

Гамма-спектрометрическое определение содержания и массы изотопов урана в образцах неизвестного состава и продукции ядерно-топливного цикла

Приведены результаты определения содержания и массы изотопов урана в обедненных и низкообогащенных урансодержащих образцах на основе данных обработки их гамма-спектров с применением итерационного метода. В качестве исследуемых образцов использованы порошки U_3O_8 и UO_2 , компактные изделия на их основе, металлический уран и скрап с обогащением по изотопу ^{235}U от 0,3 до 19,9%; масса образцов варьировалась от десятков грамм до нескольких килограмм. Гамма-спектрометрические данные обработаны с помощью коммерческих пакетов программ компании Canberra: Genie 2000, MGAU, ISOCS и GeometryComposer. Предложенный метод дает удовлетворительную корреляцию экспериментальных и расчетных данных и позволяет оценить количественные характеристики (обогащение, массу изотопов, содержание урана в матрице) урансодержащих образцов различной физической формы и химического состава.

Ключевые слова: урансодержащий материал, *in situ* гамма-спектрометрия, масса изотопов урана, содержание урана в матрице, абсолютная эффективность регистрации.

Д. В. Кутній, С. О. Ванжа

Гамма-спектрометричне визначення вмісту і маси ізотопів урану в зразках невідомого складу та продукції ядерно-паливного циклу

Наведено результати визначення вмісту і маси ізотопів урану в збіднених і низькозбагачених уранвмісних зразках на основі даних обробки їх гамма-спектрів із застосуванням ітераційного методу. В якості досліджуваних зразків використано порошки U_3O_8 і UO_2 , компактні вироби на їх основі, металевий уран і скрап із збагаченням по ізотопу ^{235}U від 0,3 до 19,9%; маса зразків варіювалася від десятків грам до кількох кілограм. Гамма-спектрометричні дані проаналізовано за допомогою комерційних пакетів програм компанії Canberra: Genie 2000, MGAU, ISOCS і GeometryComposer. Запропонований метод дає задовільну кореляцію експериментальних і розрахункових даних і можливість оцінити кількісні характеристики (збагачення, масу ізотопів, вміст урану в матриці) уранвмісних зразків різної фізичної форми й хімічного складу.

Ключові слова: уранвмісний матеріал, *in situ* гамма-спектрометрія, маса ізотопів урану, вміст урану в матриці, абсолютна ефективність реєстрації.

© Д.В. Кутний, С.А. Ванжа, 2016

Частью государственной системы гарантий, обеспечивающей необходимый уровень наблюдения за деятельностью в атомной промышленности, является система учета и контроля ядерных материалов. Решение задач, которые состоят в определении количества ядерного материала, предотвращении его потерь и несанкционированного использования, в значительной мере обеспечивается с помощью измерений ядерных материалов [1]. Результатами таких измерений могут быть количественные характеристики или атрибутивные признаки объектов исследований [2]. Количественными характеристиками урансодержащих материалов в системе их учета и контроля являются масса изотопов урана, содержание урана и обогащение урана по изотопу ^{235}U [3]. Однако определение таких характеристик не всегда тривиально, особенно в случае измерений ядерных материалов в балк-форме (индивидуально не идентифицированные предметы: жидкости, порошки, таблетки и т. п.), состав которых достоверно неизвестен.

Массу делящихся изотопов U и Pu в основном определяют методами регистрации нейтронных совпадений. Используемый для анализа урансодержащих материалов активный счетчик нейтронных совпадений имеет ряд недостатков: диапазон измерений массы ^{235}U зависит от режимов работы счетчика (0...100 г в «теплом» режиме и 100...20 000 г в «быстром» режиме), однако конструктивно не во всех моделях счетчика может быть реализован режим измерений малых масс ^{235}U ; для прецизионного анализа необходимо иметь эталоны, в точности повторяющие геометрию, плотность и химический состав исследуемого материала; размеры исследуемого образца достаточно жестко ограничены размерами измерительной камеры счетчика.

Для определения содержания урана используют методы химического анализа (титриметрия, кулонометрия, гравиметрия), которые по своей сути являются разрушающими, требуют дополнительных процедур подготовки проб и приводят к образованию радиоактивных отходов.

Таким образом, разработка неразрушающих экспрессных методов анализа количественных характеристик ядерных материалов, в частности с целью физической инвентаризации, подтверждения получателем данных поставщика, измерения отложений в технологическом оборудовании, является актуальной задачей. Кроме того, при производстве урансодержащей продукции (урановые руды и концентраты, порошки диоксида урана и т. п.) содержание урана и обогащение урана по изотопу ^{235}U также являются контролируемыми параметрами [4, 5], поэтому разрабатываемые методы могут найти применение и в технологических процессах ядерно-топливного цикла.

Постановка задачи. Неразрушающие гамма-спектрометрические методы измерения обогащения урана с использованием теперь уже коммерчески доступных программных кодов MGAU и FRAM известны достаточно давно [6, 7]. Работы по внедрению таких методов в ННЦ ХФТИ велись с 2009 года [8]; их результатом стали создание и метрологическая аттестация методики выполнения измерений «Уран и его соединения. Методика выполнения измерений массовой доли изотопа урана-235 с использованием полупроводникового гамма-спектрометра и программы MGAU» (свидетельство об аттестации № 07-123:2011).

Указанные методы основаны на измерении отношений пиков гамма-излучения изотопов ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U (в некоторых случаях ^{236}U), т. е. являются относительными и не позволяют оценить абсолютное содержание изотопов урана в матрице и их массу.

Решение данной проблемы возможно с применением двух подходов. Первый подход заключается в том, что содержание урана в матрице (всех его изотопов) может быть измерено с помощью разрушающих аналитических методов. Зная массу образца и относительное содержание изотопов урана, можно оценить их массу.

Второй подход позволяет определить неразрушающим методом только массу изотопов урана и заключается в расчете абсолютной эффективности регистрации детектора ($\epsilon_{\text{abs}} = n_{\text{det}} / n_{\text{em}}$) в широком диапазоне энергий гамма-квантов, где n_{det} — количество гамма-квантов, зарегистрированных детектором; n_{em} — количество гамма-квантов, испущенных источником. В дальнейшем рассчитанное значение абсолютной эффективности регистрации используется для определения активности измеряемого изотопа урана: $A = (n_{\text{det}} / t) / (\epsilon_{\text{abs}} I)$, где t — время набора гамма-спектра; I — интенсивность эмиссии гамма-квантов определенной энергии (табличная величина) и, как следствие, его массы.

Зависимость абсолютной эффективности регистрации детектора от энергии гамма-квантов можно построить с помощью стандартных источников гамма-излучения, например типа ОСГИ [9]. Однако такая зависимость будет корректной только для заданной геометрии «источник — детектор» и не может быть применена для любых других образцов, содержащих радиоактивные материалы.

Альтернативой использованию стандартных источников является гамма-спектрометрическая система ISOCS (In Situ Object Counting System), разработанная компанией Canberra [10]. Программное обеспечение (Geometry Composer), входящее в состав системы, позволяет проводить расчет абсолютной эффективности регистрации детектора в заданном диапазоне энергии гамма-квантов. В основе идеологии таких расчетов лежит моделирование пространственно-энергетических параметров геометрии «источник — детектор» методом Монте-Карло. Тем не менее, для создания адекватной расчетной модели требуются данные о матрице образца, ее плотности, содержании радиоактивного материала в матрице, материале и толщине стенок контейнера и др. Следовательно, такой способ также не может быть применен для урансодержащих материалов неизвестного состава без дополнительных исследований.

В 2011 году МАГАТЭ совместно с компанией Canberra анонсировали разработку итерационного метода для одновременного определения содержания и массы изотопов урана, основанного исключительно на данных неразрушающего гамма-спектрометрического анализа [11, 12]. Этот метод получил развитие и был опробован в ННЦ ХФТИ для анализа высокообогащенных урансодержащих материалов в узких диапазонах содержания урана и обогащения по ^{235}U [13]. Цель настоящей работы — разработать экспрессный метод неразрушающего анализа для одновременного определения содержания и массы изотопов урана в обедненных и низкообогащенных урансодержащих образцах в балк-форме.

Экспериментальная часть. В качестве исследуемых образцов урансодержащих материалов выбраны обедненный по изотопу ^{235}U порошок U_3O_8 ; металлический уран естественного обогащения; обогащенные по изотопу ^{235}U порошок UO_2 и компактные изделия на его основе; обогащенный скрап. Образцы размещались в герметичных цилиндрических контейнерах, размеры и масса которых были известны. Однако высота заполнения контейнера

материалом образца, а также плотность материала оценивались уже в процессе исследований.

Для набора гамма-спектров исследуемых образцов использовался широкодиапазонный детектор на основе германия высокой чистоты типа BeGe 3830 (Canberra, США) площадью 38 см^2 и толщиной 3 см со следующими значениями энергетического разрешения: $0,468 \text{ кэВ}$ для энергии гамма-квантов $5,9 \text{ кэВ}$; $0,572 \text{ кэВ}$ для энергии 122 кэВ и $0,51 \text{ кэВ}$ для энергии 1332 кэВ .

Экспериментальные спектрометрические данные обработаны с помощью стандартных пакетов программ Genie 2000, MGAU, Geometry Composer и Exel.

Суть итерационного метода состоит в получении с помощью программного обеспечения Geometry Composer такого набора значений массы изотопов урана, содержания урана и плотности образца, который бы соответствовал экспериментально измеренным. Содержание урана и плотность образца являются исходными (необходимыми) параметрами для создания расчетной модели (определяются оператором); в результате моделирования Geometry Composer рассчитывает активность и, соответственно, массу изотопов урана.

Обогащение (E) по изотопу ^{235}U большинства урансодержащих материалов может быть рассчитано на основе экспериментальных гамма-спектрометрических данных с достаточно низкой погрешностью (менее 4%) по приведенной ранее методике. В этом случае соотношение

$$E = (m^{U235}/M^U) \cdot 100,$$

где m^{U235} — масса изотопа ^{235}U ; M^U — общая масса урана (всех его изотопов), можно записать как

$$E = m^{U235} / (m^{U235} + m^{U238}) \cdot 100$$

с учетом того, что в необлученных низкообогащенных образцах масса ^{236}U и ^{234}U пренебрежимо мала.

С другой стороны, зная массу контейнера, можно также с достаточно низкой погрешностью определить массу его содержимого (исследуемого образца — M^{sample}) с помощью соответствующего весового оборудования. Масса образца зависит от содержания в нем изотопов урана (C):

$$C = M^U / M^{\text{sample}},$$

откуда

$$M^{\text{sample}} = M^U / C = (m^{U235} + m^{U238}) / C.$$

Масса образца также определяется его геометрическими размерами:

$$M^{\text{sample}} = \rho \cdot V = \rho \cdot h \cdot S,$$

где ρ — плотность образца; h — высота заполнения контейнера материалом образца; S — площадь контейнера.

Таким образом, варьируя параметры ρ и C , рассчитывают значения m^{U235} и m^{U238} ; корректность набора значений ρ , C , m^{U235} , m^{U238} проверяют путем вычисления по приведенным формулам значений E и M^{sample} и их сравнения с экспериментальными данными.

Выбор оптимальных начальных значений ρ и C для первого шага итерационного метода основан на следующем. Интервал содержания урана в урансодержащей продукции

достаточно узок: приблизительно от 84 % для U_3O_8 до 99 % для металлического урана; исключение составляют отходы, скрап и т. п., где содержание урана может быть ниже 50 %. Поэтому в качестве начального значения принято $C = 60...70$ % как наиболее оптимальное значение для анализа и урансодержащей продукции, и отходов. Интервал плотности исследуемых образцов может быть гораздо шире: приблизительно от 2 г/см³ для насыпной плотности порошков до 19 г/см³ для металлического урана. В качестве начального значения принято $\rho = 4...5$ г/см³.

На втором шаге итерационного метода плотность изменяли на ± 10 % при неизменном содержании урана; на третьем шаге плотность оставляли постоянной и варьировали содержание. После этого принимали решение о дальнейших значениях и направлении варьирования ρ и C .

Результаты и обсуждение. В соответствии с методикой определения обогащения образцов измеряли их гамма-излучение, спектры которого затем обрабатывали с помощью программного обеспечения MGAU. Гамма-спектр порошка UO_2 с обогащением 19,91 % приведен на рис. 1, где пунктиром обозначена область энергий 90–100 кэВ, используемая программным обеспечением MGAU для определения обогащения урансодержащих образцов. Изолированные монолинии ^{234}Th и ^{235}U использовали для расчета активности и массы изотопов ^{238}U и ^{235}U .

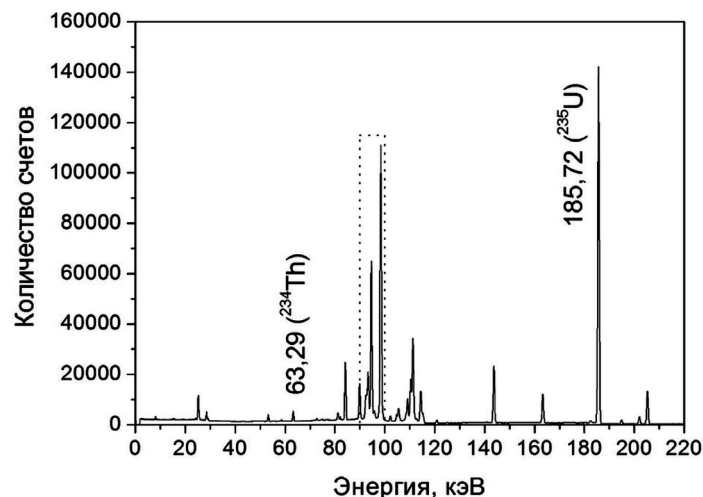


Рис. 1. Гамма-спектр порошка диоксида урана с обогащением 19,91 % по ^{235}U , полученный с помощью широкодиапазонного детектора BeGe 3830

Значения E и M^{sample} , полученные экспериментально (обработкой гамма-спектров программным обеспечением MGAU и взвешиванием контейнеров с образцами), а также результаты применения итерационного метода приведены в табл. 1.

Максимальное количество итераций (11) потребовалось для расчета характеристик порошка UO_2 с обогащением 19,91 %; для остальных образцов получение корректного набора значений ρ , C , m^{U235} , m^{U238} достигалось за 7–9 итераций.

На рис. 2 приведены полученные отклонения расчетных значений E и M^{sample} (на рисунке обозначены маркерами «О» и «□») от экспериментальных данных (пунктирные линии).

Подгонка продолжается до тех пор, пока рассчитываемые значения обогащения и массы образца не совпадут с экспериментальными с учетом погрешности измерений. Для образца на основе порошка UO_2 удовлетворительное значение обогащения было получено уже на третьем шаге итерационного метода; тем не менее, для получения адекватной пары значений E и M^{sample} требуется более 9 итераций.

Из результатов, приведенных в табл. 1, видно, что в целом исследуемый метод дает удовлетворительную корреляцию экспериментальных и расчетных данных в широком диапазоне обогащения и физических форм

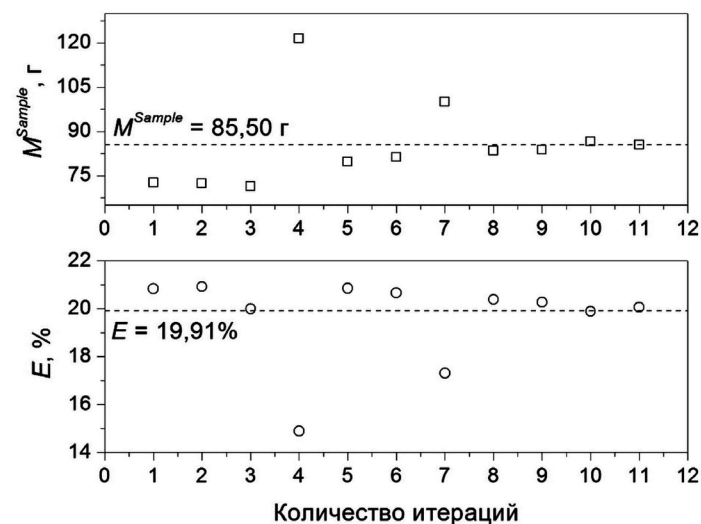


Рис. 2. Отклонения расчетных значений E и M^{sample} от экспериментальных данных на каждом шаге итерационного метода для порошка UO_2

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные характеристики исследуемых образцов урансодержащих материалов

Образец	Экспериментальные данные		Данные итерационного метода					
	E , %	M^{sample} , г	ρ , г/см ³	C , %	m^{U235} , г	m^{U238} , г	E , %	M^{sample} , г
Порошок U_3O_8	0,32±0,02	200,10±0,20	2,54	83,90	0,55	167,19	0,33	199,93
Металлический U	0,73±0,02	246,00±0,20	20,08	95,27	1,73	232,64	0,74	246,00
Порошок UO_2	19,91±0,43	85,50±0,10	2,15	87,81	15,06	60,01	20,06	85,49
Изделие UO_2	6,31±0,06	44,10±0,10	4,94	86,81	2,39	35,76	6,26	44,17
Скрап	12,23±0,19	3734,00±2,00	1,64	35,00	158,43	1146,63	12,14	3728,74

урансодержащих материалов и позволяет оценить их количественные характеристики.

Одним из основных допущений, используемых в данном методе и не всегда отражающих реальную практическую ситуацию, является предположение об однородности образца, т. е. о равномерном распределении урана в матрице. Вероятно, именно этим объясняется тот факт, что для образца в форме скрапа не удалось получить корректное значение массы образца. Однако оценка содержания урана в матрице и плотности образца дает достаточно информации для идентификации его физической формы.

Кроме того, дополнительных исследований требуют вопросы сходимости значений E и M^{sample} , а также подтверждение того, что набор значений ρ , C , m^{U235} , m^{U238} является единственным решением приведенных уравнений, позволяющих получить требуемые значения обогащения и массы образца. Для решения указанных проблем могут быть применены численные итерационные методы нахождения экстремума целевой функции, например методы Ньютона либо квазиньютоновские методы оптимизации.

Выводы

Разработан экспрессный метод неразрушающего одновременного определения содержания и массы изотопов урана в обедненных и низкообогащенных урансодержащих образцах в балк-форме для учета ядерных материалов, подтверждающих измерений и технологического контроля.

Показано, что в интервале обогащения по изотопу ^{235}U от 0,3 до 19,9 % для порошков U_3O_8 и UO_2 , компактных изделий на их основе, металлического урана и скрапа корректный набор значений ρ , C , m^{U235} , m^{U238} может быть получен за 7–11 итерационных шагов, причем метод дает удовлетворительную корреляцию экспериментальных и расчетных данных для образцов массой от десятков грамм до нескольких килограмм.

Дополнительных исследований требуют вопросы анализа образцов со значительной неоднородностью распределения урана в матрице, сходимости значений обогащения и массы образца, а также подтверждение единственности решения системы уравнений, связывающих ρ , C , m^{U235} , m^{U238} , E и M^{sample} .

Список использованной литературы

1. Методы и приборы для измерения ядерных и других радиоактивных материалов : Учеб. пособие / В. И. Бойко, И. И. Жерин, В. Д. Каратаев, Ю. В. Недбайло, М. Е. Силаев; под общ. ред. В. И. Бойко; Томский политехнический университет. — Томск : Университет, 2011. — 356 с.
2. Снижение погрешности гамма-спектрометрических измерений обогащения ядерных материалов / А. О. Семенов, М. С. Кузнецов, А. С. Захаров, Д. С. Заплаткина // Молодой ученый. — 2015. — № 10. — С. 309–312.
3. *НП 306.7.120–2006*. Положення про систему вимірювань ядерних матеріалів. — К. : Державний комітет ядерного регулювання України, 2006. — 12 с.
4. Ульяновский металлургический завод. Урансодержащая продукция: закись-окись природного урана. [Электронный ресурс]. — Режим доступа : <http://www.ulba.kz/ru/production11.htm>
5. Ульяновский металлургический завод. Урансодержащая продукция: порошки диоксида урана керамического сорта. [Электронный ресурс]. — Режим доступа : <http://www.ulba.kz/ru/production12.htm>

6. Gunnik, R., Ruther, W., Miller, P., Goerten, J., et al. (1994), "MGAU: A new analysis code for measuring U-235 enrichments in arbitrary samples", Preprint UCRL-JC-114713, LLNL, Livermore, USA, pp. 1–4.

7. Vo, D.T., Sampson, Th.E. (1999), "Uranium isotopic analysis with the FRAM isotopic analysis code", Report # LA-13580, LANL, Los Alamos, USA, pp. 1–24.

8. Определение обогащения урановых материалов гамма-спектрометрическими методами / Д. В. Кутний, Ю. Н. Телегин, Н. П. Одейчук, В. А. Михайлов, В. Е. Товканец // Вопросы атомной науки и техники, серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». — 2009. — № 4–2. — С. 256–262.

9. Harb, S., El-Kamel, A., El-Mageed, A., Abbady, A., Rashed, W. (2008), "Concentration of U-238, U-235, Ra-226, Th-232 and K-40 for Some Granite Samples In Eastern Desert of Egypt", Proceedings of the 3-rd Environmental Physics Conference, Aswan (Egypt), pp. 109–117.

10. In Situ гамма-спектрометрия радиоактивных материалов / Д. В. Кутний, С. А. Ванжа, Г. В. Зима, В. А. Михайлов, И. Г. Гончаров // Вестник Харьк. нац. ун-та, серия: «Ядра, частицы, поля». — 2011. — № 969. — Вып. 3/51. — С. 54–61.

11. Nizhnik, V., Belian, A., Shephard, A., Lebrun, A. (2011), "In situ object counting system (ISOCSTM) technique: A cost-effective tool for NDA verification in IAEA safeguards", Proceedings of the 2-nd International Conference on Advancement in Nuclear Measurements Method and their Applications, Ghent (Belgium), pp. 1–5.

12. Bosko, A., Mena, N., Spillane, T., Bronson, F., Venkataraman, R., Russ, W., Mueller, W., Nizhnik, V. (2011), "Efficiency optimization employing random and smart search using multiple counts and line activity consistency benchmarks", Proceedings of the 37-th Annual Radioactive Waste Management Symposium, Phoenix (Arizona, USA), pp. 3063–3072.

13. Kutniy, D., Vanzha, S., Mikhaylov, V., Belkin, F. (2011), "Optimization of ISOCSTM parameters for quantitative non-destructive analysis of uranium in bulk form", Book of abstracts of American Geophysical Union Meeting (AGU-2011), San-Francisco (USA), p. 1185.

References

1. Boiko, V.I., Zherin, I.I., Karataev, V.D., Nedbailo, Yu.V., Silaev, M.E. (2011), "Methods and Devices for Measurement of Nuclear and Other Radioactive Material: Textbook" [Metody i pribory dlia izmereniia yadernykh i drugikh radioaktivnykh materialov : Ucheb. posobie], Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 356 p. (Rus)
2. Semenov, A.O., Kuznetsov, M.S., Zakharov, A.S., Zaplatkina, D.S. (2015), "Reducing an Error of Gamma-Spectrometric Measurements of Enrichment of Nuclear Materials" [Snizheniie pogreshnosti gamma-spektrometricheskikh izmerenii obogashcheniia yadernykh materialov], Young Scientist, No. 10, pp. 309–312. (Rus)
3. NP 306.7.120-2006. (2006), Regulations on the System of Measurement of Nuclear Materials. [Polozhennia pro systemu vymiriuvan yadernykh materialiv], State Nuclear Regulatory Committee of Ukraine, Kyiv, 12 p. (Ukr)
4. "Ulba Metallurgical Plant. Uranium-Bearing Products: Protoxide-Oxide of Natural Uranium" [Ulbinskii metallurgicheskii zavod. Uransoderzhashchaia produktsiia: zakis-okis prirodnoho urana], available at: <http://www.ulba.kz/ru/production11.htm> (Rus)
5. "Ulba Metallurgical Plant. Uranium-Bearing Products: Powders of Ceramic Grade Uranium Dioxide" [Ulbinskii metallurgicheskii zavod. Uransoderzhashchaia produktsiia: poroshki dioksida urana keramicheskogo sorta], available at: <http://www.ulba.kz/ru/production12.htm> (Rus)
6. Gunnik, R., Ruther, W., Miller, P., Goerten, J., et al. (1994), "MGAU: A New Analysis Code for Measuring U-235 Enrichments in Arbitrary Samples", Preprint UCRL-JC-114713, LLNL, Livermore, USA, pp. 1–4.
7. Vo, D.T., Sampson, Th.E. (1999), "Uranium Isotopic Analysis with the FRAM Isotopic Analysis Code", Report No. LA-13580, LANL, Los Alamos, USA, pp. 1–24.

8. Kutnii, D.V., Telegin, Ju.N., Odeychuk, N.P., Mikhailov, V.A., Tovkanets, V.E. (2009), "Determination of Uranium Materials Enrichment by Gamma-Spectrometric Methods" [Opredeleniie obogashcheniia uranovykh materialov gamma-spektrometricheskimi metodami], Problems of Atomic Science and Technology, Series, Physics of Radiation Damage and Radiation Material, No. 4-2, pp. 256-262. (Rus)
9. Harb, S., El-Kamel, A., El-Mageed, A., Abbady, A., Rashed, W. (2008), "Concentration of U-238, U-235, Ra-226, Th-232 and K-40 for Some Granite Samples In Eastern Desert of Egypt", Proceedings of the 3-rd Environmental Physics Conference, Aswan (Egypt), pp. 109-117.
10. Kutnii, D. V., Vanzha, S. A., Zyma, G. V., Mikhailov, V. A., Goncharov, I. G. "In Situ Gamma Spectrometry of Radioactive Materials" [In Situ gamma-spektrometriia radioaktivnykh materialov], Journal of Kharkiv National University, Series: Kernels, Particles, Fields, No. 969, pp. 54-61. (Rus)
11. Nizhnik, V., Belian, A., Shephard, A., Lebrun, A. (2011), "In situ Object Counting System (ISOCSTM) Technique: A Cost-Effective Tool for NDA Verification in IAEA Safeguards", Proceedings of the 2-nd International Conference on Advancement in Nuclear Measurements Method and their Applications, Ghent (Belgium), pp. 1-5.
12. Bosko, A., Mena, N., Spillane, T., Bronson, F., Venkataraman, R., Russ, W., Mueller, W., Nizhnik, V. (2011), "Efficiency Optimization Employing Random and Smart Search Using Multiple Counts and Line Activity Consistency Benchmarks", Proceedings of the 37-th Annual Radioactive Waste Management Symposium, Phoenix (Arizona, USA), pp. 3063-3072.
13. Kutniy, D., Vanzha, S., Mikhaylov, V., Belkin, F. (2011), "Optimization of ISOCSTM Parameters for Quantitative Non-Destructive Analysis of Uranium in Bulk Form", Book of abstracts of American Geophysical Union Meeting (AGU-2011), San-Francisco (USA), p. 1185.

Получено 02.08.2016.