

Entwicklung einer Isotopenverdünnungstechnik zur quantitativen Analyse von Xe in nuklearen Spaltgasen mit MC-ICP-MS

C. Feliciani*, N. Kivel, J. Kobler Waldis, B. Wernli, I. Günther-Leopold

Paul Scherrer Institut, Bereich Nukleare Energie und Sicherheit, Gruppe Isotopen- und Elementanalytik

* Master Student am PSI (WS 2009/2010); momentan Auslandsjahr in Japan

Einleitung

Die Analytik von Actinoiden und Spaltprodukten in abgebrannten Brennelementen ist von hoher Bedeutung für die Optimierung des nuklearen Brennstoffkreislaufes. Etwa 30% der gebildeten Spaltprodukte sind gasförmig (Xe und Kr). Da die Spaltgase in der Brennstoffmatrix nur schwer löslich sind, entweicht der Hauptanteil ins freie Volumen der Brennstäbe (Plenum, Abb. 1), während der Rest in gasgefüllten Blasen und Poren (Abb. 2) in der Matrix zurückbleibt. Die Analyse der ins Plenum freigesetzten Spaltgase erfolgt nach Anstechen der Brennstäbe in Hotzellen und Abfüllen des freien Gasvolumens in Stahl-Gasmäuse (Abb. 3) routinemässig mittels Gas-Massenspektrometrie (GSMS GM422, Balzers, FL).

Im Rahmen einer Dissertation [1] wurde am PSI eine Methode zur Xe-Bestimmung (Abb. 4) in Brennstoffpellets mittels LA-MC-ICP-MS entwickelt. Die sehr guten Erfahrungen mit dieser Technik (insb. Nachweisgrenzen, Reproduzierbarkeit der Isotopenverhältnisse) initiierten die Entwicklung einer Gasmisch- und Verdünnungsapparatur, um auch die Spaltgaszusammensetzung in den Gasmäusen mit MC-ICP-MS analysieren zu können. Im Rahmen der hier vorgestellten Masterarbeit [2] wurde der Prototyp dieser Apparatur weiterentwickelt und erstmals für die Quantifizierung von Xe mittels ID-MC-ICP-MS eingesetzt.

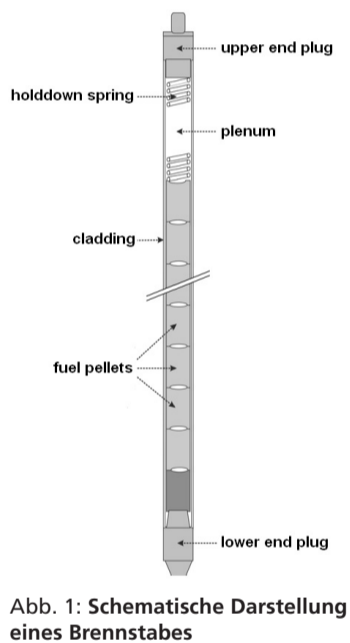


Abb. 1: Schematische Darstellung eines Brennstabes

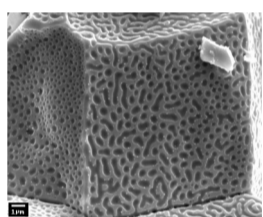


Abb. 2: Gasblasen an den Korngrenzen



Abb. 3: Gasmaus zur Beprobung von Spaltgasen aus dem Brennstoffplenum

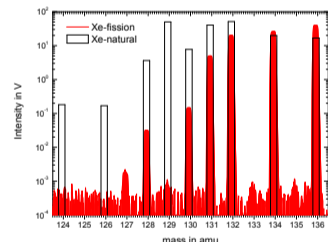


Abb. 4: Vergleich der Isotopenzusammensetzung von natürlichem Xe und Xe aus einer typischen Spaltgasprobe

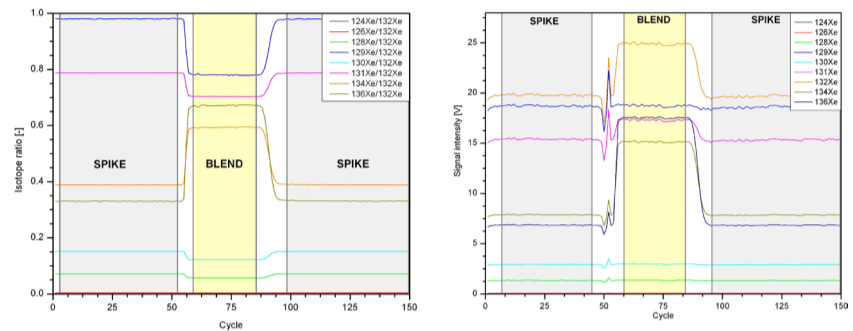


Abb. 7: ID-MC-ICP-MS Analyse einer Gasprobe

Ablauf einer Analyse: 20 ppm (+/- 0.5%) natürliches Xe in Ar werden kontinuierlich aus einer Gasflasche ins Plasma geführt und analysiert (Spike). Danach wird das verdünnte Spaltgas dazugemischt (Blend). Aus dem 124/126-Ratio wird der Mass Bias bestimmt. Mittels IDMS wird der Gehalt an Xe im Spaltgas bestimmt (Abb. 7).

Resultate und Diskussion

Apparative Anpassungen

Ziel der Optimierung der Apparatur war schwerpunktmässig die Reduktion der Leckraten, eine Verbesserung des Gasmischprozesses und eine automatische Steuerung der Anlage. Die Anpassungen wurden schrittweise gemacht. Eine Gegenüberstellung der wichtigsten technischen Details des Prototypen und der jetzt im Einsatz befindlichen Version 2.0 der Gasmisch- und Verdünnungsapparatur (Abb. 8) sind nachfolgend aufgeführt.

	Prototyp	Version 2.0
Anzahl Stahlzylinder	3 (10 mL, 50 mL, 500 mL)	1 (500 mL)
Ventile	Kugelhähnen	Diaphragma
Verschraubungen	Swagelock (diverse)	VCR (wenige); Rest ist verschweisst oder nachgelötet
Heizung	keine	300 °C, mit Heizkabel in der Mitte des 500 mL Zylinders, um Diffusion zu erhöhen
Homogenisierung	1 Tag	2 Stunden
Leckrate	3×10^{-4} mbar/L s ⁻¹	$< 1 \times 10^{-8}$ mbar/L s ⁻¹
Totalevakuuation	schwierig (Totvolumen der Ventile)	Gut möglich
Schaltung der Ventile	manuell	LabView gesteuert
Druckaufbau	zügig	Langsam, LabView gesteuert
Verdünnungsfaktor Xe in Ar	16'000	16'000

Tab. 2: Wichtigste apparative Änderungen (Prototyp versus Version 2.0)

Experimentelles

Bei herkömmlichen Brennstäben liegen die Konzentrationen an Xe zwischen 10 und 50% (v/v) des gesamten Spaltgases. Infolge der sehr hohen Empfindlichkeit des MC-ICP-MS (Neptune, Thermo Fisher Scientific, Abb. 5; Tab. 1) müssen die Gasproben aber auf einen Xe-Gehalt von etwa 20 ppm verdünnt werden. Industriell werden Gase gravimetrisch verdünnt, was für die beschriebene Applikation nicht realisierbar war. Die gewählte Verdünnungsmethode basiert daher auf der Messung des Partialdruckes. Durch präzise Druckmessung und Kenntnis des Gasvolumens kann der Verdünnungsfaktor sehr genau berechnet werden. Der Prototyp der Gasmisch- und Verdünnungsapparatur ist in Abb. 6 dargestellt.

Coolgas	14 L/min	Sampler Cone	Aluminium 1.0 mm
Auxiliary Gas	1.0 L/min	Skimmer Cone	Aluminium 0.8 mm
Sample Gas	1.0 L/min	Plasma-Leistung	1300 W
Additional Gas	0.3 L/min		

Tabelle 1: Parameter und Cup Konfiguration für Xe-Messungen mittels MC-ICP-MS (Neptune, Thermo Fisher Scientific)

Cup Konfiguration

L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
¹²⁴ Xe	¹²⁶ Xe	¹²⁸ Xe	¹²⁹ Xe	¹³⁰ Xe	¹³¹ Xe	¹³² Xe	¹³⁴ Xe	¹³⁶ Xe



Abb. 5: Neptune mit Handschuh-Box

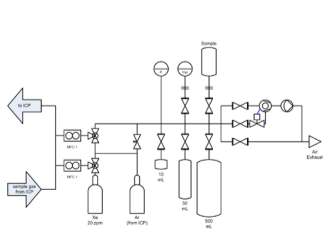


Abb. 6a: Schema Prototyp



Abb. 6b: Prototyp der Gasmisch- und Verdünnungsapparatur

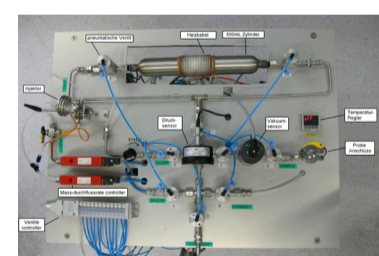
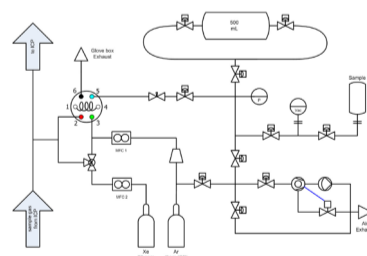


Abb. 8a & 8b: Optimierte Gasmisch- und Verdünnungsapparatur (Version 2.0) zur online Isotopenverdünnungsanalyse von Spaltgasproben

Ergebnisse der Spaltgasmessungen

Die gerätetechnischen Anpassungen haben zu einer deutlichen Verbesserung der Spaltgas-Messresultate geführt. Tab. 3 stellt die Ergebnisse für eine mit der optimierten Apparatur gemessenen Spaltgasprobe den Gas-MS-Resultaten gegenüber.

Probe "1"	MC-ICP-MS			GSMS	
	Verd. Faktor	Mittelwert	1s	Mittelwert	1s
Messung 1	16964	31.84% (v/v)	0.36%	32.16% (v/v)	0.37%
Messung 2	15589	32.42% (v/v)	0.37%	32.08% (v/v)	0.39%
Messung 3	15554	31.97% (v/v)	0.36%	32.01% (v/v)	0.39%
Mittelwert		32.08% (v/v)	0.21%	32.08% (v/v)	0.22%

Tabelle 3: Xe Konzentration eines Spaltgases, bestimmt mit MC-ICP-MS und GSMS.

Mittlerweile hat sich gezeigt, dass die Übereinstimmungen von GSMS und MC-ICP-MS nicht durchwegs so gut sind wie mit Probe 1 gezeigt. Die Unterschiede bedürfen zusätzlicher Abklärungen durch Erarbeitung einer grösseren Datenmenge.

Referenzen:

- M. I. Horvath, Development of a Method for Xenon Determination in the Microstructure of High Burn-up Nuclear Fuel (Diss. ETH No. 17527, 2007)
- C. Feliciani, Development of an isotope dilution technique for the quantitative analysis of fission gases in nuclear fuels (Master Thesis PSI/ETH/EPFL, 2010)