

可燃毒物铒的辐照 及其同位素热电离质谱法测定

梁帮宏, 陈云明, 刘 志, 孙 鹏, 李 兵, 杨 彬

中国核动力研究设计院 第一研究所, 四川 成都 610005

摘要: 铒(Er)是一种适用于轻水堆(LWR)的长效可燃毒物, Er_2O_3 的堆内辐照是研究中子毒物 Er 辐照性能的基本手段。 Er_2O_3 在高通量工程试验堆(HFETR)中子注量率约为 $2 \times 10^{14}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 的辐照孔道中辐照 91.3 h。采用热电离质谱法(TIMs)测定辐照前、后样品中 Er 同位素丰度, 跳峰模式测定 6 个 Er 同位素, 低丰度 ^{162}Er 由法拉第杯检测。测定时准确控制升温测量电流, 将蒸发带和电离带电流控制在 1 400、5 500 mA 以下, 可减小 ^{168}Yb 、 ^{170}Yb 对 ^{168}Er 、 ^{170}Er 的同量异位素影响。结果表明, 经中子辐照后 ^{166}Er 、 ^{167}Er 、 ^{168}Er 同位素丰度变化较大, 丰度变化与中子吸收截面大小密切相关。

关键词: 可燃毒物; 铒同位素; 中子辐照; 热电离质谱

中图分类号: TL345 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2017)05-0373-04

doi: 10.7538/hhx.2017.YX.2016062

Irradiation of Burnable Poison-Erbium and Its Isotopic Determination by TIMS

LIANG Bang-hong, CHEN Yun-ming, LIU Zhi, SUN Peng, LI Bing, YANG Bin

The First Sub-Institute of Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610005, China

Abstract: Erbium(Er) is a kind of long-term burnable poison which is suitable for light-water reactor(LWR). The irradiation of Er_2O_3 is a basic means to study the performance of burnable absorber Er in the reactor. Er_2O_3 samples were irradiated in the irradiation channel (neutron fluence rate is about $2 \times 10^{14}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$) of high flux engineering test reactor (HFETR) for 91.3 h. The Er isotopic abundances of irradiated samples were measured by thermal ionization mass spectrometry(TIMs). The peak jumping mode was applied to determine the 6 isotopes of Er, and the low abundance ^{162}Er was detected by the Faraday cup. Isobaric interferences can be reduced by accurate control of heating current. Experiment shows that the isobaric interferences of ^{168}Yb , ^{170}Yb were reduced when the evaporation filament current was below 1 400 mA and ionization filament current was below 5 500 mA. The measurement results show that the ^{166}Er , ^{167}Er and ^{168}Er isotopic abundance changes greatly after neutron irradiation, and the variation of abundance is closely related to the neutron absorption cross section.

Key words: burnable poison; erbium isotopes; neutron irradiation; thermal ionization mass spectrometry(TIMS)

可燃毒物中子吸收截面大,可用于补偿反应堆初始反应性、展平堆芯功率分布、延长换料或倒料周期,从而提高运行经济效益^[1]。铪(Er)被认为是一种适用于轻水堆(LWR)的长效可燃毒物。在 UO_2 球中加入少量的 Er_2O_3 能使反应堆在 ^{235}U 最高富集度限制条件下开发超高燃耗燃料(Er-SHB燃料)^[2-4]。

Er_2O_3 的堆内辐照是研究中子毒物铪辐照性能的基本手段,通过测定辐照前、后铪同位素比值变化可以准确计算中子毒物消耗量,为中子毒物研究提供基础数据。铪的同位素测定一般采用热电离质谱法(TIMS)。TIMS可精确测定铪同位素丰度及原子质量^[5-6]。多接收电感耦合等离子体质谱、四极杆电感耦合等离子体质谱、二次离子质谱也可用于微量铪的同位素测定^[7-9]。多接收电感耦合等离子体质谱、四极杆电感耦合等离子体质谱均需要毫升量级的液体样品,二次离子质谱一般用于测定痕量固体样品微小区域的同位素比值。而辐照后样品放射性强,热电离质谱只需要微升量级样品,样品烘干后不易对环境造成污染,便于操作,适于放射性样品的准确测定。

本工作拟在高通量工程试验堆(HFETR)中辐照 Er_2O_3 样品,并采用TIMS对辐照前、后的铪同位素进行测定,建立中子毒物铪的辐照及测定方法。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Finnigan MAT 262型热电离质谱仪,德国Finnigan公司,质量分辨率大于500,丰度灵敏度优于 5×10^{-5} ;AG245型电子天平,感量0.01 mg,梅特勒托利多公司;除气装置,32个样品位,北京质新仪器公司;厚壁手套箱,中国核动力研究设计院设备厂;电热板,最高加热温度260℃,南京瑞尼克科技开发有限公司。

Er_2O_3 ,纯度为99.9%,北京新星试剂公司;铱带:18 mm×0.7 mm×0.04 mm,使用前经除气装置除气;硝酸,电子纯(MOS级),阿拉丁试剂有限公司;去离子水,电阻率大于18 MΩ·cm,密理博Direct 8水纯化系统制备。

1.2 Er_2O_3 的辐照

将约20 mg的 Er_2O_3 粉末包裹在铝箔内,再将样品铝箔和中子注量探片一起放入铝管内。铝管经焊接密封,采用渗透检测(PT)对焊缝进行检查,避免铝管在辐照过程中进水。将铝管放入套筒中,在高通量工程试验堆辐照孔道内接受中子辐照。辐照时间共计91.3 h,反应堆功率为80 MW/d,辐照孔道中子注量率约为 $2 \times 10^{14} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 。辐照结束后,样品套筒经保存水池转移至热室,在热室内将套筒及铝管切割,取出辐照后 Er_2O_3 样品。

1.3 辐照后 Er_2O_3 样品预处理

在手套箱中将辐照后 Er_2O_3 样品从铝箔内剥离,并准确称量样品质量。加入5 mL 8 mol/L的 HNO_3 ,在电热板上加热溶解0.5 h,样品完全溶解。用微量移液器滴1 μL样品溶液在铱带中心,以2 A电流烘干,保持10 s,当黑烟减少或铱带变红时立即停止电流。采用双带结构,加载样品的插件装入转盘待测。

1.4 铪同位素的质谱测定

开启质谱仪,待真空度达到 10^{-5} Pa以下时,可对样品升温测定。铱带升温时,蒸发带以200 mA/min升至1 000 mA,电离带以600 mA/min升至4 800 mA,稳定2 min。以100 mA/min将蒸发带升至1 400 mA,以200 mA/min将电离带升至5 500 mA。升温过程中 Er^+ 离子流出现并逐渐增大,微调转盘位置和离子透镜,使信号增强。监测 $^{174}\text{Yb}^+$ 信号,当 $^{174}\text{Yb}^+$ 离子流小于1 mV, $^{166}\text{Er}^+$ 离子流大于2 000 mV后可对样品进行测定。

2 结果与讨论

2.1 检测器的设置

铪有6个同位素,除丰度较小的 ^{162}Er (丰度0.14%)、 ^{164}Er (丰度1.61%)外,其它同位素丰度都很接近。测量天然Er时,如果丰度最大的 ^{166}Er 离子流强度大于2 000 mV,则丰度最小的 ^{162}Er 离子流强度将大于8 mV,因此所有离子流信号均可以用法拉第检测器接收。MAT 262型热电离质谱仪只配备了5个法拉第检测器,对Er的6个同位素采用跳峰模式测量,法拉第检测器模式设置列入表1。

表1 法拉第检测器模式设置

Table 1 Faraday detector mode settings

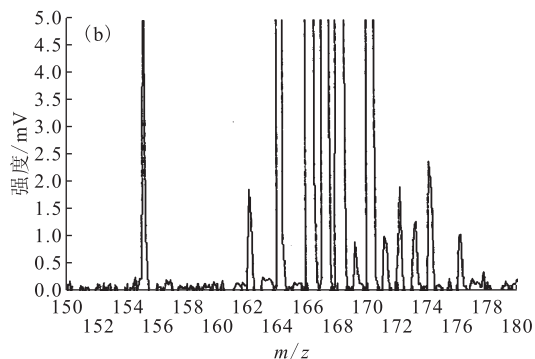
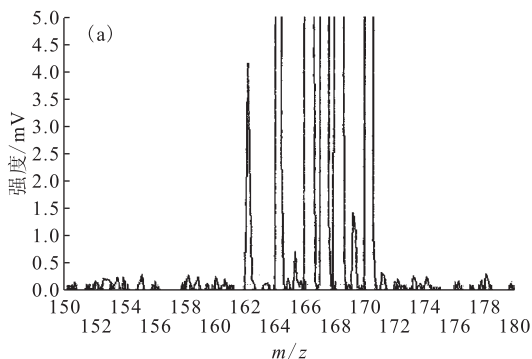
检测器编号	同时接收	跳峰
2#	¹⁷⁰ Er	
3#	¹⁶⁸ Er	
4#	¹⁶⁷ Er	¹⁶² Er
5#	¹⁶⁶ Er	
6#	¹⁶⁴ Er	

2.2 质谱干扰

Er 同位素中¹⁶⁸Er、¹⁷⁰Er 的同量异位素分别为¹⁶⁸Yb、¹⁷⁰Yb,同量异位素会对 Er 同位素测定造成干扰。测量未经中子辐照的天然样品时,可测量¹⁷¹Yb 或其他 Yb 同位素信号,按照天然 Yb 同位素丰度计算扣除¹⁶⁸Yb、¹⁷⁰Yb对¹⁶⁸Er、¹⁷⁰Er的同量异位素影响。但是样品在反应堆内经中子辐照后,由于各同位素的中子反应截面

不一致,Yb 同位素丰度会产生变化,无法再按照天然 Yb 同位素丰度用计算的方法扣除同量异位素影响。

由于 Yb 的第一电离能(6.25 eV)大于 Er 的第一电离能(6.10 eV),Yb 电离温度高于 Er,在测量过程中严格控制样品带和电离带的温度,利用干扰元素和待测元素蒸汽压和电离电位的不同排除同量异位素的干扰。Er 同位素测定的质谱图示于图 1。由图 1 可知:当蒸发带电流约为 1 400 mA、电离带约为 5 500 mA 时,Yb 同位素离子流信号较小,对 Er 的干扰小;当蒸发带电流升至约 1 800 mA、电离带电离升至约 5 700 mA 时,Yb 同位素离子流明显增强,对 Er 的干扰增大。为了减小 Yb 的干扰,测量时均控制较低测量电流,升温后等待一段时间,使 Yb 信号逐渐衰减,随时监测¹⁷⁴Yb⁺离子流信号,在¹⁷⁴Yb⁺信号较小时测量 Er 同位素比值。



(a)——蒸发带:约 1 400 mA,电离带:约 5 500 mA;(b)——蒸发带:约 1 800 mA,电离带:约 5 700 mA

图 1 Er 同位素测定的质谱图

Fig. 1 Mass spectrogram of erbium isotopes

2.3 同位素测量结果

钇同位素测定时,以天然钇样品为标准,选定¹⁶⁶Er 和¹⁷⁰Er 的同位素比值($r(^{166}\text{Er}/^{170}\text{Er})$) 2.255 0 作为基准,计算质量歧视因子和同位素比值的修正系数。Er₂O₃ 样品中 Er 同位素比值测定结果列入表 2,其中 $r(^{162}\text{Er}/^{170}\text{Er})$ 测量不确定度最大,这是由于¹⁶²Er 信号采用跳峰模式接收造成的。辐照前、后 Er 同位素丰度的变化示于图 2。由图 2 可知,¹⁶⁶Er、¹⁶⁷Er、¹⁶⁸Er 同位素丰度变化较大,其他同位素丰度变化较小。因为 Er 同位素中¹⁶⁷Er 中子吸收截面最大($6.49 \times 10^{-26} \text{ m}^2$),¹⁶⁷Er 吸收中子后转化为¹⁶⁸Er,从而导致¹⁶⁷Er 减小和¹⁶⁸Er 增大。

表 2 Er₂O₃ 样品中 Er 同位素比值测定结果

Table 2 Determination results of Er isotope ratios in irradiated Er₂O₃ samples

同位素	r	
	辐照前	辐照后
¹⁶² Er/ ¹⁷⁰ Er	0.009 46±0.000 06	0.009 55±0.000 05
¹⁶⁴ Er/ ¹⁷⁰ Er	0.108 22±0.000 10	0.110 98±0.000 11
¹⁶⁶ Er/ ¹⁷⁰ Er	2.254 90±0.000 81	2.317 84±0.000 72
¹⁶⁷ Er/ ¹⁷⁰ Er	1.538 26±0.001 01	1.482 52±0.001 06
¹⁶⁸ Er/ ¹⁷⁰ Er	1.790 49±0.000 98	1.840 61±0.000 61

注:置信概率为 95%

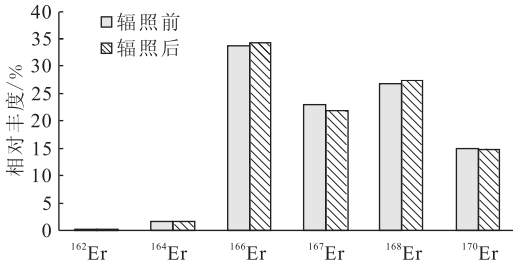


图2 辐照前、后 Er 同位素丰度的变化

Fig.2 Changes of Er relative abundances before and after irradiation

3 结 论

通过 Er_2O_3 的入堆辐照和同位素测定,建立了可燃毒物中子辐照及检验的方法,获得了辐照前、后的同位素变化数据,为 Er 的辐照性能研究提供基本手段和参考数据。该方法也可应用于其他可燃毒物或材料的中子辐照研究。

参考文献:

[1] 黄华伟,王晓敏,杨静,等.可燃毒物现状[J].材料开发与应用,2010,25(4):87-91,104.
 [2] Yamasaki M, Kuroishi T, Takeda T, et al. Progress in development of erbia-bearing super high burnup fuel[C]//Proceedings of the 2008 International Congress on Advances in Nuclear Power Plants. Anaheim, CA (United States): American Nuclear Society, 2008: 1988-1995.

[3] Shevaldin V N, Negrivoda G P, Vorontsov B A, et al. Experience with uranium-erbium fuel at the Ignalinsk Atomic Power Plant[J]. At Energ, 1998, 85(2): 517-522.
 [4] Yamasaki M, Unesaki H, Yamamoto A, et al. Development of erbia-credit super-high-burnup fuel: assessment of fuel cycle economics [J]. Nucl Technol, 2013, 183(2): 178-193.
 [5] Chang T L, Zhao M T, Li W J, et al. Absolute isotopic composition and atomic weight of erbium[J]. Int J Mass Spectrum, 1998, 177(2): 131-136.
 [6] Chartier F, Aubert M, Salmon M, et al. Determination of erbium in nuclear fuels by isotope dilution thermal ionization mass spectrometry and glow discharge mass spectrometry[J]. J Anal At Spectrom, 1999, 14(9): 1461-1465.
 [7] Su Y Y, Wang W, Li Z M, et al. Direct detection and isotope analysis of individual particles in suspension by single particle mode MC-ICP-MS for nuclear safety[J]. J Anal At Spectrom, 2015, 30(5): 1184-1190.
 [8] Caccavale F, Segato F, Mansour I, et al. Secondary ion mass spectrometry study of erbium diffusion in lithium niobate crystals[J]. J Mater Res, 1998, 13(6): 1672-1678.
 [9] Lichte F, Meier A, Crock J, et al. Determination of the rare-earth elements in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Anal Chem, 1987, 59(8): 1150-1157.