит от процесса деления ЯМ. Если характеристическое излучение представляет собой запаздывающие нейтроны или гамма-кванты, то во время измерения характеристического излучения воздействующее излучение должно отсутствовать или в значительной степени быть сокращено. Для систем с ускорителями это осуществляется путем выключения пучка ускорителя. Если для облучения используется изотопный источник, то либо он сам, либо образец удаляется, чтобы снизить интерференцию.

Из-за высоких уровней гамма-излучения при измерении облученного топлива, методики, основанные на использовании в качестве характеристического излуче-

ния мгновенных или запаздывающих гамма-квантов, применяться не могут. Для анализа облученного топлива используются нейтронные методики.

**Таблица 6.1 – Предварительный обзор методик, включенных в данную главу**

Раздел главы	Источник облучения; методика	Основное характеристическое излучение	Тип детектора	Два спектра	Размер / тип образца
6.2.1	Генератор нейтронов с энергией 14 МэВ; запаздывающие нейтроны	$n_3$	$n_T$	X	L
6.2.2	Генератор Ван-де-Граафа; запаздывающие нейтроны	$n_3$	$n_T$	X	L
6.2.3	$^{252}\text{Cf}$ ; пошаговое облучение; запаздывающие нейтроны	$n_3$	$n_T$	X	L <sup>1)</sup>
6.2.4	Ядерный реактор на тепловых нейтронах; запаздывающие нейтроны	$n_3$	$n_T$	X	S
6.3.1	Изотопный фотонейтронный источник; подпороговая энергия	$n_M$	$n_0$		M
6.3.2	Фотонейтроны Sb-Be; <b>возраст нейтронов по Ферми</b>	$n_M$	$n_T$		M
6.3.3	Нейтроны $^{252}\text{Cf}$ ; замедленные до подпороговой энергии	$n_M$	$n_0$	X	F
6.4.1	$\text{Li}(\alpha, n)$ или $^{252}\text{Cf}$ ; быстрая система нейтронных совпадений	$n_M, \gamma_M, \gamma_3$	C	X	L
6.4.2	$^{241}\text{Am-Li}(\alpha, n)$ ; <b>активный колодезный счетчик совпадений</b>	$n_M$	$n_T$		M
6.5.1	$^{252}\text{Cf}$ ; сканер топливных стержней	$\gamma_3, n_M$	$\text{NaI}, n_0$		F
6.5.2	$^{252}\text{Cf}$ ; система анализа небольших образцов	$\gamma_3$	$\text{NaI}$	X	S
6.6.1	Линейный ускоритель; фотоделение	$n_M, n_3$	$n_T$	X	L
6.6.2	Линейный ускоритель; фотонейтроны	$n_M$	$n_T$	X	L
6.7.1	Генератор нейтронов с энергией 14 МэВ; спектрометр со свинцовым замедлителем	$n_M$	$n_0, n_T, C$	X	S
6.7.2	Реактивность реактора		( <sup>2)</sup> )	X	S, F
6.7.3	Нейтронный резонанс		( <sup>3)</sup> )	X	S

C – органический сцинтиллятор.

F – система анализа топливных стержней.

L – большой образец.

M – средний образец.

S – маленький образец.

$n_M$  – мгновенные нейтроны деления.

$n_3$  – запаздывающие нейтроны деления.

$n_0$  – детектор быстрых нейтронов (например, пропорциональный счетчик  $^4\text{He}$  или пороговый детектор деления).

$n_T$  – детектор тепловых нейтронов (например, пропорциональный счетчик  $^3\text{He}$  или  $\text{BF}_3$ ).

$\gamma_M$  – мгновенные гамма-кванты деления.

$\gamma_3$  – запаздывающие гамма-кванты деления.

1) Если источник  $^{252}\text{Cf}$  перемещается, можно анализировать образцы любого размера, даже большого; однако, если перемещается образец, анализировать можно только небольшие образцы.

2) Измеряется положение контрольного стержня.

3) Измеряется коэффициент пропускания воздействующего нейтронного излучения.

## 6.2 Методики на основе запаздывающих нейтронов

При проектировании любой системы НРА необходимо учитывать потенциальное мешающее влияние излучения облучающего источника на характеристическое излучение. Поскольку некоторые из нейтронов, высвобождающихся в процессе деления, являются запаздывающими, интерференцию со стороны воздействующего излучения можно исключить, используя эти запаздывающие нейтроны в качестве характеристического излучения, при этом выключив облучающий источник или физически удалив его от образца перед измерением характеристического излучения. Применяются обе методики. Если в качестве источника облучения применяется ускоритель, он используется в импульсном режиме, а если в качестве источника облучения применяется изотопный источник, тогда либо источник, либо образец перемещают физически. Поскольку характеристики запаздывающего нейтронного излучения различны для каждого делимого изотопа, с помощью пары измерений можно также проанализировать одновременно два изотопа.

Запаздывающие нейтроны – это нейтроны, которые высвободились во время радиоактивного бета-распада продуктов деления, они составляют всего несколько процентов от всех нейтронов, возникающих в процессе деления. Выход запаздывающих нейтронов зависит от конкретного делящегося изотопа и энергии воздействующего излучения. В таблице 6.2 представлены некоторые выходы запаздывающих нейтронов для реакций деления, вызванных тепловыми и быстрыми нейтронами.

**Таблица 6.2 – Абсолютные выходы запаздывающих нейтронов на деление, вызванное быстрыми и тепловыми нейтронами, для чистых изотопов**

Изотоп	Тепловые нейтроны, нейтрон/деление	Быстрые нейтроны, нейтрон/деление
<sup>233</sup> U	0,00664 ± 0,00018	0,00729 ± 0,00019
<sup>235</sup> U	0,01654 ± 0,00042	0,01714 ± 0,00022
<sup>238</sup> U	–	0,04510 ± 0,00061
<sup>238</sup> Pu	–	0,00456 ± 0,00051
<sup>239</sup> Pu	0,00624 ± 0,00024	0,00664 ± 0,00013
<sup>240</sup> Pu	–	0,0096 ± 0,0011
<sup>241</sup> Pu	0,0156 ± 0,0016	0,0163 ± 0,0016

Предшественники запаздывающих нейтронов делятся на шесть групп в соответствии с периодами полураспада. Группы запаздывающих нейтронов деления <sup>235</sup>U тепловыми нейтронами имеют следующие средние периоды полураспада [14].

Группа	Период полураспада, с
1	54,6 ± 1,3
2	21,9 ± 0,8
3	6,0 ± 0,2
4	2,2 ± 0,1
5	0,50 ± 0,04
6	0,18 ± 0,03

Групповые периоды полураспада для других изотопов такие же, как для  $^{235}\text{U}$ , в пределах экспериментальной погрешности. Однако выходы запаздывающих нейтронов у групп значительно отличаются от изотопа к изотопу. Это продемонстрировано для нескольких изотопов в таблице 6.3 для делений, вызванных быстрыми нейтронами. В принципе, эти временные распределения (профили) можно использовать для определения как изотопного состава, так и содержания, но до настоящего момента с использованием этой концепции выполнялось очень ограниченное количество работ.

**Таблица 6.3 – Относительные выходы групп запаздывающих нейтронов при делении, вызванном быстрыми нейтронами [14]**

Группа	$^{233}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{238}\text{U}$	$^{239}\text{Pu}$
1	$0,086 \pm 0,004$	$0,038 \pm 0,004$	$0,013 \pm 0,001$	$0,038 \pm 0,004$
2	$0,274 \pm 0,007$	$0,213 \pm 0,007$	$0,137 \pm 0,003$	$0,280 \pm 0,006$
3	$0,227 \pm 0,052$	$0,188 \pm 0,024$	$0,162 \pm 0,030$	$0,216 \pm 0,027$
4	$0,317 \pm 0,016$	$0,407 \pm 0,010$	$0,388 \pm 0,018$	$0,328 \pm 0,015$
5	$0,073 \pm 0,021$	$0,128 \pm 0,012$	$0,225 \pm 0,019$	$0,103 \pm 0,013$
6	$0,023 \pm 0,010$	$0,026 \pm 0,004$	$0,075 \pm 0,007$	$0,035 \pm 0,007$

### 6.2.1 Генераторы нейтронов с энергией 14 МэВ

#### *Описание метода*

Высокоинтенсивные пучки воздействующих нейтронов с энергией 14 МэВ могут производиться с использованием относительно недорогих, небольших, низковольтных (обычно 150 кВ) ускорителей Кокрофта-Уолтона путем бомбардировки содержащей тритий мишени ионами дейтерия: реакция  $\text{T}(\text{d}, \text{n})\text{}^4\text{He}$ . Чтобы избежать влияния воздействующих нейтронов на регистрацию, генератор используется в импульсном режиме. В большинстве систем в качестве характеристического излучения используется общий выход запаздывающих нейтронов. В некоторых случаях используется временное распределение спада поля запаздывающих нейтронов [15].

#### *Области применения*

Этот метод можно использовать для анализа делящихся и воспроизводящих изотопов и определения степени обогащения. Практически, с помощью этой методики был измерен или может быть измерен весь диапазон материалов от топливных таблеток до отходов. Поскольку нейтроны с энергией 14 МэВ с легкостью проникают сквозь большинство материалов, включая водородосодержащие вещества, этот метод наиболее подходит для измерения контейнеров большого объема, включая 200-литровые бочки с отходами. Поскольку свинец является довольно прозрачным для нейтронов с энергией 14 МэВ, данный метод также применим для измерения содержимого облученных топливных элементов в толстых свинцовых контейнерах для ядерного топлива.

*Характеристики погрешности*

Результаты, полученные в ходе использования данной методики, сильно зависят от размера и состава образца. Погрешности, полученные при применении метода, приведены в таблице 6.4; они колеблются от 1 % для хорошо охарактеризованных образцов до 36 % для отходов в 200-литровых бочках.

**Таблица 6.4 – Характеристики погрешности методики измерения запаздывающих нейтронов с использованием источника нейтронов с энергией 14 МэВ<sup>1), 2)</sup>**

Образец	Время анализа, мин	Случайная погрешность, %	Точность, %
Скрап U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , НОУ, (>80 % U) и зола НОУ из печи для сжигания отходов (<30 % U); от 0,1 до 15 кг урана на образец:			
Анализ общего содержания урана	5	10	–
Определение обогащения по <sup>235</sup> U	10	12	–
Проверочные образцы; от долей грамма до нескольких граммов <sup>235</sup> U на образец	–	3	–
Образцы порошка UO <sub>2</sub> , НОУ; 50 мг <sup>235</sup> U на образец	–	–	3 (смещение)
Оксиды урана НОУ и ВОУ и ZrO <sub>2</sub> ; порошки, таблетки и скрап; от 1,4 до 3,6 г оксида урана на образец:			
Анализ общего содержания урана	–	–	1,3
Определение обогащения по <sup>235</sup> U	–	–	1,6
Порошок UAl <sub>x</sub> , ВОУ, банки емкостью 1 галлон (3,785 л); партия 320 кг	3	–	0,2 ± 0,95 (для всей партии)
Топливный элемент материаловедческого ядерного реактора MTR, «холодный»	20	–	1
Топливный элемент материаловедческого ядерного реактора MTR, «горячий», в свинцовом контейнере массой 5 000 фунтов (2 300 кг)	20	–	2
Таблетки высокопоточной испытательной установки на быстрых нейтронах FFTF			
	–	–	<sup>238</sup> U: 0,6
	–	–	<sup>239</sup> Pu: 1,4
Стандартные образцы скрапа и отходов Pu; несколько влажных и сухих матриц в бочках емкостью 55 галлонов (208 л)	–	–	36
Отходы Pu (гетерогенная матрица), банки емкостью 1 галлон (3,785 л)	–	–	8
Отходы Pu (гомогенная матрица), банки емкостью 1 галлон (3,785 л)	–	–	3

1) Погрешность приведена для определения количества U и Pu, если не указано иначе.

2) В этой таблице нет данных из обзора производственных установок.

### Оборудование

Доступны два типа генераторов Кокрофта-Уолтона с энергией нейтронов 14 МэВ. Первый тип основан на отпаянном устройстве, содержащем тритиевую мишень. В другом, менее компактном, чем первый тип, используется пролетная трубка и сменные тритиевые мишени. Отпаянная трубка обычно функционирует несколько сот часов, прежде чем ее выход нейтронов упадет до 50 % от первоначального. Замена отпаянной трубки стоит несколько тысяч долларов. В типе, использующем пролетные трубки, необходимо заменять только тритиевые мишени (стоимостью около 100 долларов США) после примерно 10 ч работы. Во время замены мишень с несколькими кюри трития остается открытой, что требует особых мер предосторожности и применения контрольного оборудования. В некоторых генераторах нейтронов с энергией 14 МэВ применяются вращающиеся системы с несколькими мишенями, чтобы сократить время простоя при обслуживании генератора.

На рисунке 6.11 представлена схема экспериментальной установки. Сборка подгонки спектра применяется в случае, если необходимо облучать образец нейтронами с энергией, отличной от 14 МэВ. Образец (бочка) во время измерения, скорее всего, будет вращаться вокруг своей цилиндрической оси. В качестве основного детектора характеристического излучения используется «плоский» нейтронный детектор. Камера деления  $^{238}\text{U}$  контролирует поток нейтронов облучающего источника. Камера деления  $^{235}\text{U}$  (по существу, детектор тепловых нейтронов) используется для оценки замедления нейтронов образцом, чтобы можно было внести поправку на этот эффект в результаты, полученные с «плоским» детектором. Поскольку эта система является импульсной, измерительные схемы необходимо отключать на время работы генератора и включать с помощью устройства управления генератора после того, как он выключается.

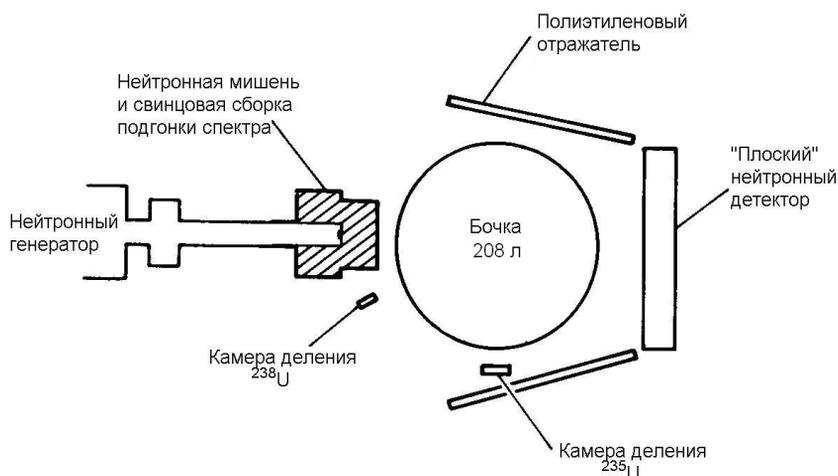


Рис. 6.11. Схема экспериментальной установки для анализа бочек емкостью 55 галлонов (208 л)

Специальные требования для систем на основе нейтронов с энергией 14 МэВ включают соответствующее экранирование для защиты персонала и систему охлаждения для отвода тепла от мишени. Минимальное пространство, необходимое для системы измерения запаздывающих нейтронов с источником нейтронов с энергией 14 МэВ, – это помещение размером примерно 9×9×9 футов (2,7×2,7×2,7 м), не считая биологическую защиту. Часто защита встраивается в стены. Ниже приведена примерная стоимость составных частей системы измерения запаздывающих нейтронов с источником нейтронов с энергией 14 МэВ.

Составная часть	Примерная стоимость, доллары США
Генератор нейтронов с энергией 14 МэВ	65 000
Сборки подгонки спектров	15 000
«Плоский» детектор и электроника	45 000
Экранирование, сборка и прочее	35 000
	160 000

#### *Основные источники погрешности*

Источники погрешности измерений с использованием методик измерений запаздывающих нейтронов с источником нейтронов с энергией 14 МэВ являются характерными для большинства систем активного НРА и были описаны в разделе 6.1.3. Несмотря на это, особо стоит выделить измерения образцов, обладающих плохо охарактеризованными составами матрицы. В частности, присутствие водородосодержащих материалов будет приводить к замедлению и ослаблению воздействующего и характеристического излучения и может вызвать погрешности, если его не учитывать. Неожиданное присутствие делимых материалов, отличных от тех, которые измеряются, также может привести к серьезным погрешностям. Для образцов большого объема с небольшим количеством ЯМ основным источником погрешности будет статистика счета. Потенциальным источником погрешности, связанным с нейтронным генератором, является изменение потока воздействующего нейтронного излучения, которое не полностью компенсируется использованием монитора потока.

#### *Требования по контролю качества измерений*

Для градуировки систем для этой методики требуется использование стандартных образцов, очень схожих с измеряемыми образцами. Информация по этой теме представлена в разделах 6.1.2 и 6.1.3.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Анализ данных прост и может быть выполнен с помощью небольшого калькулятора. Использование программируемого калькулятора позволяет облегчить процесс и сделать его менее зависимым от человеческого фактора.

### Обзор выбранной литературы

Анализ урана и плутония в мобильной лаборатории [16,17]

Уран и плутоний в скрапе и отходах анализировали в контейнерах вместимостью от 1 до 55 галлонов (от 3,79 до 208 л). Каждый контейнер обычно содержал от сотни граммов до нескольких килограммов ЯМ.

Мобильная лаборатория неразрушающего анализа MONAL (**M**obile **N**ondestructive **A**ssay **L**aboratory), разработанная и изготовленная в Лос-Аламосской национальной лаборатории, расположена в 50-футовом (15 м) трейлере. Помимо системы активного НРА на базе генератора нейтронов с энергией 14 МэВ лаборатория располагает рядом средств для пассивного НРА. Генератор нейтронов с энергией 14 МэВ выдает  $2,5 \times 10^{11}$  нейтронов в секунду и расположен в задней части трейлера. Измерительная камера размером 4×6 футов (1,2×1,8 м) оборудована подъемником и вращающейся платформой. Для подгонки спектра для анализа 200-литровых бочек используется свинец. Для подгонки спектра для анализа небольших образцов используется комбинация свинца и углерода. При определении степени обогащения методом анализа двух спектров для подпорогового измерения используется блок подгонки спектра на основе вольфрама и свинца. Для регистрации запаздывающих нейтронов применяется «плоский» детектор нейтронов.

Типовые результаты анализа скрапа  $U_3O_8$ , содержащего более 80 % U, и золы из печи для сжигания отходов с содержанием U менее 30 % представлены на рисунках 6.12 и 6.13. На рисунке 6.12 представлены результаты анализа общего содержания U. Каждое измерение заняло около 5 минут. На рисунке 6.13 представлены результаты определения изотопных обогащений методом двух спектров. Определение изотопного обогащения занимает примерно в два раза больше времени, чем требуется на анализ общего содержания урана. Средняя квадратическая погрешность одного измерения составила 10 % для анализа общего содержания урана и 12 % – для анализа обогащения. Результаты анализа общего содержания U отличались в среднем на + 4 % от результатов химического анализа, а отличие результатов определения обогащения от результатов, полученных масс-спектрометрическим методом, в среднем составляет – 4 %.

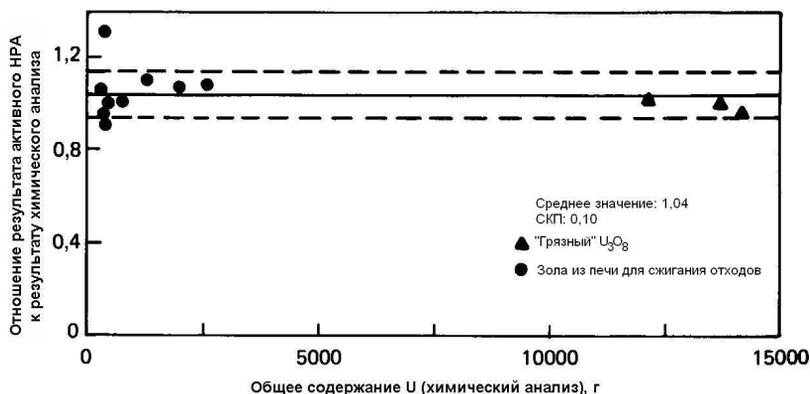


Рис. 6.12. Результаты активного нейтронного анализа для банок со скрапом и золой. Впоследствии материал был перемешан и повторно проанализирован химическим анализом

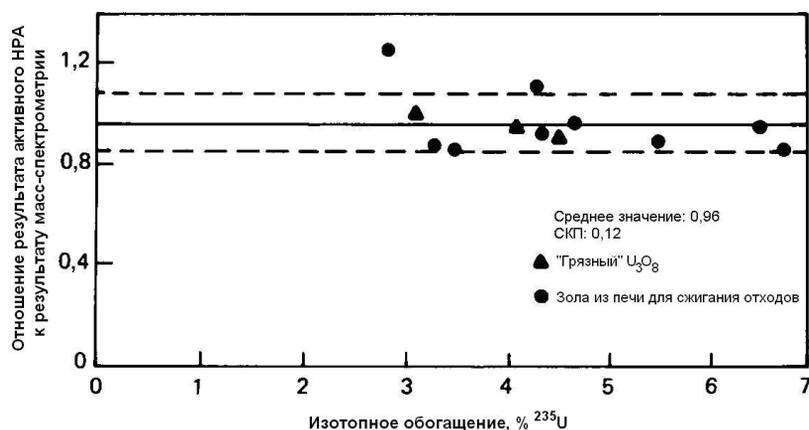


Рис. 6.13. Результаты активного нейтронного анализа для банок со скрапом с использованием метода двух спектров. Впоследствии материал был перемешан и повторно проанализирован химическим анализом

На рисунке 6.14 представлены результаты анализа 200-литровых бочек с Рu. Случайная погрешность в широком диапазоне матриц составила  $\pm 36\%$ . Эта погрешность больше, чем при анализе U, прежде всего из-за больших размеров контейнеров с образцами, более низкого выхода запаздывающих нейтронов от Рu и высокого фона от нейтронов спонтанного деления  $^{240}\text{Pu}$ . Если использовать представительные стандартные образцы для каждого типа матрицы, точность резко возрастет.

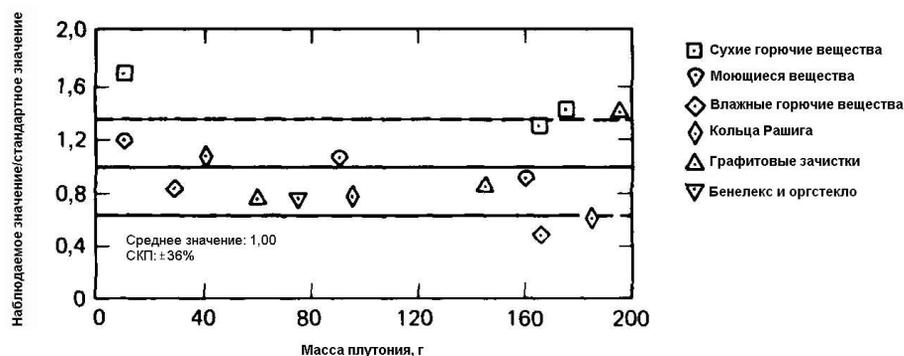


Рис. 6.14. Результаты анализа стандартных образцов бочек объемом 55 галлонов (208 л) установки «Рокки Флэтс»

Анализ урана в стационарной лаборатории [15,18,19,20]

С помощью метода измерения запаздывающих нейтронов с использованием источника нейтронов с энергией 14 МэВ были проанализированы следующие образцы: банки с промежуточным продуктом  $UAl_x$  с уровнем обогащения 93 % по  $^{235}\text{U}$ ; образцы, взятые для проверки инвентаризации, содержащие до нескольких граммов  $^{235}\text{U}$ ; образцы порошка низкообогащенного  $UO_2$ , обычно содержащие ме-

нее 50 мг  $^{235}\text{U}$ ; образцы порошка, таблеток и скрапа оксида урана с  $\text{ZrO}_2$ , содержащие приблизительно 1,5 г U каждый с обогащением от 4 % до 98 %; облученные топливные элементы высокотемпературного ядерного реактора, состоящие из графита,  $^{233}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$ .

Этот метод использовался для определения разницы между данными отправителя и получателя для 90 банок, содержащих в сумме 320 кг высокообогащенного порошка  $\text{UAl}_x$ . Анализ каждой банки занял 3 минуты. Разница для всей партии составила  $0,2\% \pm 0,95\%$  ( $1\sigma$ ). После чего несколько банок были подвергнуты химическому анализу. Разница между результатами активного НРА и химического анализа составила 0,1 %. Высокая точность измерения явилась результатом однородности образцов и контейнеров [18].

Результаты измерений 144 образцов, отобранных для подтверждающих измерений при проведении физической инвентаризации, содержащих от долей грамма до нескольких граммов  $^{235}\text{U}$ , были сопоставлены с данными химического анализа. Результаты показали смещение – 3 % и случайную погрешность 3 %, обусловленную статистикой счета [18].

Были проанализированы тридцать девять образцов порошка низкообогащенного  $\text{UO}_2$ , содержащих, в основном, менее 50 мг  $^{235}\text{U}$ . Наблюдалось смещение 3 %, а случайная погрешность была сопоставима со статистикой счета [18].

Был проведен анализ восьми образцов на общее содержание U с использованием метода двух спектров. Образцы включали порошки, таблетки и скрап, содержащие от 1,4 до 3,6 г оксида урана ( $\text{UO}_2$ ,  $\text{UO}_3$  и/или  $\text{U}_3\text{O}_8$ ) с уровнем обогащения от 4 % до 98 %; четыре образца также содержали  $\text{ZrO}_2$ . После этого образцы были подвергнуты химическому анализу. Средняя разница между результатами активного НРА и химического анализа на каждый образец составила 1,3 % для общего содержания U и 1,6 % – для обогащения [19].

В методе, предложенном в работе [15] для оценки  $^{233}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$  в облученных топливных элементах (сферах) высокотемпературного реактора, для этих двух изотопов используются разные временные профили запаздывающих нейтронов ([20] и таблица 6.3). Предполагается, что общее количество делящегося вещества в партии примерно из 20 сфер можно проанализировать с точностью около 1 %, а изотопное отношение  $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$  – с точностью несколько процентов.

## 6.2.2 Ускоритель Ван-де-Граафа

### Описание метода

Ускоритель Ван-де-Граафа используется для анализа ЯМ. Эта установка более универсальна, чем ускоритель Кокрофта-Уолтона, но она также больше и дороже. Преимущество ускорителя Ван-де-Граафа над ускорителем Кокрофта-Уолтона заключается в возможности генерирования нейтронов в любом из нескольких энергетических диапазонов, что позволяет избежать интерференции. Таким образом, можно, не прибегая к использованию системы подгонки по энергии, генерировать нейтроны с энергией выше или ниже определенной заданной энергии, например, порога деления  $^{238}\text{U}$ . Когда в качестве характеристического излучения используются запаздывающие нейтроны, ускоритель Ван-де-Граафа работает в режиме импульсного нейтронного источника.

*Области применения*

Единственная работающая система анализа на основе ускорителя Ван-де-Граафа находится в Лос-Аламосской национальной лаборатории [8, 21] и используется, в основном, для анализа небольших образцов, содержащих не более 10 г делящегося материала. Однако, в принципе, методика измерения запаздывающих (и мгновенных) нейтронов на основе ускорителя Ван-де-Граафа может использоваться для анализа образцов всех размеров и материалов всех типов, например, U и Pu в твердой и жидкой форме, в отходах и скрапе.

*Характеристики погрешности*

Точность, получаемая при анализе небольших образцов, содержащих от 50 мг до 10 г U с обогащением в диапазоне от 0,7 % до 93 %, сопоставима с точностью химического анализа. Если снизить уровень фона, возможно обнаружение до 5 мг U. **Значение случайной погрешности варьируется от 0,6 % до 3 % (СКП).** Для более крупных образцов погрешность будет такой же, как и при применении методики с использованием нейтронов с энергией 14 МэВ. В таблице 6.5 приведена сводка характеристик погрешности для импульсной системы на базе ускорителя Ван-де-Граафа.

**Таблица 6.5 – Характеристики погрешности для методики измерения запаздывающих нейтронов с использованием ускорителя Ван-де-Граафа<sup>1)</sup>**

Образец	Время анализа, мин	Случайная погрешность, %	Систематическая погрешность, %	Точность, %
Топливо для макета реактора с кипящей водой (BWR)	–	–	–	6
Технологические осадки $U_3O_8$ (BOY), в пузырьке емкостью 3 драхмы (11,7 г)	–	от 1 до 2	–	3
$U_3O_8$ , 2 кг, в банке диаметром 18 см	1	–	–	2,6
Инвентарные стандартные образцы Нью-Брунсвикской национальной лаборатории <sup>2)</sup>	–	0,7	2	–
VOY, микросферы для высокотемпературного газоохлаждаемого ядерного реактора (HTGR)	7	0,67	–	–
VOY, образцы для проверки инвентаризации программы «Ровер» <sup>3)</sup>	2	2,4	0,34	–

- 1) В этой таблице данные из обзора производственных установок не представлены.
- 2) Погрешности представлены для сравнения результатов пассивного НРА (по гамма-излучению) и измерений с ускорителем Ван-де-Граафа.
- 3) Погрешности представлены для сравнения результатов химического анализа и измерений с ускорителем Ван-де-Граафа.

### Оборудование

Для получения нейтронов в ускорителе Ван-де-Граафа используются реакции (p,n) или (d,n). Мишени изготавливаются из следующих материалов:  $^2\text{H}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ , Be, Sc и V. Нейтроны, образовавшиеся, например, по реакции  $^7\text{Li}(p,n)$ , обладают энергией в диапазоне от 200 до 600 кэВ и могут генерироваться с интенсивностью от  $10^9$  до  $10^{11}$  нейтронов в секунду. Применяя тритиевую мишень можно получить более высокую энергию и выход нейтронов. Ускоритель может работать как в непрерывном, так и в импульсном режиме. В импульсном режиме достигается соотношение нейтронных потоков при включенном и выключенном ускорителе, равное  $10^9$ , что обеспечивает низкий нейтронный фон от ускорителя во время измерения запаздывающих нейтронов. Чтобы компенсировать низкий выход запаздывающих нейтронов детектор, применяемый для измерения запаздывающих нейтронов, должен иметь высокую эффективность. В Лос-Аламосской национальной лаборатории используется плоский детектор, состоящий из 13  $^3\text{He}$ -счетчиков. С двух сторон области мишень-образец (рисунок 6.15) расположены никелевые отражатели, предназначенные для обеспечения однородности потока и увеличения потока в области образца. Образец окружается кадмиевой защитой, поглощающей тепловые нейтроны. По обеим сторонам образца располагаются камеры деления для определения поправок на изменения в облучающем потоке и умножение в образце. Цикл измерения состоит из облучения длительностью 35 мс, задержки на 15 мс, измерения скорости счета в течение 40 мс и задержки на 10 мс. Общее время анализа для 300 циклов составляет 30 с.

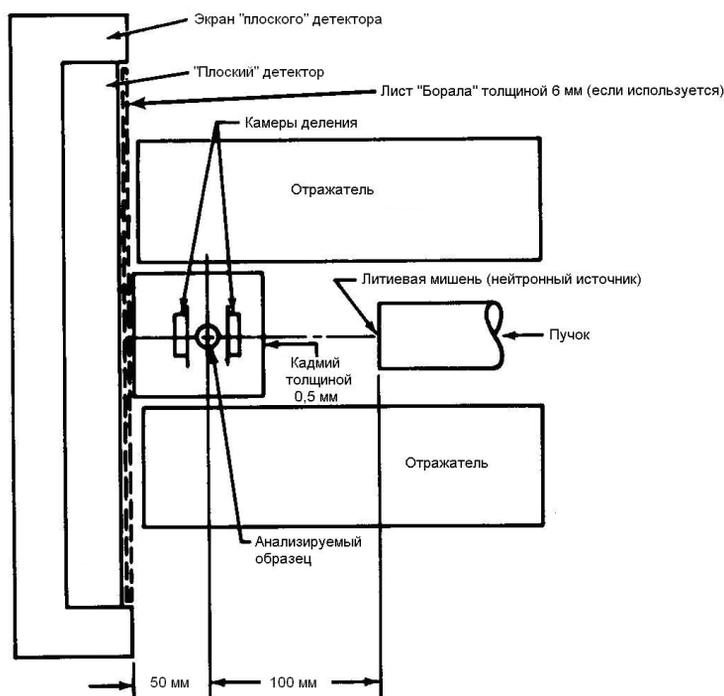


Рис. 6.15. Схема системы анализа небольших образцов с регистрацией запаздывающих нейтронов с использованием генератора Ван-де-Граафа

Для размещения прибора необходимо большое, оборудованное биологической защитой помещение с контролируемой температурой ( $\pm 5$  °С). Для мишени требуется водяное охлаждение.

Основные затраты (в долларах США) составляют:

Составная часть	Примерная стоимость, доллары США
Ускоритель	250 000
Защита	100 000
Электроника, детекторы и прочее	50 000
	400 000

#### *Основные источники погрешности*

Описание погрешностей при анализе с применением генератора нейтронов с энергией 14 МэВ (раздел 6.2.1) применимо и к системе с ускорителем Ван-де-Граафа. Дополнительная погрешность может возникнуть в результате реакций образования нейтронов. Как величина потока, так и энергия нейтронов являются функциями угла вылета нейтронов из мишени. Хотя это относится и к реакции  $T(d,n)$ , используемой в генераторах нейтронов с энергией 14 МэВ, чаще об этом упоминают для других реакций. В конечном результате получается, что поток и энергия воздействующих нейтронов будут значительно изменяться в пределах образца, за исключением образцов небольших объемов. Свести эти эффекты к минимуму поможет вращение образца, а также использование стандартных образцов, которые очень близки к анализируемым образцам по составу и размеру.

#### *Требования по контролю качества измерений*

Для градуировки системы требуется использование стандартных образцов, наиболее близких к анализируемым образцам. Некоторые комментарии на эту тему приведены в разделе 6.1.2. Применяемые стандартные образцы должны быть изготовлены из хорошо охарактеризованного материала или должны анализироваться точным методом. Стандартные образцы обычно измеряются в начале работы с целью градуировки и в конце работы – для проверки на смещение.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Наибольший объем вычислений требуется для получения градуировочной функции. После прохождения этой стадии определение содержания материала при одном неизвестном становится довольно простым. При использовании для определения содержания изотопов метода двух спектров требуется больше усилий; т.е. необходимо решить два уравнения с двумя неизвестными.

### **6.2.3 Циклическое облучение изотопным источником**

#### *Описание метода*

В некоторых системах, если характеристическое излучение представляет собой запаздывающие нейтроны, в качестве источника воздействующего излучения используются изотопные источники нейтронов. Поскольку нейтронное излучение этих источников не может быть отключено, для предотвращения интерференции

между характеристическим и воздействующим излучением необходимо после облучения отделять друг от друга источник и образец путем перемещения либо одного, либо другого. Время прохождения образца или источника через установку должно составлять порядка секунды, чтобы не потерять большую часть сигнала запаздывающих нейтронов. Поэтому, при необходимости перемещения образца, его размеры должны быть небольшими.

#### *Области применения*

Этот метод использовался для анализа плутония и делящихся или воспроизводящих изотопов урана в образцах, начиная с таблеток и заканчивая 200-литровыми бочками с отходами и скрапом. Применяя соответствующее экранирование детектора, можно анализировать высокоактивные образцы (т.е. содержащие продукты деления).

#### *Характеристики погрешности*

Характеристики погрешности этого метода приведены в таблице 6.6.

**Таблица 6.6 – Характеристики погрешности при измерении запаздывающих нейтронов с использованием циклического облучения изотопным источником<sup>1)</sup>**

Образец	Случайная погрешность, %	Систематическая погрешность, %	Точность, %
Топливные стержни реактора HTGR	0,5	–	–
Таблетки реактора LWBR	0,1	–	1,5
Слитки U-Pu; до 4 кг каждый	–	–	3
ВОУ и НОУ; образцы для физической инвентаризации, от 5 до 500 мг <sup>235</sup> U на образец	–	–	2,9
Сборки отработавшего топлива реактора LWR	5 <sup>2)</sup>	5 <sup>2)</sup>	–
ВОУ, перемешанный с частями печей и остатками от восстановления, в бочках емкостью 30 галлонов (113 л)	–	–	20
Отходы, загрязненные продуктами деления, в бочках емкостью 55 галлонов (208 л)	–	–	40 <sup>2)</sup>

1) Данные полностью взяты из обзора литературы.

2) Оценка.

#### *Оборудование*

На рисунке 6.16 схематично изображена система анализа «Шаффлер», в которой перемещается изотопный источник [22]. Она состоит из всех базовых элементов системы, описанных в разделе 6.1.4. Механизм перемещения источника должен не только быстро удалять источник от образца после облучения, но и точно ставить источник на позицию для облучения. Были использованы два метода перемещения источника: механический и пневматический. Механическая система обеспечивает более точное позиционирование, а пневматическая – более быстрая и гибкая.

Все системы, описанные в этом разделе, в качестве источника воздействующего излучения используют <sup>252</sup>Cf. Данный источник испускает нейтроны и гамма-кван-

ты в результате спонтанного деления  $^{252}\text{Cf}$ . Множественность и спектр данного излучения сравнимы с аналогичными характеристиками вынужденного деления ЯМ (см. раздел 6.1.1). Могут применяться и другие изотопные источники.

Цикл измерения включает: извлечение источника на позицию для облучения, облучение образца, удаление источника и измерение скорости счета запаздывающих нейтронов (или гамма-квантов). Интервалы облучения могут составлять порядка секунды, поэтому необходима автоматизированная работа, включая регистрацию данных.

Системы циклического облучения с изотопными источниками применяются для анализа образцов объемом от нескольких миллилитров до 200 л (при измерении отходов). Стоимость таких систем будет зависеть от сложности системы, области применения и типа и выхода нейтронов источника. Приблизительная стоимость системы типа «Шаффлер» колеблется между 150 000 и 300 000 долларов США. Стоимость сканера таблеток на основе измерения запаздывающих нейтронов намного выше.

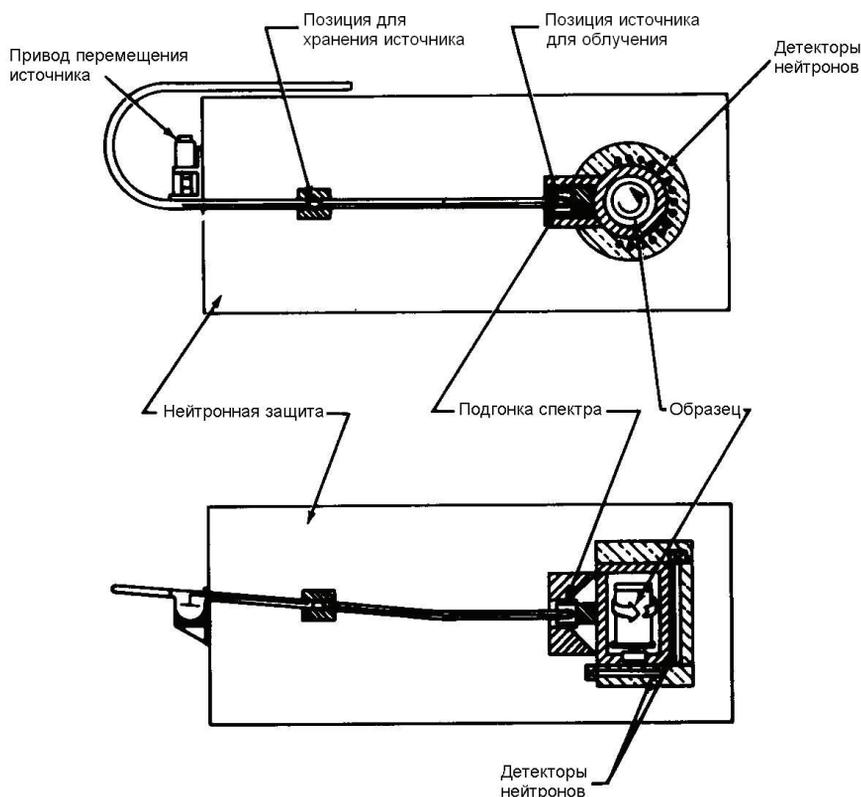


Рис. 6.16. Схема системы анализа «Шаффлер»

#### Основные источники погрешности

Большинство источников погрешностей, которые влияют на методики, основанные на измерении запаздывающих нейтронов с применением ускорителей (см. раздел 6.2), также влияют и на методики циклического облучения изотопным источником. Поскольку используются различные энергии облучения, относительная важность некоторых источников погрешностей может различаться. Одно из отличий заключается

в том, что погрешности, связанные с нестабильностью ускорителя, заменяются погрешностями, связанными с позиционированием и временем перемещения образца или источника. Однако в хорошо продуманных и сконструированных системах погрешность, обусловленная позиционированием, должна быть небольшой.

#### *Требования по контролю качества измерений*

Для градуировки измерительных систем требуется использование стандартных образцов, которые наиболее близки к анализируемым образцам. Данный вопрос был затронут в разделах 6.1.2 и 6.1.3.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

К анализу результатов измерений не предъявляется каких-либо специфических требований. Обработка данных производится в большинстве случаев простыми математическими действиями. Автоматическая регистрация данных в сочетании с программируемым калькулятором или миникомпьютером способна полностью автоматизировать этот процесс.

#### *Обзор выбранной литературы*

Анализ U и Pu с применением «Шаффлера» на основе  $^{252}\text{Cf}$  [22–24]

С целью разместить образцы различных размеров вплоть до 200-литровых бочек создавались различные модели калифорниевых «Шаффлера». В одной из моделей образцы (слитки, отходы и скрап U–Pu) были запакованы в банки диаметром 7 дюймов и высотой 12 дюймов (18×30 см). Другая модель была сконструирована для анализа 30-галлонных (113 л) бочек с отходами. Еще одна была предназначена для небольших образцов, таких как топливные стержни высокотемпературного газоохлаждаемого ядерного реактора и образцы для проверки физической инвентаризации.

На рисунке 6.16 представлены основные компоненты системы калифорниевых «Шаффлера». Источник перемещается механически при помощи кабеля Teleflex, приводимого в действие шаговым электродвигателем. Для уменьшения эффекта радиальной неоднородности образец вращается. Для снижения относительного отклика воспроизводящих изотопов U до менее, чем 2 % от отклика  $^{235}\text{U}$ , применяется подгонка спектра с одновременной поддержкой приемлемой проникающей способности. Подгонка спектра также преобразует осевой поток, чтобы компенсировать эффекты от разницы высот образцов. Вся система калифорниевых «Шаффлера» экранирована биологической защитой для обеспечения безопасности персонала.

Обычная процедура измерения состоит в следующем: банка помещается в измерительную камеру, в которой измеряется фон при удаленном источнике. Затем начинаются циклы измерения. Число циклов частично зависит от получения достаточного количества отсчетов для обеспечения необходимой статистики. Обычно время измерения составляет от 200 до 500 с. Для высоких образцов при значительной неоднородности осевого потока, возможно, может потребоваться не одна измерительная позиция.

Характеристики погрешности систем калифорниевых «Шаффлера» варьируются в зависимости от размера образца и того, насколько хорошо он охарактеризован. Для топливных стержней высокотемпературного газоохлаждаемого ядерного реактора [25] погрешность составляет 0,5 %. Для больших, но однородных образцов, таких как слитки U–Pu весом до 4 кг, расчеты [26] показали ожидаемую

погрешность в 3 %. Измерение отходов в 30-галлонных (113 л) бочках продемонстрировало погрешность в 20 %, определенную с помощью приблизительной оценки содержимого банок [27].

Анализ высокоактивных отходов в 55- и 80-галлонных (208 и 303 л) бочках [29,30]

Такой вариант применения был предназначен для анализа отходов **U** и **Pu** в бочках, содержащих продукты деления с уровнем радиации до 1000 Р/ч. Были предложены две различные системы. Принципиальное отличие между ними и системой «Шэффлер», описанной в предыдущем параграфе, состоит в добавлении тяжелой защиты от высоких уровней гамма-излучения, характерных для высокоактивных отходов.

Один из вариантов конструкции [28] представляет собой надземную установку, изображенную на рисунке 6.17. Обратите внимание на толстую свинцовую защиту между измерительной полостью и детектором. Эта защита снижает фон гамма-излучения в области детектора и обеспечивает необходимую дополнительную защиту персонала. Форма замедлителя детектора была изменена с цилиндрической на шестиугольную, потому что расчеты показали, что отклик при такой конфигурации будет более ровным. Однородное осевое облучение обеспечивается использованием двух положений источника и поочередным облучением бочки из этих двух положений.

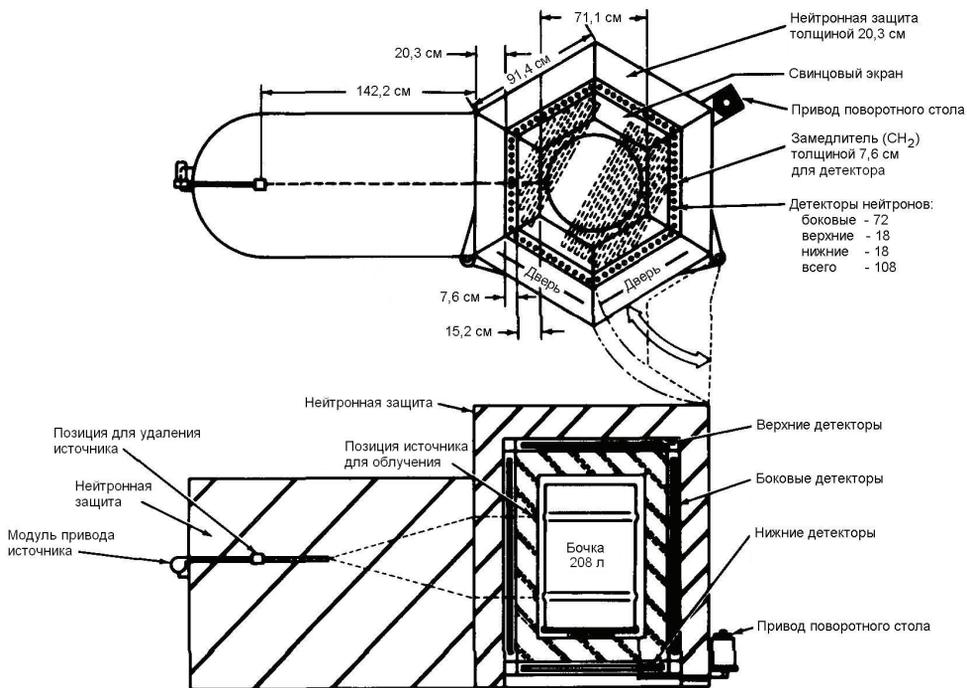


Рис. 6.17. Эскиз надземной установки в составе завода для циклического облучения изотопным источником. Два положения источника облучения и размещенные в верхней и нижней части детекторы используются для улучшения однородности отклика

Другой вариант конструкции [29] представляет собой подземную систему, в которой экранирование по большей части обеспечивается землей. Эта система была

разработана для анализа 55- и 80-галлонных (208 и 303 л) бочек. Чтобы улучшить однородность осевого отклика, источник  $^{252}\text{Cf}$  может размещаться в трех позициях, расположенных вдоль боковой поверхности бочки. Ожидается, что подземная система, оснащенная миллиграммовым источником  $^{252}\text{Cf}$  ( $2,3 \times 10^9$  нейтр./с), будет иметь порог обнаружения ЯМ от 1 до 2 г и погрешность анализа гетерогенного содержимого 200-литровых бочек 40 % ( $1\sigma$ ). Характеристики погрешности надземной системы должны быть схожи с характеристиками подземной системы.

Анализ таблеток реактора LBWR с помощью измерительного устройства для нейтронного анализа таблеток [30, 31]

Этот метод применяется для анализа таблеток  $^{233}\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ , используемых в топливных стержнях водоохлаждаемого ядерного реактора-размножителя LBWR; размеры таблеток составляют 0,5 дюйма (12,7 мм) в диаметре и от 0,5 до 1 дюйма (12,7–25,4 мм) в длину.

Схема измерительного устройства представлена на рисунке 6.18. Облучение и измерение скорости счета происходят в заполненном водой баке емкостью 5000 галлонов ( $18,9 \text{ м}^3$ ), который используется для экранировки. В центре бака расположены два источника, каждый из которых содержит 5 мг  $^{252}\text{Cf}$ . Образец вставляется в держатель в перчаточном боксе, переносится к источникам  $^{252}\text{Cf}$  и облучается в течение 100 с. Затем он перемещается к детектирующей станции, состоящей из шести  $^3\text{He}$ -счетчиков в замедлителе, и измеряется в течение 100 с. Если необходимо, перед началом цикла измерений проводится измерение фона. Общее время анализа составляет около 5 мин.

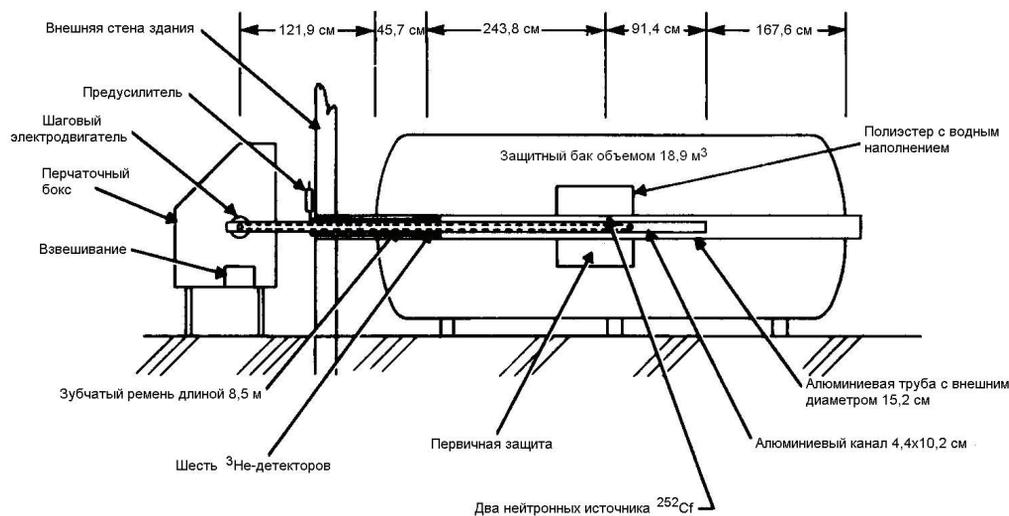


Рис. 6.18. Эскиз измерительного устройства для анализа таблеток реактора LBWR

Погрешность измерения составила 0,1 % (СКП), что чуть больше, чем предполагалось, исходя из статистики счета. Измерительное устройство не очень чувствительно к длине и диаметру топливной таблетки. Сопоставление с химическим анализом выявило разницу в 1,5 % [31].

## 6.2.4 Ядерный реактор

### *Описание метода*

Ядерный нейтронный реактор использовался в качестве источника облучения в методике с измерением запаздывающих нейтронов [11, 32–35]. Для перемещения образца от реактора к детектору для измерения используется система транспортировки. Эта методика может считаться альтернативой, а иногда и заменой, высокоточному химическому анализу через растворение, рентгено-флюоресцентному анализу и другим аналитическим методам.

### *Области применения*

Система анализа, использующая запаздывающие нейтроны при облучении в реакторе, может применяться для определения в небольших образцах от микрограммовых до граммовых количеств делящихся материалов. Также возможно определение воспроизводящих материалов при соответствующем подавлении потока тепловых нейтронов реактора во время облучения.

Использование реакторов для активного НРА ограничено. Одним из вариантов применения было определение количества  $^{235}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$  в топливных стержнях реактора HTGR. Этот вариант приемлем как для жидких, так и для твердых образцов. Жидкие образцы состояли из высокообогащенного оксида урана, иногда смешанного с оксидом тория в пропорции Th/U от 4 до 20 для имитации топливных стержней. Другие жидкие образцы состояли из раздробленных, обожженных и растворенных топливных стержней. Измерения проводились непосредственно на стержнях (диаметром 1,4 см и длиной 5 см). Все образцы были помещены в термоплавкие полиэтиленовые цилиндры.

### *Характеристики погрешности*

Многочисленные сравнения с химическим анализом показали, что среднее квадратическое отклонение результатов измерений между данной методикой и химическим анализом  $^{235}\text{U}$  в топливных стержнях HTGR составляет +0,5 % (относительное). Это может быть истолковано, как завышенная оценка систематической погрешности для конкретного варианта применения. Расчеты показывают, что  $^{232}\text{Th}$  в топливных стержнях HTGR можно анализировать с погрешностью примерно 1 %.

За период в несколько лет была определена повторяемость результатов путем сравнения стандартных образцов с монитором потока (образцом, измеренным сразу после стандартного образца или неизвестного образца, и использующимся для введения поправки на какие-либо изменения в нейтронном потоке). Случайная погрешность для 30 измерений составила от 0,2 % до 0,3 % (СКП). Среднеквадратическое отклонение ежегодных средних за 3-летний период составило 0,27 %. Таким образом, удовлетворительная оценка случайных погрешностей, включая стабильность системы, составляет около 0,3 % (СКП).

### *Оборудование*

Основными составными частями системы измерения запаздывающих нейтронов на базе ядерного реактора являются реактор, пневматическая система

транспортировки образца и высокоэффективный детектор тепловых нейтронов. Поскольку между облучением и измерением происходит 30-секундная задержка, временные требования к системе транспортировки не являются строгими. Требования к конструкции детектора запаздывающих нейтронов являются простыми: высокая эффективность, равномерный отклик по всему размеру образца и свинцовая экранировка для защиты персонала. Детектор располагается таким образом, чтобы максимально снизить нейтронный фон от работающего реактора. Чувствительность этого метода может быть очень высокой, например, около  $4 \times 10^4$  импульсов на 1 мкг  $^{235}\text{U}$ . Следовательно, необходимо выбирать мощность реактора (или размер образца) так, чтобы она соответствовала максимально допустимой первоначальной скорости счета приблизительно  $10^5$  имп/с. Время измерения таково, что легко позволяет измерять 30 образцов в час.

Если необходимо анализировать воспроизводящие материалы, приемник пневматической системы в активной зоне должен быть экранирован материалами, поглощающими тепловые нейтроны, например,  $^{10}\text{B}$  и  $\text{Cd}$ .

#### *Основные источники погрешности*

Общие комментарии по погрешностям представлены в разделе 6.1.3. В одном случае, при анализе топливных стержней  $^{235}\text{U}$ , проблему представляет самоослабление в образце.

#### *Требования по контролю качества измерений*

Как и для других методик активного НРА требуются стандартные образцы, представительные для измеряемых образцов. Общие комментарии по стандартным образцам см. в разделах 6.1.2 и 6.1.3.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Обработка данных может производиться вручную в реальном времени, поскольку расчеты просты, а время между измерениями двух образцов, приблизительно 2 мин, является достаточным; однако при большой производительности системы измерений вычисления желательно проводить на компьютере.

### **6.3 Методики с использованием источников подпороговых нейтронов**

Необходимость конструировать системы активного НРА таким образом, чтобы воздействующее излучение не интерферировало с характеристическим излучением, привела к использованию в качестве воздействующего излучения «подпороговых нейтронов». Подпороговые нейтроны – это нейтроны с энергией меньшей, чем энергия порога деления, составляющая для воспроизводящих изотопов приблизительно от 0,5 до 1,0 МэВ. Для сравнения, средняя энергия мгновенных нейтронов деления составляет примерно 1,6 МэВ. Если в качестве воздействующего излучения используются подпороговые нейтроны, а детектирующая система способна дискриминировать эти нейтроны, тогда мгновенные нейтроны можно регистрировать в присутствии воздействующего излучения. Другое преимущество использования подпороговых нейтронов в качестве воздействующего излучения

состоит в том, что при анализе делящихся изотопов интерференция от воспроизводящих изотопов практически отсутствует или незначительна. По этой причине подпороговые нейтроны особенно эффективны при анализе топлива низкообогащения. Если энергия воздействующих нейтронов составляет несколько килоэлектронвольт, они будут проникать в образцы малых и средних размеров, а самоослабление в образце не будет представлять проблемы. Источники подпороговых нейтронов, применяемые в системах, которые будут описаны, – это источники  $^{124}\text{Sb-Be}(\gamma, n)$  и  $^{226}\text{Ra-Be}(\gamma, n)$  и источники  $^{252}\text{Cf}$  с подгонкой спектра. Если в наличии имеется ускоритель Ван-де-Граафа, для производства нейтронов с низкой энергией можно использовать реакции  $(p, n)$ .

Источники фотонейтронов – это источники, в которых используется реакция  $(\gamma, n)$ . Бериллий-9 имеет самый низкий фотонейтронный порог (1,67 МэВ) из всех изотопов, встречающихся в природе, его часто используют в мишенях источников фотонейтронов. У дейтерия второй самый низкий порог (2,23 МэВ), и он также используется в мишенях источников фотонейтронов.  $^{124}\text{Sb}$ , производимый в реакторе, также часто используется в качестве гамма-излучающего материала в источниках фотонейтронов. Нейтронный спектр источника  $^{124}\text{Sb-Be}$  состоит в основном из дискретной нейтронной линии с энергией  $24 \pm 2$  кэВ. Период полураспада  $^{124}\text{Sb}$  составляет всего 60 дней, что является явным недостатком. Изотопом, который не имеет такого недостатка, является  $^{226}\text{Ra}$  с периодом полураспада 1600 лет. Хотя  $^{226}\text{Ra}$  дорог и имеет сложный гамма-спектр, содержащий высокоэнергетическую компоненту, которая в источнике  $\text{Ra-Be}(\gamma, n)$  образует нейтроны с энергией выше порога деления воспроизводящего изотопа. Около трех четвертей всех производимых нейтронов имеют энергию 55 или 87 кэВ, остальные – энергию до 700 кэВ. Поскольку гамма-кванты легко проникают сквозь стенки контейнера, материал мишени из  $\text{Be}$  и излучатель гамма-квантов можно упаковывать отдельно. В этом случае, при необходимости получения нейтронов контейнер гамма-излучателя и контейнер мишени размещают рядом. Данная возможность включать и выключать излучение нейтронов является неоспоримым преимуществом  $(\gamma, n)$ -источников над  $(\alpha, n)$ -источниками.

Некоторые нейтронные детекторы имеют эффективный порог приблизительно 0,5 МэВ и поэтому нечувствительны к подпороговым нейтронам. Такими детекторами являются твердые и жидкие сцинтилляторы, которые имеют наивысшую эффективность для нейтронов деления среди всех детекторов быстрых нейтронов. Основным недостатком таких детекторов является высокая чувствительность к гамма-квантам. Определенная отсечка гамма-квантов может быть достигнута с помощью схемы дискриминации по форме импульса, которая использует разницу во времени затухания сцинтилляций от гамма-квантов и нейтронов. Относительно нечувствительным к гамма-излучению детектором является газонаполненный пропорциональный счетчик. Образование электрического сигнала в счетчиках, наполненных  $^4\text{He}$ , водородом или метаном, зависит от рассеяния нейтронов. Детектор с  $^4\text{He}$  имеет эффективный порог обнаружения нейтронов приблизительно 0,5 МэВ, в то время как детекторы с водородным и метановым наполнением могут регистрировать нейтроны с энергией от 10 кэВ до нескольких МэВ. Такие детекторы могут работать в присутствии гамма-полей примерно до 100 мР/ч. Камеры деления

с воспроизводящим изотопом, таким как  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  или  $^{237}\text{Np}$  в качестве нейтронного конвертера, представляют собой детекторы быстрых нейтронов, которые могут работать в присутствии сильных гамма-полей. Недостатком камер деления является крайне низкая эффективность регистрации. Более подробный обзор детекторов и возможности их применения в различных условиях можно найти в работе [36].

### 6.3.1 Метод с использованием изотопных источников фотонейтронов

#### Описание метода

В этом методе в качестве воздействующего излучения используются подпороговые нейтроны от изотопных источников **Sb-Be( $\gamma$ , n)** или **Ra-Be( $\gamma$ , n)**, а в качестве характеристического излучения – мгновенные нейтроны деления. Источники ( $\gamma$ ,n) создают высокий фон гамма-излучения, и конструкция оборудования требует значительных количеств свинца для защиты детекторов быстрых нейтронов (и персонала – прим. ред.).

#### Области применения

Методики с использованием источников подпороговых нейтронов наиболее целесообразно использовать для анализа делящихся изотопов в низкообогащенном топливе и топливных сборках. Эта методика также применима для анализа отходов и скрапа в контейнерах объемом до 5 галлонов (18,9 л).

#### Характеристики погрешности

Хотя в наличии имеется множество приборов, данные о характеристиках погрешности немногочисленны. Приборы в основном создавались для проверки возможности реализации метода и оценки основных источников погрешности. Погрешность данной методики варьируется от 1 % до 5 %. Результаты сведены в таблицу 6.7.

**Таблица 6.7 – Характеристики погрешности анализа с помощью изотопных источников фотонейтронов <sup>1)</sup>**

Образец	Время анализа, с	Случайная погрешность, %	Систематическая погрешность, %
Топливные стержни реактора HTGR	2000	1	2
UO <sub>2</sub> , 9,3 г $^{235}\text{U}$ , сыпучий порошок	1000	1,8	<1 <sup>2)</sup>
Отходы и скрап в банках емкостью от 1 до 5 галлонов (от 3,8 до 18,9 л); от 10 г до 1 кг U на образец	–	от 2 до 10 <sup>2)</sup>	от 1 до 3
Топливные стержни $^{235}\text{U}$ - $^{239}\text{Pu}$	300	$^{235}\text{U}$ : 1 <sup>2)</sup> $^{239}\text{Pu}$ : 2 <sup>2)</sup> $^{240}\text{Pu}$ : 2,5 <sup>2)</sup>	– – –
Топливные стержни программы «Ровер» (7 стержней измерялись одновременно)	150	0,85	0,4

1) В этой таблице данные из обзора производственных установок не приведены.

2) Оценка.

### Оборудование

Конструкция прибора для анализа с использованием источника **Sb-Be** или **Ra-Be** очень гибкая, поскольку источник может быть выполнен в различной геометрической форме, например, сферической, кольцевой или цилиндрической. Выход нейтронов определяется интенсивностью источника гамма-квантов и толщиной **Be**. **Be** выступает также в роли замедлителя нейтронов. Обычно вокруг источника располагается свинцовая защита от гамма-излучения. Измеряемый образец и детектор располагаются внутри защиты. Положение образца может изменяться в зависимости от потока нейтронного источника, необходимой интенсивности характеристического излучения (т.е. чувствительности) и приемлемого уровня радиационного гамма-фона. Система детектирования должна реагировать только на быстрые нейтроны и должна быть нечувствительна к фоновому гамма-излучению или экранирована от него. В зависимости от уровня радиационного гамма-фона могут применяться пороговые камеры деления, пропорциональные счетчики с  $^4\text{He}$  и жидкие сцинтилляторы с дискриминацией по форме импульса. На рисунке 6.19 представлена схема системы анализа с источником **Sb-Be**.

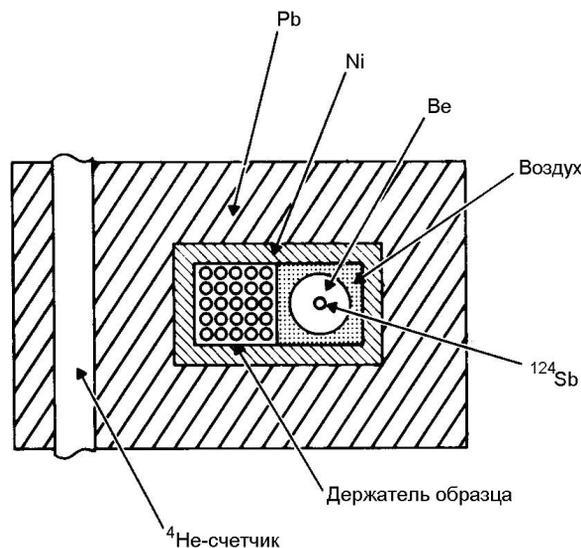


Рис. 6.19. Экспериментальная система анализа с фотонейтронным источником (вид сверху)

### Основные источники погрешности

Специфическим источником погрешности для системы с  $(\gamma, n)$ -источником облучения может стать гамма-фон от источника. Толстая свинцовая защита и дискриминация гамма-квантов детектором могут снизить фон до приемлемого уровня. Образцы с высокой радиоактивностью, находящиеся поблизости от бериллиевой оболочки источника, могут производить в **Be** фотонейтроны, немного изменяя поток нейтронов источника облучения. Другие возможные источники погрешности приведены в разделе 6.1.3.

*Требования по контролю качества измерений*

Поскольку все методики активного НРА являются относительными измерениями, требуются стандартные образцы, наиболее близкие к измеряемым образцам. Более подробная информация на эту тему приведена в разделах 6.1.2 и 6.1.3.

*Требования по анализу результатов измерений*

Обработка данных представляет собой простую процедуру и может быть выполнена с помощью небольшого калькулятора.

*Обзор выбранной литературы*

Анализ небольших образцов  $^{235}\text{U}$  с помощью нейтронов источника Sb-Be [37]

Эта система анализа, представленная на рисунке 6.19, предназначена для измерения небольших образцов, содержащих до нескольких десятых грамма  $^{235}\text{U}$ . Держатель образца представляет собой 10-сантиметровую квадратную сетку с 25 гнездами для образцов. Отклик системы для девяти центральных позиций равномерный, но для внешних позиций образцов появляется отклонение отклика до 15 %. Свинец служит и в качестве защиты детектора от гамма-излучения, и в качестве отражателя нейтронов. Стоимость системы составляет приблизительно 75 000 долларов США.

На рисунке 6.20 представлен отклик данной системы на небольшие количества  $^{235}\text{U}$ . При использовании источника  $^{124}\text{Sb}$  активностью 2 Ки случайная погрешность составила 1,8 % для 1000-секундного измерения 9,3 г  $^{235}\text{U}$  (сыпучий порошок  $\text{UO}_2$ ). Путем использования нескольких детекторов чувствительность системы можно повысить до 2 имп/с·г·Ки. Таким образом, 100-граммовые образцы  $^{235}\text{U}$  можно измерить со статистической погрешностью 0,5 % за 20 с, используя источник  $^{124}\text{Sb}$  активностью 10 Ки. Систематическая погрешность для небольших образцов из чистого материала или очищенного скрапа, содержащих до 50 г, оценивается на уровне <1 %.

Фотонейтронный анализ топливных стержней высокотемпературного газоохлаждаемого ядерного реактора [38, 39]

С помощью этого метода анализировались топливные стержни высокотемпературного газоохлаждаемого ядерного реактора длиной 2 дюйма (5,08 см) и диаметром  $\frac{1}{2}$  дюйма (1,27 см), содержащие высокообогащенный  $^{235}\text{U}$  и Th.

Чтобы оценить целесообразность использования для анализа источника Sb-Be была создана специальная установка. Она состоит из свинцового блока с каналами для размещения источника, образца и детектора. В центре блока помещается источник – бериллиевые цилиндры с полостью в центре для линейного источника  $^{124}\text{Sb}$ . Между источником и отверстиями для размещения топлива и детектора – жидкого сцинтиллятора протонов отдачи, находится около 8 дюймов (20,3 см) свинца. Чтобы еще уменьшить отклик на гамма-кванты, используется дискриминация по форме импульса. Время анализа составляет несколько минут. Стоимость системы составляет приблизительно 40 000 долларов США.

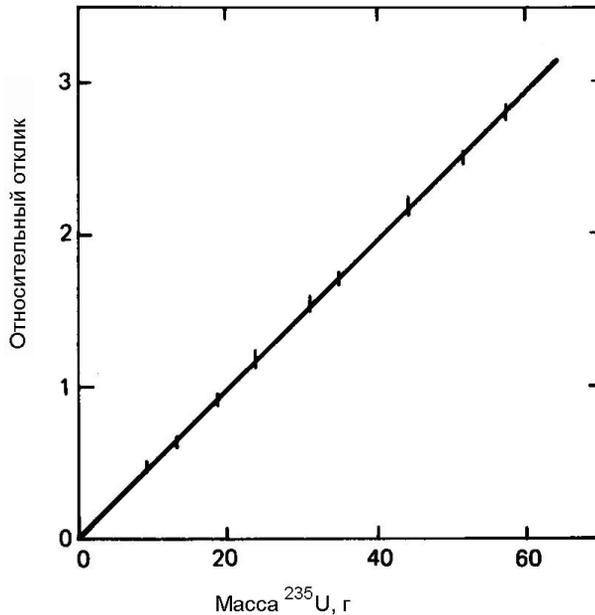


Рис. 6.20. Отклик системы фотонейтронного анализа как функция массы  $^{235}\text{U}$  для образцов, помещенных в девять центральных позиций для образца

Испытания показали, что при анализе пластин  $^{235}\text{U}$  толщиной 0,06 дюйма (1,5 мм) имеет место самоэкранирование, поскольку скорость счета на грамм при данной толщине на 7 % меньше, чем для пластин толщиной 0,03 дюйма (0,76 мм). Поэтому необходим нелинейный градуировочный график.

В таблице 6.8 представлены данные по разным методам измерения топливных стержней высокотемпературного газоохлаждаемого ядерного реактора. Сравнение значений, полученных с помощью активного НРА, с данными производителя и результатами пассивных измерений с использованием гамма-квантов  $^{235}\text{U}$  с энергией 186 кэВ показывает, что точность составляет примерно 2 % (случайная погрешность – около 1 %). Применение данного метода ограничено образцами, у которых нет высокой интенсивности гамма-излучения.

**Таблица 6.8 – НРА  $^{235}\text{U}$  в топливных элементах высокотемпературного газоохлаждаемого ядерного реактора**

Данные производителя, г	Результаты активного НРА, г	Результаты пассивного НРА, г
0,94	$0,97 \pm 0,01$	$0,94 \pm 0,005$
0,84	$0,84$ <sup>1)</sup>	$0,84$ <sup>1)</sup>
0,74	$0,74 \pm 0,02$	$0,74 \pm 0,005$

<sup>1)</sup> Данный образец использовался в качестве стандартного образца для активного и пассивного НРА.

Фотонейтронный анализ топливных стержней высокопоточной испытательной установки на быстрых нейтронах FFTF [40-42]

Данное устройство фотонейтронного анализа предназначено для анализа топливных стержней высокопоточной испытательной установки на быстрых нейтронах. Стержни имеют длину 93 дюйма (2,36 м) и содержат от 30 до 39 г Pu, однородно смешанного с природным или обедненным ураном и загруженного в центральную 36-дюймовую (91 см) часть стержня. Эта конструкция, как и конструкция предыдущей системы, имеет свободную геометрию, которую допускает источник Sb-Be. В данном случае источник имеет кольцевидную форму с внешним диаметром около 7 см и длиной 1 м. В центре – место для образца. Образец окружен никелевым отражателем, который усиливает поток в центральной зоне в два раза. Вокруг никеля находится свинцовая защита от гамма-излучения, за ней детекторы, после них железный отражатель для увеличения скорости счета детекторов. Применяется детектор на ядрах отдачи с  $^4\text{He}$ , выбранный благодаря своей низкой чувствительности к гамма-излучению. Было использовано пятнадцать таких детекторов, подключенных к одному предусилителю. Средняя энергия облучающих нейтронов составляет около 0,1 кэВ, а  $^4\text{He}$ -детекторы не чувствительны к нейтронам с такой энергией. Данных о результатах измерений не имеется.

Фотонейтронный анализ образцов в балк-форме, применяемый в Евратоме [43]

Тип материала не указан, но вероятнее всего это отходы и скрап от производства топлива. Источник в этой системе состоит из цилиндра, наполненного Sb, окруженного цилиндром из Be. Be может пневматически перемещаться, что позволяет включать и выключать источник. Это позволяет (по крайней мере, теоретически) измерять как запаздывающие, так и мгновенные нейтроны. Источник активностью 3 Ки помещается в свинцовый цилиндр диаметром 55 см и высотой 60 см, находящийся рядом с полостью размером 40×60×60 см. На противоположной от источника стороне полости располагается детектор – группа из 18 счетчиков на ядрах отдачи с  $^4\text{He}$ . Нейтронный спектр может значительно изменяться с помощью введения либо пластины замедлителя для термализации нейтронов, либо пластины В<sub>4</sub>С для ужесточения спектра. Во время измерения образец вращается, также его можно сканировать вертикально. Кривые отклика для материалов, содержащих чистый уран (93 %  $^{235}\text{U}$ ), полученные с помощью этой системы, представлены на рисунке 6.21. Систематическая погрешность для исследованных материалов, предполагаемая исходя из этого рисунка, составляет несколько процентов.

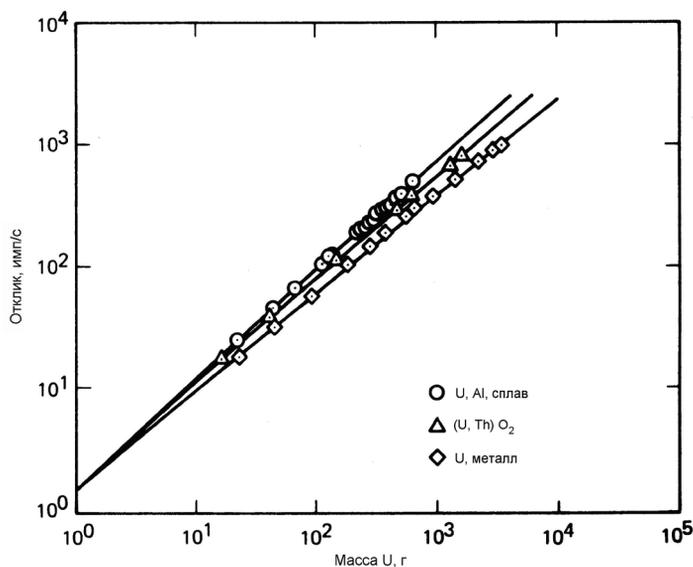


Рис. 6.21. Градуировочные графики для применяемой в Евратоме системы анализа с источником *Sb-Be*

Система фотонейтронного анализа топливных стержней, используемая в Евратоме [44]

Были проанализированы топливные стержни  $(U,Pu)O_2$  длиной 48,5 см и диаметром 6,7 мм. Состав – 45 %  $^{235}U$  и 22 %  $^{239}Pu$  (относительно общего содержания  $U$  и  $Pu$ ). Измерительное устройство (см. рисунок 6.22) расположено вокруг двух пневматических систем, одной – для передвижения бериллиевой оболочки и, соответственно, включения/выключения источника, второй – для транспортировки топливного стержня из позиции облучения в позицию измерения, где регистрируются запаздывающие нейтроны. Источник состоит из внутреннего кольца из  $Sb$  и внешнего кольца из  $Be$ . В центральной зоне размещается топливный стержень. Для регистрации мгновенных нейтронов деления используется один детектор на ядрах отдачи с  $^4He$ . Детектор запаздывающих нейтронов представляет собой кольцо из четырех счетчиков, наполненных  $^3He$ , окружающих пневматическую трубу над камерой облучения. Детекторы с  $^3He$  также можно использовать для пассивного измерения нейтронов спонтанного деления для определения количества  $^{240}Pu$ . Время анализа составляет около 5 мин. Данные о результатах не сообщаются; однако, расчеты показывают, что случайная погрешность составляет 1 % для  $^{235}U$ , 2 % – для  $^{239}Pu$  и 3 % – для  $^{240}Pu$ .

Анализ облученного топлива программы «Ровер» с использованием источника  $Ra-Be(\gamma,n)$  [45]

Были проанализированы облученные топливные стержни, содержащие уран, обогащенный до 93 %  $^{235}U$ , в графитовой матрице с уровнем радиации на поверхности 15 Р/ч. Данное устройство было построено для программы «Ровер» (по ядерным ракетным двигателям). Для производства фотонейтронов использовался источник  $^{226}Ra-Be(\gamma,n)$ . Два радиевых источника с активностью 2,0 и 2,5 Ки помещаются над

и под измерительной камерой (см. рисунок 6.23). Вокруг установлен свинцово-никелевый отражатель нейтронов. Вокруг детекторов размещаются дополнительные свинцовые экраны, защищая их от гамма-излучения источника и образца. Детекторы (12 пропорциональных счетчиков с  $^4\text{He}$ ) регистрируют мгновенные быстрые нейтроны деления, возникающие в образце. Отсечение всех нейтронов источника достигается с помощью дискриминации по амплитуде импульса. Образец сканируется путем проталкивания его через измерительную камеру с помощью толкателя стержня и шагового электродвигателя. Время анализа одной трубки (7 топливных стержней) составляет 150 с. Для единичного измерения суммарная погрешность составляет 1 % (статистическая погрешность – 0,85 % и систематическая погрешность, обусловленная использованными стандартными образцами, – 0,4 %). Измерение 5400 стержней выявило отклонение в 0,6 % от зарегистрированного значения.

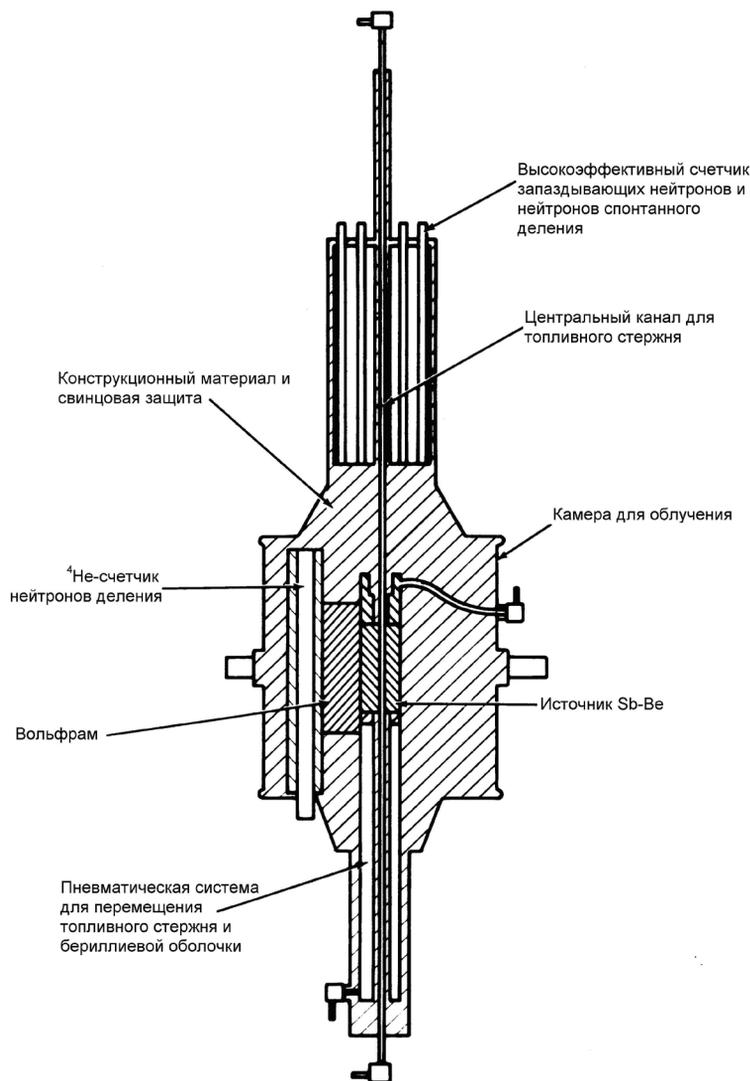


Рис. 6.22. Используемая в Евратоме система с источником Sb-Be для измерения вынужденного и спонтанного деления в топливных стержнях U-Pu

### 6.3.2 Методика с использованием возраста по Ферми

#### Описание метода

В разделе 6.3.1 была описана система, в которой осуществлялось отсечение воздействующих нейтронов источника  $Sb-Be$  при измерении характеристических нейтронов деления с использованием детекторов с порогом обнаружения приблизительно 0,5 МэВ. Другой способ подсчета нейтронов деления в присутствии нейтронов источника  $Sb-Be$  заключается в использовании различия в их средних длинах свободного пробега (т.е. среднего расстояния, которое проходит нейтрон между взаимодействиями). В воде нейтроны с энергией 24 кэВ имеют среднюю длину свободного пробега 0,54 см, а нейтроны с энергией 2 МэВ – 2,8 см. Следовательно, когда характеристические нейтроны замедляются в воде до тепловой энергии, они будут диффундировать дальше, чем воздействующие нейтроны. Если в некоторой точке в воде испускается одинаковое количество воздействующих и характеристических нейтронов, то на определенном расстоянии от этой точки, например 12 см, соотношение замедленных воздействующих нейтронов и замедленных характеристических нейтронов будет намного меньше единицы. Поскольку при анализе образца будут регистрироваться и характеристические, и воздействующие нейтроны, необходимо из результата вычитать скорость счета фонового воздействующего излучения. Наиболее близкое расстояние между образцом и источником, при котором может проводиться измерение, определяется соотношением сигнала к фону. (Название методики «возраст по Ферми» происходит от математической модели, описывающей потерю нейтронами энергии в непоглощающей или слабо поглощающей среде.)

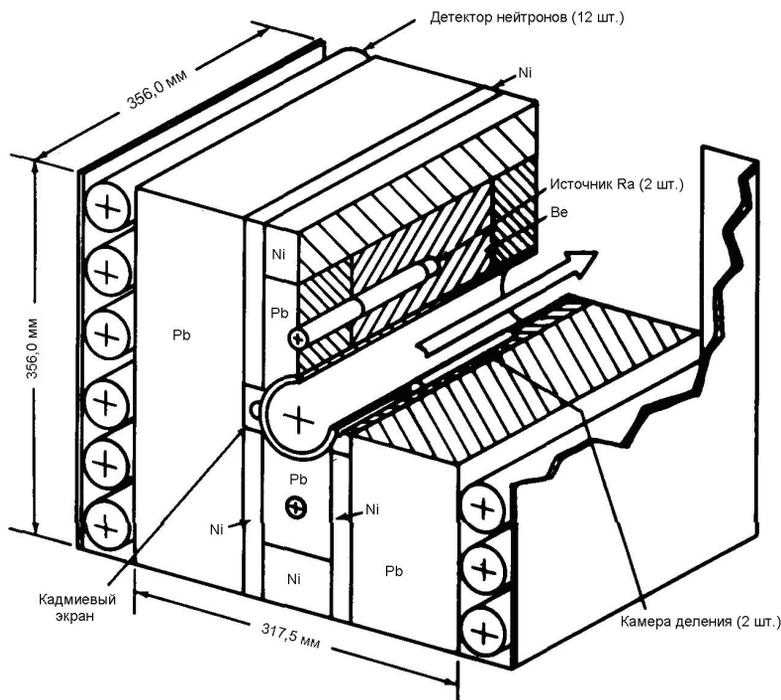


Рис. 6.23. Область облучения системы анализа с источником  $Ra-Be(\gamma, n)$  для измерения содержания  $^{235}U$  в облученных топливных стержнях из программы «Ровер»

### *Области применения*

Эта методика может применяться для определения содержания делящегося материала в образцах небольших и средних размеров, таких как топливные элементы, топливные стержни, а также скрап и отходы в 5-галлонных (18,9 л) контейнерах. Она также может применяться для измерения облученного топлива, загрязненного продуктами деления.

### *Характеристики погрешности*

С использованием методики возраста по Ферми построено только две установки, и выполнено лишь одно измерение с применением стандартных образцов. Одна установка [46] имела погрешность 10 % при времени измерения 100 с. Однако расчеты и усовершенствованная методика измерений показывают, что при измерении 1 г урана можно достичь погрешности в 1 %. Приблизительная погрешность измерения другой установки [47] составляет 1 % при времени измерения 1 мин.

### *Оборудование*

На рисунке 6.24 представлена экспериментальная установка для использования методики возраста по Ферми для анализа облученного и необлученного топлива высокотемпературного ядерного реактора (состоящего из урана, тория и графита). Источник фотонейтронов состоит из бериллиевого кольца с двумя отверстиями для капсул с  $^{124}\text{Sb}$ . Детектор представляет собой счетчик с  $\text{BF}_3$  в замедлителе из чистой воды. Между детектором и источником/образцом расположен замедлитель из борированной воды. Бор поглощает термализованные нейтроны, а из-за разницы в средних длинах свободного пробега воздействующих и характеристических нейтронов поглощаться будут преимущественно первые. Между детектором и образцом расположен свинцовый поглотитель гамма-квантов. Время анализа зависит от выхода нейтронов источника и требуемой точности счета. Обычно время анализа составляет порядка 100 с.

Другая система предназначена для анализа топливных стержней легководородного ядерного реактора диаметром 0,88 см и длиной 1 м. В этой системе источник представляет собой бериллиевый цилиндр с отверстием в центре для размещения топливных стержней. Рядом со стержнем расположены каналы для  $\text{Sb}$ . Сборка источник/образец помещается в центре бака с водой. Используется метровый детектор с  $^3\text{He}$ , устанавливаемый параллельно топливному стержню. Стоимость систем на основе возраста по Ферми колеблется от 100 000 до 150 000 долларов США.

### *Основные источники погрешности*

Основным источником погрешности является смягчение спектра источника облучения материалами матрицы. Это увеличивает интенсивность деления из-за более высоких сечений деления при меньших энергиях. Особую проблему представляют водородосодержащие материалы матрицы. В ходе этих испытаний было установлено, что добавление 50 % воды по объему увеличивает скорость счета на 15 %. Это является результатом смягчения спектра и, как следствие, возрастания деления в образце. Этот эффект можно несколько компенсировать путем дополнительных измерений с камерой деления на основе  $^{235}\text{U}$  в качестве монитора потока.

Другая проблема, характерная для использования фотонейтронного источника, возникает при измерении образцов с высокой энергией и интенсивностью гамма-квантов. Гамма-кванты с энергией выше 1,67 МэВ взаимодействуют с бериллиевой оболочкой источника **Sb-Be** и производят нейтроны. Этот эффект можно оценить путем измерения отклика при удалении из источника частей **Sb** и оставлении на месте бериллиевой оболочки и образца.

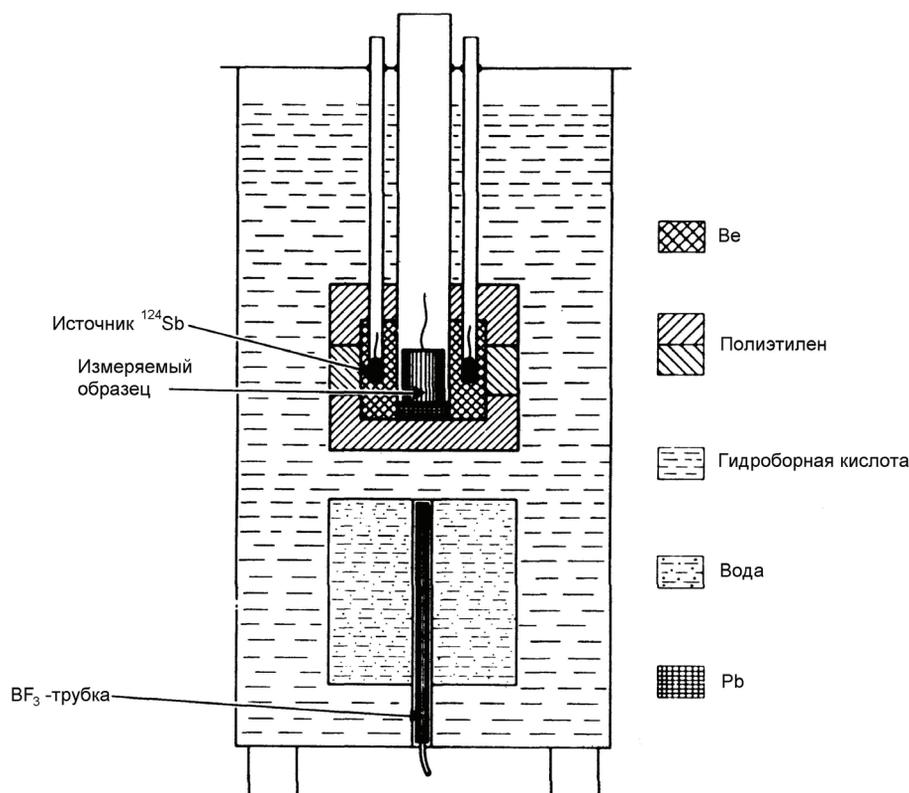


Рис. 6.24. Экспериментальная установка для использования методики возраста по Ферми

#### Требования по контролю качества измерений

Испытания [46], проведенные с одной из систем, продемонстрировали необходимость использования хороших стандартных образцов. Общие замечания по контролю качества измерений и источникам погрешностей приведены в разделах 6.1.2 и 6.1.3.

#### Требования по анализу результатов измерений

Специальных требований к анализу результатов измерений не предъявляется.

### 6.3.3 Метод с использованием замедленных нейтронов источника $^{252}\text{Cf}$

#### Описание метода

Недостатком использования источников **Sb-Be** в активном НРА является их короткий период полураспада и высокий уровень гамма-излучения. Другие подпо-

роговые источники, такие как  $^{241}\text{Am-Li}(\alpha, n)$ , имеют ограниченный выход нейтронов. Для некоторых областей применения эти недостатки можно устранить путем использования интенсивных малогабаритных источников нейтронов  $^{252}\text{Cf}$ . Однако чтобы использовать  $^{252}\text{Cf}$  для анализа делящихся изотопов в присутствии воспроизводящих изотопов, энергетический спектр воздействующего излучения должен быть смягчен. При правильной подгонке спектр облучения может быть превращен практически в подпороговый, но все еще более жесткий, чем спектр фотонейтронных источников. Более жесткий спектр означает большую проникающую способность, и появляется возможность измерять большие образцы до того, как ослабление станет значительным. Дискриминация воздействующего излучения осуществляется с помощью пороговых детекторов, таких как пропорциональный счетчик с  $^4\text{He}$  или камеры деления. В качестве характеристического излучения используются мгновенные нейтроны деления.

#### Области применения

Эта методика применялась для анализа топливных стержней легководного ядерного реактора и высокотемпературного газоохлаждаемого ядерного реактора. Также изучалась возможность использования этой методики для измерений остаточного содержания делящегося материала в сборках отработавшего топлива. В общем случае, этот метод можно использовать для измерения ЯМ небольших и средних размеров, содержащихся в твердых веществах, таких как технологические материалы, а также в скрапе и отходах в контейнерах объемом от 1 до 55 галлонов (от 3,8 до 208 л). Погрешность измерений варьируется от 1 % до 50 % в зависимости от однородности материала, типа матрицы и размера контейнера.

#### Характеристики погрешности

Характеристики погрешности этой методики сведены в таблицу 6.9.

**Таблица 6.9 – Характеристики погрешности подпороговой методики с использованием замедленных нейтронов источника  $^{252}\text{Cf}^{1)}$**

Образец	Время анализа, мин	Случайная погрешность, %	Систематическая погрешность, %	Точность, %
Топливные стержни реактора HTGR; $\approx 1$ г $^{235}\text{U}$ и 7 г $^{232}\text{Th}$	10	0,6	$\leq 1^{2)}$	от – 0,77 до – 1,55 (смещение)
Топливный стержень ядерного реактора с водой под давлением с таблетками $\text{UO}_2$ или $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ и топливные стержни реактора с кипящей водой	1	–	–	от 1 до 1,5
Отработавшие топливные сборки легководного реактора	$\approx 120$	–	–	5 <sup>2)</sup>

1) В этой таблице нет данных из обзора производственных установок.

2) Оценка.

### Оборудование

На рисунке 6.25 [48] представлен поперечный разрез сканера топливных стержней с использованием замедленных нейтронов источника  $^{252}\text{Cf}$ , наглядно иллюстрирующий расположение компонентов. Источник, расположенный в центре цилиндрического бака, в данном случае окружен сплавом вольфрама, полиэтиленом и тяжелой водой. Сборка подгонки/замедления спектра может состоять и из других материалов. Образец располагается рядом с внешним краем замедлителя для достижения высокого соотношения нейтронов делящихся изотопов к нейтронам воспроизводящих. Измерительная камера окружена детекторами. Используются стандартные серийные блоки электроники.

### Основные источники погрешности

Основными источниками погрешности являются: эффекты матрицы (особенно от водородосодержащих материалов), деление воспроизводящих изотопов, самоэкранировка в образце и неоднородность потока по объему образца. Эти эффекты могут быть скомпенсированы применением представительных стандартных образцов и хорошей подгонкой спектра источника.

### Требования по контролю качества измерений

Представительные стандартные образцы являются жесткой необходимостью, как впрочем и для остальных методик активного НРА. Инструмент должен градуироваться в начале и в конце измерений, а также необходимо производить периодические проверки на смещение.

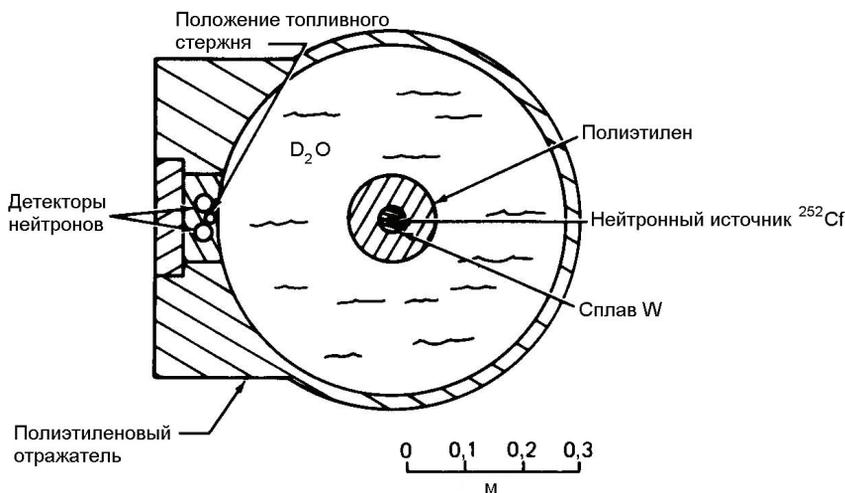


Рис. 6.25. Поперечный разрез Ок-Риджского сканера топливных стержней

### Требования по анализу результатов измерений

Особых требований к анализу результатов измерений не предъявляется, поскольку расчеты очень просты.

*Обзор выбранной литературы*

Сканер, используемый в Ок-Ридже [48]

Проводился анализ топливных стержней реактора HTGR длиной 4,5 см, содержащих 1 г  $^{235}\text{U}$  и 7 г  $^{232}\text{Th}$ . Установка для анализа представлена на рисунке 6.25. Источник  $^{252}\text{Cf}$  массой 1 мг расположен в канале из вольфрама и полиэтилена в центре бака с тяжелой водой. Диаметр цилиндрического бака с тяжелой водой составляет 60 см, а высота примерно равна диаметру. Канал для образца и два пропорциональных счетчика с  $^4\text{He}$  смещены от оси бака с целью отсеечения низкоэнергетических замедленных нейтронов источника и размещены сбоку в полиэтиленовом отражателе.

За трехнедельный период был проведен неоднократный анализ стандартных стержней для определения прецизионности установки для анализа. Относительная средняя квадратическая погрешность составила 0,58 %. Топливные стержни разделили на три группы и провели анализ всех стержней из каждой группы. Затем провели химический анализ образцов. Результаты активного НРА и химического анализа сравнили с помощью линейного градуировочного графика. Разница между результатами активного НРА и химического анализа для трех групп составила – 0,77 %, – 0,88 % и – 1,55 % при относительной средней квадратической погрешности 0,58 %.

Сканер топливных стержней с определением суммарного содержания делящихся материалов [49, 50]

Анализирувавшиеся материалы включали топливные стержни ядерного реактора с водой под давлением с таблетками из  $\text{UO}_2$  или  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  и топливные стержни кипящего ядерного реактора с обогащением 2,34 %. Данный сканер стержней измеряет только суммарное содержание делящихся материалов в стержне, а не изменение содержания от таблетки к таблетке. Нейтроны источника  $^{252}\text{Cf}$  массой 100 мкг сильно замедляются тяжелой водой. Сильное замедление необходимо для уменьшения фона незамедленных быстрых нейтронов источника. Но даже при этом остается измеримый фон. Этот постоянный фон используется в качестве сигнала для поправки на долговременные смещения. Измерение характеристического излучения – нейтронов деления – производится с помощью энергетически смещенных детекторов на ядрах отдачи с  $^4\text{He}$ . Возможно одновременное измерение до шести стержней. Сбор и обработка данных производятся с помощью программируемого калькулятора. Стоимость данной системы без учета стоимости тяжелой воды составляет приблизительно 200 000 долларов США.

Основными источниками погрешности для этой установки являются статистика счета, неопределенность градуировочного графика и различия в длине стержней. Погрешность измерения для одного стержня составляет от 1 % до 1,5 % на уровне  $1\sigma$  для топливных стержней, содержащих от 30 до 120 г  $^{235}\text{U}$ . При анализе 500 и более стержней общее содержание  $^{235}\text{U}$  должно быть известно с точностью лучше 0,25 % на уровне  $1\sigma$ .

Анализ сборок отработавшего топлива [51]

Были проведены исследования с целью определить возможность использования методики подпороговых нейтронов для анализа суммарного количества деля-

щихся материалов в сборках отработавшего топлива легководного ядерного реактора с глубиной выгорания до 30 000 МВт-сутки/т U. Результатом исследований явился проект установки, представленной на рисунке 6.26. Ее размещение и использование предполагается в бассейне хранения отработавшего топлива.

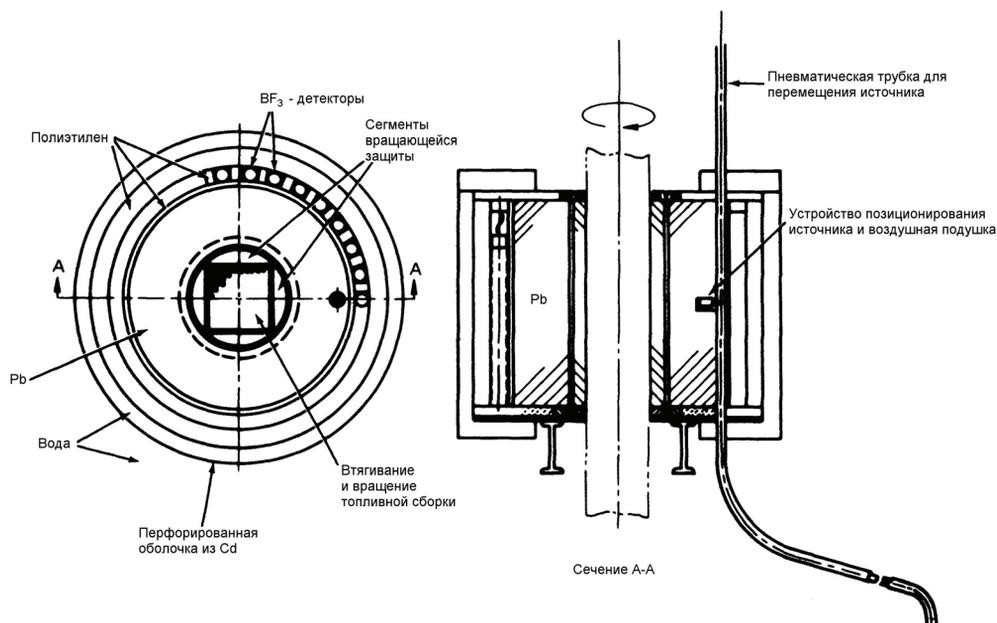


Рис. 6.26. Предложенный проект системы для анализа остаточного делящегося содержимого в сборке отработавшего топлива

Для проведения измерений сборка отработавшего топлива помещается в центре свинцового кольца и вращается. Вокруг кольца располагаются сборки детекторов, состоящие из счетчиков с  $\text{BF}_3$  или  $^3\text{He}$  в полиэтиленовом замедлителе. Общий диаметр составляет приблизительно 1 м. Суммарное количество делящихся материалов измеряется с помощью мгновенных нейтронов деления в качестве характеристического излучения. Могут быть применены следующие источники с указанной приблизительной активностью:  $^{252}\text{Cf}$  (10 мкг) или  $\text{Sb-Be}$  (4 Ки). Источник помещается в пневматическую трубку в свинцовом кольце. Его можно размещать по всей длине топливной сборки для получения информации о пространственном распределении делящегося материала. Время анализа составляет порядка пары часов. Предлагалось также использовать этот метод для определения соотношения  $^{239}\text{Pu}/^{235}\text{U}$  либо путем измерения выхода запаздывающих нейтронов, либо путем измерения выхода мгновенных нейтронов после прохождения нейтронами гадолиниевого фильтра. Стоимость системы анализа отработавшего топлива составляет приблизительно 300 000 долларов США.

Общая оцененная неопределенность составляет 5 % при условии введения поправки на поглощение нейтронов продуктами деления, деление  $^{238}\text{U}$  быстрыми нейтронами и самопоглощение с неопределенностью приблизительно 3 %. Наибольший вклад в систематическую погрешность вносит самопоглощение нейтронов.

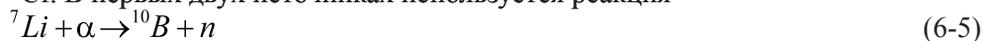
## 6.4 Методики на основе регистрации совпадений

При проектировании любой системы активного НРА необходимо предусмотреть, чтобы излучение от источника облучения не интерферировало с характеристическим излучением. Одним из способов достичь этого является использование методики регистрации совпадений.

В результате процесса деления испускаются несколько мгновенных нейтронов и гамма-квантов. Среднее число мгновенных нейтронов зависит от делящегося изотопа и варьируется от примерно двух нейтронов на одно деление при тепловых энергиях до пяти нейтронов на одно деление при энергии 14 МэВ. Также за одно деление возникает около семи мгновенных гамма-квантов. Если источник облучения за один раз испускает всего один нейтрон или гамма-квант, то требование одновременной регистрации двух или более нейтронов, гамма-квантов или и тех, и других<sup>3</sup>, обеспечит способ дискриминации воздействующего излучения. Даже если источник облучения испускает за один раз более одной частицы, то для снижения этого фона можно экранировать источник или коллимировать излучение источника.

Схемы совпадений классифицируются как «быстрые» или «медленные». Разница между ними состоит во времени, отводимом на возникновение совпадения; т.е. какое количество времени после регистрации одной частицы отводится для регистрации остальных частиц отдельными детекторами, чтобы было соблюдено требование совпадения, и импульс был зарегистрирован. В «быстрых» системах время, обычно отводимое для удовлетворения требования совпадения<sup>4</sup>, составляет 100 нс или менее. Длительность ворот совпадений «медленных» систем обычно составляет от 10 до 100 мкс. В быстрой системе активного НРА сцинтилляционные детекторы регистрируют гамма-кванты и незамедленные нейтроны. В медленных системах для регистрации тепловых нейтронов используются детекторы с  $\text{BF}_3$  или  $^3\text{He}$ . Относительно большая длительность ворот совпадений в медленных системах продиктована тем, что нейтроны остаются в замедлителе в виде свободных частиц довольно длительное время. На рисунке 6.10 представлена схема совпадений с двумя детекторами.

В системах совпадений активного НРА применяются изотопные источники облучения. Эти источники включают  $^{241}\text{Am-Li}(\alpha, n)$ ,  $^{238}\text{Pu-Li}(\alpha, n)$ ,  $^{241}\text{Am-Be}(\alpha, n)$  и  $^{252}\text{Cf}$ . В первых двух источниках используется реакция



с альфа частицами, образующимися в результате радиоактивного распада  $^{241}\text{Am}$  или  $^{238}\text{Pu}$ . Нейтроны этих источников имеют диапазон энергий от 0 до 1,5 МэВ и среднюю энергию приблизительно 0,5 МэВ. Многие из этих нейтронов являются подпороговыми; они имеют энергию ниже порога деления воспроизводящих изотопов, что является преимуществом при анализе делящихся изотопов. Энергетический спектр гамма-квантов  $^{241}\text{Am}$  включает в себя довольно интенсивную линию 60 кэВ, но от такой относительно низкой энергии легко создать экранировку. Источники  $^{241}\text{Am-Be}(\alpha, n)$  используют реакцию

3 Далее вместо слов «нейтрон, гамма-квант или и тот, и другой» будет использоваться слово «частица».

4 Т.н. ворота совпадений.



и их нейтронный спектр простирается от 0 до 11 МэВ, а средняя энергия составляет примерно 4,3 МэВ. Также испускается гамма-квант с энергией 4,43 МэВ, совпадая по энергии примерно с 70% нейтронов.

Как отмечалось ранее, источники  ${}^{252}\text{Cf}$  испускают нейтроны и гамма-кванты в результате спонтанного деления. Множественности и спектры этих излучений сравнимы с образуемыми при делении ЯМ. Из-за этой схожести, при использовании  ${}^{252}\text{Cf}$  в качестве источника облучения необходимо обеспечить хорошую коллимацию источника для уменьшения интерференции с характеристическим излучением.

Регистрация совпадений не всегда соответствует испусканию совпадающих частиц. Испускание нейтронов источника происходит случайно по времени, но несколько нейтронов источника могут попасть в интервал регистрации совпадений и сформировать импульс. Такие «случайные» импульсы особенно значительны в медленных системах совпадений, в которых они могут составлять довольно большую долю от общего числа зарегистрированных импульсов. Количество случайных импульсов можно сократить, выставив требование регистрации совпадения более двух частиц. Это позволяет улучшить отношение сигнала к фону (соотношение импульсов от нужных событий деления и импульсов от случайных событий), но при этом снижает интенсивность сигнала. Большинство систем с четырьмя детекторами часто устанавливаются так, чтобы обеспечить регистрацию совпадения тремя из четырех детекторов (3/4). Это – компромисс между вариантом 2/4, который по сравнению с этим имеет лучшую интенсивность сигнала, но худшее отношение сигнал–фон; и вариантом 4/4 – для которого все наоборот. Иногда одновременно получают данные для нескольких типов совпадений, таких как 2/4, 3/4 и 4/4. Для введения поправок на различные эффекты, такие как самоэкранирование, геометрия образца и неоднородность распределения делимого материала, можно использовать соотношения разных коэффициентов размножения.

### 6.4.1 Быстрые системы совпадений

#### *Описание метода*

Воздействующее излучение происходит от изотопного источника нейтронов, а характеристическим излучением являются мгновенные нейтроны, мгновенные гамма-кванты или и те, и другие. Время регистрации совпадений в быстрой системе обычно не превышает 100 нс. В быстрых системах применяются детекторы с очень быстрым откликом, чувствительные как к нейтронам, так и к гамма-квантам. Обычно используются твердые или жидкие органические сцинтилляторы, имеющие время затухания сцинтилляции от 1 до 5 нс. В некоторых случаях необходимо регистрировать, главным образом, либо только нейтроны, либо только гамма-кванты; тогда добавляется соответствующая система замедления или фильтрации. Например, если образец содержит материал с высоким атомным номером и имеет высокую плотность, в качестве характеристического излучения предпочтительнее использовать нейтроны, потому что они будут менее подвержены ослаблению в образце, чем гамма-кванты. Если образец содержит водородосодержащие материалы, в качестве характеристического излучения предпочтительнее использовать гамма-кванты.

### *Области применения*

Системы активного НРА, основанные на быстрых методиках регистрации совпадений, используются для анализа делимых материалов массой от нескольких долей грамма до нескольких килограммов. Типы образцов, которые можно анализировать, включают в себя скрап и отходы, а также сборки топливных стержней (в том числе топливо высокотемпературного газоохлаждаемого ядерного реактора). При использовании высокоэнергетических источников воздействующего излучения на основе реакции  $(\alpha, n)$  и  $^{252}\text{Cf}$  с энергетической подгонкой возможен анализ как делящихся, так и воспроизводящих материалов. Обычная система может вместить образцы размером от 8 до 12 дюймов (20,3 – 30,5 см) в диаметре и от 20 до 50 дюймов (50,8 – 127 см) в длину. Также известна одна система, работающая в пассивном режиме для измерения нейтронов спонтанного деления  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Pu}$  и большого количества (более 5 кг)  $^{238}\text{U}$ .

### *Характеристики погрешности*

В таблицах 6.10 – 6.12 представлены характеристики погрешности, полученные для различных систем в различных условиях – от полевых экспресс-измерений до скрупулезных лабораторных измерений. Каждой системой измерялись различные типы материалов. Однако при правильной настройке и применении каждая система способна измерять все перечисленные типы материалов.

### *Оборудование*

В быстрых системах регистрации совпадений активного НРА обычно в качестве детекторов применяются два, три или четыре пластмассовых сцинтиллятора (иногда называемых детекторами множественности нейтронов деления), расположенные вокруг образца. Эти детекторы, чувствительные как к нейтронам, так и к гамма-квантам, относительно недороги, легки в обращении и имеют необходимое быстрое время отклика. На рисунке 6.27 схематично представлена система анализа с изотопным источником ISAS (**I**sotopic **S**ource **A**ssay **S**ystem) [52], которая представляет собой быструю систему регистрации совпадений, использующую источник облучения  $^{252}\text{Cf}$ . ISAS имеет четыре детектора, закрепленных вокруг образца для достижения максимальной чувствительности. Существуют две системы, использующие источники  $^{241}\text{Am-Li}$ : «Рэндом драйвер» (**R**andom **D**river) [53] и регулируемый измеритель делений с изотопным источником ISAF (**I**sotopic **S**ource **A**adjustable **F**issometer) [54]. В этих системах положение детекторов легко изменяется, что позволяет размещать образцы разных размеров. Эти системы представлены на рисунках 6.28 и 6.29, соответственно.

### *Основные источники погрешности*

Системы активного НРА с использованием быстрой регистрации совпадений имеют те же источники погрешности, что и другие системы активного НРА. К этим источникам погрешности относятся неоднородное распределение облучающего потока по объему образца, самопоглощение, интерференция от воспроизводящих материалов в образце и присутствие водородосодержащих материалов в образце. О других источниках погрешности речь пойдет в последующих параграфах.

Таблица 6.10 – Характеристики погрешности системы анализа с изотопным источником ISAS

Образец	Время анализа, с	Случайная погрешность, %	Систематическая погрешность, %	Точность, %	Источник
$^{235}\text{U}$ в материалах загрузки фильтра; от 9 до 50 г $^{235}\text{U}$ на образец	–	–	1,2	–	П
$^{235}\text{U}$ , осадок; от 16 до 143 г $^{235}\text{U}$ на образец	–	–	от 1,0 до 1,7	–	П
$^{235}\text{U}$ в осадке NaF; от 7 до 142 г $^{235}\text{U}$ на образец	–	–	1,2	–	П
Инвентаризационные образцы в банках объемом 1 галлон (3,79 л): <sup>1)</sup>					
Pu, оксид	–	–	–	7,4	Н
Pu, металлические диски	–	–	–	4,2	Н
Pu, диски расплавленных солей	–	–	–	7,9	Н
Pu, фториды	–	–	–	10,8	Н
Pu, неспеченный кек	–	–	–	0,9	Н
Стандартные образцы из «Рокки Флэтс»:					
Pu, шлак, графитовая зачистка, изоляция, стекло и корка золы в банках емкостью 1 галлон (3,79 л):					
Активный анализ	400	6,6	1,0	–	Л
Пассивный анализ без изолирования образца	400	4,5	1,0	–	Л
Пассивный анализ с изолированием образца	400	3,9	0,3	–	Л
$\text{PuO}_2$ и неспеченный кек, партия 6,1 кг	–	–	–	0,6 <sup>2)</sup>	Л
Выгоревшие топливные стержни реактора HTGR	1000	–	–	1,2	Л

Примечание – см. сноски в конце таблицы.

Таблица 6.10 – Характеристики погрешности системы анализа с изотопным источником ISAS (окончание)

Образец	Время анализа, с	Случайная погрешность, %	Систематическая погрешность, %	Точность, %	Источник
$^{235}\text{U}$ , медновинный гидрид, скрап продукта, сухой и влажный скрап реактора с жидкой подложкой и очистки в банках емкостью 1 галлон (3,79 л) и менее; от 0,1 до 1,6 кг $^{235}\text{U}$ на банку	–	–	–	6,0 <sup>3)</sup>	Л
$\text{UO}_2$ , $\text{VOU}$ в банке объемом 1 кварта (0,95 л)	–	–	–	2,0	Л
$\text{HOY}$ , порошок установок <b>PBF</b> , банки емкостью $\frac{1}{2}$ -галлона (1,9 л); ~ 600 г $^{235}\text{U}$ на банку	200	–	–	1,5	Л
$\text{HOY}$ , топливные таблетки установок <b>PBF</b> , банки емкостью $\frac{1}{2}$ -галлона (1,9 л); от 60 до 400 г $^{235}\text{U}$ на банку	200	–	–	3,2	Л
$\text{HOY}$ , топливный стержень установок <b>PBF</b>	200	–	–	2,2	Л
$\text{HOY}$ , топливный стержень установок <b>SPECT</b> , 35 г $^{235}\text{U}$ на стержень	200	–	–	2,3	Л
$\text{VOY}$ ; топливная пластина реактора <b>ATR</b> ; 70 г $^{235}\text{U}$ на пластину	200	–	–	1,5	Л
$\text{VOY}$ ; топливные стержни из программы «Ровер», от 20 до 130 г $^{235}\text{U}$ на стержень	200	–	–	3,5	Л

Н – неопубликованные данные; Л – обзор литературы; П – обзор производственных установок.

1) Работа в полевых условиях; без оптимизации.

2) Смещение относительно результатов калориметрии.

3) Плохие стандартные образцы.

### Случайные совпадения

Случайные совпадения – это такие совпадения от частиц, которые происходят в результате не связанных (некоррелированных) событий. Такие частицы могут возникать в источнике облучения, образце или поступать из окружающей среды. Количество случайных совпадений можно уменьшить путем сокращения времени регистрации совпадений или требованием регистрации совпадения более двух частиц. Случайные совпадения можно довольно точно измерить и вычесть из суммарного количества зарегистрированных импульсов [55]. Единственная проблема возникает в том случае, если случайные совпадения составляют большую часть зарегистрированных импульсов. В таком случае, поскольку окончательный результат определяется двумя, вычитаемыми друг из друга числами одного порядка, возможна довольно большая статистическая погрешность.

### Фон совпадений

Эти погрешности вызваны совпадениями от частиц, связанных между собой, но не связанных с частицами от делений, вызванных в ЯМ. Эти частицы могут включать гамма-кванты комптоновского рассеяния и гамма-кванты множественного распада от неупругого рассеяния нейтронов или нейтронного захвата. Также сюда относятся совпадения от спонтанного деления, происходящего в образце, или от источника облучения  $^{252}\text{Cf}$ , если таковой используется. Два последних вида совпадений можно измерить отдельно и вычесть: первое – при отсутствии источника облучения, второе – без образца. Однако при определении вклада от источника облучения вместо образца может потребоваться холостой образец, не содержащий ЯМ.

### Нестабильность оборудования

Фотоэлектронные умножители (ФЭУ), которые являются ключевым элементом детекторов множественности нейтронов деления, известны своей нестабильностью. Нестабильность оборудования можно минимизировать путем правильного подбора ФЭУ и других характеристик конструкции системы, а также его использованием при относительно постоянной температуре окружающей среды. Для каждой системы и каждых условий эксплуатации экспериментальным путем должен определяться дрейф показаний системы и вноситься поправки на него, либо необходимо включать его в анализ погрешностей. Применение специально стабилизированных наборов детектор-ФЭУ может значительно снизить общую нестабильность оборудования.

Таблица 6.11 – Характеристики погрешности системы «Рэндом драйвер»

Образец	Время анализа, с	Случайная погрешность, %	Систематическая погрешность, %	Точность, %	Источник
NO <sub>2</sub> , топливо в бочках емкостью 55 галлонов (208 л); погрешности оценивались для 22 г <sup>235</sup> U	400	6,7	7,9	–	П
NO <sub>2</sub> , фильтры HEPA в ящиках 2×2×1 фут (61×61×30,5 см); погрешности оценивались для 20 г <sup>235</sup> U	1000	–	2,4	–	П
NO <sub>2</sub> , ветошь в бочках емкостью 55 галлонов (208 л); погрешности оценивались для 10 г <sup>235</sup> U	400	4,8	6,6	–	П
Th/U, карбид, покрытые частицы для HTGR в банках емкостью 1 галлон	1000	от 0,8 до 1,5	от 0,8 до 1,6	–	П
Выгоревшие топливные стержни HTGR	1000	–	–	1,5	Л
Инвентаризационные образцы в банках емкостью 1 галлон (3,79 л) <sup>1)</sup> :					
Pu, оксид	–	–	–	6,5	Н
Pu, металлический диск	–	–	–	2,6	Н
Pu, фториды	–	–	–	16,9	Н
Pu, неспеченный кек	–	–	–	6,8	Н
Стандартный образец из «Рокки Флэте»: PuO <sub>2</sub> и неспеченный кек, партия 6,1 кг	–	–	–	-2,6 <sup>2)</sup>	Л

Н – неопубликованные данные; Л – обзор литературы; П – обзор производственных установок.

1) Работа в полевых условиях; без оптимизации.

2) Смещение относительно результатов калориметрии.

Таблица 6.12 – Характеристики погрешности регулируемого измерителя делений с изотопным источником ISAF

Образец	Время анализа, с	Случайная погрешность, %	Систематическая погрешность, %	Точность, %	Источник
ВОУ, ил. в бутылках объемом 2 л; от 0 до 60 г U на бутылку	100	2,4	8,3	–	П
ВОУ, фильтры в картонных коробках; от 0 до 15 г U на коробку	100	3,9	9,6	–	П
НОУ, УО <sub>2</sub> в банках емкостью 5 галлонов (18,9 л): Грязный порошок (значительные изменения в плотности)	–	–	–	5,0	Л
Прессованный скрап	–	–	–	3,5	Л
Твердый скрап	–	–	–	4,0	Л

Л – обзор литературы; П – обзор производственных установок.

*Требования по контролю качества измерений*

Для градуировки систем совпадений требуются стандартные образцы, близкие по характеристикам к анализируемым образцам. Если будут анализироваться несколько типов образцов, для большей точности может понадобиться несколько наборов стандартных образцов [53].

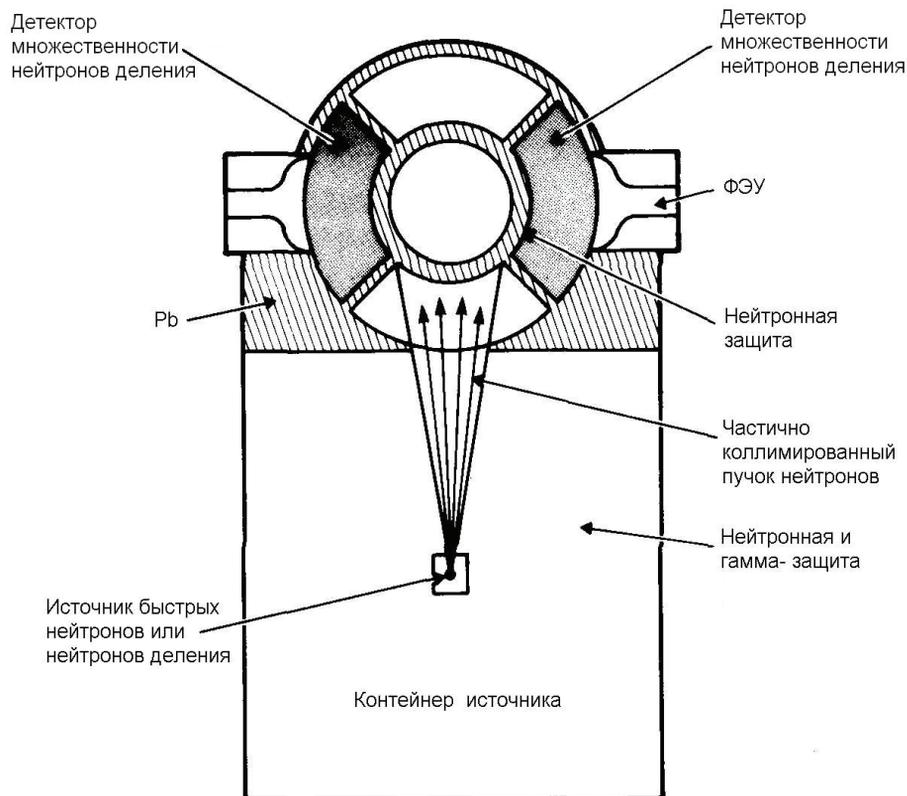


Рис. 6.27. Схема системы анализа с изотопным источником ISAS (ФЭУ – фотоэлектронный умножитель)

*Требования по анализу результатов измерений*

Обработка данных не сложная и может быть выполнена на небольшом, желательно программируемом, настольном калькуляторе.

*Обзор выбранной литературы*

Система анализа с изотопным источником ISAS [52, 56-61]

Первоначально система ISAS была предназначена для анализа содержания действующих материалов в скрапе и отходах в жидкой форме в контейнерах от средних до больших размеров. Позднее ISAS стали использовать для измерения содержания  $^{235}\text{U}$  в топливных стержнях HTGR. При использовании подгонки спектра облучающих нейтронов можно анализировать и другие типы материалов. Система позволяет размещать контейнеры с образцами диаметром до 8 дюймов (20,3 см) и длиной до 50 дюймов (1,27 м).

Система ISAS, представленная на рисунке 6.27, имеет три главных компонента: источник облучения с коллиматорами и экранами, держатели образца, детекторы и электронику. В качестве источника облучения используется  $^{252}\text{Cf}$  массой приблизительно 24 мкг. Коллиматоры можно настроить под форму и размер конкретного анализируемого образца. В качестве детекторов применяются четыре пластмассовых сцинтиллятора, закрепленные парами на противоположных сторонах вращающегося держателя образца. Для достижения лучшей линейности предусмотрена возможность вертикального сканирования образца, но при этом возрастает время измерения и уменьшается отношение сигнала к фону. Электроника и оборудование для обработки данных представляют собой модульные блоки.

Сцинтилляторы регистрируют как мгновенные нейтроны деления, так и мгновенные гамма-кванты. В качестве характеристического излучения обычно используется тройное совпадение (3/4). Для более детального анализа иногда применяются скорости счета одиночных совпадений, а также 2/4 и 4/4. Разрешающее время (двойная ширина ворот совпадений) составляет от 30 до 80 нс, в зависимости от типа применяемого ФЭУ.

Чтобы свести эффекты самоэкранирования в образцах с высоким содержанием урана к минимуму, в ISAS используется пучок облучающих нейтронов, отфильтрованный бором для удаления из пучка низкоэнергетических нейтронов. Однако при отфильтрованном пучке может возникнуть измеримый отклик от  $^{238}\text{U}$ . Если провести второе измерение без фильтрации пучка, отклик практически полностью исходит от  $^{235}\text{U}$ . Для определения соотношения  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  и, соответственно, получения поправки для измерения с отфильтрованным пучком можно использовать два измерения (метод двух спектров описан в разделе 6.1.1).

ISAS также можно использовать в качестве системы пассивного НРА для анализа  $^{240}\text{Pu}$  в плутониевых образцах, а если известен изотопный состав плутония, можно вычислить общее количество Pu. Приблизительная стоимость ISAS составляет 75 000 долларов США.

Типичная погрешность, полученная с ISAS при наличии хороших стандартных образцов, варьируется от менее 1 % до 4 % для хорошо охарактеризованного технологического материала и чистого скрапа, такого как порошок  $\text{UO}_2$  и топливные стержни HTGR. Для отходов и скрапа U и Pu значение систематической погрешности достигает 8 % и выше. Еще бóльшая цифра – 11% была получена при использовании ISAS для анализа  $\text{PuF}_4$ . У фторидных образцов наблюдалась высокая скорость счета фона и, возможно, коррелированные излучения от реакций ( $\alpha, n$ ). Медленный фотоумножитель, возможно, также внес свой вклад в погрешность, составившую 11 %. В контролируемых условиях воспроизводимость (случайная погрешность) результатов измерений для образцов с граммовыми количествами ЯМ составила  $\approx 0,5$  % при времени измерения от 500 до 1000 с.

Порог обнаружения ISAS с мягким нейтронным спектром эквивалентен 0,05 г  $^{239}\text{Pu}$ . При жестком спектре эта цифра в пять раз хуже – 0,25 г  $^{239}\text{Pu}$ . Сводка характеристик погрешности ISAS приведена в таблице 6.10.

«Рэндом драйвер» [53, 56, 62, 63]

Были проведены измерения золы оксида плутония, металлического плутония, фторидов плутония, скрапа неспеченного кека плутония, топливных элементов и топливных стержней HTGR (оксид высокообогащенного урана и оксид тория), а также других образцов. Размер образца может достигать 5-галлонного (18,9 л) контейнера (диаметром 14 см и высотой 30 см).

«Рэндом драйвер» предназначен для минимизации вклада от мгновенных гамма-квантов деления, так чтобы кривая отклика для плотных образцов с высоким содержанием делящихся материалов была линейной. Это достигается путем снижения чувствительности оборудования. В одном из устройств «Рэндом драйвер» количество совпадений гамма-квантов уменьшается с помощью свинцовой экранировки, а затем совпадения отсортировываются с помощью схемы, которая принимает сигналы только в интервале от 5 до 40 нс после деления. Свинец также повышает эффективность регистрации нейтронов путем отражения нейтронов источника и помогает сделать регистрацию нейтронов менее чувствительной к любым отклонениям в матрице тяжелых элементов в образце.

В разных системах «Рэндом драйвер» применяется от одного до четырех источников  $^{241}\text{Am-Li}(\alpha, n)$  или  $^{238}\text{Pu-Li}(\alpha, n)$  (суммарный выход нейтронов для каждого типа источника составляет примерно  $5 \times 10^5$  нейтр./с). Если используется один источник, его можно перемещать вертикально вдоль вращающегося образца. Поскольку средняя энергия нейтронов источников  $\text{Li}(\alpha, n)$  составляет приблизительно 0,5 МэВ, деление в основном вызывается в делящемся материале образца. Для снижения эффекта самопоглощения нейтронов могут применяться боросодержащие поглотители нейтронов. В качестве детекторов используются плоские пластмассовые сцинтилляторы (Pilot F или NE102), чувствительные как к быстрым нейтронам, так и к гамма-квантам; в различных вариантах применяется два, три или четыре детектора. Используется разрешающее время порядка 35 – 100 нс. Расстояние между детекторами можно изменять для того, чтобы разместить образцы объемом до 5 галлонов (18,9 л). Для контроля потока тепловых нейтронов и введения поправок на эффекты водородосодержащей матрицы иногда используются два детектора  $^3\text{He}$ . На рисунке 6.28 представлен «Рэндом драйвер» с четырьмя неподвижными источниками  $\text{Am-Li}$ , расположенными таким образом, чтобы получать достаточно однородный вертикальный отклик.

Приблизительная стоимость системы «Рэндом драйвер» варьируется в пределах от 50 000 до 125 000 долларов США в зависимости от размера и сложности системы.

При измерении хорошо охарактеризованных технологических материалов, таких как топливные стержни HTGR в  $\frac{1}{2}$ -галлонных (1,9 л) пластиковых контейнерах, значения случайной и систематической погрешности составили от 1 % до 2 %. Для скрапа плутония и ВОУ была получена меньшая точность от 3 % до 5 % и систематическая погрешность от 5 % до 10 %. Порог обнаружения составляет 12 г  $^{235}\text{U}$  для чистого сигнала, эквивалентного трем стандартным отклонениям высотного фона космических лучей в Лос-Аламосе. Время анализа при данной точности составило 1000 с. Сводка характеристик погрешности системы «Рэндом драйвер» представлена в таблице 6.11.

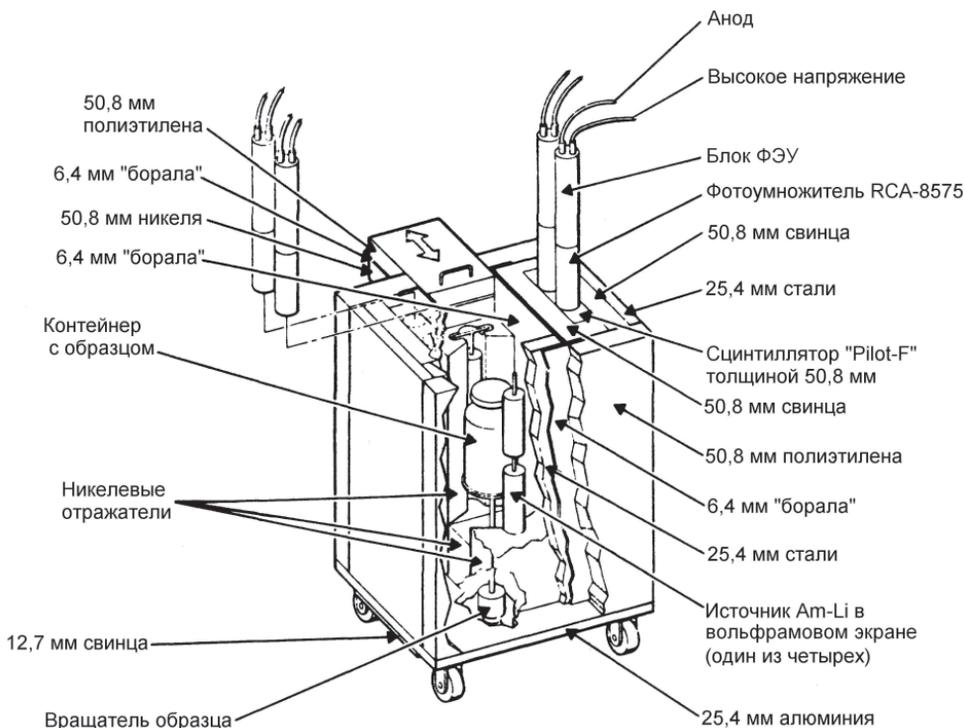


Рис. 6.28. Вид счетчика «Рэндом драйвер», Модель-III в разрезе. Два пропорциональных  $^3\text{He}$ -счетчика, расположенных по диагонали в углах измерительной полости, не показаны (ФЭУ – фотоэлектронный умножитель)

На рисунке 6.30 представлены градуировочные графики, полученные с использованием ранней версии «Рэндом драйвера» для анализа двухлитровых бутылок, содержащих  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Интенсивность источника этой системы составляла  $2 \times 10^5$  нейтр./с. Для построения графика облучения быстрыми нейтронами использовался неэкранированный источник Am-Li, а для построения графика облучения тепловыми нейтронами использовался источник Am-Li, упакованный в блок из полиэтилена размером 1,5×2×4,5 дюймов (3,8×5,1×11,4 см). Оба графика были откорректированы на эффекты матрицы в образцах с помощью монитора с  $^3\text{He}$ . Повышение чувствительности (приблизительно в 5–6 раз), вызванное термализацией нейтронов источника, сопровождалось некоторой потерей линейности. Нелинейность указывает на то, что возросшее поглощение тепловых нейтронов в больших образцах не полностью было откорректировано с помощью монитора. Результаты анализа стандартных образцов топливных частиц HTGR с помощью «Рэндом драйвера» на основе градуировочных графиков согласуются с результатами химического анализа в пределах нескольких процентов. Погрешность результатов этих измерений (каждое по 1000 с) составила примерно 0,5 %. Градуировочные графики для других образцов, таких как чистый  $\text{UO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ , смешанный с графитом, уран во фтористоводородном иле и металлические остатки от восстановления, не обязательно будут такими же, как те, что представлены на рисунке 6.30.

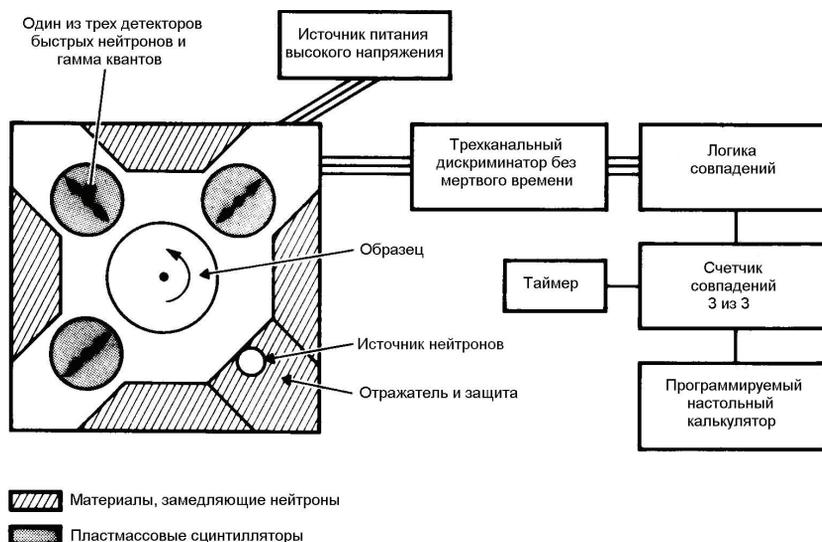


Рис. 6.29. Базовая конфигурация регулируемого измерителя делений с изотопным источником ISAF

Регулируемый измеритель делений с изотопным источником ISAF [54]

С помощью этого прибора можно проводить анализ всех типов делящихся материалов, продуктов, скрапа и отходов в контейнерах объемом до 5 галлонов (18,9 л). Если удалить источник облучения, ISAF можно использовать для пассивного НРА  $^{240}\text{Pu}$  и больших (>5 кг) количеств  $^{238}\text{U}$ .

ISAF представляет собой прибор на основе быстрой системы регистрации совпадений, предназначенный для измерения образцов различного размера. Как и в «Рэндом драйвере», в нем используется подпороговый источник облучения  $^{241}\text{Am-Li}(\alpha, n)$ . На рисунке 6.29 представлено схематическое изображение ISAF. Расположенный в центре вращающийся держатель образца окружен тремя детекторами, расположенными под углом  $90^\circ$  друг к другу. В четвертом квадранте расположен источник нейтронов Am-Li с интенсивностью  $10^6$  нейтр./с. Детекторы представляют собой цилиндрические пластмассовые сцинтилляторы длиной 24 дюйма (61 см), каждый из которых просматривается быстрым фотоэлектронным умножителем. Для обеспечения размещения образцов различного размера детекторы и источник могут перемещаться по диагонали. Не показанные на рисунке 6.29 свинцовые экраны вокруг каждого сцинтиллятора снижают чувствительность к фоновому и рассеянному гамма-излучению. Расположение экранирующих и замедляющих материалов может быть иным, в зависимости от необходимого спектра воздействующих нейтронов. Для получения низкоэнергетического спектра между детекторами и вокруг источника помещаются водородосодержащие замедлители. Для получения высокоэнергетического спектра облучения замедлитель вокруг источника заменяется железным отражателем. С целью снижения осевой неоднородности источник может перемещаться и устанавливаться в заданные положения вдоль всей активной длины детекторов, составляющей 61 см. При размещении источника в центральном положении, осевой отклик однороден по высоте около 9 дюймов (23 см) в пределах  $\pm 5\%$ .



Рис. 6.30. Градуировочные графики счетчика «Рэндом драйвер» для облучения как быстрыми, так и тепловыми нейтронами. Эти графики были нормированы на данные  $^3\text{He}$ -монитора потока

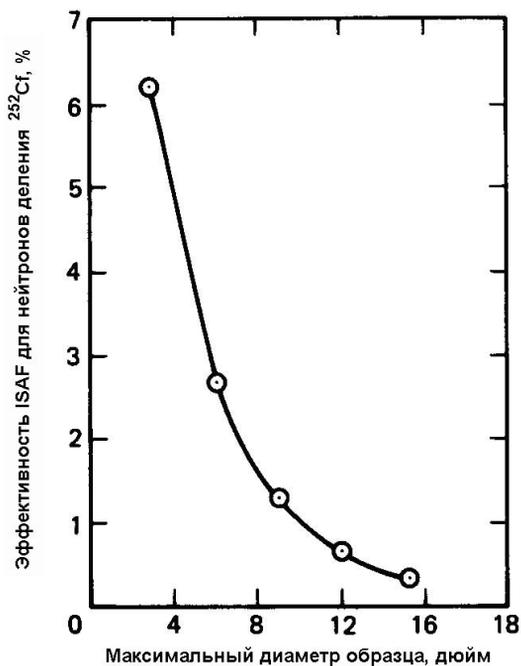


Рис. 6.31. Эффективность регулируемого измерителя делений с изотопным источником для нейтронов спонтанного деления  $^{252}\text{Cf}$ , как функция размера образца

В качестве характеристического сигнала в ISAF наиболее часто используется совпадение трех из трех (3/3) импульсов, хотя при не слишком высоком фоне совпадений применялся и метод 2/3. Другие сигналы используются для определения поправок на случайные совпадения.

Эффективность регистрации ISAF, использующего схему совпадений 3/3 и работающего в пассивном режиме, была определена путем размещения небольшого источника  $^{252}\text{Cf}$  в центре позиции для образца и перемещением детекторов на позиции, которые бы они занимали для контейнеров с образцами других размеров. Эти результаты, представленные на рисунке 6.31, показывают, что при отодвигании детектора на позицию для размещения большего образца, эффективность детектора снижается. При размещении детекторов на позициях для измерения образца диаметром 8,5 дюймов (21,6 см), отклик при активном анализе  $^{239}\text{Pu}$  составляет примерно 2,3 имп/г·с.

Расчеты производятся с помощью программируемого калькулятора, снабженного интерфейсом. Приблизительная стоимость ISAF составляет от 50 000 до 75 000 долларов США. Если система достаточно большая, чтобы вместить 55-галлонные (208 л) бочки, ее стоимость, вероятно, составит 125 000 долларов США.

Отклик системы для НОУ (от 0,7 % до 3 %  $^{235}\text{U}$ ) в пластмассовых контейнерах объемом 1 галлон (3,8 л) продемонстрирован градуировочными графиками, полученными для разных материалов: грязного порошка, прессованного скрапа и твердого скрапа (см. рисунок 6.32). Содержание  $^{235}\text{U}$  было определено с помощью химического анализа. Погрешность измерений составила от 3,5 % до 5 % и определялась статистикой счета.

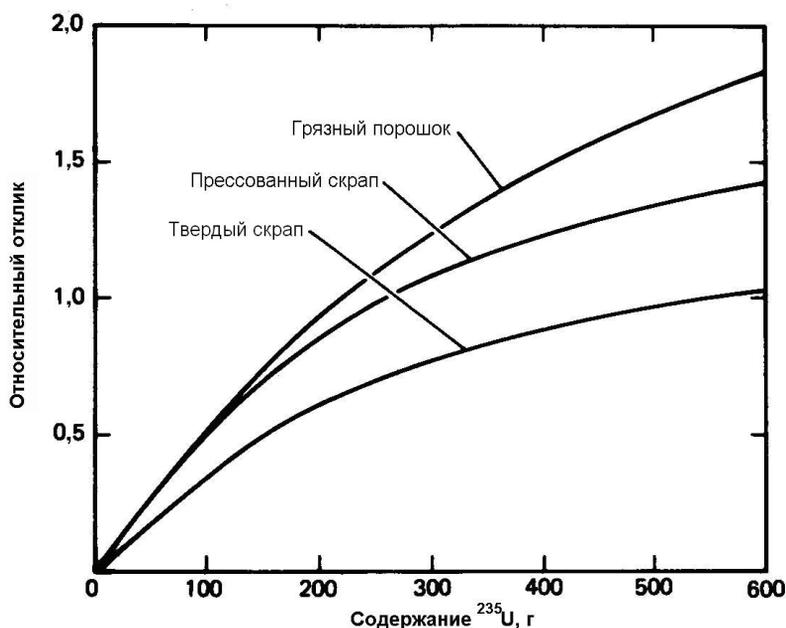


Рис. 6.32. Сравнение откликов от различных типов скрапа топлива НОУ с использованием регулируемого измерителя делений с изотопным источником

### Обзор производственных установок

#### Система анализа с изотопным источником ISAS

Прибор ISAS (созданный корпорацией «АйЭрТи») был использован для учетных измерений  $\text{VOY}$  ( $>90\%$   $^{235}\text{U}$ ) в материалах отходов и скрапа. Анализ подверглись материалы загрузки фильтров, сметки зачистки, технологические остатки и горючие/негорючие отходы. Эти материалы были упакованы в полиэтиленовые бутылки объемом 2 кварты (1,9 л) и цилиндрические картонные коробки диаметром 7 дюймов (17,8 см) и высотой 10 дюймов (25,4 см). Прибор использовался для анализа контейнеров с содержанием ЯМ до 320 г.

Анализ проводился с использованием схемы совпадений 3/4, время анализа составило 140 с. Изотопный источник содержал 20 мкг  $^{252}\text{Cf}$ . Для определения поправок на дрейф применялся ренормировочный стандартный образец, содержащий 200 г  $^{235}\text{U}$ , который измеряли в течение 140 с перед каждым анализом или серией анализов.

Стандартные образцы состояли из отходов и скрапа, которые были растерты в пыль, смешаны, а затем проанализированы химическими методами. В случае с материалами загрузки фильтров и неорганическими остатками для изготовления стандартных образцов использовалось несколько образцов. Были изготовлены синтетические стандартные образцы и для другого типа остатков путем рассеивания известных количеств ЯМ в представительной матрице. Для каждого отдельного типа материала было изготовлено по 3–4 стандартных образца.

На рисунке 6.33 изображен график случайной погрешности ISAS для шести типов материалов с разными уровнями среднего содержания ЯМ. Каждая из этих точек представляет собой СКП пятнадцати параллельных измерений, выполненных для технологических материалов за 2-месячный период. При среднем содержании  $^{235}\text{U}$  около 5 г СКП находится в диапазоне от 2% до 13% для девяти наборов данных и от 23 % до 24 % – для двух наборов. При содержании  $\text{UO}_2$  85 г диапазон СКП составляет примерно от 2 % до 5 % для шести наборов данных.

В таблице 6.13 представлена оценка систематической погрешности для трех различных типов материалов. Данные были рассчитаны из средней дисперсии между измеренным значением (из  $R = bM$ , где  $R$  – отклик,  $b$  – константа, а  $M$  – содержание  $^{235}\text{U}$ ) и реальным содержанием ЯМ в стандартных образцах, приведенном в третьем столбце. Таким образом, для материалов загрузки фильтров было сделано всего 26 измерений для 9-, 17- и 50-граммовых стандартных образцов со средней массой 25 г, что дало среднюю систематическую погрешность единичного наблюдения, равную 1,24 %. Было установлено, что несколько сантиметров парафина, размещенных перед источником в качестве замедлителя, существенно улучшают линейность отклика прибора. До этого изменения систематическая погрешность для материалов загрузки фильтров и остатков составляла 9,2 % и 4,6 %, соответственно. Это указывает на наличие значительных количеств воды.

Таблица 6.13 – Систематическая погрешность ISAS

Материал	Оцененное содержание $^{235}\text{U}$ в стандартных образцах, г	Среднее содержание $^{235}\text{U}$ для группы измерений, г	Общее количество измерений	Систематическая погрешность (СКП), %
Фильтр	9, 17 и 50	25	26	1,24
Остаток	16, 65, 113, 143	106	26	1,01
	16, 65, 113, 143	80	50	1,05
	16, 65, 113, 143	101	20	1,02
	16, 65, 113, 143	104	26	1,68
Остаток NaF	7, 57, 142	72	48	1,18

## «Рэндом драйвер»

Представлены данные для двух систем «Рэндом драйвер». Первый набор данных получен от «Рэндом драйвера» Национальной ядерной корпорации, а второй – от системы, изготовленной корпорацией «Сайенс Appliqueйшенс» и состоящей из приобретенных по отдельности компонентов.

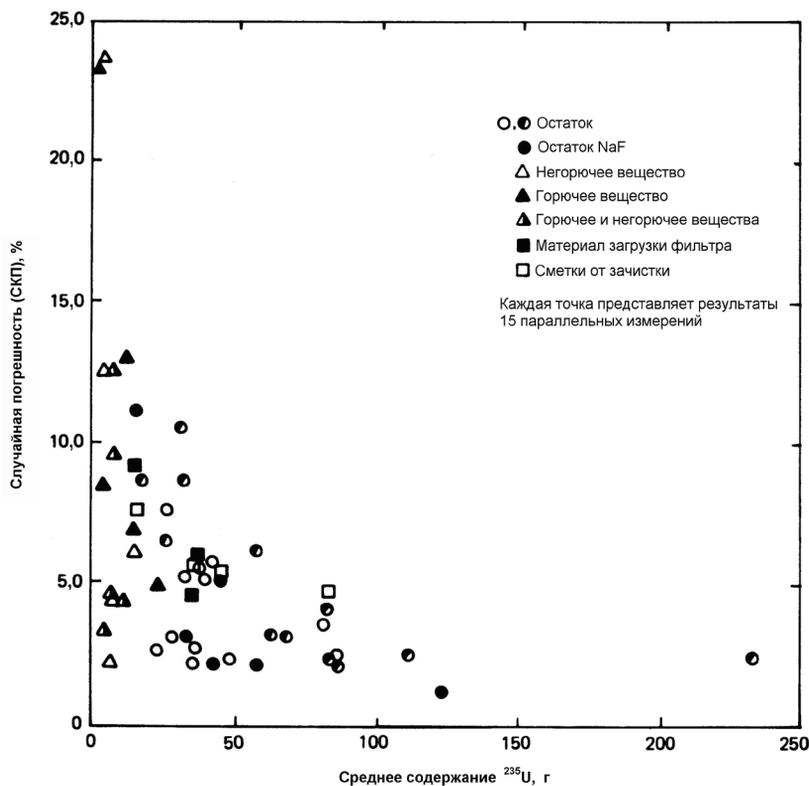


Рис. 6.33. Случайная погрешность анализа ЯМ системой ISAS в нескольких видах матриц

«Рэндом драйвер» Национальной ядерной корпорации

Эта версия «Рэндом драйвера», использовавшаяся на протяжении 4 лет, имеет четыре источника  $^{238}\text{Pu-Li}(\alpha, n)$ , четыре сцинтиллятора и использует схему совпадений 4/4. Она применялась для анализа оксида низкообогащенного урана в трех категориях материалов отходов.

При анализе бочек с отходами их помещают в измерительный колодец системы и проводят четыре измерения по 100 с, каждый раз поворачивая бочки вручную на  $90^\circ$ . Коробки с фильтрами измеряют в двух положениях в общей сложности в течение 1000 с. Случайные и систематические погрешности этих измерений представлены в таблице 6.14. Случайные погрешности были рассчитаны из повторных измерений стандартных образцов в течение трех дней. Было выполнено по 10–14 повторных измерений стандартных образцов. На рисунке 6.34 в виде графика представлена случайная погрешность, рассчитанная для каждого стандартного образца. По этому рисунку можно наблюдать уменьшение относительной случайной погрешности по мере увеличения содержания урана. Случайная погрешность, вычисленная для 21 повторного измерения 50-граммового стандартного образца за 6-месячный период, составила 5,3 %. Систематические погрешности в таблице 6.14 рассчитывались из градуировочных данных, оцененных при средней загрузке стандартных образцов, использованных для градуировочного графика вида  $R = bM$ , где  $R$  – отклик,  $b$  – константа, а  $M$  – содержание  $^{235}\text{U}$ .

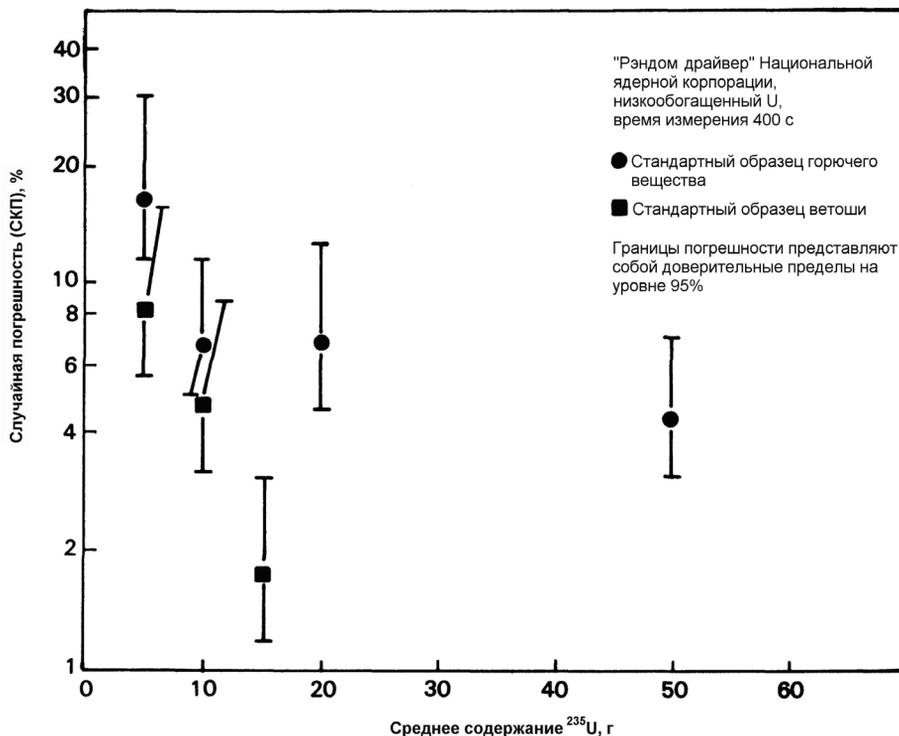


Рис. 6.34. Случайная погрешность анализа двух стандартных образцов с использованием «Рэндом драйвера» Национальной ядерной корпорации

Для каждой из категорий материалов было приготовлено от трех до пяти стандартных образцов. Стандартные образцы для бочек были изготовлены путем случайного распределения до 50 пакетов, каждый из которых размером был с пакетик сахара и содержал 1 г  $^{235}\text{U}$ , в представительной матрице. Для стандартных образцов фильтров НЕРА пакеты были расположены с обеих сторон фильтра. Измерения стандартных образцов проводились до и после каждой серии анализов. Максимальная пропускная способность для «неизвестных образцов» составила около 15 бочек за смену.

**Таблица 6.14 – Результаты анализа, полученные с «Рэндом драйвером» Национальной ядерной корпорации**

Материал/контейнер	Содержание $^{235}\text{U}$ , использованное для оценки погрешности, г	Характеристики погрешности (СКП), %	
		Средняя случайная погрешность	Систематическая погрешность
Горючее/55-гал. (208 л) бочка	22	6,7	7,9
Фильтр НЕРА/коробка 2×2×1 футов (61×61×30,5 см)	20	–	2,4
Ветошь/ 55-гал. (208 л) бочка	10	4,8	6,6

«Рэндом драйвер», изготовленный по заказу корпорацией «Сайенс AppliКейшенс»

Изготовленный по специальному заказу «Рэндом драйвер» послужил для замены сложных химических анализов материала промежуточных продуктов. Этот материал представлял собой частицы (100–250 мкм) карбида тория/урана высокообогащения (93 %  $^{235}\text{U}$ ), покрытые чередующимися слоями углерода и карбида кремния. «Рэндом драйвер» состоит из приобретенных по отдельности измерительной камеры, детекторов, электроники и компьютера (PDP-11). Для анализа наличия  $^{235}\text{U}$  в технологических материалах использовались нейтроны от четырех источников  $^{241}\text{Am-Li}(\alpha, n)$  активностью по 10 Ки.

С помощью данной системы измерялись шесть категорий частиц карбида. Результаты приведены в таблице 6.15 вместе оценками случайной и систематической погрешности, полученными при времени анализа 1000 с. Все материалы измеряются в металлических бутылках емкостью 3,7 л, вращающихся во время анализа. Оценки случайной погрешности для каждой категории основаны на 20–30 параллельных измерениях стандартных образцов, произведенных в течение двух месяцев. Систематическая погрешность определяется суммой дисперсий, обусловленных кривой регрессии и неопределенностью стандартных образцов. Для каждой категории градуировочные данные были получены по четырем измерениям четырех стандартных образцов. Используемая кривая регрессии,

$$R = \frac{aM}{1 + bM} \quad (6-7)$$

где  $R$  – отклик прибора,  $M$  – масса  $^{235}\text{U}$ ,  $a$  и  $b$  – константы, была подогнана к градуировочным данным с помощью метода наименьших квадратов со взвешенными коэффициентами.

Таблица 6.15 – Характеристики погрешности «Рэндом драйвера» для различных категорий карбидов Th/U

Материал	Характеристики погрешности (СКП), %	
	Средняя случайная погрешность	Средняя систематическая погрешность
100 мкм; покрыт углеродом	0,76	1,56
от 200 до 250 мкм; покрыт углеродом	1,15	0,85
100 мкм; углерод, слои SiC	1,16	0,85
от 200 до 250 мкм; углерод, слои SiC	0,21	0,77
100 мкм; углерод, слои углеродистого SiC	1,46	0,76
от 200 до 250 мкм; углерод, слои углеродистого SiC	0,96	1,29

Все использованные стандартные образцы представляли собой технологические материалы, охарактеризованные с использованием титриметрического метода Дэвиса-Грея и содержащие от 100 до 400 г  $^{235}\text{U}$ . Для каждой категории было изготовлено по четыре стандартных образца. Нормировочный стандартный образец, который использовался для корректировки отклика прибора на дрейф эффективности ФЭУ, измерялся дважды в день. Еженедельно для контроля работоспособности прибора проводились параллельные измерения двух градуировочных стандартных образцов. Поправки, полученные с использованием монитора потока, также были сочтены важными, из-за разброса плотностей в металлических бутылках необходимая поправка составила от 3 % до 5 %.

Для электроники этой системы необходимо помещение с контролируемой температурой ( $\approx \pm 1^\circ\text{C}$ ) и электропитание без помех. Настройка данной системы требует от персонала знания оборудования активного НРА. Опыт, полученный от эксплуатации «Рэндом драйвера» Лос-Аламосской национальной лаборатории, оказался чрезвычайно полезен для конструирования и эксплуатации «Рэндом драйвера», изготовленного на заказ. Эта система использовалась для учетных измерений почти 2 года. Ее стоимость в 1978 году составляла 60 000 долларов США.

Регулируемый измеритель делений с изотопным источником ISAF

ISAF, сконструированный корпорацией «АйЭрТи», использовался для измерения содержания  $^{235}\text{U}$  во влажном иле в 2-литровых бутылках Nalgene и в цилиндрических жидкостных фильтрах (CUNO) в картонных контейнерах. Содержание  $\text{VOU}$  ( $>90\%$   $^{235}\text{U}$ ) варьировалось от 0 до 60 г в иле и от 0 до 15 г в фильтрах. Для анализа использовались тройные совпадения мгновенных нейтронов и гамма-квантов, образованных в результате делений, вызванных нейтронами источника  $^{241}\text{Am-Li}$ . Характеристики погрешности системы приведены в таблице 6.16.

Таблица 6.16 – Случайные и систематические погрешности ISAF

Материал	Содержание $^{235}\text{U}$ , использованное для оценки случайной погрешности, г	Средняя случайная погрешность (СКП), %	Содержание $^{235}\text{U}$ , использованное для оценки систематической погрешности, г	Средняя систематическая погрешность (СКП), %
Ил	20,6	2,43	14,7	8,3
Фильтры	2,5	3,89	2,8	9,6

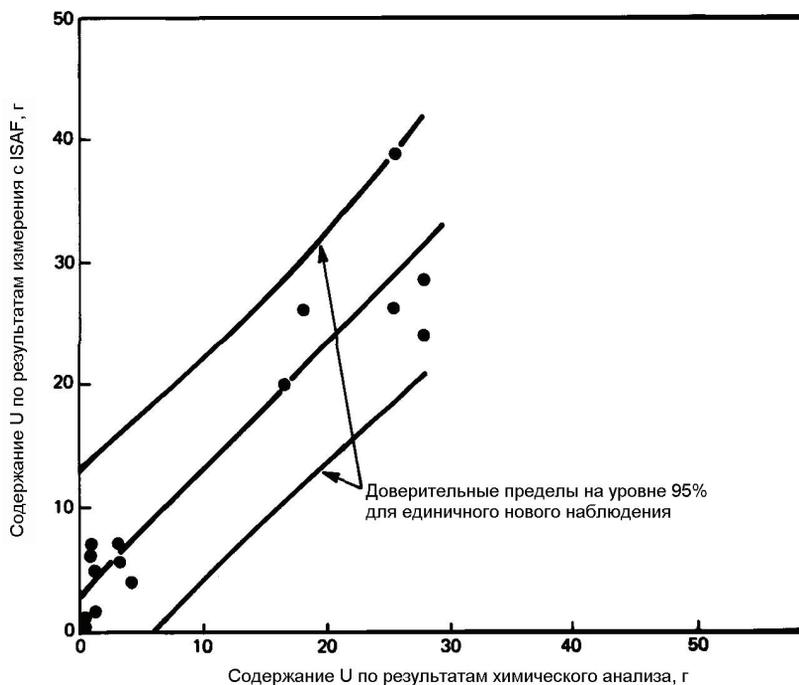


Рис. 6.35. Сравнение результатов анализа образцов ила BOU, полученных с помощью регулируемого измерителя делений с изотопным источником и методами химического анализа

Приведенные случайные погрешности получены в результате 15-16 параллельных измерений технологического материала, выполненных во время каждого из четырех отдельных 2-месячных интервалов. Для оценки систематической погрешности для фильтров были использованы данные 70 пар результатов химического анализа и измерений с помощью ISAF одного и того же технологического материала, а для ила были использованы данные 55 пар результатов. Эти данные были собраны за период в 16 месяцев. Содержание урана в иле и фильтрах регулярно анализируется с помощью ISAF. Содержимое выбранного контейнера обжигается и 80 – 300-граммовые порции ила или остатка фильтра выщелачиваются кислотой и анализируются методом Дэвиса-Грея. График вида  $R = a + bM$ , (где  $R$  – отклик прибора,  $M$  – масса  $^{235}\text{U}$ , а  $a$  и  $b$  – константы) подгоняется методом наименьших

квадратов к парам данных химического анализа и НРА за определенный период времени, а неопределенность этого графика используется для оценки систематической погрешности. На рисунках 6.35 и 6.36 представлены типичные данные, полученные за двухмесячный период для ила и фильтров, соответственно. Эти данные основаны на 100-секундных измерениях суммарного потока нейтронов и двух измерениях фона в день. За 1 день измерялись до 50 образцов ила и около 100 фильтров. Специальной подготовки образцов не требуется, кроме слива избыточной воды из образцов ила перед анализом.

ISAF использовался на протяжении 7 лет и не требовал специального контроля состояния окружающей среды.

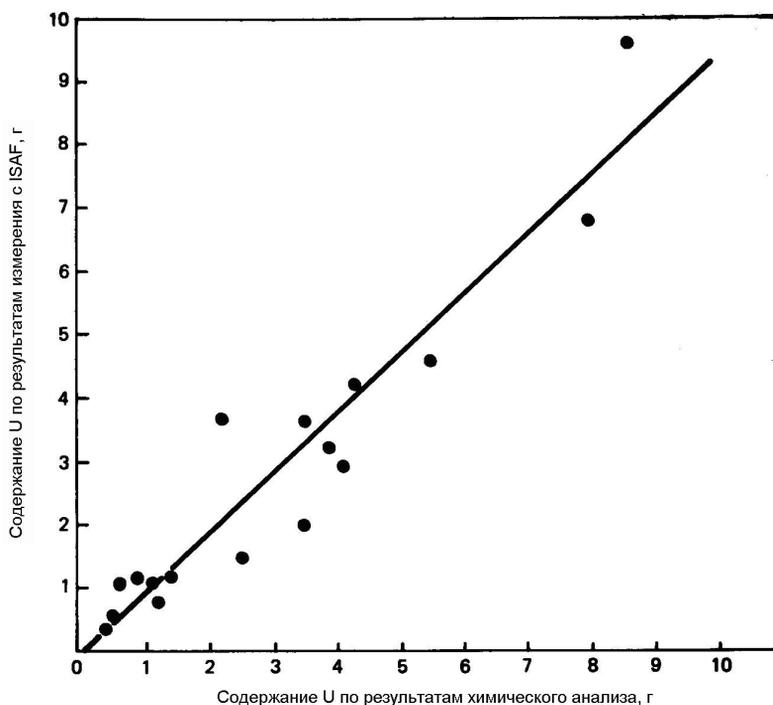


Рис. 6.36. Сравнение результатов анализа образцов фильтров с ВОУ, полученных с помощью регулируемого измерителя делений с изотопным источником и методами химического анализа

## 6.4.2 Активный колодезный счетчик совпадений

### Описание метода

Активный колодезный счетчик совпадений AWCC (Active Well Coincidence Counter) [64, 65] представляет собой расширенную версию пассивного колодезного счетчика нейтронов (раздел 5.2.2.3). Свое название прибор получил благодаря своей форме. Он состоит из двух концентрических колец детекторов тепловых нейтронов в кольцевом замедлителе. В центре расположен «колодец», в котором находится образец. На верху и внизу колодца расположены подпороговые нейтронные источники облучения. В качестве признака того, что произошли события деления прибор регистрирует «медленные» совпадения. Сочетание замедления

и большого количества (42) нейтронных счетчиков приводит к высокой эффективности регистрации нейтронов. Вследствие довольно длительного времени, необходимого для замедления нейтронов до тепловых энергий и их регистрации, необходимо использовать методики с медленными схемами регистрации совпадений с воротами совпадений от 16 до 128 мкс. Основным недостатком данного прибора является высокий фон случайных совпадений, вызванный присутствием источника облучения.

#### *Области применения*

Этот прибор способен измерять  $^{233}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$  в любой твердой форме, при условии, что размеры образца достаточно небольшие, чтобы разместиться в измерительной полости (колодце). Типичные размеры полости составляют 15 см в диаметре и 40 см в глубину. Устройство довольно легкое по весу и является транспортабельным. В отличие от быстрых систем совпадений, описанных в разделе 6.4.1, активный колодезный счетчик совпадений может применяться для измерения делящихся материалов в присутствии значительного фона гамма-излучения.

#### *Характеристики погрешности*

Случайная погрешность при анализе высокообогащенного порошка  $\text{U}_3\text{O}_8$  варьируется от 6 % для образцов, содержащих 250 г  $^{235}\text{U}$ , до 0,5 % для образцов, содержащих 2000 г  $^{235}\text{U}$ . При анализе металлических дисков ВОУ случайная погрешность находилась в диапазоне от 3,2 % для 500 г  $^{235}\text{U}$  до примерно 0,5 % для 4000 г  $^{235}\text{U}$ .

#### *Оборудование*

На рисунке 6.37 представлен эскиз активного колодезного счетчика совпадений AWCC. В кольцевом полиэтиленовом замедлителе установлены 42 счетчика, наполненных  $^3\text{He}$ . (Как вариант, возможно применение пропорциональных счетчиков с  $\text{BF}_3$ ). Измерительная полость облицована никелевым отражателем и кадмиевыми экранами с целью предотвращения дальнейшего деления в образце тепловыми нейтронам, возникающим в полиэтилене. Источники, обычно  $^{241}\text{Am-Li}(\alpha, n)$ , размещены в пробках сверху и снизу колодца. Пробки обеспечивают некоторое экранирование детекторов от нейтронов источника и тем самым снижают скорость счета случайных совпадений. Применение двух источников обеспечивает довольно однородный вертикальный отклик  $\pm 2\%$  на длине 13 см. Также предусмотрена возможность установки источника облучения на боковой стенке колодца. По оценке, оптимальная интенсивность источника составляет  $(1 - 5) \times 10^4$  нейтр./с. Все компоненты, включая электронику, устанавливаются на тележку, что обеспечивает удобство перевозки. Примерная стоимость счетчика AWCC составляет 100 000 – 150 000 долларов США.

На рисунках 6.38 и 6.39 представлены кривые отклика для высокообогащенного порошка  $\text{U}_3\text{O}_8$  и  $\text{U}_3\text{O}_8$ , смешанного с графитом, а также металлических дисков ВОУ, соответственно. Временные ворота совпадений для этих данных составили 64 мкс.

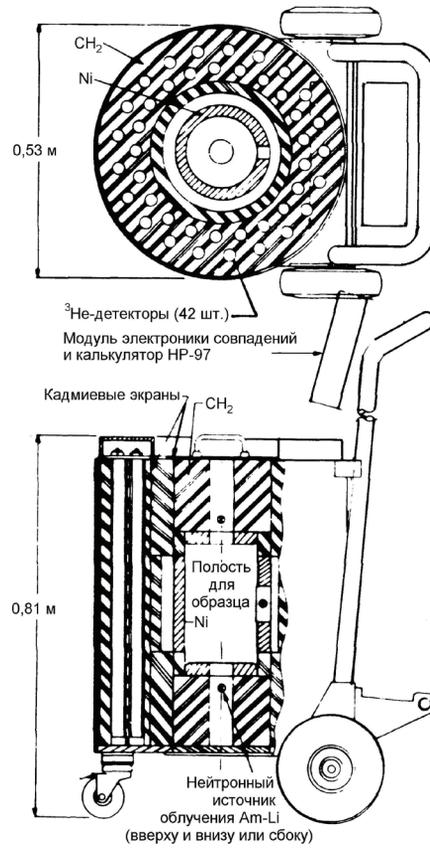


Рис. 6.37. Эскиз лабораторного прототипа активного колодезного счетчика совпадений АWСС. Внутренние компоненты из Ni, CH<sub>2</sub> и Cd могут сниматься для проведения испытаний и оценки

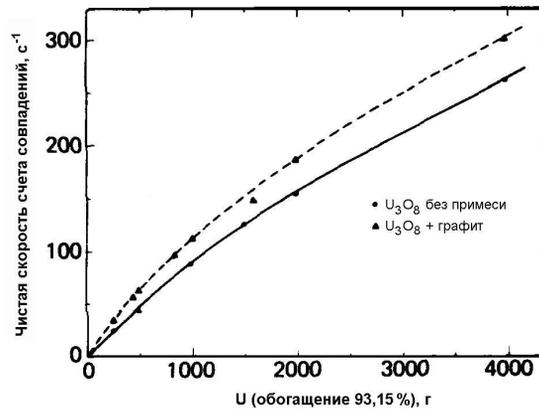


Рис. 6.38. Зависимость отклика активного колодезного счетчика совпадений от содержания  $U$  для порошка высокообогащенного  $U_3O_8$  и  $U_3O_8$  смешанного с графитом

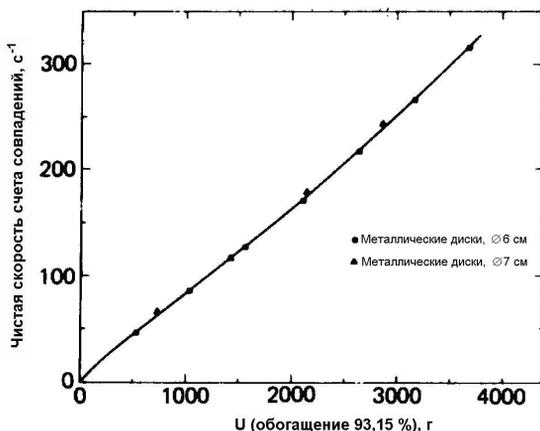


Рис. 6.39. Зависимость отклика активного колодезного счетчика совпадений от содержания  $U$  для металлических дисков ВОО

#### Основные источники погрешности

Основным источником погрешности является высокая скорость счета случайных совпадений. Как уже говорилось в разделе 6.4.1, эту скорость счета можно измерить и внести соответствующие поправки. Другие источники погрешности являются общими с другими системами активного НРА: статистика счета, эффекты матрицы и отсутствие хороших стандартных образцов.

#### Требования по контролю качества измерений

Как и для всех устройств активного НРА, для градуировки колодезного счетчика необходимы стандартные образцы. Более подробная информация по контролю качества измерений и стандартным образцам имеется в разделах 6.1.2 и 6.1.3.

#### Требования по анализу результатов измерений

Анализ данных является простым и может быть выполнен с помощью небольшого, желательно программируемого, калькулятора.

## 6.5 Методики на основе запаздывающих гамма-квантов

В некоторых системах активного НРА в качестве характеристического излучения используются запаздывающие гамма-кванты деления. Такими гамма-квантами обычно считают те, которые испускаются после деления приблизительно через  $5 \times 10^{-8}$  с или более. В течение первой минуты после деления испускаются от шести до восьми запаздывающих гамма-квантов, в то время как запаздывающих нейтронов в среднем испускается лишь 0,05 или менее на одно деление. Бóльший выход запаздывающих гамма-квантов означает возможность добиться бóльшей чувствительности, чем при использовании запаздывающих нейтронов. Средняя энергия запаздывающих гамма-квантов составляет приблизительно 1 МэВ, что обеспечивает достаточно хороший выход излучения из образца. Гамма-кванты, используемые в пассивном НРА, напротив, имеют более низкую энергию.

До настоящего времени во всех системах на основе измерения запаздывающих гамма-квантов в качестве источника облучения применяется  $^{252}\text{Cf}$ , но возможно применение и других источников. Системы на основе измерений запаздывающих гамма-квантов можно разделить на две группы: сканеры топливных стержней и системы анализа небольших образцов.

### 6.5.1 Сканеры топливных стержней

#### *Описание метода*

Сканеры топливных стержней используются для двух целей: 1) определение общего содержания делящегося материала в топливном стержне и 2) определение разброса содержания делящегося материала между таблетками.

Типичные технические требования для сканеров состоят в том, чтобы вероятность обнаружения таблеток, выходящих за пределы технических условий более чем на 10 %, составляла 95 %, а вероятность выбраковки топливных стержней, содержащих таблетку, ложно считающейся выходящей за рамки технических условий, не превышала 5 %. Ложная выбраковка происходит, когда количество импульсов, соответствующее конкретной таблетке, является аномально высоким или низким вследствие статистической флуктуации в скорости счета. Поскольку количество таблеток в стержне может достигать нескольких сотен, норма ложных выбраковок на таблетку не должна превышать одной на несколько тысяч таблеток. Для достижения таких характеристик требуется высокая скорость счета, приблизительно  $10^5$  имп/с [66]. Для достижения данной скорости счета необходимо использовать довольно мощные источники в диапазоне от 0,4 до 4 мг  $^{252}\text{Cf}$  (от  $10^9$  до  $10^{10}$  нейтр./с).

Измерение осуществляется в два или три этапа. Сначала измеряется фон в отсутствие топливного стержня. Это измерение необходимо, поскольку детекторы и источник обычно изолированы не полностью. Затем, если стержень содержит плутоний, или если этот же стержень активно сканировался за несколько часов до данного сканирования, производится пассивное сканирование стержня для определения его фона. Пассивное измерение может также использоваться для определения разброса содержаний между таблетками в плутонийсодержащем топливе. Затем стержень передвигают: сначала вдоль источника облучения для вызова делений, затем к детекторам для измерения запаздывающих гамма-квантов. В одной из систем запаздывающие гамма-кванты используются для определения как общего количества делящегося материала, так и для определения разброса содержаний делящегося материала между таблетками. В другой системе запаздывающие гамма-кванты используются только для определения разброса содержаний между таблетками, а для анализа количества делящегося материала используются мгновенные или запаздывающие нейтроны.

#### *Области применения*

Этим методом измерялись топливные стержни для легководных ядерных реакторов (LWR), реакторов с кипящей водой (BWR) и быстрых реакторов-размножителей (FBR). Степень обогащения урана в топливных стержнях реакторов LWR и BWR варьировалось от 0,7 % до 4 %. Топливные стержни реактора FBR

содержали 25 %  $\text{PuO}_2$  и 75 %  $\text{UO}_2$ . Длина стержней составляла от 6 до 17 футов (1,83 – 5,18 м).

#### *Характеристики погрешности*

Погрешность определения общего содержания делящегося материала с помощью сканера топливных стержней составляет около 1 %. Вероятность ложного определения хорошего стержня, как выходящего за рамки технических условий, составляет приблизительно от 1 % до 5 %. Характеристики сканеров топливных стержней приведены в таблице 6.17.

#### *Оборудование*

Типичный сканер топливных стержней, представленный на рисунке 6.40 [67], состоит из бочки в форме цилиндра или прямоугольного параллелепипеда, в которой размещены источник, замедлитель и детектор. Нейтроны источника  $^{252}\text{Cf}$  сильно замедляются для достижения большего соотношения отклика делящихся изотопов к отклику воспроизводящих изотопов. Типичные замедлители изготавливаются из полиэтилена, гидрида циркония, тяжелой воды или сочетания данных материалов. Степень замедления зависит от содержания делящегося материала. Аккуратное экранирование вокруг детекторов необходимо для снижения фона от гамма-квантов источника и вторичных гамма-квантов. Также необходима биологическая защита для обеспечения безопасности персонала.

Для обеспечения необходимой пропускной способности сканеры стержней имеют от двух до шести каналов. Для обеспечения одинакового облучающего потока в каждом канале, каналы располагаются симметрично вокруг источника. В качестве детекторов гамма-квантов используются либо NaI, либо пластмассовые сцинтилляторы. В одном канале может использоваться один или несколько детекторов, каждый из которых коллимирован для обзора только небольшого количества топливных таблеток. Применять детекторы с йодидом натрия имеет смысл только при скоростях счета до приблизительно  $(2 - 3) \times 10^5$  имп/с. При больших скоростях счета используются пластмассовые сцинтилляторы. NaI можно применять при высоких скоростях счета (по существу, при неограниченной скорости счета), если детектор работает в токовом режиме – измеряется мгновенное значение тока, а не регистрируются отдельные импульсы. Однако в токовом режиме пропадает информация об амплитуде импульса (энергии). При высоком уровне фона это нежелательно, поскольку информацию об амплитуде импульса можно использовать для дискриминации фона, который обычно имеет более низкую энергию, чем запаздывающие гамма-кванты.

Если в качестве характеристического излучения используются также и нейтроны, система будет включать детектор нейтронов, например, пропорциональный счетчик с  $^4\text{He}$  для регистрации быстрых нейтронов или пропорциональный счетчик с  $^3\text{He}$  для регистрации тепловых нейтронов.

Таблица 6.17 – Характеристики погрешности сканеров топливных стержней<sup>1)</sup>

Прибор	Тип топлива	Пропускная способность, стержней/ч	Разброс между таблетками <sup>2)</sup> , %	Вероятность ложной выбраковки <sup>3)</sup> , %	Характеристики погрешности, %	
					Случайная погрешность <sup>4)</sup>	Систематическая погрешность <sup>4)</sup>
Сканер стержней фирмы «Дженерал Электрик»	Реактор BWR	от 60 до 90	Нет данных	Нет данных	1,5	0,5
Коммерческий сканер стержней	Реактор LWR	от 80 до 120	10	от 2 до 5	( <sup>5)</sup> )	( <sup>5)</sup> )
Система анализа таблеток и тепловыделяющих элементов PAPAS	Реактор LWR	от 25 до 30	7	от 2 до 5	( <sup>6)</sup> )	( <sup>6)</sup> )
Сканер стержней реактора FBR	Реактор FBR	12	от 3,4 до 6	1	1	0,2

1) В этой таблице не представлены данные из обзора производственных установок.

2) Способность обнаруживать разброс содержания между таблетками в размере представленного количества или более с доверительной вероятностью 95%, кроме системы PAPAS, для которой доверительный уровень составляет 97,5%.

3) Процент всех стержней, ложно сочтенных выходящими за рамки технических условий.

4) Погрешности приведены для суммарного содержания делящегося материала на стержень и рассчитаны для уровня 1σ.

5) Суммарная погрешность составляет от 0,25 % до 1 %.

6) Суммарная погрешность составляет 1 %.

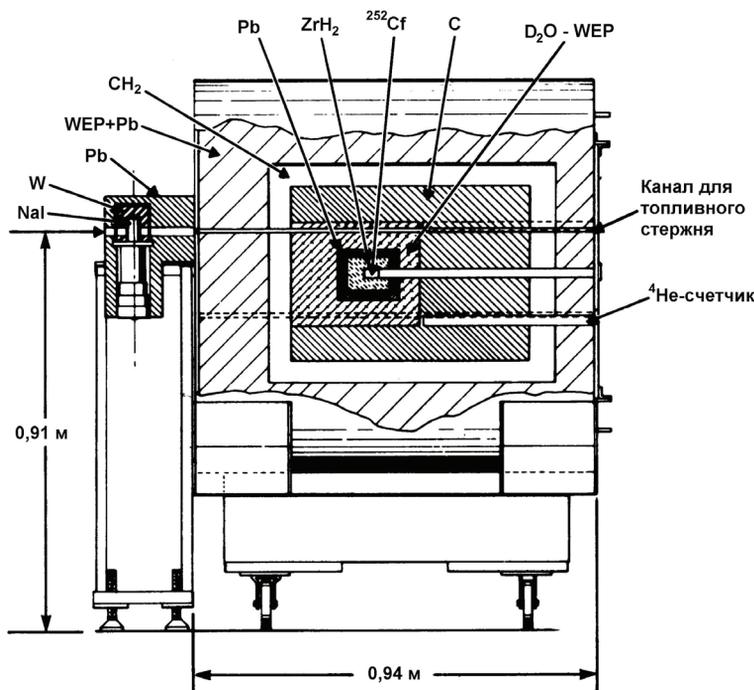


Рис. 6.40. Эскиз системы анализа таблеток и тепловыделяющих элементов PAPAS. Направление движения топливного стержня – справа налево. (WEP – полиэфир с водным наполнением)

Обычно для измерения полной длины столба топлива и поиска зазоров между таблетками в систему встраивается гамма-плотномер. Для перемещения топливных стержней через сканер с постоянной скоростью были разработаны устройства с ремнями, цепным приводом или толкающим механизмом. Сейчас имеются автоматические устройства, принимающие по 30 – 50 топливных стержней и загружающие их по одному в привод для топливных стержней. Сканеры стержней с высокой пропускной способностью стоят от 300 000 до 500 000 долларов США.

#### Основные источники погрешности

Для анализа общего содержания делящегося материала топливных стержней особенно важно наличие надлежащих стандартных образцов, поскольку требуется высокая точность. Для одной из систем [68] оцененные погрешности, связанные со стандартными образцами и градуировкой, составляют (1) погрешность градуировочного графика  $\approx 0,2\%$ ; (2) разброс в длине топлива  $< 0,4\%$  при изменении в длине топлива  $0,4\%$ ; (3) стандартная неопределенность содержания делящегося материала от  $1,3\%$  до  $1,6\%$  при неопределенности  $\approx 0,5\%$ ; и (4) погрешность для вогнутых таблеток в стандартных стержнях и невогнутых таблеток в неизвестном стержне (и наоборот)  $0,2\%$ . Погрешности, возникающие из-за разброса длин, можно сократить путем проведения отдельных измерений с помощью гамма-плотномера.

Источник погрешности, характерный для систем, анализирующих два и более образца одновременно, таких как многоканальные сканеры стержней, называется перекрестным искажением. Перекрестное искажение – это возрастание скорости счета в одном канале, обусловленное присутствием топливного стержня в другом канале. Существуют две возможные причины: (1) замедленные нейтроны от одного стержня вызывают деление в другом и (2) регистрация нейтронов деления от стержня в одном канале детектором в другом канале. Первая причина является доминирующей. Перекрестное искажение можно компенсировать путем градуировки прибора в том режиме, в котором он будет использоваться. Например, если прибор имеет четыре канала, тогда градуировочные стержни для всех каналов должны использоваться одновременно. Для одной из систем оценка погрешности из-за перекрестного искажения составила приблизительно 0,2 %.

При измерении разбросов содержания между таблетками основными источниками погрешности являются статистика счета и сбой механизма подачи стержней. Типичная погрешность для каждого фактора составляет  $\approx 1\%$ . Хотя скорости счета для сканеров стержней довольно высоки, погрешности тоже могут быть высокими вследствие необходимости найти небольшие отличия между большим количеством образцов. В принципе, эту погрешность можно снизить путем использования более мощного источника облучения.

#### *Требования по контролю качества измерений*

Как и для всех методик активного НРА, стандартные образцы должны соответствовать производственным топливным стержням во всех аспектах, включая перекрытие интересующего диапазона обогачений. Типовой процесс изготовления стандартного образца топливного стержня следующий: из технологической линии отбирается уран, смешивается, берется образец и анализируется на степень обогачения и примеси. Перед производством таблеток оборудование, применяемое при изготовлении топливных таблеток, тщательно очищается. Выбранные для топливного стержня трубки измеряют, чтобы убедиться, что разброс толщины стенок соответствует техническим условиям. Масса топливных таблеток в стержне определяется путем взвешивания с помощью весов, откалиброванных по стандартным образцам, соответствующим стандартным образцам массы Национального бюро стандартов США. Затем стержень герметизируется в соответствии со стандартной технологией производства.

Градуировочные графики обычно имеют вид  $R = a(1 - e^{-bM})$ , где  $R$  – отклик,  $M$  – масса,  $a$  и  $b$  – константы. Количество используемых стандартных образцов должно хотя бы на один превышать число коэффициентов в уравнении градуировки. Обычно сканер стержней градуируют в начале серии измерений, а затем с некоей периодичностью повторно измеряют один градуировочный стержень для контроля (и введения поправки на дрейф).

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Для анализа больших массивов получаемых данных в реальном времени необходим компьютер. Однако, в принципе, это не обязательно; суммарное число импульсов может накапливаться на пересчетных устройствах, а информация

о разбросе содержания между таблетками может записываться на диаграммный самописец. Использование компьютера ускоряет процесс и позволяет применить для обработки данных о разбросе содержания таблеток различные программы сглаживания данных. Методики сглаживания бывают разными: от суммирования последовательных импульсов до обращения свертки Фурье. Во всех существующих сканерах топливных стержней для сбора и обработки данных в реальном времени используется компьютер.

#### *Обзор выбранной литературы*

Сканер стержней корпорации «Дженерал Электрик» [69]

Этот прибор измеряет топливные стержни реактора типа ВWR с обогащением по  $^{235}\text{U}$  от 0,7 % до 3,3 % (и выше). Сканер стержней измеряет плотность топливного стержня, обогащение и содержание делящегося материала. Плотность и длина топливного стержня контролируются с помощью гамма-плотномера с источником  $^{137}\text{Cs}$  и детектором NaI.

1-тонная бочка для облучения, содержащая источник облучения  $^{252}\text{Cf}$  массой 3 мг, имеет шесть расположенных симметрично вокруг центра каналов для одно-временного анализа шести топливных стержней. В качестве замедлителя используется полиэфир с водным наполнением на 65% (WEP). Внешнюю часть бочки составляют бор и свинец, обеспечивающие биологическую защиту. Для измерений интенсивности запаздывающих гамма-квантов используются пластмассовые сцинтилляторы (NE102), экранированные и коллимированные свинцом и вольфрамом. Для избежания значительных потерь на мертвое время из-за высокой скорости счета в диапазоне от 100 000 до 500 000 имп/с используется серийно выпускаемая быстрая электроника (разрешение пары импульсов 20 нс). Интервалы регистрации соответствуют ходу топливного стержня на 1/8 дюйма (3,2 мм). Общее время хода одного стержня составляет около 4 мин (при пропускной способности 90 стержней в час). Производятся вычисления общего содержания делящегося материала и обогащения, откорректированного по плотности.

При определении общего содержания делящегося материала в одном стержне случайная погрешность составляет 1,5 %, а систематическая погрешность равна 0,5 %.

Коммерческие сканеры стержней [70]

Данные сканеры применяются для измерения стержневых тепловыделяющих элементов реактора LWR. Все сканеры определяют общее содержание делящегося материала и разброс содержания между таблетками для топлива НОУ. Некоторые сканеры могут измерять те же величины для топлива из смеси оксидов.

В большинстве выпускаемых приборов для возбуждения делений используется источник  $^{252}\text{Cf}$ , а для измерения запаздывающих гамма-квантов – детекторы NaI. В одном из приборов, изготовленном корпорацией «АйЭрТи», детекторы функционируют в токовом режиме. Сканер имеет по два детектора в каждом из двух независимых каналов облучения. Выходной сигнал одного из детекторов запаздывает по отношению ко второму для корректировки эффекта сканирования одной и той же области стержня в различные моменты времени. Другой коммерческий сканер

топливных стержней, созданный Национальной ядерной корпорацией, имеет четыре канала.

Типичные характеристики доступного сканера топливных стержней следующие:

- 1) Суммарная погрешность (случайная и систематическая) определения общего содержания делящегося материала: от 0,25 % до 1 %.
- 2) Обнаружение разброса содержания между таблетками: разброс в 10 % при доверительной вероятности 95 %.
- 3) Ложная выбраковка нормальных стержней: от 2 % до 5 %.
- 4) Пропускная способность: от 80 до 100 стержней в час.

Система анализа таблеток и тепловыделяющих элементов PAPAS [67, 71]

Сканер топливных стержней PAPAS (Pin and Pellet Assay System), спроектированный и сконструированный в Лос-Аламосской национальной лаборатории, применяется для измерения топливных стержней реактора LWR с обогащением до 3 %. Общее содержание делящегося материала измеряется путем регистрации мгновенных нейтронов деления с помощью смещенного по энергии счетчика, наполненного  $^4\text{He}$ . Анализ разброса содержания между таблетками производится путем измерения испускания запаздывающих гамма-квантов деления с помощью детекторов NaI размером 2×2 дюйма (51×51 мм) с  $\frac{3}{4}$ -дюймовыми (19 мм) сквозными отверстиями. На рисунке 6.40 представлен поперечный разрез PAPAS. В нем имеется четыре канала облучения. Скорость сканирования стержня составляет 8 фут/мин (2,4 м/мин) (приблизительно 2 мин на стержень). PAPAS может измерять общее содержание делящегося материала с точностью выше 1 %. Таблетки, выходящие за пределы технических условий на 7 %, регистрируются в 97,5 % случаев.

Сканер стержней быстрого реактора-размножителя [72-74]

Этот сканер был спроектирован для топливных стержней быстрого реактора-размножителя типа FBR и использует методики как активного, так и пассивного НРА для измерения общего содержания делящегося материала и разброса содержания между таблетками. На рисунке 6.41 представлен эскиз данного сканера. Источник  $^{252}\text{Cf}$  массой 600 мкг помещен в центр цилиндрической замедляющей сборки, предназначенной для обеспечения интенсивного потока быстрых ( $E_n < 1 \text{ МэВ}$ ) воздействующих нейтронов и высокого отношения сечений деления делящихся изотопов к сечениям деления воспроизводящих изотопов. Сборка состоит из вольфрамового сердечника радиусом 2,5 см, окруженного бериллиевой оболочкой толщиной 7,5 см, а затем 5 см никеля и свинца внутри борированного полиэфира с водным наполнением WEP. Детекторы состоят из двух кристаллов NaI размером 5×5 дюймов (12,7×12,7 см), каждый из которых имеет сквозное отверстие и просматривается двумя фотоумножителями.

Последовательность измерений начинается с определения фоновой скорости счета от необлученного стержня путем его передвижения вдоль детекторов (на рисунке 6.41 – слева направо) со скоростью 6 см/с. Затем направление движения меняется на противоположное, и облученный стержень вытягивается со скоростью 0,9 см/с, в течение этого времени одновременно производятся измерения общего содержания делящегося материала и разброса содержания между таблетками. Общее содержание делящегося материала определяется путем измерения запаз-

дывающих гамма-квантов с энергией выше 1,2 МэВ. Разброс содержания между таблетками определяется путем измерения гамма-квантов  $Pu$  в диапазоне энергий от 100 до 500 кэВ и измерения гамма-квантов  $^{241}Am$  с энергией 60 кэВ. Гамма-кванты в диапазоне энергий от 100 до 500 кэВ позволяют измерить количество делящегося плутония в стержне, они коллимируются щелью шириной 0,51 см для пространственного разрешения. Поскольку изменения в скорости счета от таблетки к таблетке могут быть вызваны разбросом в изотопном составе плутония, а также его содержании, с целью разделения этих эффектов проводится еще одно измерение. Это измерение, используемое в качестве монитора партии, представляет собой измерение упомянутых выше гамма-квантов с энергией 60 кэВ. Каждая партия топлива идентифицируется по отношению  $^{241}Am/Pu$ , поскольку накопление  $^{241}Am$  начинается с момента последнего химического разделения  $Pu$  и  $Am$ . Для коллимации гамма-квантов с энергией 60 кэВ используется щель шириной 0,16 см. Эта узкая щель дает очень высокое разрешение при определении разброса содержания между таблетками. Ни та, ни другая щель, используемая при измерении разброса содержания между таблетками, не ослабляет значительно запаздывающие гамма-кванты с высокой энергией, используемые для измерения общего содержания делящегося материала.

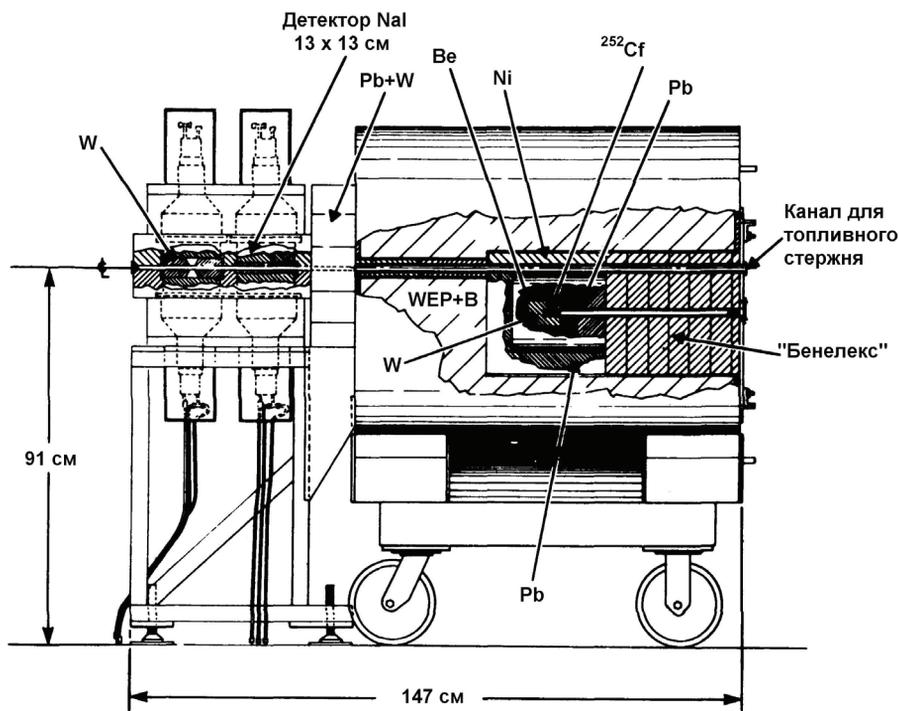


Рис. 6.41. Эскиз системы анализа на быстрых нейтронах  $^{252}Cf$  для топливных стержней реактора типа FBR. Запаздывающие гамма-кванты делений, вызванных облучением быстрыми нейтронами, регистрируются с помощью двух детекторов NaI, которые также измеряют пассивное гамма-излучение с целью определения неоднородности содержания между таблетками. (WEP – полиэфир, наполненный водой)

Для одного топливного стержня систематическая погрешность сканера составляет приблизительно 0,2 %, а случайная погрешность – приблизительно 1 % при измерении общего содержания делящегося плутония в стержневых теплоделяющих элементах установки FFTF.

### 6.5.2 Системы анализа небольших образцов

#### *Описание метода*

Для анализа ЯМ в небольших образцах были также специально разработаны системы, применяющие  $^{252}\text{Cf}$  в качестве источника облучения и запаздывающие гамма-кванты деления в качестве характеристического излучения. Базовая процедура измерения состоит из трех этапов. Сначала измеряется фон при размещении образца рядом с детектором. (Измерение фона необходимо, так как источник и детектор обычно не полностью изолированы. Также, если образец содержит плутоний, его гамма-излучение будет давать вклад в фон). Потом образец облучают. Наконец, его быстро перемещают к детектору, и происходит измерение.

#### *Области применения*

Данные устройства разработаны для анализа небольших образцов: например, топливных таблеток легководного ядерного реактора, ампул с порошком и топливных стержней высокотемпературного газоохлаждаемого ядерного реактора.

#### *Характеристики погрешности*

Характеристики систем анализа небольших образцов приведены в таблице 6.18.

**Таблица 6.18 – Характеристики погрешности систем анализа небольших образцов <sup>1)</sup>**

Образец	Время анализа, мин	Случайная погрешность, %	Систематическая погрешность, %	Точность, %
Топливные таблетки реактора BWR; 3,3 % $^{235}\text{U}$	2	0,33	0,3	–
Топливные таблетки реактора BWR; природный уран	2	0,73	0,3	–
$\text{UO}_2$ в полиэтиленовых ампулах	–	0,4	–	0,83 <sup>2)</sup>
Скрап $\text{UO}_2$ в полиэтиленовых ампулах	2	2	–	4 <sup>2)</sup>
Топливные таблетки реактора BWR: от 5 до 30				
Общее содержание делящихся материалов		–	–	0,5
Обогащение		–	–	1,5

1) В эту таблицу не включены данные из обзора производственных установок.

2) Смещение.

### Оборудование

Системы анализа небольших образцов представляют собой транспортабельные устройства, состоящие из камеры облучения, источника, системы подгонки спектра, экранированного детектора и механизма подачи образца. Образец подается с помощью кабеля или толкающего механизма. В качестве детектора используется кристалл NaI со сквозным отверстием для размещения образца. Наличие сквозного отверстия ограничивает максимальный размер образца. На рисунках 6.42 и 6.43 представлены две системы анализа небольших образцов [75, 76].

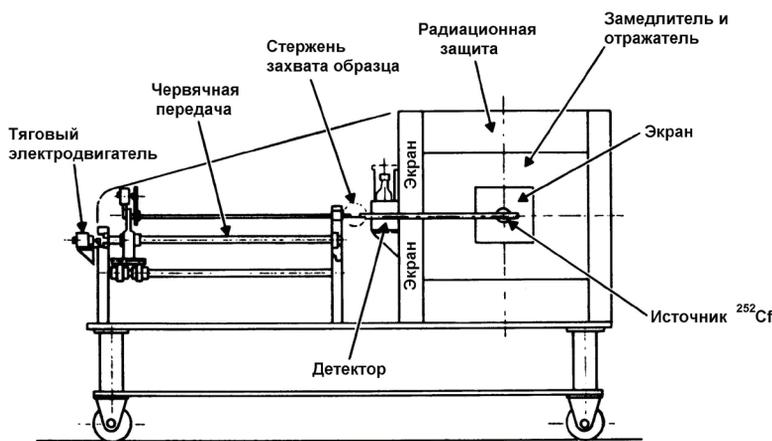


Рис. 6.42. Эскиз высокоточной системы анализа небольших образцов SSAS компании «Галф Рад Тех» (сейчас корпорация «АйЭрТи»)

### Основные источники погрешности

При использовании хорошо охарактеризованных стандартных образцов точность анализа ограничивается только статистикой счета. Если для градуировки используются плохо охарактеризованные стандартные образцы, они будут основным источником погрешности. Для использованных времен измерения и выходов нейтронов источника вклад статистики счета в относительную погрешность составляет от 0,1 % до 0,2 %. Потенциальными источниками погрешности являются определение времени и перемещение образца. Время подачи образца должно быть воспроизводимо с точностью до 10 мс, чтобы доля запаздывающих гамма-квантов, испускаемых перед интервалом измерения, была постоянной.

### Требования по контролю качества измерений

Для градуировки необходимы хорошо охарактеризованные стандартные образцы, близкие по составу измеряемым образцам. Для гарантии стабильности системы необходимы регулярные проверки.

### Требования по анализу результатов измерений

Требования к анализу результатов измерений довольно просты, и их обработка может выполняться на небольшом калькуляторе, хотя программируемый калькулятор значительно облегчит задачу.

## Обзор выбранной литературы

## Система анализа небольших образцов SSAS [75]

Система SSAS (Small Sample Assay System) предназначена для анализа небольших образцов, таких как спеченные топливные таблетки, неспеченные таблетки, ампулы с продуктом и отходами с  $UO_2$  и топливные стержни высокотемпературного газоохлаждаемого ядерного реактора.

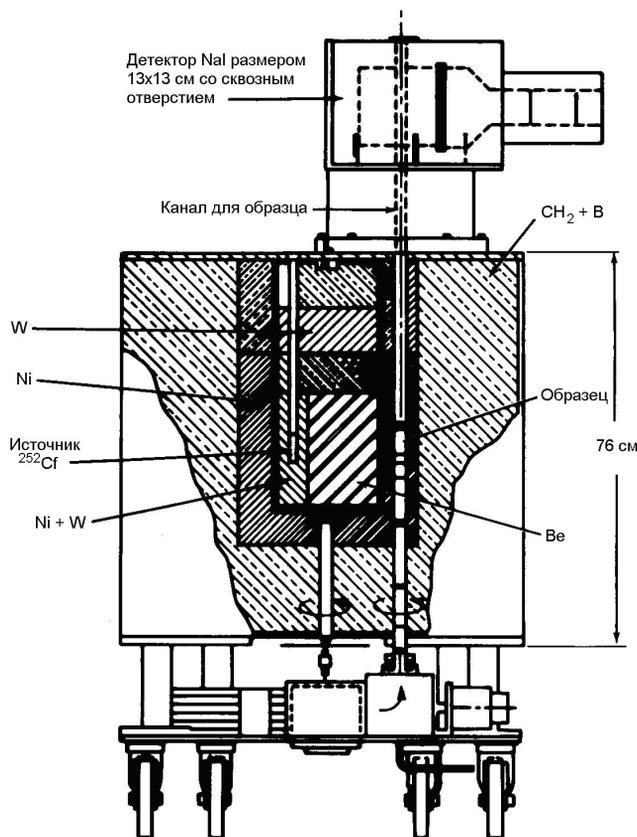


Рис. 6.43. Эскиз многоэнергетической системы анализа с калифорнием MECAS с вращающимся сердечником из Be и Ni

Эскиз системы SSAS представлен на рисунке 6.42. Замедленные нейтроны от источника  $^{252}Cf$  массой 50 мкг облучают образец. После облучения образец перемещается к детектору NaI со сквозным отверстием, и происходит регистрация гамма-квантов. Доступно два типа электроники – с регистрацией числа импульсов и интегрированием тока. Выходные данные распечатываются на принтере. Базовый временной цикл состоит из измерения фона в течение 30 с, облучения в течение 30 с и измерения в течение 30 с. Приблизительная стоимость SSAS составляет от 50 000 до 75 000 долларов США.

Была проведена серия измерений топливных таблеток реактора BWR с обогащением от 0,7 % до 3,3 %. Случайная погрешность (СКП) составила от 0,33 % (для таблеток с обогащением 3,3 %) до 0,73 % для таблеток из природного урана

(0,7 %  $^{235}\text{U}$ ). Таблетки с обогащением 3,3 % были проанализированы также методом активационного анализа с регистрацией запаздывающих нейтронов деления при облучении с помощью реактора (см. раздел 6.2.4). После сравнения результатов SSAS с результатами анализа с облучением от реактора была выявлена систематическая погрешность SSAS, равная 0,3 %. В другом измерении был проанализирован 21 образец оксида урана в полиэтиленовых ампулах. Каждый образец анализировался четыре раза с повторяемостью 0,4 %. Отклонение общей массы от заданной массы составило 0,83 %. В еще одном измерении были измерены четыре образца скрапа  $\text{UO}_2$ . Здесь было наибольшее отклонение от известного значения, составившее 7 %, что, скорее всего, явилось результатом плохих стандартных образцов.

Многоэнергетическая система анализа с калифорнием MECAS [76, 77]

Система MECAS (**M**ultienergy **C**alifornium **A**ssay **S**ystem) предназначена для работы с небольшими образцами, диаметром максимум один дюйм (25,4 мм), такими как топливо высокотемпературного газоохлаждаемого ядерного реактора, топливные таблетки быстрого реактора-размножителя и легководного реактора.

Уникальной особенностью данного прибора является система подгонки нейтронного спектра. Для получения различных нейтронных спектров облучения можно менять замедлитель. Данный прибор представлен на рисунке 6.43. Источник  $^{252}\text{Cf}$  массой 250 мкг размещен в стороне от центра в никелевом и вольфрамовом отделении замедлителя. Замедлитель выполнен из бериллия. Если замедлитель повернут к измерительной полости бериллиевой стороной, образец будет облучаться мягким спектром со средней энергией 500 эВ. Когда замедлитель повернут таким образом, что на измерительную полость смотрит часть из никеля и вольфрама, получается более жесткий спектр со средней энергией 400 кэВ. Положение замедлителя управляется шаговым электродвигателем.

С помощью кабеля Teleflex образец перемещается из положения для облучения к детектору NaI размером 5×5 дюймов (12,7×12,7 см), где происходит регистрация запаздывающих гамма-квантов. Место размещения и время перемещения образца, выбор энергии замедлителя, сбор и обработка данных осуществляются под контролем миникомпьютера. Приблизительная стоимость системы MECAS составляет 125 000 долларов США.

С помощью метода двух спектров был проведен анализ шести ампул, содержащих по четыре таблетки реактора BWR с  $\text{UO}_2$  на содержание как  $^{235}\text{U}$ , так и  $^{238}\text{U}$ . Содержание делящегося материала было измерено с точностью 0,5 % (по сравнению с химическим анализом), а обогащение с точностью до 1,5 % (по сравнению с обогащением, указанным производителем топлива). Приблизительное время измерения составило от 5 до 30 мин на образец.

## 6.6 Методики с использованием ускорителя электронов

Гамма-кванты высоких энергий способны вызывать деление ЯМ, это процесс, известный как фотоделение. Эффективная пороговая энергия фотоделения составляет как для делящихся, так и для воспроизводящих изотопов приблизительно

6 МэВ, но деление происходит и при более низкой энергии, хотя и с гораздо меньшей вероятностью. Эти высокоэнергетические гамма-кванты можно производить с помощью линейного электронного ускорителя (ЛЭУ) [78 – 83]. Образование квантов происходит, когда электронный пучок ЛЭУ ударяет в мишень, выполненную из материалов с высоким атомным номером, таких как золото, вольфрам или тантал. По мере того, как электроны замедляются (теряют энергию) в мишени, они производят гамма-кванты в виде тормозного излучения. Энергетический спектр квантов находится в диапазоне от нуля до «конечной» энергии, соответствующей энергии электронного пучка. Эти кванты могут непосредственно использоваться для анализа ЯМ с помощью реакции фотоделения. Они также могут использоваться в целях анализа опосредованно, путем образования фотонейтронов в реакциях  $D(\gamma, n)$  и  $Be(\gamma, n)$ . В этом разделе будут рассмотрены обе методики.

### 6.6.1 Методика на основе фотоделения

#### *Описание метода*

В основе анализа ЯМ с используемыми в качестве воздействующего излучения образованными ЛЭУ квантами лежит реакция фотоделения. Хотя эффективный порог для этой реакции как для делящихся, так и для воспроизводящих изотопов составляет приблизительно 6 МэВ, значения порогов и сечений, однако, различны для различных изотопов. Поэтому для измерения обогащения может использоваться метод двух спектров. Необходимые для этого два различных спектра воздействующих квантов можно легко получить путем использования двух электронных пучков различной энергии.

ЛЭУ работает в импульсном режиме. В течение времени, когда ЛЭУ включен, интенсивный источник квантов «забывает» детекторы. В целях избежания интерференции детекторы не включают, пока после генерации импульса не пройдет приблизительно 10 мкс. В качестве характеристического излучения использовались мгновенные нейтроны, запаздывающие нейтроны и их отношения. В качестве детекторов используются пропорциональные счетчики на основе  $BF_3$  или  $^3He$ , помещенные в водородосодержащий замедлитель для регистрации термализованных нейтронов. Поток мгновенных нейтронов быстро затухает, поэтому примерно через 1 мс регистрируются импульсы только от запаздывающих нейтронов. Интенсивность испускания мгновенных нейтронов значительно выше интенсивности испускания запаздывающих нейтронов. На сигнал от мгновенного нейтрона может накладываться интерференция от реакций  $(\gamma, n)$  с изотопами в образце, имеющими низкие пороги реакции. Одним из наиболее важных изотопов является дейтерий, который всегда присутствует в водородосодержащем материале. Даже если выход запаздывающих нейтронов на одно деление достаточно мал, время анализа может быть приемлемым вследствие высокого выхода квантов облучающего источника.

#### *Области применения*

Анализ с использованием методики фотоделения применим к самым различным делимым материалам – от топливных таблеток до 55-галлонных (208 л) бочек с отходами. Кванты высоких энергий имеют достаточно высокую прони-

кающую способность, особенно при использовании образцов, содержащих материалы с низким атомным номером. Как следствие, кванты высоких энергий очень полезны при анализе больших контейнеров с бумагой, пластмассой, углеродом и алюминием, так как при использовании в качестве воздействующего излучения нейтронов анализ этих материалов затруднен.

#### *Характеристики погрешности*

В таблице 6.19 представлен общий обзор применения этого метода для различных образцов. Его точность в значительной степени зависит от наличия стандартных образцов, состав которых имеет большое сходство с составом образцов, являющихся объектом анализа. В таблице 6.20 дается сравнение содержания плутония в плутонийсодержащих отходах, измеренного с использованием в качестве характеристического излучения мгновенных нейтронов, с его номинальным значением. Суммарная случайная погрешность составляет 7,4 %, но в некоторых типах матриц, особенно во «влажных» горючих материалах, наблюдаются значительные отклонения. Если исключить эту конкретную матрицу, погрешность составит 4,2 %. Использование одного и того же набора стандартных образцов для всех типов матриц привело бы к увеличению этой погрешности. В таблице 6.21 дается сравнение результатов измерения обогащения урана с использованием мгновенных нейтронов по методу двух спектров со значениями поставщика.

**Таблица 6.19 – Характеристики погрешности методики фотоделения с использованием ЛЭУ<sup>1)</sup>**

Образец	Время анализа, мин	Случайная погрешность, %	Точность, %
UA1 <sub>x</sub> , BOY, порошок в банках емкостью 1 галлон (3,8 л); от 0,5 до 4,5 кг <sup>235</sup> U в каждой банке	9	2,8	–
<sup>235</sup> U и Th в бочках емкостью 55 галлонов (208 л)	20	–	4 <sup>2)</sup>
UO <sub>2</sub> , NOY, порошок, в банках емкостью ½ галлона (1,9 л); от 2,7 до 3,8 кг урана в каждой банке	4	1,8	–
UO <sub>2</sub> , NOY, таблетки, в банках емкостью ½ галлона (1,9 л)	8	–	2,2
Топливный элемент реактора ATR	20	–	1
Оксиды плутония	–	–	5,7
Фториды плутония	–	–	7,6
Зола плутония, в банке объемом 5 галлонов (18,9 л)	–	–	4,5

1) В этой таблице нет данных из обзора производственных установок.

2) Смещение.

**Таблица 6.20 – Результаты, полученные при помощи системы анализа материалов компании «Дженерал Атомик» (GAMAS) на стандартных бочках, содержащих плутоний**

Материал	Измеренное значение содержания плутония, г	Номинальное значение содержания плутония, г	Отношение измеренного значения к номинальному значению <sup>1)</sup>
Сухие горючие материалы	170,1	170	1,001
	181,9	180	1,010
	22,9	25	0,946
	166,4	155	1,074
Кольца Рашига	57,4	61	0,941
	193,6	185	1,047
	80,0	76	1,052
	158,0	161	0,987
	111,0	110	1,009
Смола	48,1	50	0,962
	113,2	110	1,029
	48,6	50	0,973
	25,2	25	1,006
Моющие вещества	84,3	85	0,992
	163,5	175	0,934
Графит	90,6	85	1,066
	47,9	50	0,958
	191,8	195	0,984
«Бенелекс» и органическое стекло	164,1	155	1,058
	123,9	125	0,991
Влажные горючие материалы	50,4	50	1,008
	175,4	194	0,904
	34,7	28	1,239
	142,2	166	0,857

1) Среднее значение отношения измеренного значения к номинальному:  $1,000 \pm 0,074$  при наличии влажных горючих веществ и  $1,000 \pm 0,042$  при отсутствии влажных горючих веществ.

**Таблица 6.21 – Сравнение значений поставщика с результатами измерений методом активного НРА по методике фотоделения с использованием двух спектров**

Значения поставщика		Результаты измерения по методике фотоделения	
<sup>235</sup> U, г	Обогащение, %	<sup>235</sup> U, г	Обогащение, %
4101	52,98	4362	53,7
4596	43,59	5175	47,6
161	17,61	131	14,6
67,5	11,54	21	3,1

### Оборудование

Одна из систем активного НРА, использующая ЛЭУ, – это система анализа материалов компании «Дженерал Атомик» GAMAS (General Atomic Material Assay System) [78, 81, 82, 83]. Она представляет собой мобильную лабораторию, расположенную на трейлере для транспортировки с одной площадки на другую. На рисунке 6.44 представлено расположение оборудования в трейлере. Во время измерения сканер бочек и нейтронные детекторы находятся снаружи трейлера. На рисунке 6.45 представлена схема части системы, включающей источник и образец. За конвертером, преобразующим излучение электронов в тормозное гамма-излучение, находятся коллиматор и монитор пучка, используемый для внесения в результаты анализа поправок на изменения в интенсивности пучка. За монитором показаны две измерительные полости, одна – для небольших образцов, другая – для больших образцов. Большие образцы вращаются и могут сканироваться в горизонтальном и вертикальном направлениях. Детекторы представляют собой сборку счетчиков, наполненных  $\text{BF}_3$  или  $^3\text{He}$ , помещенную в водородосодержащий замедлитель. Время анализа может составлять от 5 мин до 1 ч.

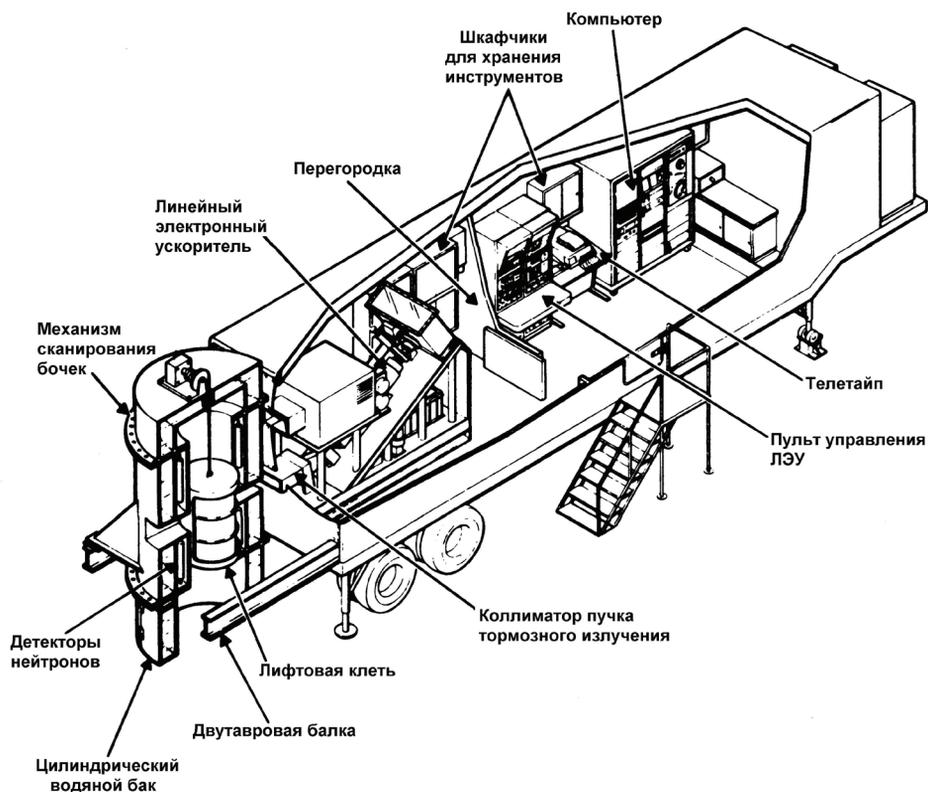


Рис. 6.44. Планировка трейлера с системой анализа материалов компании «Дженерал Атомик» GAMAS. Также в трейлере находится оборудование для пассивных нейтронных и гамма-измерений

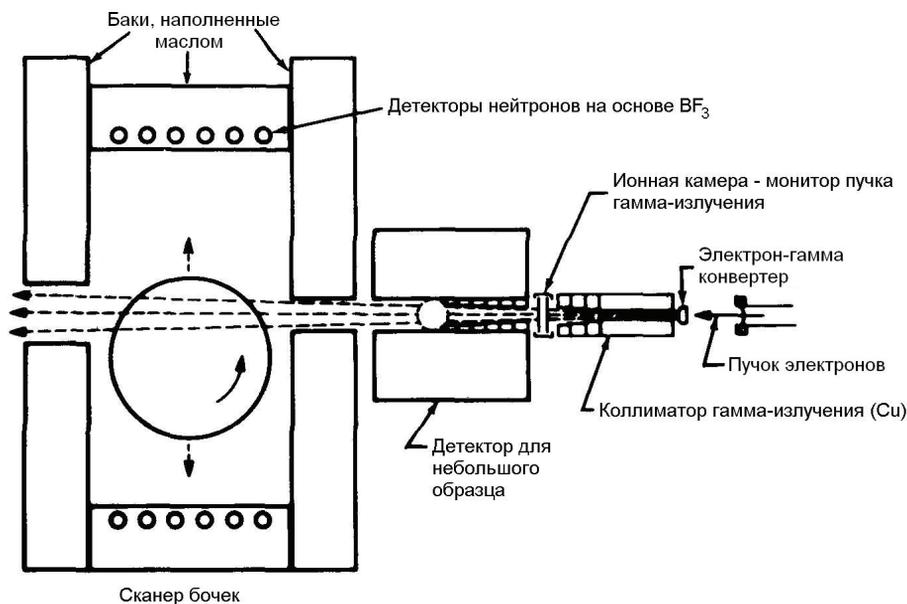


Рис. 6.45. Эскиз коллиматора пучка гамма-излучения, сканера бочек и детекторов нейтронов, используемых в трейлере системы GAMAS

ЛЭУ, отвечающие требованиям стабильности и выхода излучения, доступны в продаже и стоят от 300 000 до 600 000 долларов США. Типовыми техническими характеристиками такого устройства являются: ширина импульса 1,5 мкс, частота повторения 180 Гц, пиковый ток 0,3 А и энергетическое разрешение электронов (полуширина пика) 2,5 %. Область вокруг мишени и образца должна иметь достаточно хорошую защиту. При измерениях методом двух спектров ЛЭУ должен иметь достаточную стабильность. В энергетической области вблизи пороговой энергии для фотоделения сечение меняется очень быстро. Изменение энергии электронов и сопутствующее изменение конечной энергии спектров гамма-излучения на 500 кэВ может привести к изменению выхода фотоделения на порядок [84, 85]. Таким образом, чтобы добиться точного выхода мгновенных или запаздывающих нейтронов, уровень энергии электронов следует поддерживать стабильным. Энергетическая стабильность на уровне 0,01 %, необходимая для того, чтобы изменения в выходе не превышали 1 %, может быть достигнута при использовании магнита-анализатора. Если не требуется определения изотопного состава, тогда жесткие требования по энергетической стабильности могут быть значительно снижены.

#### Основные источники погрешности

Такие источники погрешности, как стандартные образцы низкого качества, присутствие водородосодержащего материала в матрице образца, изотопные интерференции и нестабильность оборудования характерны для большинства систем активного НРА, и системы, использующие ЛЭУ, не являются исключением. Однако особо следует отметить три источника погрешности. Первый источник

связан с конечной энергией. Требования к стабильности конечной энергии обсуждались выше. Второй источник погрешности происходит из изотопного состава ЯМ. Поскольку фотоделение имеет место как в делящихся, так и в воспроизводящих материалах, то если для анализа не используются метод двух спектров или стандартные образцы, точно воспроизводящие анализируемые образцы, присутствие одного из этих видов материалов будет влиять на анализ другого. Третьим источником погрешности являются реакции  $(\gamma, n)$  с материалами матрицы. Частичные поправки на фоновые нейтроны от дейтерия в образце могут вноситься при помощи проведения измерений в областях энергий ниже тех, при которых происходит вынужденное фотоделение, и экстраполяции на более высокие энергии, используемые для анализа ЯМ. Более точные поправки возможны в том случае, если выход реакции  $D(\gamma, n)$  или  $Be(\gamma, n)$ , как функция энергии гамма-квантов, определяется отдельно.

#### *Требования по контролю качества измерений*

Необходимы стандартные образцы хорошего качества, особенно для неоднородного материала в больших контейнерах. Градуировка должна проводиться в начале каждой серии измерений. Измерения с целью контроля дрейфа должны проводиться по мере необходимости, а также всегда в конце серии измерений.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Поскольку при работе с ЛЭУ генерируются большие объемы данных, требуется компьютер. Этот же компьютер может использоваться для управления работой ЛЭУ.

### **6.6.2 Методика на основе фотонейтронов (с энергией ниже мегаэлектронвольт)**

#### *Описание метода*

Образование нейтронов может происходить в результате реакции  $(\gamma, n)$  на бериллии и дейтерии с использованием гамма-квантов, произведенных ЛЭУ [86 и 87]. Значения пороговых энергий для этих реакций составляют 1,67 и 2,23 МэВ, соответственно. Затем эти нейтроны могут использоваться в качестве воздействующего излучения для анализа ЯМ. На рисунке 6.46 представлены различные этапы этого процесса. Спектр фотонейтронов зависит от материала мишени и конечной энергии квантов. На рисунке 6.47 показаны несколько спектров нейтронов реакции  $D(\gamma, n)$  для различных конечных энергий электронов  $E_e$ . Каждый спектр характеризуется резкой границей в области высоких энергий  $E'_n$ , определяемой уравнением

$$E'_n = (E_e - 2,23) / 2 \quad (6-8)$$

Для сравнения на рисунке 6.47 также представлен спектр мгновенных нейтронов деления. Выход нейтронов порядка  $10^{11}$  нейтр./с может быть достигнут при помощи серийных ЛЭУ небольших и средних размеров. Если энергия электронного пучка достаточно низка, будут образовываться только подпороговые нейтроны, а анализироваться – только делящиеся материалы. При повышении энергии

электронного пучка будут образовываться надпороговые нейтроны, и будет возможен анализ как делящихся, так и воспроизводящих изотопов. Использование обеих энергий в методе двух спектров описано выше.

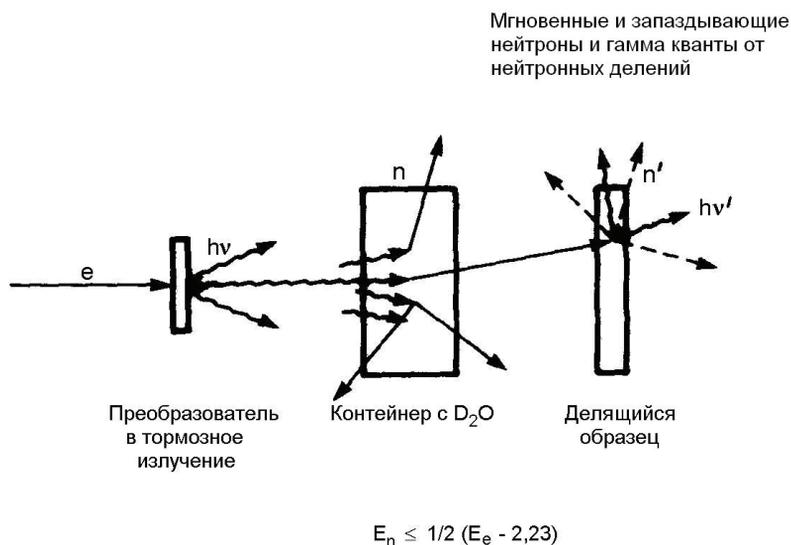


Рис. 6.46. Схема, представляющая этапы образования нейтронов с энергией в области до мегаэлектронвольт с использованием линейного ускорителя (ЛЭУ)

#### Области применения

Этот метод хорошо подходит для образцов небольших и средних размеров, особенно с низким обогащением.

#### Характеристики погрешности

Испытания на техническую осуществимость метода, проведенные с пластинами  $^{235}\text{U}$  при использовании макетной экспериментальной установки [85], продемонстрировали погрешность в пределах от 1 % до 10 %.

#### Оборудование

Образование гамма-квантов при использовании ЛЭУ описано в разделе 6.6.1. Единственным изменением в данном случае является использование дополнительного контейнера с тяжелой водой для реакции  $\text{D}(\gamma, \text{n})$ . Определенное внимание следует уделить конструкции контейнера, чтобы обеспечить как можно большую однородность потока нейтронов источника по всему объему образца.

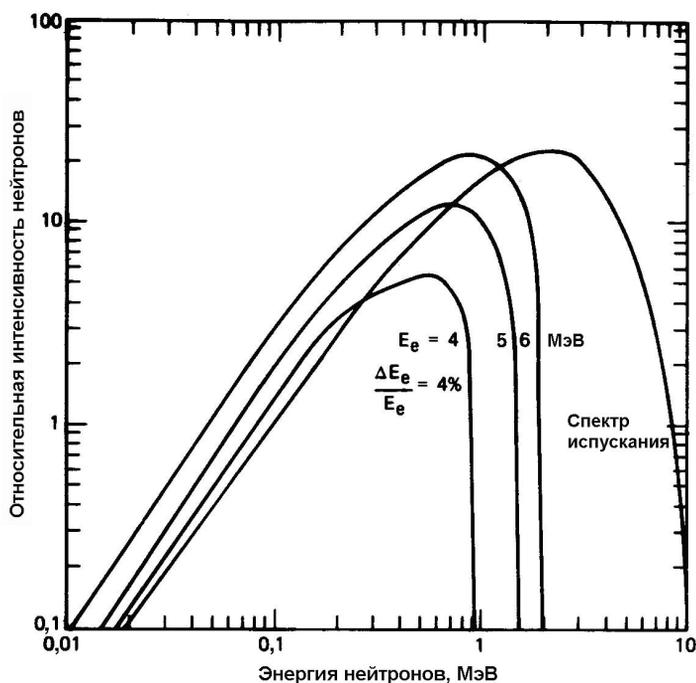


Рис. 6.47. Спектры нейтронов реакции  $D(\gamma,n)$  при низких энергиях. По оси ординат отложена безразмерная величина – относительная интенсивность нейтронов на единицу летаргии, которая также является произведением спектра нейтронов и энергии нейтронов

#### Основные источники погрешности

Когда в качестве характеристического излучения используются запаздывающие нейтроны деления, то источниками погрешности служат водородосодержащий материал в матрице, плохо известные стандартные образцы и плохая статистика счета. Более подробно возможные источники погрешности рассматриваются в разделе 6.1.3.

#### Требования по контролю качества измерений

Необходимы стандартные образцы с хорошо известными характеристиками и регулярные проверки отклика системы.

#### Требования по анализу результатов измерений

Измерения проводятся в циклическом режиме; за испусканием нейтронов источника следует интервал измерения, после чего следует новое испускание нейтронов. Требуются стробированные пересчетные устройства, которые измеряют мгновенные и запаздывающие нейтроны и приводятся в действие ускорителем. Сбор данных, накопленных за определенный период времени, может осуществляться вручную, а информация о количестве делимого материала может рассчитываться с помощью градуировочного графика. Эта операция, безусловно, может осуществляться и в автоматическом режиме при помощи микрокомпьютера.

## 6.7 Другие методики

### 6.7.1 Спектрометр со свинцовым замедлителем

#### *Описание метода*

Еще более десяти лет назад при проведении анализа делящихся материалов в ядерном топливе успешно использовалось временно-энергетическое соотношение для расчета замедления нейтронов в замедлителе с высоким атомным номером. Такой подход базировался на положении, согласно которому вскоре после поступления импульса моноэнергетических нейтронов в замедлитель, представляющий собой большой свинцовый блок, соотношение между средней энергией нейтронов  $E$  и временем  $t$  выражается уравнением  $E = kt^{-2}$ , где  $k$  – постоянная пропорциональности. Например, короткий импульс моноэнергетических нейтронов от генератора нейтронов с энергией 14 МэВ в течение нескольких микросекунд замедляется до области энергии, где единственно возможным взаимодействием является упругое рассеяние. Затем происходит групповое замедление нейтронов при фиксированном соотношении времени/энергии. Например, задержка в 7,5 мкс соответствует энергии 3,2 кэВ, а задержка 13,5 мкс – энергии 1 кэВ. Распределение групповой энергии представляется в виде кривой Гаусса с полушириной, являющейся функцией  $E$  и изменяющейся в диапазоне от 30 % до 100 %. Если образец с делящимся материалом и детектор мгновенных нейтронов поместить в свинцовый блок, изменение скорости счета во времени будет зависеть от суммы произведений концентрации каждого изотопа и его сечения реакции деления (которое зависит от энергии и, следовательно, в данном случае, от времени). Поскольку сечения деления для всех рассматриваемых изотопов различны, возможно различие изотопов.

#### *Области применения*

Прежде всего, этот метод [78, 88–92] удобен для измерения топливных стержней и тепловыделяющих элементов. Он также может использоваться для измерения не содержащих водород соединений урана, помещенных в длинные цилиндрические контейнеры. Измерения  $^{235}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$  проводились одновременно. Присутствие значительного количества воспроизводящих изотопов (например,  $^{238}\text{U}$ ) не оказывает существенного влияния на результаты измерений. Поскольку прибор, по существу, представляет собой свинцовый блок, его можно использовать для анализа отработавшего топлива без дополнительной защиты.

#### *Характеристики погрешности*

Один из приборов мог измерять  $^{235}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$  в стержнях из смешанного оксидного топлива с точностью 5 %. Статистическая погрешность в описываемом случае была ограничивающим фактором. В случае наличия только одного типа однокомпонентного делящегося материала можно добиться более высокой точности.

#### *Оборудование*

На рисунке 6.48 представлен эскиз спектрометра со свинцовым замедлителем, в котором в качестве источника нейтронов используется генератор нейтронов

с энергией 14 МэВ с частотой следования импульсов от 100 до 1000 Гц. Другим источником нейтронов, который можно использовать, является фотонейтронный источник на базе ускорителя электронов [92], аналогичный тому, который был описан в разделе 6.6.2. Размер стенки свинцового блока обычно составляет от 1 до 2 м, а вес блока – от 11 до 90 т. Основным требованием к детекторам является их нечувствительность к надтепловым и тепловым нейтронам. Подходящими типами детекторов являются органические и пластмассовые сцинтилляторы, пропорциональные счетчики, наполненные  $^4\text{He}$  или содержащие водород, и камеры деления. Выбор детекторов зависит от фона гамма-излучения, необходимой чувствительности, доступного пространства и стоимости. Для контроля выхода нейтронного источника рядом с мишенью нейтронного генератора помещается дополнительный детектор – монитор нейтронного потока.

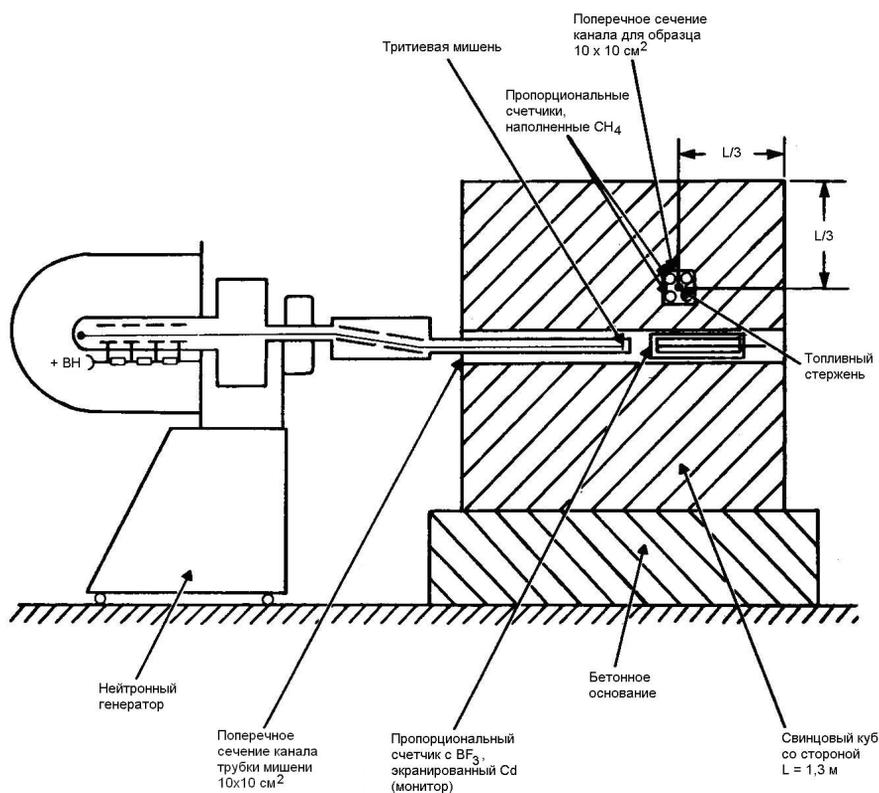


Рис. 6.48. Эскиз спектрометра со свинцовым замедлителем (ВН – высокое напряжение)

В одном из представленных случаев применения прибора измерения проводились при энергиях облучающих нейтронов приблизительно 0,3 и 0,025 эВ. Время измерения, необходимое для достижения погрешности  $\leq 5\%$  для результатов по измерению  $^{235}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$ , составило около 30 мин.

Ниже приведены типичные цены в долларах США.

Устройство	Стоимость, доллары США
Импульсный источник	75 000
Свинцовый блок	75 000
Измерительные приборы	50 000
Приспособления для работы с образцом	50 000
	250 000

#### *Основные источники погрешности*

Основными источниками погрешности являются статистика счета, резонансная самоэкранировка, присутствие сильных замедлителей и неоднородность образца.

Скорости счета не велики, поскольку большинство нейтронов утекает из свинцового блока без взаимодействия с образцом. Для накопления достаточного количества импульсов и получения точной статистики требуется продолжительное время измерения ( $\approx 30$  мин). Статистическая погрешность может быть существенно снижена путем использования большего количества детекторов большего размера. Тогда можно добиться погрешности около 1 %, возможно, при меньшем времени измерения.

Следствием резонансной самоэкранировки станет уменьшение потока при более низких энергиях; например, резонанс с энергией 0,3 эВ в  $^{239}\text{Pu}$  будет подавлять поток при более низких энергиях, приводя к уменьшению отклика при этих энергиях. Альтернативой является использование областей более высоких энергий, что приводит к меньшим коэффициентам дискриминации, но, с другой стороны, при этом значительно меньше систематические погрешности, поскольку меньше влияние самоэкранировки и неоднородности материала.

Образцы не должны содержать значительные количества сильных замедлителей, таких как водород, дейтерий или графит. Эти материалы искажают спектр замедления, поскольку нейтрон может потерять значительную часть своей энергии при единичном столкновении.

#### *Требования по контролю качества измерений*

Стандартные образцы для таких гомогенных образцов, как топливные тепловыделяющие элементы, изготовить легко. В отсутствие проблемы самоэкранирования будет достаточно линейной градуировки с использованием двух стандартных образцов. При наличии этой проблемы для построения градуировочного графика потребуется несколько стандартных образцов (например, пять). Если требуется измерять как  $^{235}\text{U}$ , так и  $^{239}\text{Pu}$ , стандартных образцов потребуется в два раза больше. При измерении гетерогенных образцов необходимы стандартные образцы, которые сходны по типу и количеству материала матрицы.

#### *Требования по анализу результатов измерений*

При проведении анализа двух изотопов должны одновременно решаться четыре уравнения с использованием измерений как анализируемых, так и стандартных образцов [89]. Эту задачу могут облегчить программируемый калькулятор или компьютер, хотя их использование и не обязательно. Если бы потребовалось сконструировать спектрометр с замедлителем сегодня, вероятнее всего, компьютер использовался бы как для управления нейтронным генератором, так и для сбора и обработки данных.

## 6.7.2 Реактивность реактора

### *Описание метода*

Показателем состояния реактора является реактивность, представляющая баланс протекающих в нем скоростей реакций. Нулевая реактивность означает, что реактор является стабильным, работающим на постоянном уровне мощности. Положительная реактивность означает увеличение мощности, а отрицательная реактивность, напротив, ее уменьшение. При помещении чего-либо в реактор реактивность реактора изменится, что обусловлено изменением количества рассеяний нейтронов, поглощений без деления и поглощений с делением (если добавляется делимый материал). Этот метод анализа позволяет соотносить изменение реактивности, связанное с помещением в реактор образца, с количеством делимого материала в образце.

Изменения реактивности реактора измеряются по изменению положения управляющего стержня, необходимого для поддержания постоянного уровня мощности реактора. Небольшой образец может вставляться в активную зону реактора и находиться там, пока измеряется его воздействие на реактивность. Однако невозможно сконструировать аналитический реактор, в котором бы поток нейтронов был однороден по оси вдоль всей длины такого вытянутого образца, как топливный стержень. Поэтому такие образцы должны перемещаться через контрольную область активной зоны реактора с равномерной скоростью, а реактивность – измеряться динамически. Реактор с высоким потоком нейтронов не требуется. Можно использовать небольшую критическую сборку нулевой мощности [93] или даже подкритическую сборку, соответственно сконструированную или модифицированную.

### *Области применения*

Этот метод может использоваться для анализа свежих и облученных топливных стержней и других образцов, которые могут поместиться в канал облучения.

### *Характеристики погрешности*

Этот метод на основе реактивности реактора был исследован в качестве возможной методики для анализа отработавших топливных стержней из активной зоны, использующей топливо  $^{233}\text{UO}_2\text{-ThO}_2$  [93]. Нейтронные фильтры позволили получить жесткие спектры облучения с хорошей чувствительностью. Было установлено, что при использовании этих фильтров отклик является линейным в широком диапазоне плотности топлива. Испытывались стержни длиной до 267 см и скорости протягивания стержней до 25 см/мин. Погрешность одиночного измерения составила  $0,60^5$  при скорости протягивания 25 см/мин, при этом есть основания полагать, что ее можно было бы еще улучшить. Воздействия продуктов деления на результаты, полученные как экспериментальным путем, так и путем вычислений, были очень незначительны и согласовывались друг с другом.

Оценка суммарной погрешности анализа общего содержания делящегося материала в 500 стержнях с учетом систематической и случайной погрешностей составила приблизительно 0,5 %. Эта методика может быть распространена на другие типы топливных стержней. Однако если два делящихся изотопа присутствуют в значительном количестве, то для измерений потребовались бы два фильтра (метод двух спектров, описанный в разделе 6.1.1).

5 По-видимому, 0,60 %.

### *Оборудование*

Активная зона реактора, где апробировалась эта методика [93], состоит из массива 6×6 топливных сборок размером 8,25 см<sup>2</sup>. Центральная сборка была удалена, и на ее место был помещен фильтр из В<sub>4</sub>С с отверстием по центру для топливного стержня. Этот фильтр повышает жесткость спектра облучения, что снижает самоэкранировку, в том числе обусловленную продуктами деления. Дискриминация воспроизводящих изотопов (в описываемом случае, тория) оставалась по-прежнему достаточно хорошей при средней энергии воздействующего излучения 750 кэВ. Для измерения положения управляющего стержня к нему был подсоединен цифровой шахтный шифратор. Во время измерения положение стержня считывалось 16 раз в секунду, в то время как топливный стержень протягивали через активную зону реактора, используя при этом устройство с проводным шкивом и точный шаговый электродвигатель. Время измерения составило 1000 с.

### *Основные источники погрешности*

Основные источники погрешности для динамических измерений включают измерение положения управляющего стержня и изменение скорости протягивания у двигателя. Дополнительными источниками погрешности для облученных стержней являются отравление продуктами деления и загрязнение оболочки.

Измеряемой величиной является положение управляющего стержня. Любая неопределенность в его определении оказывает непосредственное влияние на результаты анализа. Положение управляющего стержня определяется системой обратной связи, предназначенной для поддержания сборки на заданной мощности. Мощность определяется камерой деления (или аналогичным детектором) в активной зоне реактора. Выходные данные камеры деления могут изменяться вследствие статистики счета, поэтому механизм обратной связи будет вызывать легкое перемещение положения стержня. Это случайное перемещение управляющего стержня вверх-вниз вызовет погрешность в результатах анализа.

Обеспечиваемая двигателем скорость протягивания должна быть постоянной, в противном случае одна секция стержня будет облучаться иначе, чем другие, или, что более важно, иначе, чем стандартные образцы.

Когда этот метод используется для анализа облученного топлива, возникают два дополнительных источника погрешности. Продукты деления, которые являются сильными поглотителями или рассеивателями, могут присутствовать в анализируемом стержне и отсутствовать в стандартных градуировочных стержнях (которые рассматриваются как необлученные стержни). В некоторых видах оболочек во время облучения происходит процесс гидридизации (образования водородосодержащих соединений). Водород очень хорошо рассеивает нейтроны, в результате возникнет погрешность, поскольку в стандартных стержнях он присутствовать не будет.

В представленном случае в суммарной погрешности измерения преобладают систематические погрешности, наибольший вклад в которые вносят примеси оболочки и влияние продуктов деления.

### *Требования по контролю качества измерений*

Для построения градуировочного графика требуется некоторое количество стандартных образцов топливных стержней (от 2 до 6), которые охватывают диа-

пазон предполагаемых загрузок. Для одного представленного применения градуировочный график является линейным [90].

#### *Требования по анализу результатов измерений*

Все, что требуется для статических измерений, – это знание положения управляющего стержня и градуировочный график. Для динамических измерений, чтобы усреднить неопределенности положения управляющего стержня, нужна высокая скорость выборки ( $\approx 10$  измерений в секунду). Для накопления и обработки данных обычно требуется небольшой компьютер.

### 6.7.3 Нейтронный резонанс

#### *Описание метода*

На рисунке 6.1 показано сечение вынужденного деления нейтронами для  $^{235}\text{U}$ . В энергетической области приблизительно от 1 до 100 эВ в сечении наблюдаются множество максимумов и минимумов. Эта область известна как «резонансная». Поскольку энергии на резонансах (максимумах) отличаются от изотопа к изотопу, существует потенциальная возможность анализа ЯМ с использованием нейтронов в этой энергетической области.

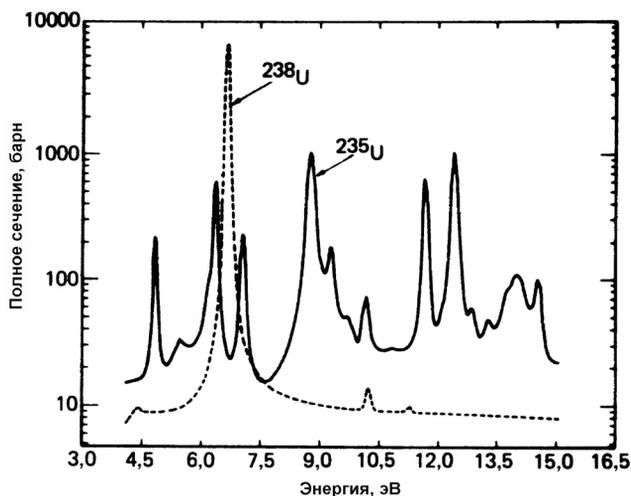


Рис. 6.49. Полные сечения взаимодействия  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$  с нейтронами с энергией от 4 до 15 эВ

На рисунке 6.49 показаны полные сечения (все взаимодействия, включая вызванное нейтронами деление) для  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$  в сегменте резонансной области от 4 до 15 эВ. Если тонкий образец, содержащий  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$ , был помещен в нейтронный пучок с однородной плотностью потока с энергией от 4 до 15 эВ, то коэффициент пропускания нейтронов как функция энергии нейтронов был бы обратным тому, что представлено на рисунке 6.49; т.е. максимум в сечении был бы представлен как минимум на кривой пропускания. Для образца, толщина которого достаточна для проявления самоэкранировки, форма кривой пропускания будет определяться степенью самоэкранировки. На рисунке 6.50 показана кривая пропускания для изме-

рения топливной таблетки [94]. Поскольку коэффициент пропускания при любой данной энергии соотносится с суммой по всем изотопам произведений сечения и количества изотопа, то в принципе, при измерении коэффициента пропускания при  $N$  различных энергиях возможен анализ  $N$  различных изотопов.

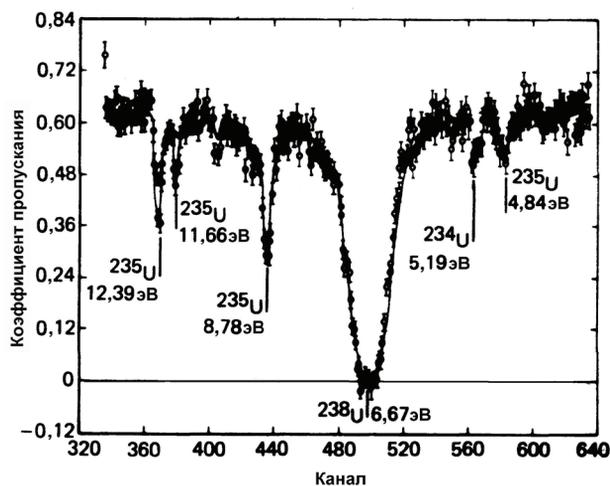


Рис. 6.50. Данные по пропусканию для таблетки ядерного топлива

В этой методике могут использоваться нейтроны, выходящие из активной зоны реактора через канал вывода пучка, или фотонейтроны, образованные ЛЭУ. Предназначенный для анализа образец помещается в нейтронный пучок. В одной из методик измерения используется метод времени пролета. Пачка нейтронных импульсов поступает в пролетную трубу длиной в несколько метров, а в дальнем конце трубы расположен нейтронный детектор. Время, необходимое для прохождения каждым нейтроном длины трубы связано с его энергией. Поэтому результаты измерения, полученные в виде функции времени, могут интерпретироваться в единицах энергии. Пачки нейтронных импульсов от реактора образуются при помещении в пучок нейтронов вращающегося диска (прерывателя) с щелью. Результирующая ширина пачки импульсов составляет примерно от 10 до 30 мкс. Нейтронные пачки импульсов от ЛЭУ образуются при работе ЛЭУ в импульсном режиме.

Вместо времяпролетных методов может использоваться ряд детекторов с камерой деления, каждый из которых содержит присутствующий в образце делимый изотоп [19]. Отклик каждого детектора зависит от произведения нейтронного потока, как функции энергии, и сечения. Нейтронный поток возле детектора будет зависеть от коэффициента пропускания образца. Поэтому, если данный изотоп присутствует в образце, отклик камеры деления, содержащей этот изотоп, будет меньше, чем он был бы, если бы этот изотоп в образце отсутствовал.

#### Области применения

Эта методика использовалась только для небольших образцов, таких как облученные и необлученные топливные таблетки. Было выдвинуто предположение [94] о возможности ее применения к более широкому кругу материалов, включая отходы.

### Характеристики погрешности

Объем работ, проведенных по этой методике, был очень ограничен. В одном из экспериментов для анализа  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{240}\text{Pu}$  [95] в топливе с выгоранием  $\geq 8000$  МВт·сутки/т U использовались нейтроны реактора и опубликованные сечения, а не стандартные образцы. Полученные результаты сравнивались с результатами масс-спектрометрического анализа. Для  $^{239}\text{Pu}$  разница составила 4,3 % ( $1\sigma$ ), а для  $^{240}\text{Pu}$  составила 12 %. Большая погрешность в последнем случае была объяснена погрешностями в опубликованных данных по сечениям. Для достижения статистической погрешности 1,5 % потребовалось время измерения 15 ч.

В другом эксперименте [96] производился анализ следующих изотопов в облученном топливе  $\text{UO}_2$  с выгоранием 18 500 МВт·сутки/т U:  $^{235}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  и  $^{242}\text{Pu}$ . Результаты, основанные на использовании опубликованных сечений, совпали с результатами масс-спектрометрического анализа в пределах 10 %.

Фотонейтроны от ЛЭУ использовались для анализа обогащения  $^{235}\text{U}$  в топливных таблетках в измерении, проводившемся 8 ч. Данные по измеренному обогащению  $^{235}\text{U}$  [94] и данные, представленные производителем и основанные на результатах пассивной гамма-спектрометрии, представлены ниже.

Резонансный метод	Данные производителя
$4,01 \pm 0,08$ %	$3,96 \pm 0,005$ %
$1,10 \pm 0,06$ %	$1,19 \pm 0,005$ %

Погрешности, представленные для резонансного метода, включают систематическую и случайную погрешность и находятся на уровне  $1\sigma$ .

### Оборудование

Импульсный источник нейтронов, использовавшийся для измерений времени пролета, представлял собой либо 1) ЛЭУ, работающий при 100 МэВ и генерирующий нейтроны в вольфрамовой мишени с замедлением водой [94], либо 2) пучок нейтронов от ядерного реактора, проходящий через прерыватель [96]. В обоих случаях требуется времяпролетный нейтронный спектрометр. Компоненты для спектрометра производятся серийно и включают компьютер для хранения данных и управления экспериментом. В качестве нейтронного детектора, использованного с пучком реактора, был применен стеклянный сцинтиллятор с наполнением  $^6\text{Li}$ . С ЛЭУ использовался позиционно чувствительный пропорциональный счетчик. Это позволило провести пространственный анализ образца; а именно, одновременный анализ различных частей топливного стержня.

### Основные источники погрешности

При наличии хороших стандартных образцов основным источником погрешности будет статистика счета. Поскольку требуется достаточно длительное время измерения, источником погрешности может быть дрейф характеристик оборудования. Помимо изменений в измерительном оборудовании сюда относятся изменения в потоке нейтронов источника и изменения в частоте вращения ротора прерывателя для нейтронов реактора.

*Требования по контролю качества измерений*

Для градуировки резонансной системы необходимы стандартные образцы, поскольку опубликованные данные о сечениях недостаточно точны. Поскольку требуется длительное время измерения, необходимо обеспечить стабильную работу оборудования.

*Требования по анализу результатов измерений*

При использовании методик по времени пролета образуются большие массивы информации. При обработке этих данных будет очень полезен компьютер.

**ЛИТЕРАТУРА**

Открытые материалы, такие как книги, журнальные статьи и публикации профессиональных обществ, можно найти в публичных и технических библиотеках. Отчеты, опубликованные Комиссией США по ядерному регулированию (КЯР) или предназначенные для использования последней, можно приобрести в рамках программы продаж КЯР/ГПБ (NRC/GPO Sales Program, Washington, D.C. 20555) или в Национальной службе технической информации (National Technical Information Service, Springfield, VA22161). С этими публикациями можно ознакомиться и сделать с них платную копию в Библиотеке официальных документов КЯР (NRC Public Document Room, 1717 H Street, N.W., Washington, DC). Включенные в список отчеты иностранных специалистов можно получить в соответствующих организациях. Отчеты, подготовленные национальными лабораториями, бывшей Комиссией США по атомной энергии и Министерством энергетики, а также другими правительственными организациями, можно приобрести через Национальный центр научно-технической информации (National Technical Information Service, Springfield, VA 22161). Публикации ANSI можно найти в Американском национальном институте стандартов (American National Standards Institute, 1430 Broadway, New York, NY 10018, Copyrighted).

1. T. Gozani, *Active Nondestructive Assay of Nuclear Materials, Principles and Applications*, NUREG/CR-0602, SAI-MLM-2585, U.S. Nuclear Regulatory Commission, 1981.
2. R. Sher and S. Untermeyer II, *The Detection of Fissionable Materials by Nondestructive Means*, American Nuclear Society, 1980, 286 pp.
3. J. R. Stehn, M. D. Goldberg, R. Wiener-Chasman, S. F. Mughabghab, B. A. Magurno, and V. M. May, "Neutron Cross Sections, Volume III, Z = 88 to 98," BNL-325, Brookhaven National Laboratory, 2d Ed. Supplement No. 2, 1965.
4. L. Cranberg, G. Frye, N. Nereson, and L. Rosen, "Fission Neutron Spectrum of  $^{235}\text{U}$ ," *Phys. Rev.* **103**, 662 (1956).
5. D. Saphier, D. Ilberg, S. Shalev, and S. Yiftah, "Evaluated Delayed Neutron Spectra and Their Importance in Reactor Calculations," *Nucl. Sci. Eng.* **62**, 660 (1977).
6. V. V. Verbinski, H. Weber, and R. E. Sund, "Prompt Gamma Rays from  $^{235}\text{U}(n,f)$ ,  $^{239}\text{Pu}(n,f)$ , and Spontaneous Fission of  $^{252}\text{Cf}$ ," *Phys. Rev. C* **7**, 1173 (1973).
7. T. Gozani, *Active Nondestructive Assay of Nuclear Materials, Principles and Applications*, NUREG/CR-0602, SAI-MLM-2585, U.S. Nuclear Regulatory Commission, 1981, p. 161.

8. A. Evans and J. Malanify, "Nondestructive Assay of Inventory Verification Samples at the LASL Van de Graaff Small-Sample Assay Station," *Nucl. Mater. Manage.* **4**, 309 (1975).
9. T. Gozani, *Active Nondestructive Assay of Nuclear Materials, Principles and Applications*, NUREG/CR-0602, SAI-MLM-2585, U.S. Nuclear Regulatory Commission, 1981, p. 153.
10. "Guide to Calibrating Nondestructive Assay Systems," ANSI N15.20-75, American National Standards Institute.
11. H. R. Lukens, D. M. Fleishman, and R. L. Bramblett, "Determination of Uranium-235 in Highly Enriched Reactor Fuel Sticks," *J. Radioanal. Chem.* **16**, 97 (1973).
12. T. Gozani, *Active Nondestructive Assay of Nuclear Materials, Principles and Applications*, NUREG/CR-0602, SAI-MLM-2585, U.S. Nuclear Regulatory Commission, 1981, p. 132.
13. T. Gozani, *Active Nondestructive Assay of Nuclear Materials, Principles and Applications*, NUREG/CR-0602, SAI-MLM-2585, U.S. Nuclear Regulatory Commission, 1981, p. 217.
14. R. J. Tuttle, "Delayed-neutron Data for Reactor-physics Analysis," *Nucl. Sci. Eng.* **56**, 37 (1975).
15. P. Cloth, N. Kirch, and F. J. Krings, "Nondestructive Measurement of  $^{235}\text{U}$  and  $^{233}\text{U}$  Content in HTR Fuel Elements by Delayed Neutron Analysis" in *Safeguarding Nuclear Materials, II*, STI/PUB/408, p. 533, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1976.
16. J. H. Menzel, B. R. Dennis, M. M. Thorpe, et al., "Mobile Laboratory for Nuclear Safeguards" in *Safeguards Techniques, I*, STI/PUB/260 p. 201, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1970.
17. J. H. Menzel, T. D. Reilly, B. R. Dennis, et. al., "Field Assay Experience with the MONAL at National Lead Company of Ohio," *Proc. 12th Ann. INMM Meet.*, 486 (1971).
18. M. M. Thorpe, R. H. Augustson, J. H. Menzel, J. H. Evans, D. B. Smith, and C. R. Weisbin, "Active Assay of Fissionable Materials at the Los Alamos Nondestructive Assay and Standards Laboratory," *Proc. 12th Ann. INMM Meet.*, 632 (1971).
19. G. R. Keepin, R. H. Augustson, and R. B. Walton, "Los Alamos Scientific Laboratory Safeguards Research and Development Program" in *Proc. AEC Symp. Safeguards Res. Develop.*, WASH-1147 U.S. Atomic Energy Commission, 1969, p. 110.
20. K. Baumung, K. Boehnel, J. Klunker, M. Kuechle, and J. Wolff, "Some Investigations into Nondestructive Safeguards Techniques" in *Safeguards Techniques, II*, STI/PUB/260, p. 192, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1970.
21. A. E. Evans, "Nondestructive Assay of Fissile Material Samples in Support of Nuclear Safeguards," *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-21**, 628 (1974).
22. H. O. Menlove, "Modulated  $^{252}\text{Cf}$  Assay System, 'Shuffler'" in "Nuclear Analysis Research and Development – Program Status Report: January-April 1974," LA-5675-PR, p. 25, Los Alamos Scientific Laboratory, 1974.
23. H. O. Menlove, "Modulated  $^{252}\text{Cf}$  Assay System, 'Shuffler'" in "Nuclear Analysis Research and Development – Program Status Report: May-August 1974," LA-5771-PR, p. 7, Los Alamos Scientific Laboratory, 1974.

24. H. O. Menlove, "Modulated  $^{252}\text{Cf}$  Assay System, 'Shuffler'" in "Nuclear Analysis Research and Development – Program Status Report: September-December 1974," LA-5889-PR, p. 22, Los Alamos Scientific Laboratory, 1975.
25. H. O. Menlove, "Nondestructive Assay of HTGR Fuel Rods," *Nucl. Mater. Manage.* **4**, 107 (1975).
26. T. W. Crane, G. W. Eccleston, and L. G. Speir, "Design of the  $^{252}\text{Cf}$  Shuffler for SRP" in "Nuclear Safeguards Research and Development – Program Status Report: September-December 1977," LA-7211-PR, p. 29, Los Alamos Scientific Laboratory, 1978.
27. T. W. Crane, J. L. Parker, and C. A. Spirio, "Comparison of Gamma and Neutron NDA Techniques for 30-gal Waste Barrels" in "Nuclear Safeguards Research and Development – Program Status Report: September-December 1977," LA-7211-PR, p. 52, Los Alamos Scientific Laboratory, 1978.
28. T. W. Crane, "Prototype System for Neutron Interrogation of 55-gal Barrels" in "Nuclear Safeguards Research and Development – Program Status Report: May-August 1977," LA-7030-PR, p. 10, Los Alamos Scientific Laboratory, 1978.
29. R. L. Bramblett, "Passive and Active Measurements of SNM in 55-gallon Drums," *Nucl. Mater. Manage.* **4**, 137 (1975).
30. S. Milani and C. J. Emert, "The Delayed Neutron Pellet Assay Gauge," WAPD-TM-1088, Bettis Atomic Power Laboratory, 1974.
31. R. Stooksbury, G. J. Bainger, and C. J. Emert, "Nondestructive Assay of Uranium-233 Oxide-Thorium Oxide Cylindrical Fuel Rods," WAPD-T-2643, Bettis Atomic Power Laboratory, 1975.
32. F. F. Dyer, J. F. Emery, and G. W. Leddicotte, "A Comprehensive Study of the Neutron Activation Analysis of Uranium by Delayed-Neutron Counting," ORNL-3342, Oak Ridge National Laboratory, 1962.
33. M. W. Echo and E. H. Turk, "Quantitative Determination of  $^{235}\text{U}$  by Delayed Neutron Counting," PTR-143, Phillips Petroleum-Atomic Division, 1957.
34. S. Amiel, "Analytical Application of Delayed Neutron Emission in Fissionable Elements," *Anal. Chem.* **34**, 1683 (1962).
35. H. R. Lukens and V. P. Guinn, "Assay of Uranium and Thorium Based upon Reactor Pulse Activation and Delayed Neutrons," *Trans. Am. Nucl. Soc.* **12**, 45 (1969).
36. T. Gozani, *Active Nondestructive Assay of Nuclear Materials, Principles and Applications*, NUREG/CR-0602, SAI-MLM-2585, U.S. Nuclear Regulatory Commission, 1981, p. 207.
37. M. S. Krick and H. O. Menlove, "Experimental Photoneutron Assay of Intermediate-Size Samples" in "Nuclear Safeguards Research – Program Status Report: May-August 1976," LA-6675-PR, p. 16, Los Alamos Scientific Laboratory, 1976.
38. T. Gozani, "Sub-MeV Neutron Assay Systems for Nuclear Materials," *Proc. 11th Ann. INMM Meet.*, 349 (1970).
39. R. L. Bramblett, R. O. Ginaven, T. Gozani, J. I. McMillan, G. M. Reynolds, and D. E. Rundquist, "Application of Photoinduced Reactions to Nuclear Materials Safeguards Problems – Quarterly Progress Report: October 1, 1969 through December 31, 1969," GA-9943, Gulf General Atomic, 1970.

40. R. A. Forster and H. O. Menlove, "Design of an Sb-Be Fuel Rod Assay System" in "Nuclear Safeguards Research and Development – Program Status Report: May-August 1971," LA-4794-MS, p. 10, Los Alamos Scientific Laboratory, 1971.
41. R. A. Forster and H. O. Menlove, "Photoneutron Assay System Using  $^{124}\text{Sb}$  or  $^{88}\text{Y}$ " in "Nuclear Analysis Research and Development – Program Status Report: September-December 1971," LA-4883-PR, p. 9, Los Alamos Scientific Laboratory, 1972.
42. R. A. Forster and H. O. Menlove, "Photoneutron Assay System Using  $^{124}\text{Sb}$  or  $^{88}\text{Y}$ " in "Nuclear Analysis Research and Development – Program Status Report: January-April 1972," LA-4994-PR, p. 6, Los Alamos Scientific Laboratory, 1972.
43. T. Gozani, *Active Nondestructive Assay of Nuclear Materials, Principles and Applications*, NUREG/CR-0602, SAI-MLM-2585, U.S. Nuclear Regulatory Commission, 1981, p. 300.
44. G. Birkhoff, L. Bondar, and J. Ley, "Determination of the  $^{235}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ , and  $^{240}\text{Pu}$  Contents in Mixed Fissile Materials by Means of Active and Passive Neutron Techniques," EUR-4778E, European Atomic Energy Community, 1972.
45. R. H. Augustson, H. O. Menlove, D. B. Smith, A. L. Bond, D. C. Durrill, W. P. Hollowell, and C. P. Bromley, "An Automated Nondestructive Assay System for the Measurement of Irradiated Rover Fuel," *Nucl. Mater. Manage.* **4**, 152 (1975).
46. P. Filss, "Nondestructive Control of Fissile Material Containing Radioactive Fission Products with a Sb-Be Neutron Source by Selective Transport of Fission Neutrons in Hydrogenous Material," Jül-1046-CT, *Institut für Chemische Technologie*, Jülich, Germany, 1974.
47. K. Boehnel, "Two New Instruments for Nondestructive Fuel Assay with Neutrons," *Trans. Amer. Nucl. Soc.* **15**, 671 (1972).
48. P. Angelini and J. E. Rushton, "Uranium and Thorium Loadings Determined by Nondestructive Methods in HTGR Fuel Rods for the Fort St. Vrain Early Validation Irradiation Experiment," ORNL-TM-6562, Oak Ridge National Laboratory, 1979.
49. H. O. Menlove, R. A. Forster, and D. B. Smith, "Power Reactor Fuel Rod Assay System Employing  $^{252}\text{Cf}$  Neutron Interrogation" in "Nuclear Safeguards Research and Development – Program Status Report: January-April, 1971," LA-4705-MS, p. 6, Los Alamos Scientific Laboratory, 1971.
50. H. O. Menlove, R. A. Forster, D. B. Smith, and H. Forehand, "Calibration and In-plant Performance of  $^{252}\text{Cf}$  Fuel Rod Assay Systems" in "Nuclear Safeguards Research and Development – Program Status Report: May-August 1971," LA-4794-MS, p. 8, Los Alamos Scientific Laboratory, 1971.
51. T. Gozani, "Active Direct Measurement of Residual Fissile Content in Spent Fuel Assemblies," EPRI 278-1, Electrical Power Research Institute, 1975.
52. R. L. Bramblett, D. G. Costello, R. O. Ginaven, T. Gozani, A. T. Hyde, Y. D. Naliboff, D. E. Rundquist, and G. D. Trimble, "Application of Photoinduced Reactions to Nuclear Materials Safeguards Problems – Project Summary Report: July 1, 1970 to June 30, 1971," Gulf-RT-A-10826, p. 68, Gulf Radiation Technology, 1971.
53. T. L. Atwell, L. V. East, and H. O. Menlove, "Automated Random Driver MOD-III for NDA of HTGR In-process Fuel" in "Nuclear Analysis Research and Development – Program Status Report: September-December 1974," LA-5889-PR, p. 3, Los Alamos Scientific Laboratory, 1975.

54. H. J. Weber and J. P. Stewart, "Calibration and Qualification of the Isotopic Source Adjustable Fissometer (ISAF) for Assay of Low-enriched Discrepant Uranium Materials," *Nucl. Mater. Manage.* **4**, 167 (1975).
55. T. Gozani, *Active Nondestructive Assay of Nuclear Materials, Principles and Applications*, NUREG/CR-0602, SAI-MLM-2585, U.S. Nuclear Regulatory Commission, 1981, p. 275.
56. T. D. Reilly and M. L. Evans, "Measurement Reliability for Nuclear Material Assay," LA-6574, p. 104, Los Alamos Scientific Laboratory, 1977.
57. E. G. Selleck and T. Gozani, "Characteristics and Performance of Upgraded ISAS," *Nucl. Mater. Manage.* **3**, 189 (1974).
58. R. L. Bramblett, "Passive and Active Measurements of SNM in 55-gallon Drums," *Nucl. Mater. Manage.* **4**, 95 (1975).
59. W. L. Gallagher, "Evaluation of Isotopic Source Assay System (ISAS) Under Commercial Operating Conditions-Final Technical Report: March 25, 1970-March 25, 1971," BHO-67-4, United Nuclear Corporation, 1971.
60. "Applications of Photoinduced Reactions to Nuclear Materials Safeguards Problems," Gulf-RT-A-10914, p. 25, Gulf Radiation Technology, 1971.
61. T. Gozani and D. G. Costello, "Isotope Source Assay System for Nuclear Materials," *Trans. Amer. Nucl. Soc.* **13**, 746 (1970).
62. J. E. Foley, "Application of the Random Source Interrogation System (Random Driver) at the Oak Ridge Y-12 Plant – Preliminary Results," LA-5078-MS, Los Alamos Scientific Laboratory, 1972.
63. T. L. Atwell, J. E. Foley, and L. V. East, "NDA of HTGR Fuel Using the Random Driver," *Nucl. Mater. Manage.* **3**, 171 (1974).
64. H. O. Menlove, N. Ensslin, C. R. Hatcher, E. Medina, and J. E. Foley, "Active Well Coincidence Counter" in "Nuclear Safeguards Research and Development – Program Status Report: September-December 1977," LA-721 1-PR, p. 7, Los Alamos Scientific Laboratory, 1978.
65. H. O. Menlove, N. Ensslin, and T. E. Sampson, "Experimental Comparison of the Active Well Coincidence Counter with the Random Driver," LA-7882-MS, Los Alamos Scientific Laboratory, 1979.
66. T. Gozani, *Active Nondestructive Assay of Nuclear Materials, Principles and Applications*, NUREG/CR-0602, SAI-MLM-2585, U.S. Nuclear Regulatory Commission, 1981, p. 342.
67. H. O. Menlove, R. A. Forster, and J. L. Parker, "Thermal  $^{252}\text{Cf}$  Fuel-Rod Assay System with Pellet-to-Pellet Scan" in "Nuclear Analysis Research and Development – Program Status Report: January-April 1972," LA-4994-PR, p. 5, Los Alamos Scientific Laboratory, 1972.
68. R. A. Forster, D. B. Smith, and H. O. Menlove, "Error Analysis of a  $^{252}\text{Cf}$  Fuel-Rod Assay System," LA-5317, Los Alamos Scientific Laboratory, 1974.
69. J. P. Stewart, "Operational Experience in the Nondestructive Assay of Fissile Material in General Electric's Nuclear Fuel Fabrication Facility" in *Safeguarding Nuclear Materials, II*, STI/PUB/408, p. 341, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1976.

70. R. L. Bramblett, "Fuel Rod Scanner for Quality Control and Safeguards," *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-22**, 744 (1975).
71. R. A. Forster, H. M. Forehand, and H. O. Menlove, "Thermal  $^{252}\text{Cf}$  Fuel Rod Assay System with Pellet to Pellet Scan," in "Nuclear Analysis Research and Development – Program Status Report: May-August 1972," LA-5091-PR, p. 8, Los Alamos Scientific Laboratory, 1972.
72. H. O. Menlove, J. L. Parker, D. B. Smith, and R. A. Forster, "Fast-neutron  $^{252}\text{Cf}$  Assay System for FBR Fuel Pins" in "Nuclear Analysis Research and Development – Program Status Report: May-August 1972," LA-5091-PR, p. 2, Los Alamos Scientific Laboratory, 1972.
73. H. O. Menlove, R. A. Forster, J. L. Parker, and D. B. Smith, "Californium-252 Assay System for FBR-Type Fuel Pins," *Nucl. Tech.*, **20**, 124 (1973).
74. P. Goris and A. W. DeMerscham, "Fast Flux Test Facility (FFTF) Fuel-Pin Non-destructive Assay Measurements" in *Safeguarding Nuclear Materials, II*, STI/PUB/408, p. 599, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1976.
75. T. Gozani and C. N. Ingraham, "Small Sample Assay System," *Nucl. Mater. Manage.* **3**, 92 (1974).
76. R. A. Forster and H. O. Menlove, "The Design of a Multi-Energy Californium Assay System" in "Nuclear Analysis Research and Development – Program Status Report: January-April 1973," LA-5291-PR, p. 14, Los Alamos Scientific Laboratory, 1973.
77. E. R. Martin and H. O. Menlove, "Multienergy Californium Assay System (ME-CAS)" in "Nuclear Analysis Research and Development – Program Status Report: May-August 1975," LA-6142-PR, p. 6, Los Alamos Scientific Laboratory 1975.
78. R. L. Bramblett, R. O. Ginaven, T. Gozani, A. T. Hyde, L. A. Kull, J. I. McMillan, D. E. Rundquist, and G. D. Trimble, "Application of Photoinduced Reactions to Nuclear Materials Safeguards Problems – Project Summary Report: July 1, 1969 to June 30, 1979," GA-10272, Gulf Radiation Technology, 1970.
79. L. A. Kull, "Feasibility Tests of a Commercial LINAC for Nuclear Materials Assay," JRB-T1-100-LJ, JRB Associates, La Jolla, CA, 1971.
80. J. R. Beyster, "Feasibility of Utilizing a Microtron Radiographic LINAC for Nuclear Materials Assay," JRB-69-120, JRB Associates, La Jolla, CA, 1969.
81. R. L. Bramblett, R. O. Ginaven, T. Gozani, et al., "Transportable Assay System for Small and Bulk Nuclear Materials Based on an Electron LINAC" in *Safeguards Techniques, I*, STI/PUB/260, p. 223, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1970.
82. R. L. Bramblett, "Nondestructive Measurement of Nuclear Materials Using an Electron LINAC" in *Proc. AEC Symp. Safeguards Res. Develop.*, WASH-1147, p. 135, U.S. Atomic Energy Commission, 1969.
83. R. L. Bramblett, D. G. Costello, R. O. Ginaven, T. Gozani, A. T. Hyde, Y. D. Naliboff, D. E. Rundquist, and G. D. Trimble, "Application of Photoinduced Reactions to Nuclear Materials Safeguards Problems – Project Summary Report: July 1, 1970 to June 30, 1971," Gulf-RT-A-10826, Gulf Radiation Technology, 1971.
84. T. Gozani, "Threshold Photofission with Electron Accelerators – Why, How, and Applications," *Atomkernenergie*, **19**, 63 (1972).

85. R. L. Bramblett, T. Gozani, R. O. Ginaven, and D. E. Rundquist, "Low Energy Photofission of Heavy Elements – Experimental Results," *Nucl Technol.* **14**, 33 (1972).
86. T. Gozani, D. E. Rundquist, R. O. Ginaven, and R. L. Bramblett "New Developments in Nuclear Material Assay Using Photonuclear Reactions" in *Safeguards Techniques, II*, STI/PUB/260, p. 143, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1970.
87. T. Gozani, "The Use of Neutrons from Photoinduced Reactions in the GGA Safeguards Assay Systems" in *Proc. AEC Symp. Safeguards Res. Develop.*, WASH-1147, p. 144, U.S. Atomic Energy Commission, 1969.
88. J. R. Beyster, "The Application of the Slowing Down Spectrometer to Nuclear Materials Assay," BNL-50232, Brookhaven National Laboratory, 1970.
89. H. Krininger, S. Weisner, and C. Faber, "Pulsed Neutron Method for Nondestructive and Simultaneous Determination of the  $^{235}\text{U}$  and  $^{239}\text{Pu}$  Contents of Irradiated and Nonirradiated Reactor Fuel Elements," *Nucl. Instrum. Methods* **73**, 13 (1969).
90. K. Baumung, K. Boehnel, J. Klunker, M. Kuechle, and J. Wolff, "Some Investigations into Nondestructive Safeguards Techniques" in *Safeguards Techniques, II*, STI/PUB/260, p. 184, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1970.
91. D. H. Stegmann, "The Application of Neutron Transient Phenomena in Heavy Moderators to Nondestructive Techniques," *Trans. Amer. Nucl. Soc.* **13**, 709 (1970).
92. D. H. Stegmann and H. Seufert, "Application of the Slowing Down Time Spectrometer for the Control of Fissionable Material," *Trans. Amer. Nucl. Soc.* **11**, 658 (1968).
93. L. Green, J. T. Kriese, and M. Natelson, "The Reactivity Perturbation Assay of Irradiated Fuel Rods," WAPD-TM-1259, Bettis Atomic Power Laboratory, 1976.
94. R. A. Schrack, J. W. Behrens, C. D. Bowman, and A. D. Carlson, "Safeguards Reference Measurement System Utilizing Resonance Neutron Radiography," in *Measurement Technology for Safeguards and Materials Control*, National Bureau of Standards Special Publication 582 (1980), p. 86.
95. E. Johansson, "Quantitative Assay of  $^{239}\text{Pu}$  and  $^{240}\text{Pu}$  by Neutron Transmission Measurements," AZ-416, Ab Atomenergi, Stockholm, 1971.
96. H. G. Priesmeyer and U. Harz, "Isotopic Assay in Irradiated Fuel by Neutron Resonance Analysis" in *Safeguarding Nuclear Materials, II*, STI/PUB/408, p. 625, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1976.

## Предметный указатель

- Активный колодезный счетчик совпадений АWCC, 649
- Альфа-излучение  
измерение в технологическом потоке, 500  
метод регистрации, 320, 500
- Анализ отложений  
гамма-метод, 554  
нейтронный метод, 563
- Анализ плутония  
Pu/Th, карбиды, 59, 277, 504  
Pu/U, карбиды, 60, 277, 297, 504  
Pu/U, оксиды, 60, 277, 297, 351, 504, 596  
Pu/U, растворы, 61, 297, 309, 320, 343, 351  
Pu/U, сплав металлический, 59, 504, 605  
металл, 56, 277, 297, 478, 504, 629  
неспеченный кек, 56, 504, 629  
оксиды, 57, 277, 297, 504, 629, 665  
отложения, 66, 554, 563  
растворы, 58, 277, 292, 297, 309, 320, 351, 431, 442, 536  
растворы, «горячие», 62, 351  
скрап и отходы, 63, 320, 351, 403, 423, 455, 483, 490, 491, 504, 536, 596, 665  
сплавы, 56, 59, 277, 297, 504, 605, 629  
сырье и готовые продукты, 56  
топливные стержни, 62, 504, 614, 673  
топливные стержни, отработавшие, 62, 468  
фториды, 56, 504, 629, 665
- Анализ полного потока нейтронов, 470
- Анализ рентгеновского излучения, пассивный, 455
- Анализ урана, 614  
U/Pu, карбиды, 37, 189, 218  
U/Pu, оксиды, 37, 189, 218, 351, 614  
U/Pu, растворы, 38, 231, 343, 351  
U/Th, карбиды, 36, 189, 203, 351, 602, 629  
U/Th, оксиды, 36, 212  
U/Th, растворы, 36, 351  
U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, 30, 189, 203, 602, 649  
UF<sub>4</sub>, 29, 179  
UF<sub>6</sub>, 29, 179, 189, 218  
UO<sub>2</sub>, 30, 179, 189, 218, 351, 596, 602, 605, 614, 629, 661, 664  
карбиды, 33, 189, 351  
металл, 28, 189, 203, 218, 351, 596, 602, 649, 664  
нитрат уранила, кристаллы, 33, 203  
отложения, 448, 559, 565  
отходы, растворы, 179, 189, 231, 243, 351  
растворы, 33, 189, 203, 212, 218, 231, 351, 408, 411, 420, 421, 434, 442  
скрап, твердые отходы, 41, 179, 189, 404, 413, 431, 453, 492, 596, 602, 605, 614, 629  
сплавы, 28, 189, 203, 218, 351, 596, 602, 649, 664  
сырье и готовые продукты, 28  
топливные стержни, отработавшие, 40, 596, 605, 623, 676  
топливные стержни, пластины и элементы, 38, 438, 596, 605, 611, 614, 621, 623, 629, 653, 664
- Атомная масса  
плутония, 151  
урана, 151
- Быстрые совпадения  
активный метод, 629  
анализ нейтронных и гамма-совпадений, 629  
пассивный метод, 493
- Вес и масса, 72
- Весы, механические, 75  
датчики нагрузки, 79  
пружинные, 78  
прямое сравнение, 75
- Весы, электронные, 89  
с компенсацией силы, 90  
с резонирующими проводниками, 91

- с тензодатчиками, 89
- с ферромагнитным преобразователем нагрузки, 92
- Взвешивание материалов, содержащих ЯМ, 71
- Взвешивание, погрешности
  - контроль, 73
  - общие, 73
- Взвешивание, устройства, 72
- Гамма-абсорбциометрия, 432
- Гамма-анализ
  - пассивный, 397
  - с компенсацией эффекта ослабления, 402
  - с поправкой на пропускание, 421
- Гамма-излучение
  - детекторы, 399, 589
  - энергия и интенсивность, 398, 532, 533
- Гравиметрия, 179, 274
- Двухлучевой гамма-абсорбциометр DUEGG, 435
- Динамическая рефлектометрия, 120
- Измерение массы
  - механические весы, 75
  - электронные весы, 89
- Измерение потоков, 129
- Изотопные источники
  - ( $\alpha, n$ ), 628
  - фотонейтронные, 613
- Изотопные корреляции, измерение, 460
- Изотопный анализ плутония
  - Pu/U, оксиды, 67, 325, 518
  - PuO<sub>2</sub>, 67, 325
  - металл, 67, 325
  - облученное топливо, 67, 678
  - растворы, 67, 325, 337, 544, 548
  - сплавы, 67, 325
  - сырье и готовые продукты, 67, 325, 518
- Изотопный анализ урана
  - U/Pu, карбиды, 55, 251
  - U/Pu, оксиды, 55, 251
  - U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, 51, 251
  - UF<sub>4</sub>, 51, 251
  - UF<sub>6</sub>, 50, 251, 263, 524, 525, 553
  - UO<sub>2</sub>, 51, 251, 263, 524, 547, 596, 661, 678
  - карбиды, 52, 251
  - металл, 50, 251, 527
  - растворы, 52, 251, 263
  - скрап, 55, 251
  - сплавы, 50, 251
- Калориметрический анализ, 504
- Колодезный счетчик нейтронных совпадений NWCC, 484
- Комплексонометрия, 212, 292
- Концентратомер, 446
- Кулонометрия с контролируемым потенциалом, 218, 297
- Мгновенные нейтроны, метод анализа
  - с использованием возраста по Ферми, 621
  - с использованием замедленных нейтронов источника <sup>252</sup>Cf, 623
  - с использованием изотопных источников фотонейтронов, 614
- Метод двух спектров, 583
- Метод дифференциального давления, 112
  - конструкция резервуаров, 119
  - манометры, 119
  - пневматический датчик давления, 119
  - электроманометр, 118
- Метод изотопного разбавления для анализа плутония, 343
- анализа урана, 343
- определения объема, 126
- Метод медленных совпадений тепловых нейтронов, 481
- Методика с использованием возраста по Ферми, 621
- Методики на основе запаздывающих гамма-квантов, 652
  - системы анализа небольших образцов, 661
  - сканеры топливных стержней, 653
- Методики на основе запаздывающих нейтронов, 595

- измерительное устройство для анализа таблеток, 610
- метод на основе ускорителя Ван-де-Граафа, 602
- метод на основе ядерного реактора, 611
- метод с генератором нейтронов с энергией 14 МэВ, 596
- циклическое облучение изотопным источником, 605
- Методики с использованием источников подпороговых нейтронов, 613
- Методы анализа плутония
- амперометрическое титрование, 278
  - анализ быстрых нейтронов, метод с использованием замедленных нейтронов источника  $^{252}\text{Cf}$ , 623
  - анализ быстрых нейтронов, метод с использованием изотопных источников фотонейтронов, 614
  - анализ быстрых нейтронов, методика с использованием возраста по Ферми, 621
  - анализ отложений, гамма-метод, 554
  - анализ отложений, нейтронный метод, 563
  - анализ полного потока нейтронов, 470
  - анализ совпадений быстрых нейтронов и гамма-квантов, 493, 628
- гамма-абсорбциометрия, 432
- гамма-анализ с компенсацией эффекта ослабления, 402
- гамма-анализ с поправкой на пропускание, 421
- гравиметрия, 274
- двухлучевой гамма-абсорбциометр DUEGG, 435
- измерение изотопных корреляций, 460
- измерительное устройство для анализа таблеток, 610
- калориметрия, 504
- колодезный счетчик нейтронных совпадений NWCC, 484
- комплексонометрия, 292
- кулонометрия с контролируемым потенциалом, 297
- линейный электронный ускоритель, 664
- метод быстрых совпадений, 493
- метод изотопного разбавления, 343
- метод медленных совпадений, 481
- методики на основе запаздывающих нейтронов, 595
- методики с использованием источников подпороговых нейтронов, 612
- методики с использованием электронного ускорителя, 664
- методы совпадений, 628
- многоэнергетическая система анализа с калифорнием MECAS, 664
- мультиэнергетическая система гамма-анализа MEGAS, 458
- на основе запаздывающих гамма-квантов, 652
- на основе запаздывающих гамма-квантов, система анализа небольших образцов, 661
- на основе запаздывающих гамма-квантов, сканеры топливных стержней, 653
- на основе запаздывающих нейтронов, метод с генератором нейтронов с энергией 14 МэВ, 596
- на основе запаздывающих нейтронов, ускоритель Ван-де-Граафа, 602
- на основе запаздывающих нейтронов, циклическое облучение изотопным источником, 605
- на основе запаздывающих нейтронов, ядерный реактор, 611
- нейтронный резонанс, 678
- окислительно-восстановительная титриметрия, 277
- пассивный анализ рентгеновского излучения, 455
- пассивный гамма-анализ, 397
- пассивный нейтронный анализ, 469

- пассивный нейтронный счетчик совпадений для больших количеств HLNCC, 484
- плотнометрия по краю поглощения рентгеновского излучения, 439
- потенциометрическое титрование, 277
- реактивность реактора, 676
- регистрация альфа-излучения, 320, 500
- регулируемый измеритель делений с изотопным источником ISAF, 495, 640
- рентгеновская спектрометрия, 397
- рентгено-флюоресцентный анализ, 351
- Рэндом драйвер, 495, 638
- система анализа небольших образцов SSAS, 663
- система анализа с изотопным источником ISAS, 495, 636
- система анализа таблеток и теплоделяющих элементов PAPAS, 659
- спектрометр со свинцовым замедлителем, 673
- спектрофотометрическое титрование, 278
- спектрофотометрия, 309
- Шаффлер, 608
- электронный ускоритель, фотоделение, 665
- электронный ускоритель, фотонейтроны, 670
- Методы анализа урана, 402
- активный колодезный счетчик совпадений AWCC, 649
- анализ быстрых нейтронов, метод с использованием замедленных нейтронов источника  $^{252}\text{Cf}$ , 623
- анализ быстрых нейтронов, метод с использованием изотопных источников фотонейтронов, 614
- анализ быстрых нейтронов, методика с использованием возраста по Ферми, 621
- анализ отложений, гамма-метод, 554
- анализ отложений, нейтронный метод, 563
- гамма-абсорбциометрия, 432
- гамма-анализ с компенсацией эффекта ослабления, 402
- гамма-анализ с поправкой на пропускание, 421
- гравиметрия, 179
- двухлучевой гамма-абсорбциометр DUEGG, 435
- измерение изотопных корреляций, 460
- измерительное устройство для анализа таблеток, 610
- комплексонометрия, 212
- концентрагомер (по гамма-излучению), 446
- кулонометрия с контролируемым потенциалом, 218
- метод быстрых совпадений, 493, 628
- метод восстановления Джонса/титрования бихроматом калия, 204
- метод восстановления Джонса/титрования сульфатом церия, 204
- метод восстановления свинцом/титрования бихроматом калия, 204
- метод восстановления сульфатом хрома/титрования бихроматом калия, 210
- метод восстановления титаном/титрования сульфатом церия, 211
- метод Дэвиса-Грея/НБЛ, 189
- метод изотопного разбавления, 343
- метод медленных совпадений, 481
- методики на основе запаздывающих нейтронов, 595
- методики с использованием источников подпороговых нейтронов, 612
- методики с использованием электронного ускорителя, 664
- методы совпадений, 628, 649
- многоэнергетическая система анализа с калифорнием MECAS, 664
- на основе запаздывающих гамма-квантов, 652

- на основе запаздывающих гамма-квантов, система анализа небольших образцов, 661
- на основе запаздывающих гамма-квантов, сканеры топливных стержней, 653
- на основе запаздывающих нейтронов, метод с генератором нейтронов с энергией 14 МэВ, 596
- на основе запаздывающих нейтронов, ускоритель Ван-де-Граафа, 602
- на основе запаздывающих нейтронов, циклическое облучение изотопным источником, 605
- на основе запаздывающих нейтронов, ядерный реактор, 611
- нейтронный резонанс, 678
- Ок-Риджский сканер, 626
- пассивный гамма-анализ, 397
- пассивный нейтронный анализ, 469
- плотнометрия по краю поглощения рентгеновского излучения, 439
- реактивность реактора, 676
- регулируемый измеритель делений с изотопным источником ISAF, 495, 640
- рентгеновская спектрометрия, 397
- рентгено-флюоресцентный анализ, 351
- Рэндом драйвер, 495, 638
- система анализа небольших образцов SSAS, 663
- система анализа с изотопным источником ISAS, 495, 636
- система анализа таблеток и тепловыделяющих элементов PAPAS, 659
- сканеры топливных стержней, 626, 653
- сопутствующая радиоактивность, 449
- спектрометр со свинцовым замедлителем, 673
- спектрофотометрия, 231
- флюорометрия, 243
- Шаффлер, 608
- электронный ускоритель, фотоделение, 665
- электронный ускоритель, фотонейтроны, 670
- Методы измерений материалов в балк-форме, 7, 71
- масса, 7, 13, 71, 75, 89
- объем, 7, 17, 98, 102, 112, 120, 125, 126
- расход, 7, 21, 129
- Методы измерения содержания плутония
- балк-измерения, 71
- НРА, активный, 577
- НРА, пассивный, 393
- химический анализ, 147
- Методы измерения содержания урана
- балк-измерения, 71
- НРА, активный, 577
- НРА, пассивный, 393
- химический анализ, 147
- Методы измерения уровня жидкости, 98
- визуальные уровнемеры, 102
- градуировка резервуаров, 98
- динамическая рефлектометрия, 120
- емкостной уровнемер, 126
- индуктивный уровнемер, 125
- кондуктометрический уровнемер, 125
- метод дифференциального давления, 112
- термокондуктометрический уровнемер, 125
- ультразвуковой уровнемер, 126
- Методы изотопного анализа плутония
- альфа-спектрометрия, 337
- измеритель обогащения, 519
- масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией, 325
- нейтронный резонанс, 678
- отношения интенсивностей гамма-линий, 527
- пассивная гамма-спектрометрия, 536, 548
- прямые измерения, 544

- Методы изотопного анализа урана  
измеритель обогащения, 519  
масс-спектрометрия с газовой ионизацией, 263  
масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией, 251  
отношения интенсивностей гамма-линий, 527  
пассивная гамма-спектрометрия, 397  
пассивный нейтронный метод, 553  
прямые измерения, 544
- Методы перемешивания, 157
- Методы пробоотбора, 158  
вакуумный, пневматический зонд, 159  
вращающийся дисковый пробоотборник, 159  
выходной пробоотборник, 159  
делитель проб, 159  
зонд для отбора проб жидкостей, 159  
зонд для отбора проб порошков, 159  
керноотборник, 159  
погружная трубка, 159  
поточный пробоотборник, 159  
пробоотборник на сливном кране, 159  
шнековый пробоотборник, 159
- Методы совпадений, 471, 481, 628, 649
- Методы химического анализа, 147  
методы разделения, 172  
неоднородность и пробоотбор, 152  
общие проблемы, 148  
одновременное определение урана и плутония, 343  
определение изотопного состава плутония, 325  
определение изотопного состава урана, 251  
определение содержания плутония, 274, 343  
определение содержания урана, 179, 343  
растворение пробы, 162  
стандартные образцы, 178
- Методы химического и изотопного разбавления, определение объема, 126
- Многоэнергетическая система анализа с калифорнием MECAS, 664
- Мобильная лаборатория для неразрушающего анализа MONAL, 600
- Мультиэнергетическая система гамма-анализа MEGAS, 458
- Направленный нейтронный зонд SNAP, 473
- Нейтронный анализ  
пассивный, 469
- Нейтронный резонанс, 678
- Нейтроны  
аппаратура регистрации, 469, 589  
детекторы, 469, 589  
интенсивность испускания, 471
- Неразрушающий анализ, активный, 577  
градуировка, 584  
источники погрешности, 587  
контроль качества измерений, 584  
методы совпадений, 628, 649  
на основе запаздывающих гамма-квантов, 652  
на основе запаздывающих нейтронов, 595  
оборудование, 589  
основные понятия, 578  
регистрация быстрых нейтронов, 612  
с использованием источников подпороговых нейтронов, 612  
с использованием ЛЭУ, 664  
стандартные образцы, 584
- Неразрушающий анализ, пассивный, 393  
гамма-спектрометрия, 397, 519  
градуировка, 394  
детекторы гамма-излучения, 399  
измерение альфа-излучения в технологическом потоке, 500  
калориметрия, 504  
метод быстрых совпадений, 493  
нейтронные измерения обогащения, 550  
нейтронные методы, 469  
определение изотопного состава, 519  
определение отложений, 554

- определение полного содержания ЯМ, 396
- применение, 394
- рентгеновская спектрометрия, 397
- стандартные образцы, 394
- Объем, методы измерения
- измерение уровня жидкости, 98
- химическое, изотопное разбавление, 126
- Окислительно-восстановительная титрометрия, 189, 203, 277
- Ок-Риджский сканер, 626
- Пассивный нейтронный счетчик совпадений для больших количеств HLNCC, 484
- Плоский детектор, 476
- Плотнометрия по краю поглощения рентгеновского излучения, 439
- Плутонийсодержащие материалы
- анализ, 10, 56, 63, 66, 274, 396, 577
- изотопный анализ, 12, 67, 325
- неоднородность, 10, 152
- Погрешность пробоотбора, изотопная, 8, 27
- Погрешность пробоотбора, элементная, 8, 22
- плутонийсодержащие материалы, 10
- скрап и отходы, 24
- сырье и готовые продукты, 22
- урансодержащие материалы, 8, 22
- Погрешность систематическая, определение, 6
- Погрешность случайная, определение, 6
- Полевой прибор для регистрации низкоэнергетического излучения FIDLER, 458
- Разделение, химическое, 172
- Растворение пробы, 162
- Реактивность реактора, 676
- Регулируемый измеритель делений с изотопным источником ISAF, 495, 640
- Рентгеновская спектрометрия, 397
- Рентгено-флюоресцентная спектрометрия, 351
- Рэндом драйвер, 638
- Система анализа «Слон-пушка», 454
- Система анализа материалов компании «Дженерал Атомик» GAMAS, 668
- Система анализа небольших образцов SSAS, 663
- Система анализа с изотопным источником ISAS, 495, 636
- Система анализа таблеток и тепловыделяющих элементов PAPAS, 659
- Сканеры топливных стержней, 412, 626, 653
- запаздывающие гамма-кванты, 653
- сканер стержней быстрого реактораразмножителя, 659
- сканер стержней корпорации «Дженерал Электрик», 658
- Смещение, определение, 6
- Сопутствующая радиоактивность, 449
- Спектрометр со свинцовым замедлителем, 673
- Спектрофотометрическое титрование, 278
- Спектрофотометрия, 231, 309
- Стабилизированный аналитический измеритель SAM, 521
- Стандартные образцы, 178, 394, 402, 584
- Титрометрия
- амперометрическое титрование, 278
- метод восстановления Джонса / титрования бихроматом калия, 204
- метод восстановления Джонса / титрования сульфатом церия, 204
- метод восстановления свинцом / титрования бихроматом калия, 204
- метод Дэвиса-Грея/НБЛ, 189
- потенциометрическое титрование, 278
- Точность, определение, 7
- Урансодержащие материалы
- анализ, 8, 28, 41, 47, 49
- изотопный анализ, 10, 50
- неоднородность, 8, 22, 27, 152

Уровнемер

визуальный, 102

емкостной, 126

индуктивный, 125

кондуктометрический, 125

термокондуктометрический, 125

ультразвуковой, 126

Ускоритель электронов

методика на основе фотоделения, 665

методика на основе фотонейтронов,  
670

методики с использованием ЛЭУ, 664

Флюорометрия, 243

Характеристики погрешности, определение, 6

Шаффлер, 608

