

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ПЛУТОНИЯ

1. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ТЕПЛОВОЙ ИОНИЗАЦИЕЙ

Область применения

Этот метод применим к различным физическим и химическим формам плутония, начиная от двуокиси плутония высокой чистоты до разбавленных растворов отработавшего топлива. Однако, наиболее часто методом масс-спектрометрии с изотопным разбавлением анализируют разбавленные растворы отработавшего топлива, поскольку помимо концентрации плутония требуется информация об изотопном составе плутония. Методика наиболее широко используется для определения изотопного состава Pu. Если изотопная распространенность ^{238}Pu – меньше, чем 0.7%, для определения этого изотопа часто используется альфа-спектрометрия.

Методика смоляных шариков, описанная в приведенном ниже разделе «Основные принципы» особенно полезна для изотопного анализа Pu и U в высоко радиоактивных растворах отработавшего топлива. Методика рекомендуется для ситуаций, при которых пробы должны переноситься на некоторое расстояние. Шарик может упаковываться и перемещаться безэкранирования. Методика смоляных шариков требует от 20 до 30 часов сохранения равновесия раствора со смолой.

Основные принципы

В общем случае, масс-спектрометрия применяется для изотопного анализа плутония в различных формах и в смесях с ураном. Образец должен быть растворен в среде соответствующей кислоты и химически обработан, чтобы получить очищенную фракцию Pu. Разделение U и Am от Pu особенно важно, поскольку ^{238}U и ^{241}Am оказывают мешающее действие. Очищенная фракция Pu (после разбавления, если это необходимо) используется для масс-спектрометрии. Разделение должно проводиться на стандартных образцах плутония, также как на анализируемых образцах плутония, чтобы удалить Am и другие продукты распада.

Аликвоту фракции плутония выпаривают на нити накаливания масс-спектрометра. Чтобы сформировать плотно прилегающий оксид плутония и удалить кислоту, воду и некоторые органические вещества, через нить накаливания пропускают электрический ток. Сборку с нитью накаливания помещают в ионный источник масс спектрометра и откачивают газ. Нить(ти) накаливания нагревают, внимательно выполняя процедуру нагревания, чтобы испарить и ионизировать Pu. Отдельные заряженные ионы металла, произведенные с помощью этой тепловой ионизации, ускоряются и фокусируются с помощью электростатических электронных линз в отделение анализатора массы. Общий поток ионов разделяется в соответствии с отношением массы к заряду ионов (m/e). С помощью соответствующего изменения магнитного поля(ей) или ускоряющего потенциала, или того и другого вместе разделенные потоки ионов последовательно фокусируются на детектор, который представляет собой либо чашу Фарадея, либо электронный умножитель, либо фотоумножительный детектор. Затем ток или импульсы детектора усиливаются и регистрируются как функция массы в ленточном самописце или с помощью цифровой регистрирующей системы. Измеряют токи пиков (интенсивности) для каждой массы изотопной, и вычисляют средние изотопные отношения по отношению к интенсивности пика ^{239}Pu .

Существуют варианты этой методики, при которых Pu и U выделяются вместе и последовательно анализируются путем повышения температуры нити накаливания. В «методе смоляных шариков», разработанном Окриджской национальной лабораторией, Pu и U абсорбируются на анионо-обменных смоляных шариках. Отдельный смоляной шарик загружается в масс-спектрометр. Анализируют последовательно Pu и U при различной температуре нити накаливания. Обычная температура для анализа Pu составляет от 1450°C до 1500°C . Для завершения анализа Pu температура медленно повышается, чтобы выжечь избыток Pu. Поскольку уран испаряется в это же время, чтобы избежать выделения U, необходимо внимательно следить за тем, чтобы длительность этого процесса не превышала 15 минут. Затем анализируется уран при температуре от 1700°C до 1800°C .

Оборудование

Масс спектрометр

Типичный спектрометр с тепловой ионизацией имеет радиус кривизны 30,5 см (12 дм), 60° или 90° магнитный сектор и однократное или двойное фокусирование. Основными составляющими масс спектрометрической системы, необходимыми для проведения данной процедуры, являются:

- Ионный источник
- Анализатор массы
- Вакуумная система с отдельной откачкой камеры ионного источника и анализатора
- Система детектирования, включая первичный детектор с множителем электронов со стабильным усилителем тока
- Система сбора данных

Аксессуары масс спектрометра

- Материал нити накаливания: высокочистый рений, вольфрам или тантал
- Зажимное устройство, формирующее нить накаливания
- Сборка с нитью накаливания (шляпки)
- Машина для точечной сварки
- Устройство для загрузки нити накаливания
- Камера для просушки нити накаливания
- Оптический пирометр

Другое оборудование

- Ионообменные колонки: внутренний диаметр - от 4 до 6 мм, длина - от 4 до 6 см с капельницей на дне и резервуаром емкостью от 2 до 3 мл в верхней части.
- Кварцевый дистилляционный аппарат для дистилляции воды и кислот.
- Скруббер хлорной кислоты. Процедура анионообменного выделения предусматривает окисление плутония до Pu(VI) с помощью хлорной кислоты. Было показано, что высокоэффективная система испарения хлорной кислоты обеспечивает возможность безопасно работать с серной кислотой в перчаточном боксе.

Основные источники погрешности

- Разделение источников (или отделение источника)

Ионы более легких изотопов, произведенные под действием тепла, легче испаряются и ионизируются по сравнению с ионами более тяжелых изотопов того же элемента. Разделение является сложным, зависящим от времени, процессом. Необходимо строго выполнять воспроизводимую аналитическую процедуру. Такая процедура будет держать под контролем такие факторы, как температура нити накаливания, загрузка на нить накаливания, кислотность образца, химическая форма и состояние окисления элемента, процедура установки образца, процедуры откачки газа, а также процедура нагревания и температура.

- Ионно-оптическое разделение

Ионные линзы и анализатор масс на магнитном секторе – несовершенны. В результате, путь иона от выходной щели ионного источника до входной щели ионного коллектора/детектора – не один и тот же для всех ионов с одинаковым отношением m/e . Чтобы минимизировать этот эффект, необходим высоко ускоряющий потенциал и большое значение коэффициента передачи ионов. Необходимо воспроизводить условия работы спектрометра для стандартного и анализируемого образцов или при последовательном нанесении на нить накаливания того же образца.

- Разделение электронного множителя и нелинейности в усилении ионного тока и в системе регистрации

Поправки на разделение источника, ионно-оптическое разделение и разделение электронного множителя комбинировались с установкой коэффициента дискриминации массы. Этот коэффициент определяется с использованием сертифицированных стандартных материалов урана. Рекомендуется, чтобы коэффициент разделения масс был проверен с помощью анализа одного из изотопных стандартных образцов плутония.

2. АЛЬФА-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Область применения

Этот метод применяется для материалов, содержащих Pu, которые имеют изотопную распространенность ^{238}Pu слишком низкую для точного масс-спектрометрического измерения, или в ситуациях, при которых существуют заметное мешающее влияние от ^{238}U . Точное измерение изотопной распространенности ^{238}Pu существенно для калориметрических измерений общего количества плутония, поскольку ^{238}Pu дает значительную долю тепловой энергии. Альфа-спектрометрия пригодна для определения изотопных распространенностей ^{238}Pu от 0,01 до 0,7 весовых процентов.

Часто требуется определить изотопную распространенность ^{238}Pu с помощью метода, отличного от масс-спектрометрии, особенно для образцов, в которых содержание ^{238}Pu является слишком низким для точного масс-спектрометрического измерения, или, когда присутствует мешающее влияние ^{238}U либо в виде фона в масс-спектрометре, либо как загрязнение образца. Масс-спектрометрию следует использовать для измерения более высоких изотопных распространенностей, она также может использоваться для таких изотопных распространенностей ^{238}Pu как 0,1 весовых процентов в зависимости от типа масс-спектрометра, количества используемого образца и степени обеззараживания от ^{238}Pu , которая достигается с помощью предварительного химического разделения. Альфа-спектрометрия особенно подходит для определения ^{238}Pu из-за высокой удельной активности этого изотопа по отношению к другим альфа-активным изотомам Pu.

Основные принципы

Порция раствора материала, содержащего плутоний, разбавляется в 1 М азотной кислоты. Аликвота разбавленного раствора экстрагируется с помощью равного объема 0,5 М ТТА в ксилене. Аликвота органической фазы выпаривается на регистрирующую пластину. Кроме того, фракция Pu может быть извлечена и очищена с помощью ионообменной процедуры. В этом случае алиquota очищенной фракции Pu выпаривается на регистрирующую пластину. Приготовление «невесомого» однородного образца является существенным для исполнения. Присутствие нейтрального остатка может привести к поглощению альфа-излучения и снижению альфа-спектра. Рекомендуемая процедура, включающая плакирование извлеченной органической фазы и последующее прокаливание регистрирующей пластины, дает хорошие результаты. Альфа-спектр измеряется в диапазоне энергий от 5 до 6 МэВ с использованием кремниевого поверхностно-барьерного детектора с соответствующей электроникой и многоканальным анализатором. Регистрируют общее число отсчетов в пиках ^{238}Pu и ($^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$) и вводят поправки на фон. Изотопная распространенность ^{238}Pu вычисляется из отношения альфа-активности, обусловленной ^{238}Pu , к общей альфа-активности, а изотопная распространенность ^{239}Pu и ^{240}Pu определяется с помощью масс-спектрометрии на отдельной порции образца. На одно определение требуется всего несколько минут для приготовления источника (начиная с очищенной фракции Pu) и приблизительно 10 мин на регистрацию.

Оборудование

Альфа-спектрометр

Этот спектрометр должен содержать следующие компоненты:

- Кремниевый поверхностно-барьерный детектор
- Вакуумная камера, в которую помещают детектор, и регистрирующую пластину на специальном креплении.
- Предусилитель и чувствительный к заряду полевой транзистор.
- Смещающее напряжение для детектора от 0 до 1000 В с возможностью непрерывного изменения, хорошо управляемый и стабильный.
- Основной усилитель спектрометра с низким шумом, с регулируемыми параметрами формы и восстановлением базовой линии.
- Смещающий усилитель и устройство, растягивающее импульсы, с непрерывным регулированием усиления и автоматической отбраковкой наложенных импульсов.
- Многоканальный амплитудно-импульсный анализатор.

Регистрирующие пластины

Рекомендуются хорошо отполированные регистрирующие пластины из Pt или Ta с диаметром 25 мм и толщиной 0,051 мм. Платина является более предпочтительной. В центре пластины делают углубление диаметром 4-мм с помощью отполированного на огне стеклянного стержня или закругленной на конце маленькой тестовой трубки. Рекомендуется накрывающее предметное стекло микроскопа (25 x 25 x 0,12 мм). Это стекло должно иметь гладкую отполированную поверхность, быть недорогим и одноразовым; однако, оно требует осторожного обращения и нагревания. К требуемому оборудованию относятся также инфракрасная лампа накаливания и одноразовые микропипетки.

Основные источники погрешности

- Статистика регистрации.
- Масс-спектрометрическое определение изотопных распространенностей ^{239}Pu и ^{240}Pu .
- Неопределенности значений периодов полураспада изотопов Pu.
- Толстые или неоднородные слои на регистрирующих дисках.