

Установка комплексного определения параметров растворов ОТВС

В статье описывается созданная для применения в специальных камерах и боксах радиохимического производства установка комплексного определения элементов в т. н. «промежуточных» растворах отработанных тепловыделяющих сборок (ОТВС) УОКЭР. Установка совмещает в себе функции денситометра, рентгенофлуоресцентного анализатора и γ -спектрометра, часть из них выполняются параллельно. Обсуждаются проблемы создания высококачественных измерительных каналов установки и достигнутые результаты. Особое внимание уделено методам анализа, реализуемым с УОКЭР, который в течение нескольких лет успешно применяется на радиохимическом производстве ПО «Маяк».

М.П.Белоусов¹, М.А.Горбунов¹,
С.В.Дудин¹, О.В.Игнатъев¹,
А.Л.Крымов¹, Е.А.Купчинская¹,
С.Г.Морозов¹, Ю.В.Кулишов²,
В.Н.Наумов², А.А.Пулин¹

¹ Уральский федеральный университет,
г. Екатеринбург

² ФГУП ПО «Маяк», г. Озерск Челябинской обл.

В процессе переработки отработанных тепловыделяющих сборок (ОТВС) требуется определение в условиях защитных камер и боксов концентраций актинидов, циркония, молибдена. В этих растворах также часто бывает необходимо знать степень обогащения урана по изотопу 235. Для решения упомянутых задач широко применяются активные и пассивные методы неразрушающего контроля [1]. Наиболее практичными и взаимодополняющими методами являются радионуклидный γ -спектрометрический анализ, денситометрия (абсорбциометрия, плотнометрия) и энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный элементный анализ.

Старейшим (с 40-х гг. прошлого века) и применяемым до сих пор методом неразрушающего контроля технологических растворов

Ключевые слова:

денситометрия, рентгенофлуоресцентный анализ, энергетическое разрешение, быстрое действие, интеллектуальный детектор Старк-02, кремниевый дрейфовый детектор.

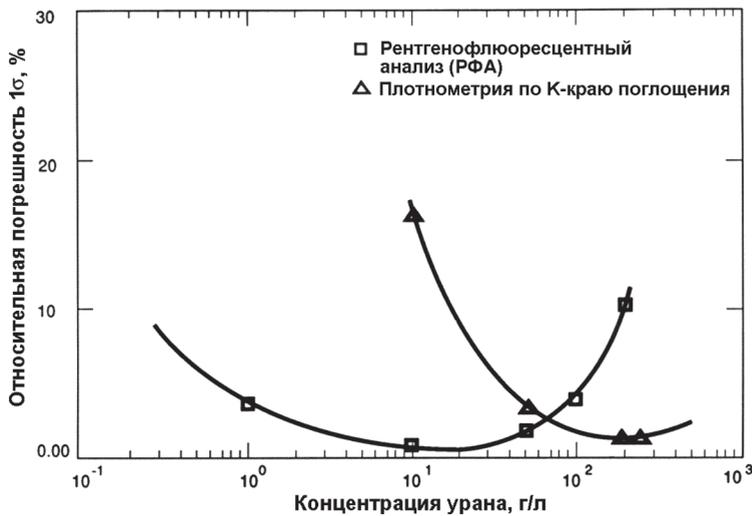


Рис. 1. Сравнение погрешностей анализа растворов урана двумя методами [1].

ядерных материалов (ЯМ) является **моноэнергетичная** денситометрия – измерение отношений интенсивностей γ -квантов фиксированной энергии, прошедших через анализируемый объект, и до него. Привлекательность метода кроется в простоте и дешевизне измерительной аппаратуры (γ -радиометр). В современных условиях недостатки метода перекрывают упомянутые достоинства. Корректные результаты анализа достигаются на растворах с одним из основных элементов (U, Pu или Np) при условии легкой матрицы с точно известной, постоянной и низкой массовой концентрацией других актиноидов. При необходимости одновременного анализа двух основных элементов требуется двухэнергетичный источник «просвечивающего» излучения или рентгеновский излучатель со сплошным спектром энергий испускаемых тормозных квантов. Последнее неприемлемо при проведении анализов в защитных боксах и камерах. Простейший γ -радиометр должен быть заменен на полноценный спектрометр с соответствующим специализированным программным обеспечением.

Рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализ (РФА), как отмечается в [1],

хорошо дополняет денситометрию (рис.1). В общем случае, при правильно выбранном источнике возбуждения характеристического излучения, «геометрии» измерений, спектрометре рентгеновского излучения и соответствующем прикладном программном обеспечении (ПО), установка РФА может обеспечить приемлемую точность анализа (10–15%) по всем элементам в растворах на промежуточных стадиях переработки ОТВС.

Обычная практика состоит в выполнении каждого из видов анализа своим прибором (γ -спектрометр, денситометр, рентгенофлуоресцентный анализатор). Это усложняет процедуры проведения измерений на радиохимическом производстве в специальных камерах и боксах. Крайне желательно проводить все упомянутые анализы с одной пробой, без переноса кюветы манипулятором из одного бокса в другой.

Основные требования к конструкции и функциональным возможностям установки комплексного определения параметров растворов ОТВС таковы:

- совмещение в одной установке функций γ -спектрометра, денситометра и рентгенофлуоресцентного анализатора (РФА);
- минимальные габариты;
- эксплуатация в условиях значительного радиоактивного фона, обусловленного присутствием в пробе высокоактивных осколков деления (ОД);
- герметичность конструкции и возможность дезактивации;
- высокие надежность и долговечность;
- отсутствие ручного управления.

Удовлетворяющая этим требованиям установка определения концентрации элементов в растворе получила название **УОКЭР**.

1. Принцип действия УОКЭР

Структура созданной установки, удовлетворяющей выше перечисленным требованиям, представлена на рис.2.

Кювета с раствором ОТВС «осматривается» с двух сторон сцинтилляционным γ -детектором и полупроводниковым детектором характеристического излучения. При этом сцинтилляционный детектор размещен на одной оси с излучателем ИГИА-3М с противоположной стороны кюветы. Ось полупроводникового детектора с коллиматором находится в одной

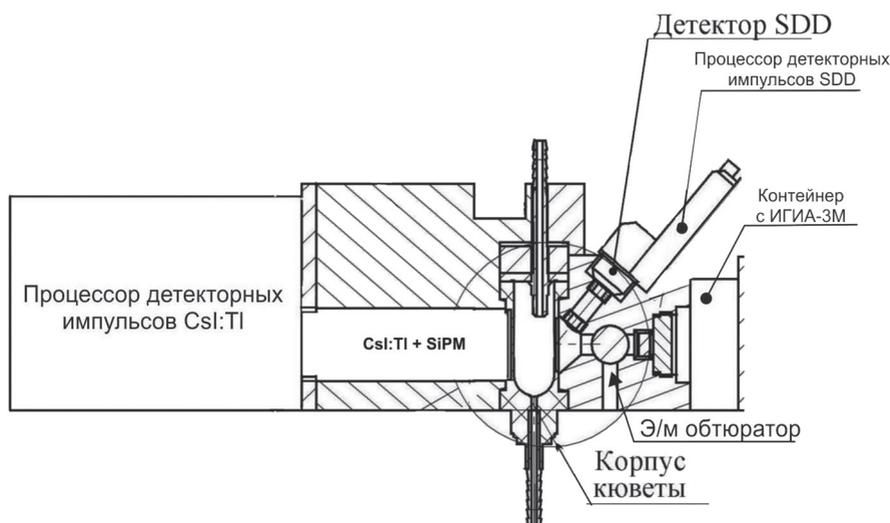


Рис.2.
Упрощенная структура УОКЭР.

В центре установки размещена кювета специальной формы для анализируемого раствора, выполненная из полистирола и имеющая две трубки для заполнения и слива (сверху и снизу, соответственно).

В качестве источника излучения для денситометрии и РФА применен радионуклид ^{241}Am в виде источника ИГИА-3М активностью $1,8 \cdot 10^{10}$ Бк. С точки зрения точностных характеристик предпочтительнее было бы использовать маломощную рентгеновскую трубку, но она не соответствует требованиям условий применения. Интенсивный поток γ -квантов с энергией $E_\gamma = 59,5$ кэВ через коллиматор направлен перпендикулярно боковой стенке кюветы. Между источником излучения и кюветой предусмотрен программно-управляемый обтюратор, который может полностью перекрывать поток γ -квантов.

вертикальной плоскости с осью излучателя и пересекается с ней под углом 45° на внутренней поверхности стенки кюветы. Взаимным расположением детектора и излучателя обеспечивается минимальное расстояние между детектором и кюветой, а также исключается попадание в него первичных γ -квантов от ИГИА-3М.

Конструкция и программное обеспечение установки обеспечивают 3 режима работы:

А) « U_{total} » (обтюратор открыт) – рентгенофлуоресцентное и денситометрическое измерения концентрации урана в растворе, облучаемом источником ^{241}Am , и рентгенофлуоресцентное измерение примесных элементов. Оба вида анализов могут проводиться одновременно.

Б) « $U + \text{Pu}$ » – при одновременном присутствии в пробах урана и плутония производится по два измерения каждой пробы: с облучением

источником ^{241}Am (обтюратор открыт) и без него (обтюратор закрыт), при котором изменяются параметры спектров характеристического излучения U, обусловленного распадом Pu.

В) «ОД + ^{235}U » (обтюратор закрыт) – в отсутствии внешнего облучения измеряются параметры гамма-спектров нуклидов, присутствующих в пробе: осколков деления, а также ^{235}U (линия 185 кэВ). Степень обогащения определяется с использованием данных о содержании урана из предыдущих измерений.

2. Спектрометры УОКЭР

Спектрометры γ - и рентгеновского излучений являются, наряду с источником ИГИА-ЗМ, важнейшими элементами установки, определяющими ее метрологические характеристики.

В каждом из спектрометров, помимо преобразования поглощенных в детектирующих средах (сцинтиллятор или кремниевый полупроводник) энергий γ - или рентгеновских квантов в пропорциональные электрические заряды, выполняются:

- усиление детекторных импульсов;
- формирование усиленных детекторных импульсов;
- стабилизация базовой линии спектрометра;
- инспекция и режекция наложенных импульсов;
- преобразование амплитуд сформированных импульсов в цифровые коды и инкрементное накопление их (формирование амплитудных спектров);
- запоминание амплитудных спектров;
- точный учет «мертвого времени» продлевающегося типа (учет просчетов в спектрометре с режектором наложений);
- двусторонний обмен с компьютером через интерфейс RS-485;
- быстрое определение on-line параметров пиков в аппаратурных спектрах с помощью специального базового программного обеспе-

чения (нахождение пиков, вычитание фона под ними, определение соответствующих центрам тяжести пиков значений энергий);

- идентификация с помощью прикладного ПО содержащихся в пробе элементов или радионуклидов, их количеств или концентраций (активностей).

Помимо идентичных функций и базового ПО, общим для обоих спектрометров установки являются принципы построения критически важных устройств, определяющих важнейшие метрологические характеристики – разрешающая способность и быстродействие. К числу этих устройств относятся: формирователи детекторных импульсов; стабилизаторы базовой линии спектрометра; устройства таймирования детекторных импульсов и инспекции наложенных событий; корректоры «мертвого» времени (просчетов). Требования к их характеристикам и способы достижения подробно рассмотрены в [2-4].

В спектрометрах описываемой установки применены формирователи импульсов квазиправильной формы (минимальная длительность импульсов при заданном времени достижения максимума T_{peak} , оптимальная форма для рентгеновских полупроводниковых спектрометров). Стабилизаторы базовой линии реализованы по принципу «цифровых» (по реакции на входное воздействие) [2], что гарантирует минимальный вносимый нестационарный шум (*Count-rate depended noise*) и расширенный вниз, до уровня шума, диапазон рабочих амплитуд. Устройства таймирования детекторных импульсов построены по двум принципам – *ARTC_{DD}* (*Amplitude Rise Time Compensation*) [5] и *ZC* (*Zero Cross*), а инспекция наложений осуществляется по обнаружению относительного сдвига временных отметок с эффективностью, превышающей 95% в диапазоне амплитуд от уровня шума до максимума шкалы. В основе работы корректоров «мертвого» времени заложен

модифицированный метод «виртуального генератора» [6], что дает математически строгую коррекцию (при условии правильного измерения длительности сформированных импульсов T_w).

2.1 Сцинтилляционный γ -спектрометр

Сцинтилляционный спектрометр установки содержит модифицированный интеллектуальный детектор (ИД) Старк-02 [4], который в купе с персональным компьютером с соответствующим программным обеспечением образует сцинтилляционный γ -спектрометр. Применение для денситометрии именно спектрометра, а не радиометра, как было принято в прошлом, снижает погрешность анализа за счет более точного определения площади пика полного поглощения ^{241}Am и вычитания фона под ним программными средствами.

В качестве детектирующего модуля денситометрического канала обычно применяют сборку из сцинтиллятора NaI:Tl и вакуумного фотоумножителя (*Photomultiplier Tube* – *PMT*). У такой сборки имеется несколько существенных недостатков. Во-первых, кристаллы NaI:Tl весьма гигроскопичны – нарушение герметичности упаковки, что достаточно вероятно при длительной эксплуатации при повышенной температуре, приводит к потере сцинтилляционных свойств. Детектирующая сборка с *PMT* требует достаточно большого объема для своего размещения, особенно если высоковольтный источник питания встроен в корпус *PMT*.

Эти проблемы устраняются, если детектор выполняется в виде сборки из кристалла CsI:Tl с кремниевым фотоумножителем (*Silicon Photomultiplier* – *SiPM*). Кристаллы CsI:Tl практически негигроскопичны, их световыход (*Light Yield* – *LY*) составляет ≥ 60 фотонов/кэВ против $LY \approx 36$ фотонов/кэВ для NaI:Tl – это на 30% уменьшает величину статистической составляющей

относительного энергетического разрешения. *SiPM*, применяемые нами в сцинтилляционных γ -детекторах, имеют вид прямоугольных пластинок размером $6 \times 6 \times 0,35$ мм, их габариты ничтожны по сравнению с любыми *PMT*. Проблема применения кристаллов именно CsI:Tl состоит в большой (нескольких десятков мкс) длительности 4-компонентной световой вспышки [4] при том, что спектрометрический канал денситометра должен обладать максимально возможным быстродействием по выходу (скоростью накопления аппаратного спектра). В работе [4] показано, что разумный компромисс между разрешающей способностью и быстродействием спектрометра общего назначения с детектором в виде сборки [CsI:Tl + *SiPM*] достигается при формировании импульсов с временем достижения максимума $T_{peak} \approx 15$ мкс (сбор около 85% фотонов сцинтилляционной вспышки). Для сферического кристалла с объемом, эквивалентным объему цилиндра $\varnothing 38 \times 38$ мм и $(4 \div 5)$ *SiPM*, гарантируются относительное энергетическое разрешение по линии ^{137}Cs (662 кэВ) $\eta_{662} \leq 6,5\%$ и максимальная скорость счета по выходу «очищенных» от наложений событий $R_{o_max} \geq 9 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. Для применения в денситометре требуется существенно большая скорость накопления спектров R_o . Это достижимо при уменьшении времени формирования детекторных импульсов. В данном случае было решено выбрать $T_{peak} \approx 3$ мкс, что обеспечивает $R_{o_max} \geq 45 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. Негативным последствием уменьшения T_{peak} является то, что в формировании сигналов теперь принимают участие не 80, а лишь $\approx 63\%$ фотонов сцинтилляционных вспышек, а это влечет за собой увеличение относительного энергетического разрешения. Полное относительное энергетическое разрешение сцинтилляционного спектрометра с полупроводниковым фотосенсором (в данном случае *SiPM*) дается формулой (1):

$$\eta_{total} = \left[(\eta_{stat})^2 + (\eta_{intr})^2 + (\eta_{noise})^2 \right]^{1/2}, \quad (1)$$

где η_{stat} – статистическая составляющая,

$\eta_{stat} = 2,36 \cdot (1/\sqrt{E\gamma} \cdot LY \cdot QE) \cdot 100\%$, где QE – квантовая эффективность фотосенсора; η_{intr} – собственное разрешение кристалла, обусловленное преимущественно нелинейностью LY от энергии образованных в кристалле γ -квантами вторичных электронов; η_{noise} – шумовая составляющая, обусловленная темновой скоростью счета $SiPM$.

Для Старк-02 со сферическим кристаллом $\varnothing 44$ мм, имеющим 4 компоненты высвечивания [2] и световыход $LY \approx 60$ фотонов/кэВ, наша оценка составляющих полного относительного энергетического разрешения по линии $E\gamma = 662$ кэВ при $T_{peak} = 15$ мкс такова: $\eta_{stat} \approx 2,9\%$; $\eta_{intr} \approx 5,8\%$ и $\eta_{noise} \approx 0,2\%$. Хорошо известно (см., например, [7]), что с уменьшением числа утилизированных фотонов сцинтилляционной вспышки (уменьшение T_{peak}) увеличиваются все составляющие η_{total} . Так, при $T_{peak} = 3$ мкс можно ожидать возрастание до $\eta_{662} \geq 6,72\%$, если полагать η_{intr} неизменной¹.

Тем не менее, на практике для $T_{peak} \approx 3$ мкс получается $\eta_{662} \approx 6,5\%$! Причина этого парадокса в том, что в версии ИД Старк-02, входящего в состав УОКЭР, применен кристалл CsI:Tl размером $\varnothing 10 \times 10$ мм с одним $SiPM$. В кристалле малых размеров пик полного поглощения формируется в основном в результате однократных взаимодействий γ -квантов с веществом сцинтиллятора, комптоновски рассеянные γ -кванты покидают объем кристалла. Образованные фотоэлектроны, вызывающие сцинтилляционные вспышки, моноэнергетичны, нелинейность LY мало влияет на число фотонов сцинтилляции и составляющая η_{intr} снижается, в данном случае до $\eta_{intr} \approx 5,6\%$. Этот результат практически совпадает с дан-

ными работы [7], в которой исследовались кристаллы CsI:Tl размером $\varnothing 9 \times 9$ мм. Максимальная нелинейность LY для большинства сцинтилляторов наблюдается для энергий электронов в диапазоне $E_e = 1 \div 200$ кэВ. Для NaI:Tl и CsI:Tl $(\Delta LY/LY)_{max}$ достигают +22% и +18% при $E_e \approx 10$ кэВ, соответственно, [8].

Что касается спектрометрии γ -излучения ^{241}Am , то здесь также есть свои особенности. При энергии γ -квантов 59,5 кэВ более 95% их поглощаются в CsI:Tl по механизму фотопоглощения (если отбросить когерентное рассеяние, то более 98%). Это означает, что почти все электроны отдачи имеют одну и ту же энергию, поэтому зависимость световыхода от энергии практически не сказывается на относительном энергетическом разрешении. При $T_{peak} = 15$ мкс получено $ER_{60keV} \approx 14,5\%$. При этом $\eta_{stat} \approx 9,67\%$ (рост в 3,3 раза), а $\eta_{intr} \approx 10,3\%$ (рост лишь в 1,8 раза). Снижение T_{peak} с 15 до 3 мкс приводит к возрастанию относительного энергетического разрешения до $\approx 16,5\%$. Этот результат лучше, чем получается с кристаллами NaI:Tl ($\leq 20\%$). Достигнутое быстродействие составляет: $R_{o_max} \leq 50 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$, а соответствующая этому загрузка по входу $R_{i_max} \leq 125 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. Заметим, что ИД Старк-02 сохраняет параметры аппаратного спектра (разрешение и положение пиков) и при статистических загрузках $R_{i_max} \cdot (1,5 \div 2)$. Зависимость $R_o = f(R_i)$ имеет экстремум при $R_i = R_{i_max}$. Если экспозиция задана «по живому времени», то единственным последствием ситуации, когда $R_i \gg R_{i_max}$ будет, благодаря корректору «мертвого времени», возрастание календарного времени экспозиции. Пользуясь этим, можно коллиматоры на ИГИА-ЗМ и на кристалле Старк-02 выбирать такими, чтобы при пустой кювете выполнялось условие $R_i \geq R_{i_max}$.

¹ η_{intr} вычисляется из (1) при условии, что известны остальные члены выражения.

Табл.1. Основные характеристики сцинтилляционного γ -спектрометра.

Наименование характеристики	Значение
Максимальная статистическая нагрузка по входу, с^{-1} , не менее	$175 \cdot 10^3$
Максимальная статистическая нагрузка по выходу, код/с, не менее	$48,5 \cdot 10^3$
Сдвиг центра тяжести пика $E_\gamma = 59,5$ кэВ с ростом R_i до $125 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$, %, не более	0,2
Уширение пика $E_\gamma = 59,5$ кэВ с ростом R_i до $125 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$, %, не более	7,5
Нестабильность характеристики преобразования за 24 часа, %	0,20
Интегральная нелинейность характеристики преобразования, %	$\pm 0,25$
Предел допускаемой основной относительной погрешности спектрометра при измерении активности образцового спектрометрического точечного гамма-источника (при числе отсчетов в пике полного поглощения $\geq 3 \cdot 10^4$), %	$\pm 12,5$
Энергетическое разрешение по линии $^{137}\text{Cs} - 661,7$ кэВ, не более	6,5
Энергетическое разрешение по линии $^{241}\text{Am} - 59,5$ кэВ, не более	18
Диапазон концентраций урана, определяемых денситометрическим методом, г/л	0,5÷60
Относительная погрешность анализа определяемых элементов, %, не более	15

Основные характеристики сцинтилляционного γ -спектрометра на основе модифицированного ИД Старк-02 приведены в табл. 1

2.2 Рентгеновский полупроводниковый спектрометр

С источником ^{241}Am элементный анализ растворов ОТВС можно вести только по L -линиям характеристического излучения гадолиния ($E_{L\alpha} = 6,06$ кэВ) и актиноидов ($E_{L\alpha} = 13 \div 15$ кэВ), а также по K -линиям циркония ($E_{K\alpha} = 15,77$ кэВ), молибдена ($E_{K\alpha} = 17,48$ кэВ). Эффективность регистрации квантов K -линии гадолиния ($E_{K\alpha} \approx 43$ кэВ) современными кремниевыми детекторами существенно ниже, чем L -серии.

Помимо удовлетворения выше перечисленным общим требованиям к аппаратуре, размещаемой в защитных боксах, рентгеновский спектрометр для РФА должен характеризоваться предельно возможной разрешающей способностью и достаточным быстродействием.

Требования к разрешающей способности вытекают из того факта, что аналитические линии актиноидов ОЯТ ($\text{Th} \div \text{Cm}$) лежат

в диапазоне энергий $E_x = 12,97 \div 14,96$ кэВ, а разница энергий соседних элементов составляет $200 \div 300$ эВ. Для точного определения площадей линий аналитов крайне важно минимизировать площади фона под пиками и взаимное их перекрытие.

Примененный в установке X -спектрометр подключен к общему для установки персональному компьютеру и содержит в себе детектирующий комплекс *AXAS-A KETEK GmbH*), включающий в себя кремниевый электроохлаждаемый детектор (*SDD VITUS H7*) (площадь кристалла 7 мм^2) и зарядочувствительный предусилитель с импульсной обратной связью; процессор детекторных импульсов *PSI-PW3*² с платой питания *BP10*, дающей все необходимые напряжения питания для *AXAS-A* и *PSI-PW3*.

Достоинства *SDD* обусловлены низкой емкостью собственно детектора³ и встроенного в него головного полевого транзистора зарядочувствительного предусилителя с безрезистивной обратной связью. Это обеспечивает низкий уровень собственного шума при малых временах формирования детекторных импульсов.

² Разработки и серийного производства НИЛ электроники рентгеновских приборов физико-технологического института УрФУ.

³ За счет конструкции анода в виде концентрических окружностей.

Табл.2. Основные характеристики рентгеновского спектрометра.

Наименование характеристики	Значение
Максимально допустимая статистическая нагрузка по входу, с ⁻¹ , не менее	200·10 ³
Максимальная статистическая нагрузка по выходу, код/с, не менее	48,5·10 ³
Сдвиг центра тяжести пика $E\gamma = 5,9$ кэВ с ростом R_i до 125×10^3 с ⁻¹ , %, не более	0,2
Уширение пика $E\gamma = 5,9$ кэВ с ростом R_i до 125×10^3 с ⁻¹ , %, не более	7,5
Нестабильность характеристики преобразования за 24 часа, %	0,20
Интегральная нелинейность характеристики преобразования, %	±0,05
Предел допускаемой основной относительной погрешности спектрометра при измерении активности образцового спектрометрического точечного гамма-источника, %	±12,5
Энергетическое разрешение по линии 5,9 кэВ, эВ, не более	135
Диапазон концентраций урана, определяемых рентгенофлуоресцентным методом, г/л	0,05÷400
Относительная погрешность анализа определяемых элементов, %, не более	15

С упомянутым детектирующим комплексом AXAS-A и PSI-PW3 при $T_{peak} = 2,7$ мкс квазипульсовых импульсов достигается энергетическое разрешение по линии 5,9 кэВ $FWHM_{5,9keV} \leq 135$ эВ (т. е. 2,3%) при статистической нагрузке по входу $R_i \leq 200 \cdot 10^3$ с⁻¹. При этом $R_{i,max} \leq 145 \cdot 10^3$ с⁻¹, а $R_{o,max} \geq 50 \cdot 10^3$ с⁻¹. Эти характеристики рентгеновского спектрометра более, чем достаточны для применения его в составе УОКЭРа. Важнейшие характеристики полупроводникового рентгеновского спектрометра приведены в табл.2.

3. Методические особенности программного обеспечения установки

Прикладное ПО предназначено для управления УОКЭР в целом и обеспечивает выполнение трех режимов работы («U_{total}», «U+Pu», «Од⁺²³⁵U»). В функции ПО входят:

- управление спектрометрами УОКЭР (старт, стоп, длительность экспозиции);
- градуировка спектрометров по ширине пиков, по энергии;
- управление электрической частью установки (приводом обтюлятора);
- обработка спектральных распределений – поиск аналитических пиков и определение их параметров: энергии, площади (интенсивности), $FWHM$;

- построение градуировочных зависимостей скоростей счета от концентраций C для определяемых элементов;
- расчет концентраций аналитов для режимов «U_{total}», «U+Pu», определение активностей радионуклидов для режима «Од⁺²³⁵U». Вычисление концентраций (активностей) осуществляется посредством аналитических модулей, входящих в состав ПО и являющихся его неотъемлемой частью.

Режим «U_{total}» с использованием РФА предполагает наличие градуировочных зависимостей интенсивности аналитической линии искомого элемента от их содержания в исследуемой пробе. Градуировочные кривые строятся с использованием линейки стандартных образцов (чаще всего стандартных образцов предприятия – СОП). Так, для урана роль СОП выполняют имитаторы реальных растворов – растворы U в 3М азотной кислоте с концентрацией U от 0,1 до 400 г/л. Целью градуировки, кроме определения функции $I = f(C)$, является определение погрешности измерений и предела обнаружения. Для расчетов используется зависимость $C = f(I)$, поскольку первичная информация содержится в измеренных интенсивностях.

На рис.3 приведен спектр имитатора с 350 г/л содержанием урана. Хорошо видна L-серия урана, а также пик неупругого рассе-

яния от линии ^{241}Am $E_\gamma = 59,5$ кэВ, максимум которого E'_γ определяется соотношением:

$$E'_\gamma = \frac{E_\gamma}{1 + \frac{E_\gamma}{m_0 c^2}} (1 - \cos \vartheta), \quad (2)$$

где $m_0 c^2 = 511$ кэВ, $\vartheta = 135^\circ$ – угол рассеяния.

Таким образом, для геометрии полупроводникового спектрометра $E'_\gamma = 49,65$ кэВ.

Интенсивность I_S пика неупругого рассеянного излучения используется в качестве нормировки интенсивности аналитического пика I_U (способ стандарт-фона), при этом отношение I_U/I_S пропорционально концентрации искомого элемента (в данном случае урана) в пробе [9]. Данный подход позволяет учитывать изменение Z пробы при анализе рабочих растворов.

Вид градуировочной зависимости приведен на рис.4. Экспоненциальный характер кривой обусловлен сильным изменением Z пробы при вариации содержания урана на три порядка. Описание экспериментальных результатов экспоненциальной зависимостью во всем диапазоне содержания U (от 0,1 до 400 г/л) дает относительную неопределенность $2 \div 15\%$.

Очевидно, что максимальная относительная ошибка находится в области низких содержания урана. Поэтому целесообразно определя-

емые концентрации разбивать на поддиапазоны. Так, например, выделенный диапазон содержаний U до 35 г/л вполне может быть описан линейной зависимостью с относительной неопределенностью $2 \div 5\%$.

Предел обнаружения урана оценен на уровне 0,05 г/л исходя из превышения интенсивности аналитической линии над фоном более, чем $3 \cdot (I_{Uback})^{1/2}$, где I_{Uback} – интенсивность фона под аналитической линией.

Дальнейшие меры по улучшению аппроксимации градуировочной зависимости сводятся к ее представлению в виде полиномов второй и третьей степени, т. е. разложению экспоненты в ряд Тейлора. При этом, предполагая, что при концентрации урана $C_U = 0$, аналитический сигнал отсутствует ($I_U = 0$), зависимость вида $C_U = aR^3 + bR^2 + cR + d$ дает минимальную ошибку. Здесь $R = I_U/I_S$ – аналитический параметр; a, b, c, d – коэффициенты аппроксимации. Аппроксимация полиномом третьей степени с добавлением «виртуального» нуля в диапазонах содержаний урана от 1 г/л до 35 г/л сводит относительную погрешность к значению $< 0,9\%$.

Градуировка сцинтилляционного спектрометра, используемого в режиме « U_{total} » в качестве денситометра имеет аналитический вид:

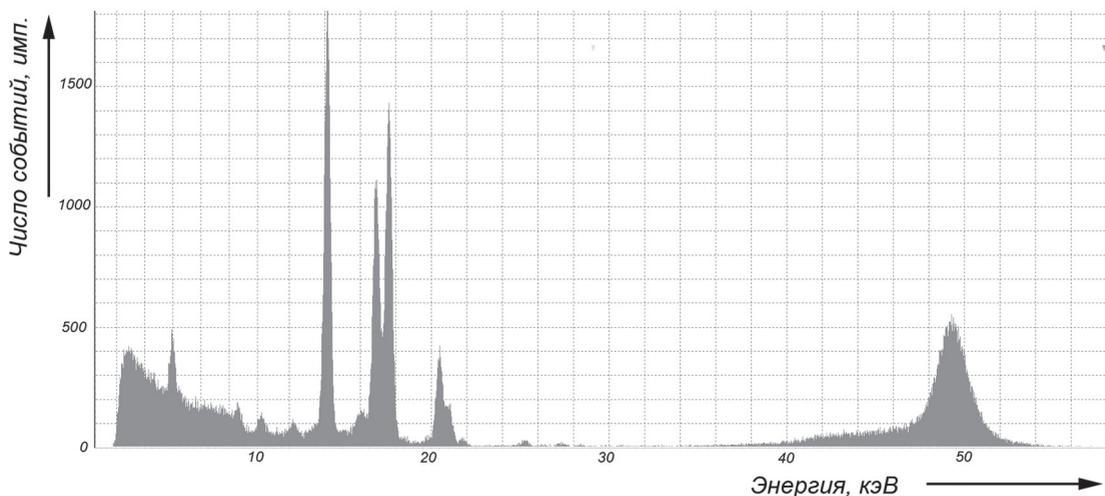


Рис.3. Спектр имитатора с содержанием урана 350 г/л.

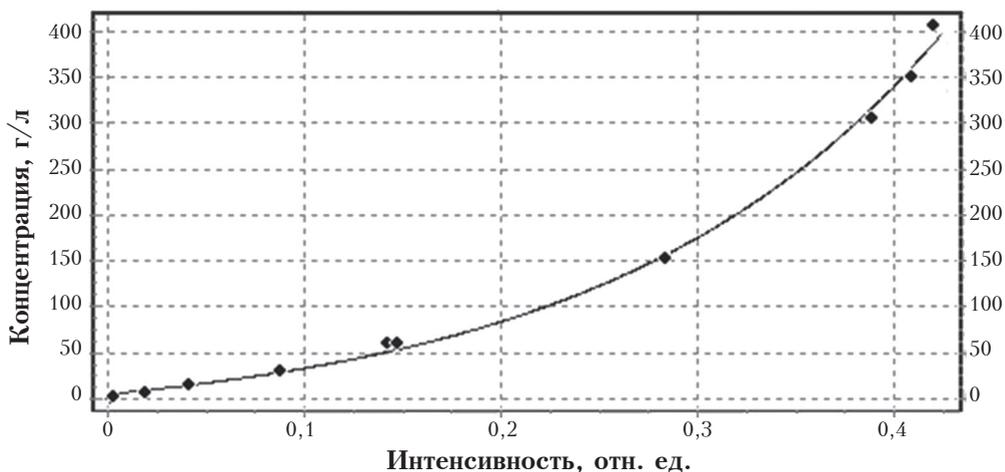


Рис. 4. Градуировочная зависимость для урана.

$$C_e = A + BL, \quad (3)$$

где A и B – коэффициенты линейной регрессии, $L = \ln(I_0/I)$. (4)

Здесь I – интенсивность линии ^{241}Am (59,5 кэВ) излучения, прошедшего через исследуемую пробу; I_0 – интенсивность той же линии, зарегистрированной в отсутствие пробы.

Для образцов, представляющих собой азотнокислые растворы урана, концентрация последнего C^d_{U} будет определяться на основании измеренного значения I с учетом (3) и (4):

$$C^d_{\text{U}} = C_e - \beta_{\text{HNO}_3} \cdot C_{\text{HNO}_3}, \quad (5)$$

где β_{HNO_3} – коэффициент, учитывающий поглощающее действие азотной кислоты для гамма-квантов с энергией 59,5 кэВ; C_{HNO_3} – массовая концентрация азотной кислоты в анализируемой пробе.

При проведении РФА (режимы «U total», «U + Pu») следует учитывать, что наличие в пробах радиоактивных нуклидов приводит к искажениям спектров регистрируемого характеристического излучения проб. Присутствие в растворах большого содержания осколков деления, в особенности ^{137}Cs [10], влечет за собой необходимость учета влияния электронов, образующихся при β^- -распаде:

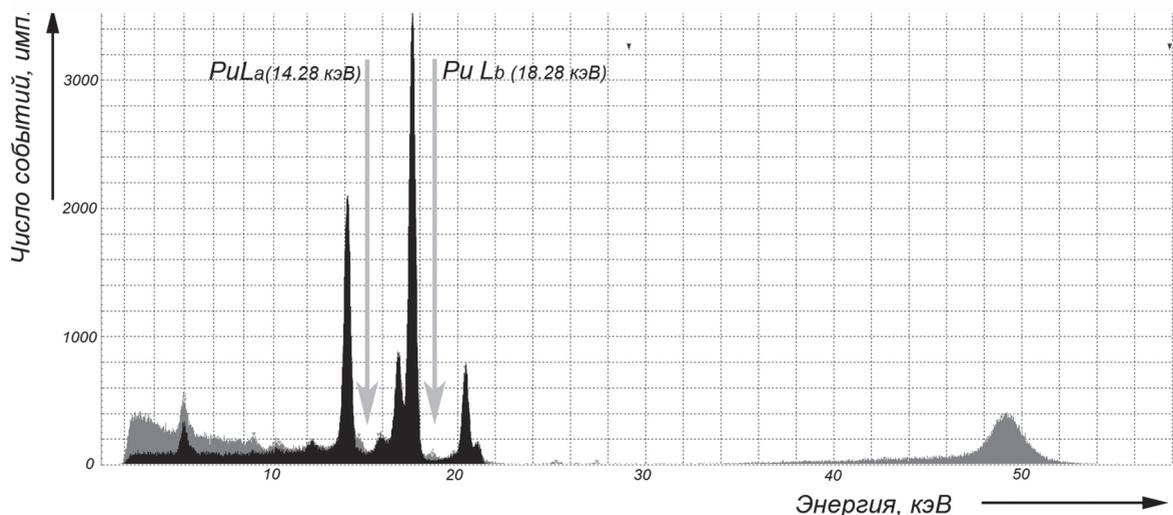
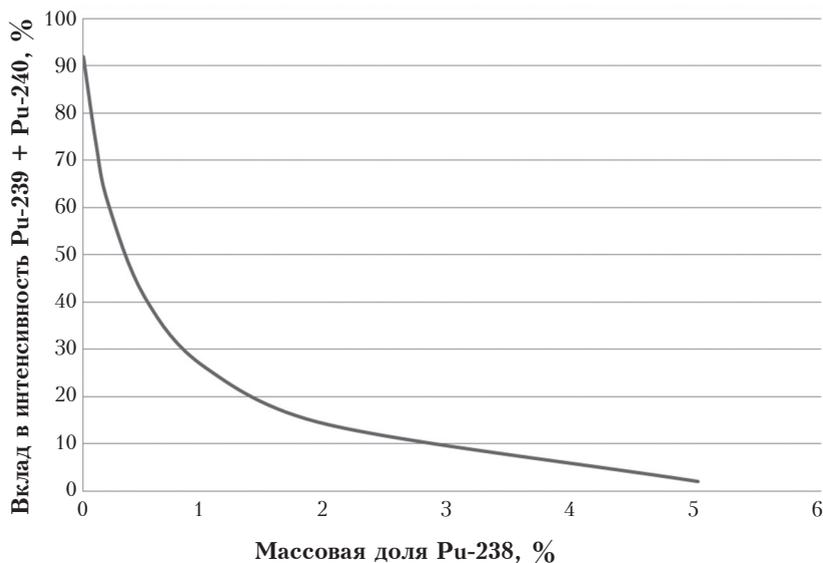


Рис. 5. Спектр имитатора 8 г/л Pu. Черным цветом выделен спектр собственного излучения пробы.

Рис. 6.

Зависимость вклада в интенсивность аналитической линии ($13,61$ кэВ) $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$ от массовой доли ^{238}Pu в плутонии.



- электроны относительно высоких энергий создают тормозное излучение;
- ионизация атомов урана электронами вызывает характеристическое излучение U.

При α -распаде изотопов плутония образуется уран с испусканием характеристического излучения, которое также дает нежелательный вклад в интенсивность аналитических линий. L-серия Pu оказывается в непосредственной близости от на порядок более интенсивной L-серии U, что делает проблематичным определение малых содержаний Pu с приемлемой относительной ошибкой. На рис.5 приведен спектр раствора плутония, черным цветом выделено собственное излучение пробы, представляющее собой L- и M-серии урана.

В 2007 г. было предложено применять эффект образования характеристического излучения U при α -распаде Pu для определения содержания плутония по спектрам собственного излучения, т. е. по L-серии урана. При этом градуировочная зависимость имеет экспоненциальный вид и аналогична графику для урана, приведенному на рис.4. Методы аппроксимации также аналогичны и дают оценку предела обнаружения на уровне $0,02$ г/л и относительную ошибку в диапазоне концентраций от 1 до 15 г/л не хуже 1% .

Определение концентрации плутония подобным методом допустимо лишь при **постоянстве содержания массовых долей изотопов Pu** в пробах как градуировочных, так и исследуемых. В противном случае вариация массовых долей изотопов даст существенное искажение интенсивности аналитических линий (L-серии урана) при неизменном процентном содержании Pu в пробе.

Косвенные априорные данные можно получить, например, из результатов альфа-спектрометрического анализа – определение соотношений активностей $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$ и ^{238}Pu в пробах. Оценивается вклад активности ^{238}Pu в суммарную, после чего, зная величины квантового выхода для α -линий [11], можно перейти ко вкладам этих изотопов в интенсивность аналитических линий в рентгеновских спектрах.

При этом вклады от ^{241}Pu и ^{242}Pu обычно игнорируются, т. к. считается, что активность ^{242}Pu слишком низка, а ^{241}Pu претерпевает β -распад. Однако авторами установлено, что ^{241}Pu дает вклад в интенсивность на уровне 1% (точнее, $1,09\%$), а при отсутствии ^{238}Pu это значение увеличится до $\delta C = 1,09\% / (100 - 85,43\%) = 7,4\%$, что, по сути, и будет являться минимальной ошибкой измерения. Здесь

85,43% – вклад в интенсивность UL_{α} от ^{238}Pu . На рис.6 показано влияние присутствия ^{238}Pu в плутонии на интенсивность, определяемую $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$. Видно, что при массовой доле ^{238}Pu ~3,5% и более, вклад $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$ будет меньше минимальной ошибки измерения (7,4%), а это означает, что вся интенсивность аналитической линии в этом случае будет определяться ^{238}Pu . Тем не менее, плутоний в ОЯТ обычно содержит до 1% ^{238}Pu (при большой глубине выгорания на некоторых реакторах до 3%) [12]. Поэтому вклады $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$ в интенсивность аналитической линии будут значимыми для подавляющего большинства проб.

Относительная ошибка определения концентрации плутония при **переменном изотопном составе** наиболее сильно зависит от вариации массовой доли ^{238}Pu и максимальна (до 20% и выше) при его высоких содержаниях ($C_{238} > 3,5\%$). В среднем же эти цифры составляют 5÷10%.

Интенсивность аналитической линии (UL_{α}) в рентгеновском спектре:

$$I_{acvite} = I_U + I_{passive}, \quad (6)$$

где I_U – интенсивность L_{α} урана, возбужденного ^{241}Am , $I_{passive}$ – интенсивность аналитической линии в спектре, полученном без источника первичного рентгеновского излучения.

При этом:

$$I_{passive} = I_{\text{Pu}} + I_{\gamma} + I_e, \quad (7)$$

где I_{Pu} – интенсивность, обусловленная альфа-распадом плутония, I_{γ} – интенсивность аналитической линии при возбуждении гамма-излучением пробы, I_e – интенсивность аналитической линии при возбуждении электронами.

Гамма-активность проб обусловлена, в основном, наличием ^{137}Cs , поэтому I_{γ} будет являться функцией активности цезия. Интенсивность I_{γ} можно представить в виде добавки к I_U , эти величины отличаются лишь интенсивностью и энергией первичного излучения, значениями частичного массового коэффици-

ента истинного поглощения ураном первичного излучения и геометрическими соотношениями. Наличие в спектрах K -серии бария интенсивностью $I_{\text{BaK}\alpha}$ позволяет оценить активность цезия и соотношение I_{γ}/I_U .

Величина I_e обусловлена возбуждением характеристического излучения урана электронами, возникающими при β -распаде ^{137}Cs . Распределение электронов имеет сплошной спектр с максимальной энергией $E_{e,Cs,max} = 514$ кэВ и средней энергией $E_{e,Cs,av} = 173$ кэВ [11]. Кроме того, присутствуют конверсионные электроны с энергией $E_{conv} = 624$ кэВ. Также в пробах может присутствовать сравнительно долгоживущий β -излучатель ^{90}Sr с $E_{e,Sr,av} = 196$ кэВ и $E_{e,Sr,max} = 546$ кэВ, а также его дочерний нуклид ^{90}Y с $E_{e,Y,av} = 935$ кэВ и $E_{e,Y,max} = 2284$ кэВ.

Число квантов характеристического рентгеновского излучения на электрон N_e и поправка Δ на возможные процессы возбуждения характеристического рентгеновского излучения тормозным излучением электронов являются расчетными значениями. Поскольку соотношение ^{137}Cs и ^{90}Sr в анализируемых пробах априори известно, то интенсивность I_e в конечном счете пропорциональна $I_{\text{BaK}\alpha} \cdot N_e (1 + \Delta)$. Здесь I_e является функцией эффективного атомного номера Z_{eff} , поэтому концентрация урана является множителем при расчете Z_{eff} , а вычисление I_e становится итерационным процессом.

Дальнейшим развитием режима «U + Pu» стало применение метода математической обработки спектральных распределений, основанного на преобразовании исходного спектра в разность сверток, что позволило напрямую определять интенсивности $\text{Pu}L_{\alpha}$ и $\text{Pu}L_{\beta}$ в спектрах, подобных приведенному на рис.5. В основе метода – анализ формы (симметрии) пиков в спектральных распределениях. Именно такой подход позволяет определить наличие близкорасположенных пиков или разложить группу пиков на составляющие.

Спектр представляется в виде суммы:

$$y(i) = \sum P_k(i) + F(i) + S(i). \quad (8)$$

Здесь $y(i)$ – исходный спектр, $P_k(i)$ – пики в спектре, $F(i)$ – гладкий фон в спектре, $S(i)$ – составляющая, связанная со статистическим характером измерений. Каждая точка пика площадью n , математическим ожиданием k и среднеквадратичным отклонением σ в i канале определяется как:

$$P(i, N, k, \sigma) = \frac{N}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(i-k)^2}{2\sigma^2}\right). \quad (9)$$

Задача обработки экспериментального распределения $y(i)$ сводится к выделению каждой составной части распределения. Это можно сделать, если к $y(i)$ применить математическую операцию, которая бы различным образом воздействовала на каждую составную часть распределения. Такой результат можно получить, применяя операцию свертки $y(i)$ с функцией нормального распределения $q(d, g)$ единичной площади и среднеквадратичным отклонением g :

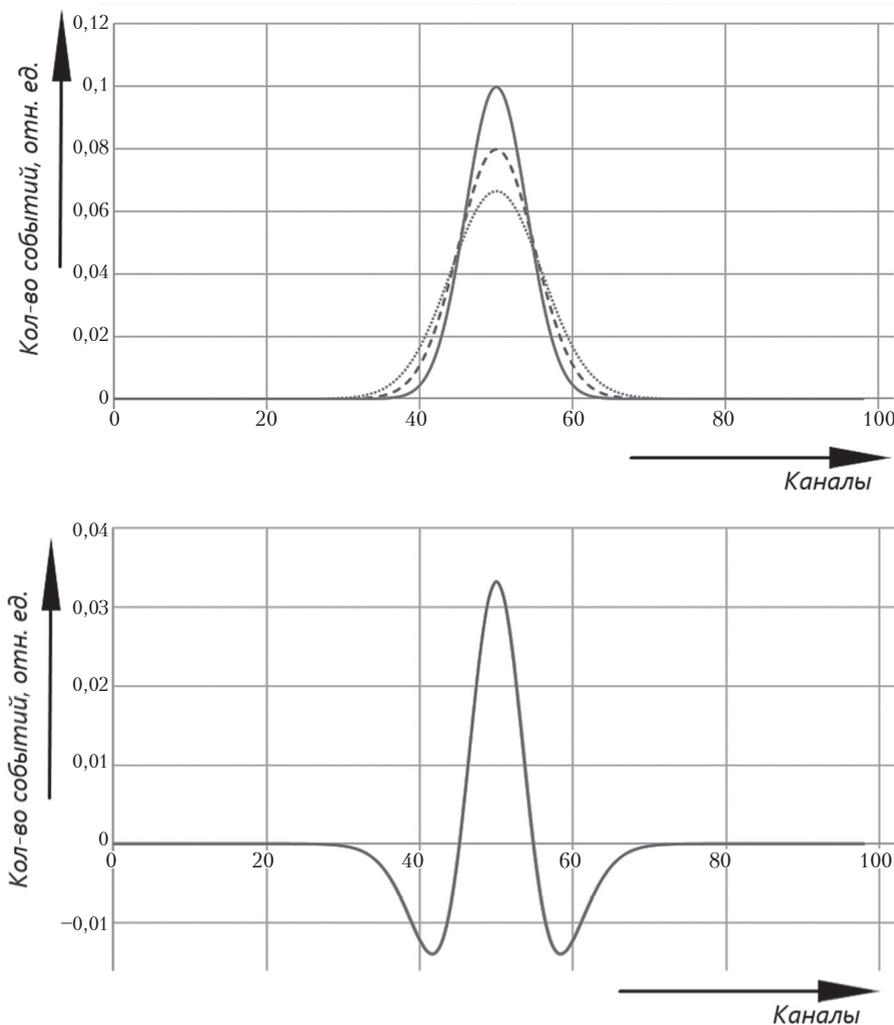


Рис.7. Получение разностного спектра на примере модели одиночного пика без фона. Вверху: сплошная линия – исходное распределение $y(i)$; штриховая линия – свертка исходного распределения $y(i)$ с функцией нормального распределения $q(d, g)$; пунктирная линия – свертка исходного распределения $y(i)$ с функцией нормального распределения $q(d, g_2)$, $g_2 > g$. Внизу: разность свертки.

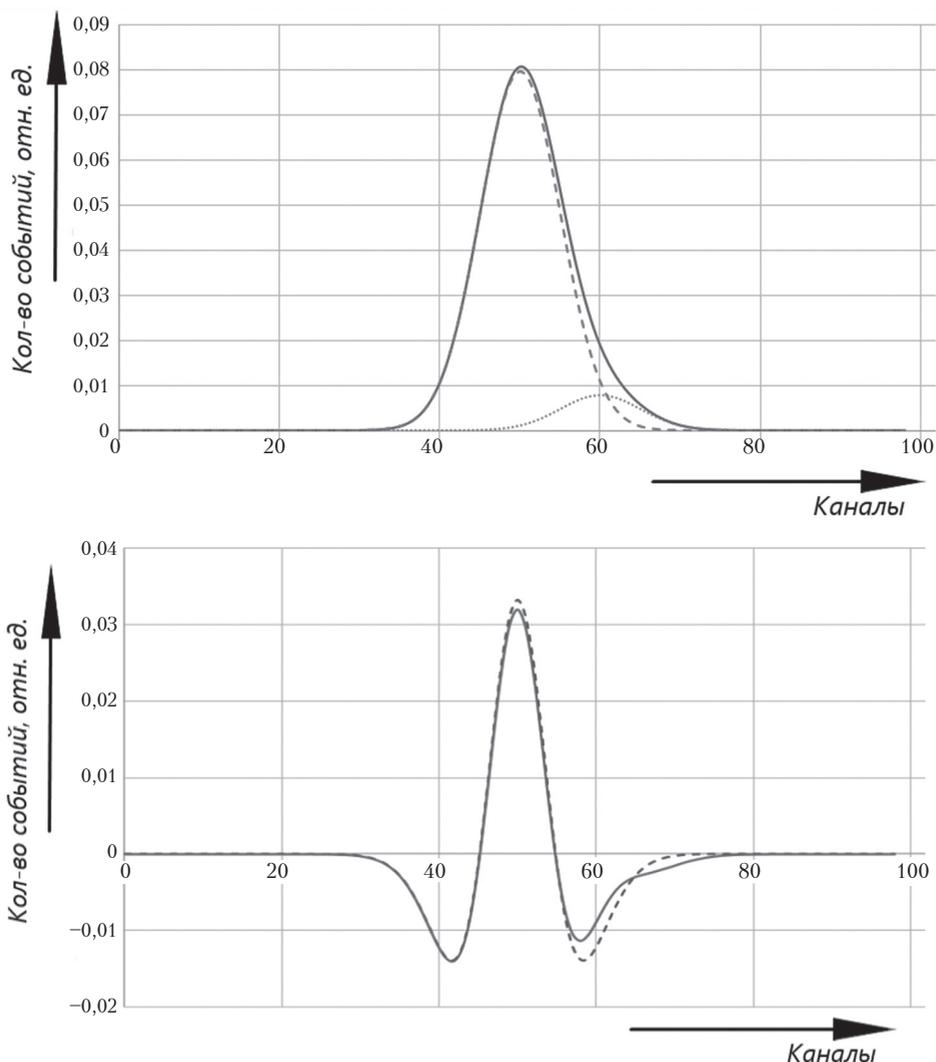


Рис. 8. Получение разностного спектра на примере модели суперпозиции двух пиков без фона
 Верху: сплошная линия – сумма пиков; штриховая линия – пик большей площади; пунктирная линия – пик меньшей площади; сдвинутый относительно первого на 2σ .
 Внизу: сплошная линия – разностный спектр для исходного пика; штриховая линия – разностный спектр для суммы пиков.

$$q(d, g) = \frac{1}{g\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-d^2}{2g^2}\right). \quad (10)$$

В силу свойств операции свертки:

$$q(d, g) \cdot y(i) = q(d, g) \cdot \sum P_k(i) + q(d, g) \cdot F(i) + q(d, g) \cdot S(i). \quad (11)$$

Свертка $P(i, N, k, \sigma)$ с $q(d, g)$ дает гауссиан площадью N , математическим ожиданием k и среднеквадратичным отклонением $(\sigma^2 + g^2)^{1/2}$, т. е. операция свертки ведет к уширению пика. Можно записать, что:

$$q(d, g) \cdot PI(i, N, k, \sigma, \theta) = PI(i, N, k, \sigma, g). \quad (12)$$

Фон $F(i)$ представляет собой функцию, относительно медленно меняющуюся с изменением i . Если выбрать значение g много меньше, чем постоянная изменения фона, то в результате свертки:

$$q(d, g) \cdot F(i) \approx F(i), \quad (13)$$

т. е. в результате этой операции фон не изменился (т. к. если $a = \text{const}$, то $a \cdot q(d, g) = a$).

Составляющая $S(i)$ представляет собой статистические флуктуации относительно средне-

го уровня. Поэтому, даже при сравнительно небольшом значении параметра g , в результате свертки:

$$q(d,g) \cdot S(i) \approx 0. \quad (14)$$

Таким образом, результат свертки исходного распределения $y(i)$ с функцией нормального распределения $q(d,g)$ можно записать в виде:

$$ys(i) = q(d,g) \cdot y(i) = \sum P_k(i, N, k, \sigma, q) + F(i). \quad (15)$$

Для исключения фона необходимо использовать еще одну свертку с параметром g_2 ($g_2 > g$):

$$\begin{aligned} ys_2(i) &= q(d, g_2) \cdot y(i) = \\ &= \sum P_k(i, N, k, \sigma, g_2) + F(i). \end{aligned} \quad (16)$$

Тогда разность двух свертков (рис.7)

$ym(i) = ys(i) - ys_2(i)$ не содержит фона:

$$ym(i) = \sum P_k(i, N, k, \sigma, g) - \sum P_k(i, N, k, \sigma, g_2). \quad (17)$$

Функция $ym(i)$ используется для вычисления параметров N , k , σ пиков исходного распределения $y(i)$. Функция симметрична относительно центра тяжести пика и равна нулю там, где нет пика. Чем больше разность между g_2 и g , тем больше максимальная амплитуда $ym(i)$. Для вычисления параметров пиков применяется метод наименьших квадратов, аппроксимирующей функцией для каждого пика в составе $ym(i)$ является разность двух гауссианов.

Рис.7 демонстрирует принцип получения разностного спектра на примере модели одиночного пика без фона. Основным моментом здесь является выбор g_2 и g , которые на практике связаны с энергетическим разрешением спектрометра.

На рис.8 показано сравнение разностных спектров для одиночного пика и для двух близкорасположенных пиков. Площади добавочного и исходного пиков соотносятся как 1/10. Среднеквадратичное отклонение $\sigma = 5$ каналов, расстояние между максимумами пиков составляет 2σ , что меньше $FWHM$. Хорошо видно искажение формы разностного спектра, обусловленное наличием дополнительного пика.

На практике пики $UL_{\alpha 1}$ (13,612 кэВ) и $PuL_{\alpha 1}$ (14,282 кэВ) удалены на расстояние порядка 9σ . Применение рассмотренного, достаточно сложного, метода становится оправданным при анализе проб, содержащих помимо U и Pu еще и Np . В этом случае требуется обработка группы пиков, которая включает, кроме UL_{α} и $PuL_{\alpha 1}$, $NpL_{\alpha 1}$ (13,942 кэВ), $NpL_{\alpha 2}$ (13,761 кэВ) и $PuL_{\alpha 2}$ (14,087 кэВ). Для большинства проб в такой группе пиков интенсивность UL_{α} более чем на два порядка превышает интенсивность NpL_{α} и PuL_{α} .

В режиме «ОД + ^{235}U » установка функционально становится гамма-спектрометром, в задачу которого входит определение активностей радионуклидов в пробе. Учитывая, что геометрия измерений постоянна и эффективность регистрации $\epsilon(E)$ не меняется, задача определения активностей сводится к поиску пиков полного поглощения и корректному определению их площадей (интенсивностей).

Поскольку минимально измеряемая активность (МИА) напрямую связана с интенсивностью фона [13], для достижения наилучших результатов при определении низких активностей установка (кювета) должна быть экранирована от внешнего излучения.

Расчет обогащения урана в режиме «ОД + ^{235}U » базируется на определении активности ^{235}U (A_{235}) по интенсивности гамма-линии 185,7 кэВ:

$$A_{235} = k \cdot I_{185,7} / (y \cdot \epsilon_{185,7}), \quad (18)$$

где $I_{185,7}$ – скорость счета в пике полного поглощения 185,7 кэВ, y и $\epsilon_{185,7}$ – соответственно, квантовый выход на распад и эффективность регистрации для этой же линии. Коэффициент k является поправкой на поглощение гамма-квантов в анализируемом растворе и является функцией общей концентрации урана C_{Utotal} .

Тогда концентрация ^{235}U вычисляется как $C_{235} = A_{235} / A_{sp}$, где $A_{sp} = 4,3 \cdot 10^4$ квант/(с·г) – удельная активность ^{235}U .

Степень обогащения определяется с использованием данных о содержании урана из предыдущих измерений и равна $C_{235}/C_{U\text{total}}$.
 теряют смысл, поскольку концентрация всего урана определяется при работе установки в режиме « U_{total} ».

Существующие методики анализа по отношению пиков (см., например, [1,13]) здесь

Заключение

В описываемой установке фактически содержатся радиоизотопные денситометр и рентгенофлуоресцентный анализатор, а также измеритель степени обогащения урана нуклидом ^{235}U . При этом объединение упомянутых составляющих в единую комбинированную установку не привело к потере качества отдельных составляющих. Созданная установка комплексного определения параметров т. н. «промежуточных» растворов отработанных тепловыделяющих сборок (ОТВС) УОКЭР с 2018 г. успешно применяется на радиохимическом производстве ФГУП «ПО «Маяк».

Литература

1. PANDA. Пассивный неразрушающий анализ ядерных материалов. Справочник. Под ред. Райлли Д., Энслина Н., Смита Х., Крайнера С. М.: ВНИИА, 2007. 703 с.
2. Игнатьев О.В. Быстродействующие спектрометры с полупроводниковыми детекторами рентгеновского и гамма-излучений: автореф. дис. д-ра техн. наук: 01.04.01. СПб, 2011. 40 с.
3. Белоусов М.П., Горбунов М.А., Дудин С.В., Игнатьев О.В., Морозов С.Г., Пулин А.А. Портативный сцинтилляционный гамма-спектрометр старк-01 // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 4. С. 429-438.
4. Белоусов М.П., Горбунов М.А., Игнатьев О.В., Крымов А.Л., Купчинский А.В., Морозов С.Г., Пулин А.А. Перспективы кристаллов CsI:Tl в γ -спектрометрах для АЭС//АНРИ. 2021. № 2(105). С. 24-40.
5. Игнатьев О.В., Дудин С.В., Пулин А.Д. Устройство таймирования спектрометрических импульсов. Патент РФ № 2098842. 1997.
6. G.P. Westphal. Method of and system for determining a spectrum of radiation characteristics with full counting-loss compensation. US Patent no. 4,476,384. 1984.
7. M. Grodzicka, M. Moszynski, T. Szczesniak, W. Czarnacki, M. Szawlowski, L. Swiderski, L. Kazmierczak, K. Grodzicki, «Characterization of CsI:Tl at a wide temperature range (-40 to +22 °C)», *Nucl. Instrum. and Methods*, vol. A707, pp. 73-79, 2013.
8. W. Mengesha, T.D. Taulbee, B.D. Rooney, J.D. Valentine, «Light yield nonproportionality of CsI(Tl), CsI(Na) and YAP», *IEEE Trans. on Nucl. Sci.*, vol. 45, no. 3, pp. 456-461.

9. Handbook of X-ray Spectrometry: Methods and Techniques: edited by R.E. Van Grieken, A.A. Markowicz. NY: *Marcel Dekker, Inc*, p. 704, 1993.
10. Федотов С.Н., Яблочкин А.В. Применение проточно-инжекционного анализа для определения урана и плутония в растворах, получающихся при переработке облученного ядерного топлива. Современные методы разделения и определения радиоактивных элементов. М.: Наука, 1989. С. 228-229.
11. Схемы распада радионуклидов. Энергия и интенсивность излучения. Публикация 38 МКРЗ: в 2 ч. Ч. 2. Кн. 2. Пер. с англ. М.: Энергоатомиздат, 1987. 480 с.
12. Plutonium Fuel an assessment. Report by an Expert Group. Paris: OECD, pp. 160, 1989.
13. Денисов Е.И., Пулин А.А. Оценка возможностей гамма-спектрометрического метода оперативного непрерывного контроля урана в растворах // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 1. С. 31-39.

An Equipment for Complex Determination of the Parameters of SNF Solutions

Belousov Maxim, Gorbunov Maxim, Ignatyev Oleg, Dudin Sergey, Krymov Andrey, Kupchinsky Evgeniya, Morozov Sergey, Pulin Aleksey (Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia)
Kulichov Juriy, Naumov Valeriy (Federal State Unitary Enterprise «РА «Mayak», Ozersk, Chelyabinsk region, Russia)

Abstract. The article describes an equipment for the complex determination of elements in the so-called «intermediate» solutions of spent nuclear fuel (SNF) WOKER. The equipment combines the functions of a densitometer, X-ray fluorescence analyzer and γ -spectrometer, some of them can be performed in parallel. The problems of creating high-quality measuring channels of the WOKER and the results achieved are discussed. Particular attention is paid to the methods of analysis implemented with the WOKER, which has been successfully used during several years in the radiochemical production of the «Mayak» Production Association.

Key words: densitometry, X-ray fluorescence analysis, energy resolution, speed, intelligent detector Stark-02, silicon drift detector.

М.П.Белусов (н.с.), М.А.Горбунов (вед.инж.), С.В.Дудин (н.с.), О.В.Игнатъев (д.т.н., г.н.с.), А.Л.Крымов (к.ф.-м.н., с.н.с.), Е.А.Купчинская (инж.), С.Г.Морозов (вед.инж.), А.А.Пулин (н.с.) – Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург;
Ю.В.Кулишов (вед.инженер), В.Н.Наумов (нач.группы) – ФГУП ПО «Маяк», г. Озерск Челябинской обл.

Контакты: тел.: +7 (343) 375-95-44; e-mail: ignatyev47@gmail.com.