

DETERMINAÇÃO DA QUEIMA EM COMBUSTÍVEIS NUCLEARES IRRADIADOS PELO MÉTODO DO PRODUTO ESTÁVEL DE FISSÃO ^{148}Nd .

JORGE EDUARDO DE SOUZA SARKIS
CLAUDIO RODRIGUES
IPEN-CNEN/SP

RESUMO

A determinação da queima em uma amostra de combustível nuclear irradiada foi obtida por meio do método do produto estável de fissão ^{148}Nd . A separação química do neodímio foi feita eluindo-se, seletivamente, de uma resina catiônica Dowex 50W, em meio de solução de ácido alfa-hidroxiisobutírico 0,25M pH 4,6. A concentração do nuclídeo ^{148}Nd foi obtida por meio da técnica de diluição isotópica aplicada a espectrometria de massa usando-se o ^{150}Nd como traçador isotópico.

INTRODUÇÃO

A queima de um combustível nuclear é geralmente definida com o número de fissões ocorridas durante o período de irradiação em um reator nuclear. Medidas precisas da queima são necessárias na avaliação do desempenho de reatores e combustíveis, cálculos de física nuclear, blindagem e contabilidade do material nuclear sendo, dessa forma, de grande importância na pesquisa e desenvolvimento de novos combustíveis, reprocessamento, salvaguardas do material nuclear e avaliação dos custos do ciclo do combustível (1,2).

Neste trabalho a queima será expressa em função da porcentagem de átomos fissionados (PF) ou seja, o número de fissões (NF) ocorridas por cem átomos pesados (massa atômica > 232) inicialmente presentes (equação 1).

$$PF = \frac{NF}{NF + |U| + |PU|} \times 100 \quad (1)$$

onde |U| e |PU| representam o número de átomos de urânio e plutônio presentes no combustível após um período de irradiação no reator nuclear.

Esta definição reporta dois eventos de grande interesse: o número de fissões e a quantidade de materiais físeis e férteis presentes.

MÉTODO DO PRODUTO ESTÁVEL DE FISSÃO

Por meio deste método o número de fissões é determinado pela medida da concentração de um produto de fissão relacionado e dividido pelo seu rendimento de fissão.

Proposto pela primeira vez por Fudge e colaboradores (3) o ^{148}Nd tem sido o nuclídeo mais comumente utilizado como munitador da queima de combustíveis nucleares (4,5).

A determinação da concentração do nuclídeo ^{148}Nd para o cálculo da queima é obtida através da técnica de espectrometria de massa diluição isotópica, por meio de medida da variação da razão isotópica $^{148}\text{Nd}/^{150}\text{Nd}$ na amostra

após adição de uma solução traçadora com concentração e composição isotópica bem definida. A medida da razão $^{148}\text{Nd}/^{150}\text{Nd}$ nesta solução mistura deve conter somente átomos de ^{150}Nd provenientes da solução traçadora e ^{148}Nd da solução amostra. Portanto esta razão deve ser corrigida para:

- presença de átomos de ^{150}Nd produzidos na fissão.
 - átomos de ^{148}Nd presentes como impureza no traçador.
 - átomos de ^{148}Nd e ^{150}Nd provenientes da contaminação com neodímio natural.
- A razão M_{80} corrigida é dada então por: (6)

$$M_{80}^C = M_{80} \left| \frac{1 - T_{80} \times M_{08} - M_{82} \times M_{28}}{1 - E_{08} \times M_{80} - M_{02} \times M_{20}} \right| \quad (2)$$

M_{80}^C - razão corrigida, $^{148}\text{Nd}/^{150}\text{Nd}$, na solução mistura.

$N_{82} N_{02}$ - razões isotópicas $^{148}\text{Nd}/^{142}\text{Nd}$ e $^{150}\text{Nd}/^{142}\text{Nd}$ para o neodímio natural.

E_{08} - fator de correção para ^{150}Nd produzido pela fissão, dado por:

$$E_{08} = \frac{A_{08} \times (A_{02} - N_{02})}{A_{02} - (A_{08} \times N_{82})} \quad (3)$$

A_{08}, A_{02} - razão isotópica entre os nuclídeos $^{150}\text{Nd}/^{148}\text{Nd}$ e $^{150}\text{Nd}/^{142}\text{Nd}$ medidas na amostra, respectivamente.

N_{02}, N_{82} - razão isotópica entre os nuclídeos $^{150}\text{Nd}/^{148}\text{Nd}$ e $^{148}\text{Nd}/^{142}\text{Nd}$ para o neodímio natural, respectivamente.

Conhecido o número de átomos de ^{150}Nd na solução traçadora, C_{150}^T , a razão isotópica M_{80}^C , a massa da solução amostra (M_A) e solução traçadora (M^T), pode-se calcular o número de átomos de ^{148}Nd na solução do combustível nu

clear por :

$$N_{48}^{CN} = C_{150}^T \times M_{80}^C \times \frac{M_t}{M_a} \quad (4)$$

PARTE EXPERIMENTAL

Para execução do trabalho foi construído um laboratório segundo normas da Agência Internacional de Energia Atômica o qual depois de concluído recebeu parecer favorável a seu funcionamento pelo serviço de Proteção Radiológica do IPEN(5).

A amostra utilizada foi doada ao IPEN pelo Institute for Transuranium Elements, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Alemanha, no âmbito do Acordo de Cooperação na Área Nuclear Brasil-Alemanha. Segundo certificado, era constituída de cerca de 1mg de material radioativo (UO_2) com 0,7mg de urânio e uma razão U/PU-130.

A determinação da concentração do nuclídeo ^{148}Nd na amostra foi obtida por meio da técnica de diluição isotópica aplicada a espectrometria de massa utilizando-se de solução traçadora enriquecida no nuclídeo ^{150}Nd ($3.044 \pm 0.012 \times 10^{16}$ átomos ^{150}Nd /grama de solução) fornecida pelo Oak Ridge National Laboratory.

As análises isotópicas foram realizadas com um espectrômetro de massa termoiônico Vanan-Mat TH-5 com setor magnético variável de 0 a 13,4 Kgauss. A fonte de íons utilizada foi do tipo filamento duplo de rênio.

As amostras foram depositadas nos filamentos em meio HNO_3 0,05M.

Nas frações provenientes da solução amostra e na solução traçadora foi medida a razão isotópica $^{148}Nd/^{150}Nd$, na fração proveniente da solução amostra foram medidas as razões isotópicas $^{142}Nd/^{148}Nd$, $^{143}Nd/^{148}Nd$, $^{144}Nd/^{148}Nd$, $^{145}Nd/^{148}Nd$, $^{146}Nd/^{148}Nd$, $^{150}Nd/^{148}Nd$. Cada análise consistiu de 3 varreduras com dez medidas de razões isotópicas cada.

MÉTODO DE SEPARAÇÃO QUÍMICA DE NEODÍMIO

A separação química do neodímio foi feita por meio da técnica de troca iônica utilizando-se resina catiônica forte e o ácido alfa hidroxiisobutírico (α -HIBA) como agente complexante. (1,8).

A amostra foi condicionada em HCl 12M e percolada em coluna de vidro contendo resina aniônica forte, BioRad Ag 1 X 8 200-400 mesh, previamente condicionada em HCl 10M. Urânio e plutônio ficam fortemente retidos enquanto que amerício, curio, neodímio e demais produtos de fissão são eluídos. A solução eluída foi seca e redissolvida em HCl 0,05M e percolada em coluna de vidro contendo resina catiônica forte Dowex 50W previamente condicionada com solução de α -HIBA 0,25M, pH 4,6, em meio amoniacal. A fração contendo neodímio foi obtida por meio de sucessivas lavagens da coluna com solução de α -HIBA monitorando sua coleta por meio da medida da atividade alfa do nuclídeo ^{241}Am na região de 5,48 MeV (Figura 1). A calibração da coluna de troca iônica foi feita utilizando-se uma solução simulada contendo U, Am, Nd, Ce e Sm nas proporções esperadas na amostra.

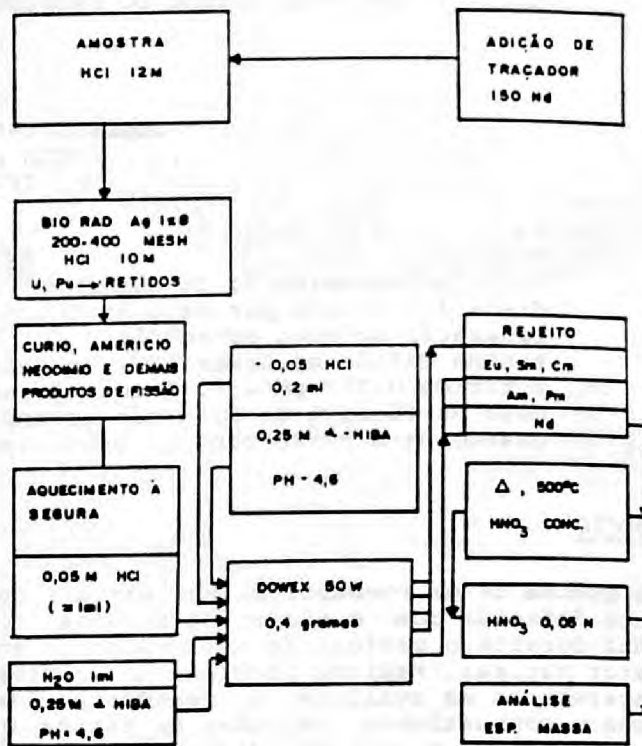


FIG. 1 - ESQUEMA ANALÍTICO ADOPTADO

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A utilização do nuclídeo ^{148}Nd como monitor da queima apresenta duas grandes dificuldades. A primeira consiste na presença, como impureza, do elemento neodímio na maioria dos reagentes utilizados o que pode alterar a razão isotópica $^{148}Nd/^{150}Nd$. A segunda reside na similaridade química deste elemento com relação as demais terras raras, produtos de fissão, o que pode acarretar interferências isobáricas (^{142}Ce , ^{148}Sm e ^{150}Sm) durante as análises isotópicas por espectrometria de massa termoiônica.

No primeiro caso pode-se corrigir a razão isotópica $^{148}Nd/^{150}Nd$ por meio das equações 2 e 3, descritas anteriormente. No segundo, faz-se necessário a adoção de procedimento de separação química complexo e uma calibração prévia da coluna de troca iônica. Os resultados encontrados nesta etapa sugeriram as curvas de eluição apresentadas na figura 2.

A curva de eluição do amerício representa a atividade alfa do nuclídeo ^{241}Am em cada fração. Para os elementos Sm, Nd e Ce, devido a falta de traçadores radioativos. Mediu-se a intensidade iônica de cada um destes elementos, por meio de técnica de espectrometria de massa em cada fração de lavagem da coluna com solução de α -HIBA. Como resultado adotou-se o intervalo de eluição entre 2,6 e 3,2mL de α -HIBA para análise do neodímio por espectrometria de massa. O cério presente foi eliminado durante a análise por meio da técnica de desgasificação a baixa temperatura.

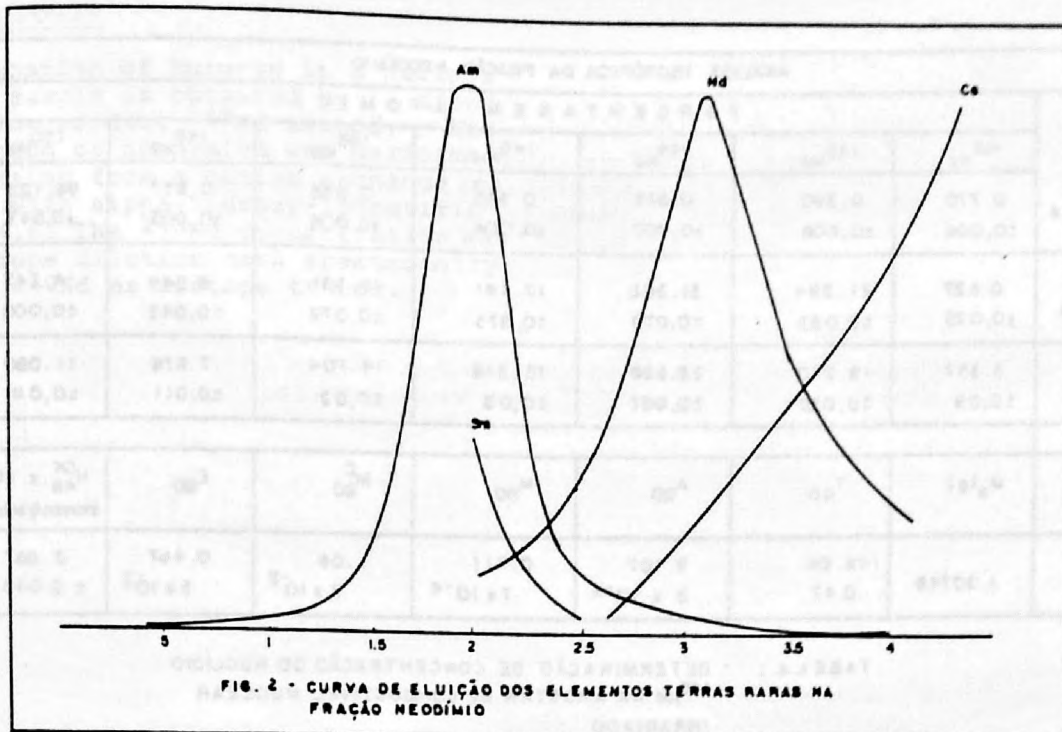


FIG. 2 - CURVA DE ELUIÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS NA FRAÇÃO NEODÍMIO

Nas medidas de razão isotópica obteve-se uma precisão de até 0,1% para a razão $^{148}\text{Nd} / ^{150}\text{Nd}$ não sendo observadas interferências isobáricas. Na figura 3 são apresentados, de forma ilustrativa, os espectros de massa obtidos durante a análise das frações contendo neodímio.

Na tabela 1 são apresentados os resultados obtidos na determinação da concentração do nuclídeo ^{148}Nd na amostra de combustível nuclear irradiado ($N_{\text{CN}}^{148} = (2,86 \pm 0,04) \times 10^{14}$ átomos/grama de solução).

Conhecido N_{CN}^{148} e assumindo o valor de $1,69 \pm 0,01$ (4) para seu rendimento de fissão para nêutrons térmicos, em relação ao nuclídeo ^{235}U , obteve-se o valor para NF de $(1,69 \pm 0,03) \times 10^{16}$ fissões/grama de solução.

Conhecido o número de fissões e a concentração de urânio e plutônio na amostra (9), calcula-se a porcentagem de átomos fissionados (PF) de $(2,18 \pm 0,04)\%$ meio da equação 1.

A porcentagem de átomos fissionados pode ser relacionada com a energia térmica dispendida pelo combustível pela expressão (11).

$$ET = 9,6 \times 10^3 \times PF$$

Obtendo-se o valor de 20,9 Gwd/ton.

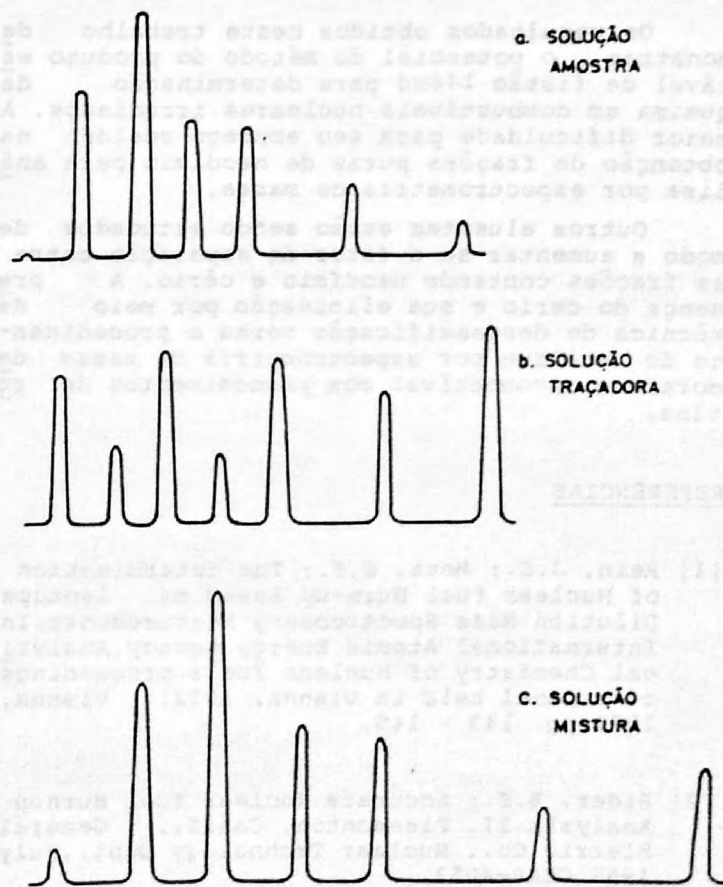


FIG. 3 - ESPECTROS DE MASSA OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NEODÍMIO NA AMOSTRA DE COMBUSTÍVEL NUCLEAR IRRADIADO.

ANÁLISE ISOTÓPICA DA FRAÇÃO NEODÍMIO							
TRAÇADORA	PORCENTAGEM ATOMICA						
	¹⁴² Nd	¹⁴³ Nd	¹⁴⁴ Nd	¹⁴⁵ Nd	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁸ Nd	¹⁵⁰ Nd
	0.770 ±0,006	0.390 ±0,006	0.876 ±0,007	0.345 ±0,006	0.835 ±0,006	0.857 ±0,003	96.123 ±0,543
AMOSTRA	0.627 ±0,023	21.294 ±0,055	31.360 ±0,079	17.141 ±0,073	16.381 ±0,072	8.949 ±0,042	4.247 ±0,006
MISTURA	3.357 ±0,09	19.270 ±0,030	28.388 ±0,067	15.316 ±0,03	14.704 ±0,02	7.878 ±0,011	11.080 ±0,011
M _i (g)	M ₀ (g)	T ₀₈	A ₈₀	M ₈₀	M ₈₀ ^C	E ₈₀	N ₄₈ ^{CN} x 10 ¹⁴ átomos/g solução
0.01164	1.30748	146.04 0.47	2.107 3 x 10 ⁻⁴	0.711 7 x 10 ⁻⁴	1.06 2 x 10 ⁻²	0.467 5 x 10 ³	2.867 ± 0.040

TABELA I - DETERMINAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DO NUCLÍDIO ¹⁴⁸Nd NA AMOSTRA DE COMBUSTÍVEL NUCLEAR IRRADIADO

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho de demonstram o potencial do método do produto estável de fissão ¹⁴⁸Nd para determinação da queima em combustíveis nucleares irradiados. A maior dificuldade para seu emprego reside na obtenção de frações puras de neodímio para análise por espectrometria de massa.

Outros eluentes estão sendo estudados de modo a aumentar-se o fator de separação entre as frações contendo neodímio e cério. A presença do cerio e sua eliminação por meio da técnica de desgaseificação torna o procedimento de análise por espectrometria de massa de moroso e incompatível com procedimentos de rotina.

REFERÊNCIAS

- Rein, J.E.; Metz, C.F.; The determination of Nuclear Fuel Burn-up Based on Isotope Dilution Mass Spectrometry Measurements. In: International Atomic Energy Agency. Analytical Chemistry of Nuclear Fuels: proceedings of a panel held in Vienna, 1972. Vienna, 1972 pg. 143 - 145.
- Rider, B.F.; Accurate Nuclear Fuel Burnup Analysis II. Pleasanton, Calif., General Electric Co., Nuclear Technology Dept., July 1962 GEAP-4053.
- Fudge, A.J.; Wood, A.J.; Banham, M.F. the Determination of Burnup in Nuclear Fuel Test Specimens Using Stable Fission Product Isotopes and Isotope Dilution. In: Analytical Chemistry in Nuclear Reactor Technology: Fiftier Conference, Galtinburg, Tenn., october 10-12, 1962 Oak Ridge, Tenn. Jun. 1962 pg 152-165(TID-7629).
- American Society for testing and Materials. Standard test Method for Atom Percent Fission in Uranium and Plutonium fuel(Mass Spectrometric Method) 1980 (ASTM E 244-69). In 1980 Annual Book of ASTM Standards, Part 45: Nuclear standards pg 901 - 905.
- Sarkis, J.E.S.; Determinação da Queima em Combustíveis Nucleares Irrradiados pelo Método do Produto Estável de Fissão ¹⁴⁸Nd de Mestrado, IPEN. 1982.
- Taddei, J.J.A.C.; Rodrigues, C.; Métodos Experimentais para Determinação da Queima em Combustíveis Nucleares. I. Método do Neodímio-148. São Paulo, Instituto de Energia Atomica, dez. 1977 (IEA-495: CEQ-APE-3).
- Koch, L.; Cottone, G.; Geerlings, M.W. ¹⁴⁸Nd Analyse für Abbrandbestimmung von Kernerennstoffen. Radioch. Acta, 10: 122-4, 1968.
- Wantshick, M. Bestimmung der Curiumbildung in Leichtwasserreactoren und Vergleich mit Berechnungen. Karlsruhe, Kernforschungszenrum, Marz 1982 (KFK-3316).
- Sarkis, J.E.S. ; Rodrigues, C. Determinação da Concentração e Composição Isotópica de Urânio e Plutônio em Combustíveis Nucleares Irrradiados - neste Congresso.

SUMMARY

The determination of Burn-up in a nuclear irradiated fuel sample is obtained by using the stable fission product ^{148}Nd method. The chemical separation of neodymium was performed by selective elution from a cation exchange resin, Dowex 50W, with alpha-hidroxy-isobutyric acid 0,25M, pH 4,6. The ^{148}Nd concentration was obtained by isotope dilution mass spectrometry technique using ^{150}Nd as isotope tracer.

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot N_1}{N_2} \cdot \frac{K_{12}}{K_{11}}$$

C_1 = concentração de ^{148}Nd na amostra de análise
 C_2 = concentração de ^{148}Nd na amostra de referência

N_1 = número de átomos de ^{150}Nd na amostra de análise
 N_2 = número de átomos de ^{150}Nd na amostra de referência
 K_{11} , K_{12} , K_{13} = razões de decaimento

t_1 = tempo decorrido desde a irradiação da amostra de análise

t_2 = tempo decorrido desde a irradiação da amostra de referência

λ = constante de decaimento do ^{148}Nd